HAL open science

Séchage de nanocomposites à base de poly(acide méthacrylique) et de nanoparticules de silice, de la solution au solide

Azad Erman

To cite this version:

Azad Erman. Séchage de nanocomposites à base de poly(acide méthacrylique) et de nanoparticules de silice, de la solution au solide. Matériaux. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : 2019PESC1033 . tel-03091985

HAL Id: tel-03091985

https://pastel.hal.science/tel-03091985v1

Submitted on 1 Jan 2021

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

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

UNIVERSITÉ PARIS-EST

LABEX MMCD

THESE DE DOCTORAT

En vue de l'obtention du grade de **Docteur de l'Université Paris-Est**

Séchage de nanocomposites à base de poly(acide méthacrylique) et de nanoparticules de silice : de la solution au solide

Présentée par

Azad ERMAN

Le 20 Décembre 2019

Devant le Jury composé de :

Mme	**Natalie MALIKOVA**	**Rapporteur**
M.	**Jean-Paul CHAPEL**	**Rapporteur**
Mme	**Valérie GAUCHER**	**Examinatrice**
M.	**Florent DALMAS**	**Examinateur**
Mme	**Catherine AMIEL**	**Directrice de thèse**
Mme	**Clémence LE COEUR**	**Co-encadrante de thèse**
M.	**Guillaume OVARLEZ**	**Co-encadrant de thèse**
M.	**Cédric LORTHIOIR**	**Co-encadrant de thèse**
M.	**Abdoulaye FALL**	**Co-encadrant de thèse**

Ecole doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement
Spécialité : Sciences des Matériaux

Orphée Laboratoire Léon Brillouin

Navier

LOF LABORATORY OF THE FUTURE UMR5258

ICMPE Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement l'ensemble de mes encadrants pour avoir accepté de diriger cette thèse à mes côtés. Je vais commencer par ma directrice de thèse, Catherine Amiel, probablement la plus sage personne que j'ai rencontrée au cours de ma thèse. Tu as toujours su me donner des idées à explorer lorsque je semblais perdu et prenais systématiquement de ton temps pour moi, sans hésiter, lorsque j'avais besoin de réponses. Merci pour ta bienveillance.

Un merci également à Clémence Le Cœur qui m'a encadré tout au long de cette thèse. La passion pour la recherche scientifique est probablement ce qui te sied le mieux. Bon courage pour la suite avec ce fameux polymère !

Je remercie grandement Cédric Lorthioir avec qui j'ai toujours aimé discuter. J'ai bien apprécié avoir ton avis, que ce soit à propos des sciences ou n'importe quel autre sujet. Je regrette seulement ton départ de l'ICMPE qui a réduit significativement la quantité de ces discussions !

Un grand merci à toi Guillaume Ovarlez, tant pour le côté scientifique pour lequel tu as toujours su apporter une réponse (même face à des résultats parfois indescriptibles !) que pour l'écoute que tu as pu avoir à certains moments. C'était également toujours un plaisir de se croiser en dehors du laboratoire (Arcachon, Edimbourg… à quand une prochaine fois ?!).

Merci aussi à Abdoulaye Faye qui a toujours su m'accueillir auprès de lui. Tu as pris ton temps pour m'expliquer ce que je ne comprenais pas et me guider lorsque j'en avais besoin.

« Ce n'est pas facile d'avoir autant d'encadrants ! »

Je l'ai entendu beaucoup de fois au cours de ma thèse, beaucoup le vivent d'ailleurs assez mal, mais cela n'a pas été mon cas. Votre entente mutuelle et respectueuse en est la raison et je tenais à le souligner. Je ne pense pas, néanmoins, pouvoir oublier les réunions sur l'ordinateur accompagné de deux téléphones portables !!

Je remercie chaleureusement Natalie Malikova et Jean-Paul Chapel pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit, Valérie Gaucher en sa qualité de présidente de jury et enfin Florent Dalmas pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu être ce qu'il est aujourd'hui sans la précieuse aide de Jean-Baptiste Salmon, Anne Bouchaudy et de Ludovic Pauchard. Vous m'avez tous les trois énormément aidé et je tiens donc à vous adresser un très grand merci.

Une pensée pour Fabrice Cousin que j'ai souvent croisé, de bonne compagnie et avec qui je n'oublierai pas la fameuse aventure du samedi matin aux 30 minutes chrono.

Merci à Véronique Wintgens avec qui j'ai partagé le laboratoire et qui a toujours été source de bons conseils. Merci également à Patrick Guenoun ainsi qu'aux membres de l'ICMPE, du LLB, du LOF et des autres laboratoires pour tout soutien qu'ils auraient pu m'apporter.

Je ne saurai oublier les rencontres que j'ai pu effectuer au cours de cette thèse, des nombreuses discussions autour d'un café ou des nombreux commérages qu'il m'a été possible d'avoir.

Du côté du LLB, je pense à Oriana et à son sourire indélébile qui transmet sa bonne humeur, Marguerite accompagnée de sa gentillesse et Aline avec qui on était d'accord sur pas mal de points en peu de temps (ahah !).

Au sein du LOF, je n'oublierai jamais la team de l'open space ! Jordy, Baptiste, Jean, David, Axel, et Roman : les pétanques et parties de nerf resteront gravées dans ma mémoire, y compris l'adoubement de Sir Baptiste ou tous les cafés que j'ai pu préparer. Aitor avec qui on a bien rigolé mais aussi Leïla et sa fabrique de cappuccino, Adeline la druidesse et Gaëlle avec sa bonne humeur. Moncef qui a toujours été bon délire. Julien, toujours un plaisir les petites réunions à deux avec tes schémas exceptionnels. La plus classe pour la fin, Camille, j'espère que tu gardes précieusement mes post-it.

A l'ICMPE, une pensée pour Alina NTP, Erica, Nour et la jeune Marcelle. Louise ma stagiaire qui est juste géniale et Viera pour sa gentillesse et toute l'aide qu'elle a pu m'apporter. Une pensée également pour Aline et Pauline. Sarra Labex qui est d'humeur constante mais n'oublie pas que j'ai du pouvoir. Thibo mon binôme de thèse avec qui je l'ai commencé et terminé (team BNF !). Etienne avec qui je partageais la passion de la bavette crue et du football mais surtout la personne grâce à qui l'inoubliable coup de la calculatrice a pu être possible. Antoine, la liste est tellement longue que je ne sais pas par où commencer, je ne pense dire que la première chose qui me vient à l'esprit, FRR. Pierre, le 103-rmn-arena me manque encore aujourd'hui. J'attends toujours qu'on aille voir les canards d'ailleurs, tu l'as juré. Cette thèse aurait été différente sans tous ces moments qui ont rallié l'entraide et la bonne humeur.

Merci à ma famille qui a toujours été derrière moi quel que soit le parcours que j'ai décidé d'entreprendre.

Mes derniers remerciements vont à Caroline qui m'a supporté et soutenu de manière constante, efficace, et ce depuis notre rencontre.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Etude de systèmes PMAA-silice en solution

1. INTRODUCTION 9

2. LE SYSTEME POLYMERE-SILICE 9

2.1 GENERALITES SUR LES POLYMERES NEUTRES 9

2.2 GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES 10

2.3 LE POLY(ACIDE METHACRYLIQUE) 11

2.3.1 La conformation particulière du PMAA 12

2.3.1.1 Chaîne neutre 12

2.3.1.2 Chaîne chargée 13

2.3.2 Les régimes de concentration 15

2.3.3 La diffusion aux petits angles de polyélectrolytes 16

2.3.3.1 Pour un polymère non chargé 16

2.3.3.2 Pour un polymère chargé 16

2.3.4 Propriétés remarquables des solutions de PMAA 17

2.3.4.1 La viscosité et le caractère rhéoépaississant du PMAA 17

2.3.4.2 Polymère à LCST 19

2.4 LES NANOPARTICULES DE SILICE LUDOX LS-30. 19

2.4.1 Calcul de la concentration en nanoparticules de silice 20

2.4.2 Potentiel zêta des particules commerciales 21

2.4.3 Isothermes d'adsorption du PMAA sur la SiOH 22

2.5 FONCTIONNALISATION DES NANOPARTICULES DE SILICE LUDOX LS. 23

2.5.1 Potentiel zêta des particules fonctionnalisées 24

2.5.2 Isothermes d'adsorption du PMAA sur les nanoparticules fonctionnalisées 25

2.6 LES MELANGES PMAA-SILICE 26

2.6.1 Le système PMAA-silice en SAXS 26

2.6.2 La viscosité de mélanges PMAA-silice 27

3. STUDY OF POLY(METHACRYLIC ACID) AND SILICA NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS 29

3.1 ABSTRACT 29

3.2 INTRODUCTION 29

3.3 RESULTS 31

3.3.1 Bare silica [SiOH] 31

3.3.1.1 Macroscopic observation 31

3.3.1.2 Small Angle X Rays Scattering : Analysis at the nanoscale 33

3.3.2 Functionnalized silica [SiN$^+$] 40

3.3.2.1 Macroscopic observation 40

3.3.2.2 Small Angle X Rays Scattering : Analysis at the nanoscale 42

3.3.3 Time influence 50

3.4 DISCUSSION 53

3.5 CONCLUSION 55

4. SILICE FONCTIONNALISEE [SINH$_2$] 57

4.1 OBSERVATION MACROSCOPIQUE DU SYSTEME 57

4.2 DIFFUSION DE RAYONS-X AUX PETITS ANGLES : ANALYSE A L'ECHELLE NANOMETRIQUE 58

4.3 CONCLUSION 63

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 1 64

6. REFERENCES 65

Chapitre 2 : Séchage de gouttes à l'échelle macroscopique en géométrie confinée

1. INTRODUCTION 73

1.1 METHODES D'EVAPORATION 74

1.2 SECHAGE EN GEOMETRIE CONFINEE 74

1.2.1 Séchage en géométrie confinée d'une goutte d'eau 75

1.2.2 Séchage en géométrie confinée d'une goutte d'eau en présence de soluté 76

1.2.2.1 L'activité $\boldsymbol{\alpha}$ 76

1.2.2.2 Le nombre de Péclet 77

1.2.2.3 Les possibilités offertes par la géométrie confinée 78

2. SECHAGE DE GOUTTES EN GEOMETRIE CONFINEE 86

2.1 PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL 86

2.2 SECHAGE DE GOUTTES DE PMAA 88

2.2.1 Morphologies de séchage 88

2.2.1.1 PMAA en conformation globulaire (pH = 3) 88

2.2.1.2 Polymère en conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9) 89

2.2.1.2.1 Chaîne polymère moyennement chargée (pH = 6) 89

2.2.1.2.2 Chaîne polymère très chargée (pH = 9) 89

2.2.2 Détermination de la concentration en polymère 90

2.2.2.1 Détermination de l'aire: les différentes méthodes utilisées 90

2.2.2.2 Elaboration de la courbe maîtresse du système PMAA/eau 93

2.2.2.3 Détermination de la concentration en PMAA à différents stades du séchage 96

2.2.2.3.1 C_p dans le cas où le polymère est sous conformation globulaire (pH = 3) 101

2.2.2.3.2 C_p dans le cas où le polymère est en conformation « pelote » plus ou moins étirée (pH = 6) 103

2.2.3 Evolution de la force exercée sur les plaques en verre par la goutte qui sèche 105

2.3 SECHAGE DE GOUTTES DE PMAA-SILICE 111

2.3.1 Morphologies de séchage 111

2.3.1.1 Polymère en conformation globulaire (pH = 3) 111

2.3.1.2 Polymère en conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9) 111

2.3.1.2.1 Chaîne polymère moyennement chargée (pH = 6) 111

2.3.1.2.2 Chaîne polymère très chargée (pH = 9) 112

2.3.2 Comparaison des morphologies obtenues en présence et en absence de nanoparticules de silice selon la concentration : cas du pH = 3 112

2.3.3 Détermination de la concentration en polymère en présence de nanoparticules de silice 115

2.3.3.1 Elaboration de la courbe maîtresse du système PMAA-Silice 115

2.3.3.2 Détermination de la concentration en polymère à différents stades de séchage 116

2.3.4 Evolution de la force exercée sur les plaques en verre par la goutte qui sèche en présence de silice 117

3. CONCLUSION DU CHAPITRE 2 119

4. REFERENCES 121

Chapitre 3 : Séchage in-situ de gouttes sous faisceau de rayons-X

1. INTRODUCTION 127

2. SECHAGE IN-SITU SOUS FAISCEAU DE RAYON-X 130
2.1 PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL 130
2.1.1 Méthode d'analyse 131
2.1.2 Les limites de la technique 133
3. LE SECHAGE SOUS FAISCEAU DE RAYONS-X DE SYSTEMES POLYMERE-SILICE 137
3.1 LES PARAMETRES ETUDIES 137
3.2 POLY (ACIDE METHACRYLIQUE) SOUS CONFORMATION GLOBULAIRE (PH = 3) 138
3.2.1 Système avec interface à faible adsorption (SiOH) à pH = 3 138
3.2.2 Système avec interface à forte adsorption (SiN^+ et $SiNH_2$) à pH = 3 143
3.2.2.1 PMAA – SiN^+ 143
3.2.2.2 PMAA – $SiNH_2$ 145
3.3 POLY (ACIDE METHACRYLIQUE) SOUS CONFORMATION PELOTE PLUS OU MOINS ETIREE (PH = 6 ET PH = 9) 148
3.3.1 Polymère sous conformation pelote peu étirée (pH = 6) 148
3.3.1.1 PMAA – SiOH 148
3.3.1.2 PMAA – SiN^+ 150
3.3.1.3 PMAA – $SiNH_2$ 151
3.3.2 Polymère sous conformation pelote très étirée (pH = 9) 154
3.3.2.1 PMAA – SiOH 155
3.3.2.2 PMAA – SiN^+ 157
3.3.2.3 PMAA – $SiNH_2$ 158
4. PARALLELE AVEC LES EXPERIENCES DE SECHAGE DE GOUTTE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE 164
5. CONCLUSION DU CHAPITRE 3 168
6. RÉFÉRENCES 169

Chapitre 4 : Relation structures – propriétés structurelles et mécaniques de matériaux en phase solide

1. INTRODUCTION 174
1.1 LES COMPOSITES 174
1.1.1 Matrice polymère 174
1.1.2 Les différents types de renfort 175
1.1.3 Dispersion des charges 175
1.1.4 Du micro au nanocomposite : Notion de surface spécifique 177
1.2 PREPARATION DES NANOCOMPOSITES 178
1.2.1 Séchage horizontal 179
1.2.2 Séchage vertical 179
1.2.2.1 Modèles théoriques et simulation de la stratification 181
1.2.2.2 La stratification vue expérimentalement 182
1.2.3 Les fractures et l'aspect visuel 183
1.3 CARACTERISATION DES FILMS MINCES 185
1.3.1 SAXS 185
1.3.2 Microindentation 186
1.3.3 Microscope à Force Atomique 187
2. ETUDE DE FILM EN PHASE SOLIDE 193
2.1 METHODOLOGIE DE SECHAGE 193
2.1.1 Schéma du dispositif 193
2.1.2 Les différents sels utilisés 193

2.2 ETUDES PRELIMINAIRES 194
2.2.1 Observation macroscopique des solides obtenus et structures associées 194
2.2.1.1 Observation à l'œil nu 194
2.2.1.2 Comparaison des structures formées par les nanoparticules de silice selon la méthode de préparation 196
2.2.1.2.1 Homogénéité des nanoparticules de silice sur le plan horizontal des matériaux élaborés 197
2.2.1.2.2 Etude des structures formées par les nanoparticules de silice pour différents systèmes 200
2.2.1.2.2.1 Dans le cas où le polymère est sous conformation globulaire (pH = 3) 201
2.2.1.2.2.2 Dans le cas où le polymère est sous conformation pelote complètement étirée (pH = 9) 207
2.3 RELATION STRUCTURES – PROPRIETES STRUCTURELLES ET MECANIQUES 211
2.3.1 Structure compacte 212
2.3.1.1 Analyse de la structure formée par la silice 212
2.3.1.1.1 Par diffusion de rayons X 212
2.3.1.1.2 Par microscopie électronique à transmission 213
2.3.1.1.3 Topologie de surface obtenue par Microscopie à Force Atomique 214
2.3.1.2 Modules réduit à différentes échelles 217
2.3.1.2.1 Nanométrique par AFM 218
2.3.1.2.2 Module élastique à l'échelle micrométrique par microindentation 220
2.3.2 Structure de type fractal 225
2.3.2.1 Analyse de la structure formée par les nanoparticules de silice 225
2.3.2.1.1 Par diffusion de rayons X 225
2.3.2.1.2 Par microscopie électronique à transmission 226
2.3.2.1.3 Topologie observé par AFM 226
2.3.2.2 Modules élastiques et réduits à différentes échelles 229
2.3.2.2.1 Nanométrique par AFM 229
2.3.2.2.2 Analyse mécanique à l'échelle micrométrique par microindentation 232

3. CONCLUSION DU CHAPITRE 4 239

4. RÉFÉRENCES 240

Conclusion générale et perspectives 248

Annexe : La diffusion de rayon-X aux petits angles

1. PRINCIPE DU SAXS 251
1.1 NOTION D'ONDES 251
1.2 L'INTENSITE DIFFUSEE 252
1.3 LE FACTEUR DE FORME 252
1.4 LE FACTEUR DE STRUCTURE 252
1.5 LES PICS DE STRUCTURE 253
1.6 LE CONTRASTE 253

2. MONTAGE EXPERIMENTAL 254
2.1 LA SOURCE 254
2.2 COLLIMATEUR 254
2.3 DETECTEUR 254
2.4 DISTANCE ECHANTILLON – DETECTEUR 255

3. VUE D'ENSEMBLE DES COURBES OBTENUE EN RX 255
3.1 REGIME DE GUINIER 255
3.2 REGIME INTERMEDIAIRE 256
3.3 REGIME DE POROD 256

4. LE TRAITEMENT DES DONNEES 256

5. REFERENCES 257

Introduction générale

Les composites sont des matériaux présents dans la vie de tous les jours et sous diverses formes. Ils sont composés d'au moins deux éléments distincts qui sont une matrice et un renfort. L'ajout de ce renfort au sein de la matrice peut conduire à une amélioration de certaines des propriétés macroscopiques du matériau, par exemple dans le but de modifier la rigidité ou l'élasticité. Ces matériaux composites peuvent être catégorisés en deux familles : les composites naturels tel que le bois, et les composites artificiels. Ces derniers sont des objets du quotidien (pneu de voiture : matrice caoutchouc + renfort silice) ou bien des matériaux utilisé dans le domaine du bâtiment, notamment le béton armé (matrice béton + renfort armature en acier).

Elaborer des matériaux relève de plus en plus du secteur de l'innovation : plus de performance et viser moins cher. Les nanocomposites sont des composites dont le renfort est de l'ordre de grandeur du nanomètre, la définition officielle indique qu'au moins une des dimensions du renfort soit inférieure à 100 nm. Les limites de ces matériaux concernent les compromis parfois inévitables : il est nécessaire d'augmenter une propriété macroscopique au détriment d'une autre. L'arrivée des nanocomposites a permis de pallier à ces compromis. Les propriétés macroscopiques d'un composite sont améliorées essentiellement car la matrice et le renfort interagissent. La présence de renforts nanométriques permet de modifier la surface spécifique de ces derniers, c'est-à-dire la quantité de surface totale du renfort qui est capable d'interagir avec la matrice. Une des conséquences est que les matériaux nanocomposites présentent une densité nettement plus faible pour un indice de performance égal.

Un bon exemple de renfort nanométrique est le nanotube de carbone, constitué par un ou plusieurs feuillets de graphène. La propriété mécanique exceptionnelle de ces renforts (100 fois plus résistants et 6 fois plus légers que l'acier) a justifié leur utilisation dans de nombreuses applications : aile d'avion, vélo, ou encore dans les pneumatiques.

L'automobile est un très bon exemple de l'implémentation de matériaux nanocomposite en remplacement de matériaux composite. General Motors Corp a lancé la production en série de pièces nanocomposites à intégrer sur ses automobiles et, en 2002, intègre des marches-pieds sur sa Chevrolet Astro. Le nouveau marche-pied en nanocomposite présente l'avantage, vis-à-vis de son ancêtre composite, d'être plus léger, plus rigide, plus recyclable mais aussi moins fragile à basse température. L'intérêt général de la recherche sur les nanocomposites est donc en perpétuelle évolution tant les progrès atteints dans ce domaine ont été importants ces dernières années.

Plusieurs types de matrices existent pour élaborer les matériaux nanocomposites. Parmi elles, il est possible de retrouver les matrices céramiques, métalliques ou encore organiques. Ce dernier cas présente le plus souvent une matrice de type polymère. La

fonctionnalisation des polymères permet d'obtenir des caractéristiques modulables. Elles sont donc une catégorie de matrice fortement utilisée dans le domaine des nanocomposites.

Plusieurs techniques permettent d'élaborer ces matériaux composites. Parmi les plus connus, on peut citer l'extrusion ou encore le moulage lorsque la matrice polymère se trouve dans un état fondu. Le matériau acquiert alors directement la forme finale. Un autre procédé consiste, à partir d'une solution, à faire évaporer le solvant. Ce principe est souvent utilisé dans les applications de type peinture ou vernis: la peinture initialement utilisée est riche en solvant, et forme un film solide après séchage.

Les procédés impliquant une évaporation de solvant permettent d'obtenir des matériaux dont les caractéristiques sont très dépendantes de la méthode de séchage. Selon la méthode de séchage, la température, le solvant ou encore la géométrie de séchage utilisées peuvent être des facteurs importants. Le type de structure formé et, donc, les propriétés macroscopiques du matériau nanocomposite élaboré en dépendent.

L'objectif de ce travail est d'aborder l'élaboration de matériaux nanocomposites en utilisant le processus d'évaporation de solvant. Le séchage se fait à partir de solutions dont les propriétés évoluent continument jusqu'à la formation d'un film solide. Il s'agit en particulier de comprendre les mécanismes intervenant lors du séchage, leur impact sur la structuration des charges et, de fait, sur le comportement mécanique du nanocomposite final. Pour ce faire, un système composé d'une matrice polymère et d'un renfort dont les caractéristiques stimulables sont utilisés afin de moduler les interactions à l'interface matrice-renfort.

Le polymère choisi est le poly(acide méthacrylique) (PMAA): c'est un polyacide, c'est-à-dire que son taux de charge varie avec le pH. Ce polyélectrolyte adopte des conformations différentes en fonction du pH : globulaire à pH = 3 et étendue à pH = 9. Ce polymère a donc des propriétés stimulables en fonction du pH. Le PMAA, contrairement à un polyacide de structure chimique proche comme le poly(acide acrylique), est également stimulable sous cisaillement et en température. En effet, à bas pH, le PMAA est rhéoépaississant et présente une température critique inférieure de solubilité (« Lower Critical Solution Temperature » en anglais, LCST). C'est pourquoi le PMAA semble être le candidat idéal pour cette étude. Du côté du renfort nanométrique, un composant aux propriétés de surface contrôlées doit également être choisi de façon à moduler les interactions matrice-renfort. Le choix s'est porté sur des nanoparticules de silice (Ludox LS) en raison de leurs nombreux avantages: une taille, une géométrie, et une surface contrôlées permettant d'effectuer des fonctionnalisations de surface, et ainsi, ajouter de nouvelles fonctions chimiques. Un total de trois nanoparticules de silice distinctes sont finalement utilisées : une silice globalement négative, portant des fonctions -SiOH et deux silices positives portant des fonctions $-SiNH_2$ ou $-SiN(CH3)_3^+$. Selon les valeurs de pH étudiées et le type de nanoparticule de silice utilisée, la charge de surface des nanoparticules peut être neutre, négative ou encore positive. Le solvant utilisé est exclusivement de l'eau afin de se placer dans le cadre du développement durable.

L'originalité de cette approche consiste donc en l'étude du processus complet d'élaboration du nanocomposite : en solution, durant le séchage, et du matériau obtenu en phase solide en utilisant une matrice multi-stimulable. Ce système permet de fortement moduler les interactions à l'état initial en solution (pH, nature des silices). Enfin, le séchage est effectué à température ambiante et à humidité relative contrôlée, ce qui ajoute un paramètre supplémentaire.

L'objectif de l'étude est de corréler les propriétés des matériaux obtenus en phase solide aux paramètres initiaux de la solution et du séchage. Les études seront principalement effectués à :

- pH = 3 : lorsque le polymère ne présente pas de charge négative et est sous conformation globulaire
- pH = 6 : le polymère est chargé négativement et est sous une conformation peu étirée
- pH = 9 : le polymère est fortement chargé négativement et est sous une conformation encore plus étirée

Ce travail de thèse est constitué de trois étapes clés : l'étude en solution, le séchage et l'étude du matériau en phase solide. Ces trois stades sont présentés sous forme de quatre chapitres:

- Etude en solution

L'étude en solution est présentée dans le chapitre 1. Il présentera en premier lieu les diagrammes d'états effectués pour chaque système PMAA-silice en fonction du pH et de la concentration en polymère. Une première information macroscopique est obtenue. Les solutions sont ensuite étudiées au moyen de la diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) afin de connaître les structures formées en solution par les nanoparticules. Le SAXS permet également de connaître la distribution en polymère et en nanoparticules de silice lorsqu'une séparation de phase a lieu.

- Séchage

Le séchage en géométrie confinée a été étudié à deux échelles différentes. D'une part à l'échelle macroscopique et, de l'autre, à l'échelle nanométrique. Chacune de ces études constituera un chapitre.

Le chapitre 2 exposera le suivi du séchage d'une goutte en géométrie confinée à l'échelle macroscopique. Un suivi visuel de la goutte permettra de suivre l'évolution de la morphologie de la goutte au cours du séchage. Un traitement d'analyse d'image permettra de calculer la concentration en PMAA à deux points clés du séchage nommés « première déformation de la goutte » et « point de chute ». Enfin, le couplage de cette expérience de séchage à une balance de précision pourra fournir des informations sur les contraintes induisent au cours du séchage.

Le chapitre 3 présentera le suivi du séchage d'une goutte en géométrie confinée in-situ sous faisceau de SAXS. Des informations sur les structures formées à l'échelle

nanométrique par les nanoparticules de silice sont déduites. Ce séchage est effectué pour tous les systèmes PMAA-silice et aux trois valeurs de pH mentionnées plus tôt.

- Etude du matériau en phase solide

Enfin, le matériau en phase solide est étudié du point de vue structurel et mécanique. Des films minces volumineux sont d'abord préparés au sein d'un dessicateur sous humidité relative contrôlé. Deux matériaux, l'un formé à pH = 3 et l'autre à pH = 9, seront principalement étudiés et comparés entre eux. Des expériences de SAXS permettront de connaître la structure formée au sein du matériau par les nanoparticules de silice. La répartition des charges en surface est étudiée par microscopie à force atomique (AFM), à la fois sur les faces supérieures et inférieures des matériaux. L'AFM fournira également une analyse micromécanique avec des cartographies de module dit réduit des deux faces étudiées. Pour finir, de la microindentation, de nouveau sur les deux faces des matériaux, sera utilisée pour calculer des modules élastiques.

Cette thèse reprend la suite des travaux effectués par Clément Robin. Les systèmes utilisés dans ses travaux et dans les miens sont les mêmes, certaines figures sont donc reprises de son manuscrit de thèse afin d'illustrer certains passages.

Chapitre 1 : Etude de systèmes PMAA-silice en solution

Chapitre 1

1. INTRODUCTION 9

2. LE SYSTEME POLYMERE-SILICE 9

2.1 GENERALITES SUR LES POLYMERES NEUTRES 9

2.2 GENERALITES SUR LES POLYELECTROLYTES 10

2.3 LE POLY(ACIDE METHACRYLIQUE) 11

2.3.1 La conformation particulière du PMAA 12

2.3.1.1 Chaîne neutre 12

2.3.1.2 Chaîne chargée 13

2.3.2 Les régimes de concentration 15

2.3.3 La diffusion aux petits angles de polyélectrolytes 16

2.3.3.1 Pour un polymère non chargé 16

2.3.3.2 Pour un polymère chargé 16

2.3.4 Propriétés remarquables des solutions de PMAA 17

2.3.4.1 La viscosité et le caractère rhéoépaississant du PMAA 17

2.3.4.2 Polymère à LCST 19

2.4 LES NANOPARTICULES DE SILICE LUDOX LS-30. 19

2.4.1 Calcul de la concentration en nanoparticules de silice 20

2.4.2 Potentiel zêta des particules commerciales 21

2.4.3 Isothermes d'adsorption du PMAA sur la SiOH 22

2.5 FONCTIONNALISATION DES NANOPARTICULES DE SILICE LUDOX LS. 23

2.5.1 Potentiel zêta des particules fonctionnalisées 24

2.5.2 Isothermes d'adsorption du PMAA sur les nanoparticules fonctionnalisées 25

2.6 LES MELANGES PMAA-SILICE 26

2.6.1 Le système PMAA-silice en SAXS 26

2.6.2 La viscosité de mélanges PMAA-silice 27

3. STUDY OF POLY(METHACRYLIC ACID) AND SILICA NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS 29

3.1 ABSTRACT 29

3.2 INTRODUCTION 29

3.3 RESULTS 31

3.3.1 Bare silica [SiOH] 31

3.3.1.1 Macroscopic observation 31

3.3.1.2 Small Angle X Rays Scattering : Analysis at the nanoscale 33

3.3.2 Functionnalized silica [SiN$^+$] 40

3.3.2.1 Macroscopic observation 40

3.3.2.2 Small Angle X Rays Scattering : Analysis at the nanoscale 42

3.3.3 Time influence 50

3.4 DISCUSSION 53

3.5 CONCLUSION 55

4. SILICE FONCTIONNALISEE [SINH$_2$] 57

4.1 OBSERVATION MACROSCOPIQUE DU SYSTEME 57

4.2 DIFFUSION DE RAYONS-X AUX PETITS ANGLES : ANALYSE A L'ECHELLE NANOMETRIQUE 58

4.3 CONCLUSION 63

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 1 64

6. REFERENCES 65

1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première introduit les principales caractéristiques physico-chimiques du système utilisé au cours de cette thèse. Le poly(acide méthacrylique) est présenté en détail, puis les différentes particules de silice. La deuxième partie concerne le comportement en solution de deux des trois systèmes sous la forme d'un projet d'article. Celui-ci présente les diagrammes d'états macroscopiques à deux temps : à l'état initial et à t ≈ 1 semaine. Des informations visuelles sont obtenues sur ces solutions, c'est-à-dire la présence ou non de séparation de phase et leur opacité. Ces solutions sont ensuite analysées par diffusion de rayon-X aux petits angles afin d'obtenir des informations sur la structure formée par les nanoparticules de silice, mais aussi sur la distribution des différents éléments, selon la phase supérieure ou inférieure, lorsqu'une séparation de phase a lieu. La dernière partie aborde les résultats obtenus pour le dernier système.

2. Le système polymère-silice

2.1. Généralités sur les polymères neutres

Dans le cas d'une chaîne idéale, c'est-à-dire lorsque les interactions de type monomère-monomère qui influencent la conformation des chaînes de polymère sont négligeables, Le rayon de giration $\mathrm{R_g}$ est défini par[1] :

$$R_g^2 = \frac{\mathrm{Nb}^2}{6} \qquad \textit{Eq. 1.1}$$

où b est la longueur d'un segment de Kuhn et N le nombre de segments de Kuhn de la chaîne.

Une chaîne réelle prend en compte les interactions de type monomère-monomère à longue portée. Ces interactions peuvent être appelées interactions de volume exclu. Le volume exclu se calcule, pour un segment de Kuhn, par[1] :

$$v \approx b^2 d \qquad \textit{Eq. 1.2}$$

où ν est le volume exclu, b la longueur et d le diamètre d'un segment de Kuhn. Selon la valeur de ce volume exclu, il est possible de déterminer la qualité de solvant dans lequel se trouvent les chaînes de polymères :

- un mauvais solvant lorsque les interactions de type monomère-monomère sont favorisées ($\nu < 0$)
- un bon solvant lorsque les interactions de type monomère-solvant sont favorisées ($\nu > 0$)
- un solvant thêta lorsque les interactions de type monomère-monomère et monomère-solvant ont égaux ($\nu = 0$)

La théorie de Flory[2] permet d'obtenir une idée du rayon R de la chaîne d'un polymère isolée selon cette qualité de solvant selon la loi d'échelles suivante :

$$R \approx bN^{\nu} \qquad \textit{Eq. 1.3}$$

où l'exposant ν varie avec la qualité du solvant[3], $\nu = {}^{1}/_{3}$ dans le cas d'un mauvais solvant, $\nu = {}^{3}/_{5}$ pour un bon solvant et $\nu = {}^{1}/_{2}$ pour un solvant thêta (conformation de chaîne idéale).

2.2. Généralités sur les polyélectrolytes

Lorsqu'un polymère porte des charges au sein de sa chaîne macromoléculaire, il est appelé polyélectrolyte. Des interactions électrostatiques interviennent au sein de ces systèmes polyélectrolytes et sont gouvernées par deux paramètres majeurs que sont le taux de charge et leur portée[4].

Le taux de charge f est défini par le rapport de la taille d'un monomère a et de la distance entre deux charges successives sur la chaîne de polymère b :

$$f = \frac{a}{b} \qquad \textit{Eq. 1.4}$$

Pour les distances entre charges inférieures à la longueur de Bjrerrum l_B, les interactions électrostatiques sont prédominantes sur l'énergie d'agitation thermique. La longueur de Bjerrum l_B est définie par l'équation suivante :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \qquad \textit{Eq. 1.5}$$

où e représente deux charges élémentaires interagissant, ε_0 la constante diélectrique, ε_r la permittivité du milieu d'étude et k_B la constante de Boltzman et T la température (°K).

En augmentant le taux de charge f d'un polyélectrolyte, la quantité de contres-ions présents en solutions augmente. Le modèle d'Oosawa-Manning[5, 6] présente ces contres-ions comme étant composé par deux populations différentes : les contre-ions libres situés loin des chaînes de polymères et les contre-ions condensés près des chaînes de polymères. A un taux de charge critique, ces contre-ions condensés empêchent l'augmentation de la charge effective portée par la chaîne. Le taux de charge critique auquel cette charge n'évolue plus est appelé le seuil de condensation de Manning $f_{Manning}$. Il faut noter que ce modèle a été établi pour des chaînes polyélectrolytes rigides de symétrie cylindrique.

$$f_{Manning} = \frac{a}{l_B} \qquad \textit{Eq. 1.6}$$

Lorsque des interactions électrostatiques interviennent au sein d'une chaîne de polymère, celle-ci aura tendance à s'étirer afin de minimiser les interactions électrostatiques. Cependant, des perturbations locales interviennent au sein de cette chaîne de polymère afin de minimiser le coût entropique. Il est possible de représenter le polymère sous forme de microdomaines, appelé blobs électrostatiques[7], dans lesquels la présence de charges n'engendre pas de perturbations. L'énergie de répulsion électrostatique compense l'énergie thermique au sein d'un blob par la relation :

$$k_B T \sim k_B T \frac{(N_e f)^2 l_B}{\delta_e} \qquad \textit{Eq. 1.7}$$

où Ne est le nombre de motifs dans un blob et $\delta_e$la taille du blob, définie par :

$$\delta_e = (N_e f)^2 l_B \qquad \textit{Eq. 1.8}$$

A l'intérieur du blob, la portion de chaîne adopte une conformation de chaînes neutres, dépendant de la qualité de solvant. Pour des dimensions bien supérieures à δ_e, la chaîne de blobs adopte une conformation de bâtonnet.

La présence de contre-ions libres et de sel peut écranter les interactions électrostatiques. Une longueur caractéristique appelé longueur de Debye-Hückel[8] traduit la distance à laquelle les écrantages sont effectifs. L'inverse de la longueur de Debye ϰ donne la portée d'interactions électrostatiques :

$$\kappa^2 = 8\pi N_A l_B I \qquad \textit{Eq. 1.9}$$

où I est la force ionique des ions présents dans la solution

2.3. Le poly(acide méthacrylique)

Le poly(acide méthacrylique) (PMAA) est un poly acide (Figure 1.1). La quantité de charge portée par ce polyélectrolyte dépend directement de la valeur du pH, c'est un poly acide faible. Au contraire, si cette quantité de charge ne dépend pas du pH, c'est un poly acide fort. En plus de sa fonction acide carboxylique, qui induit la présence d'interactions électrostatiques, ce polyélectrolyte possède également un groupement méthyle. Il est à l'origine des interactions hydrophobes présentes au sein de la chaîne de polymère. Ainsi, des interactions à la fois électrostatiques et hydrophobes peuvent expliquer le comportement de ce polyélectrolyte.

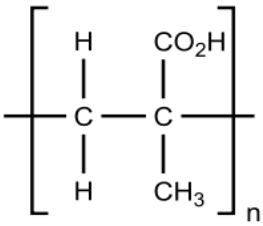

Figure 1.1 : Monomère de poly(acide méthacrylique)

2.3.1 La conformation particulière du PMAA

2.3.1.1 Chaîne neutre

Ce polyacide est neutre lorsque le taux de charge f est égal à 0, soit lorsque le pH est égal à 3. A ce pH, seules des interactions hydrophobes sont présentes au sein de la chaîne polymère. Le PMAA peut alors être représenté sous forme de globule[9, 10] (« hypercoil ») selon la figure 1.2 :

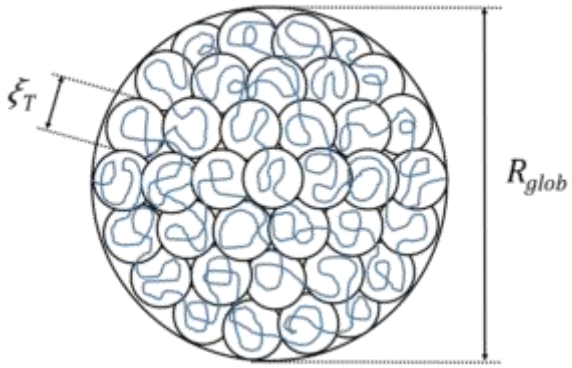

Figure 1.2 : Représentation du PMAA sous une conformation globulaire. Figure issue de la thèse de Robin Clément[11].

Il est possible de définir R_{glob} comme étant la taille du globule de PMAA. Elle dépend de N (nombre de segments de Kuhn du polymère) suivant l'expression :

$$R_{glob} = b\left(\frac{N}{|\tau|}\right)^{1/3} \qquad \textit{Eq. 1.10}$$

où $|\tau|$ est égal à l'écart relatif à la température thêta ($|\tau| = 1 - \frac{\theta}{T}$) et b la longueur de Kuhn.

Ce globule est constitué en blobs thermiques de taille ξ_T contenant un nombre N_{δ_T} de monomères. Le nombre de blobs thermiques au sein de ce globule est égal à la quantité de monomères N/ξ_T. Au sein d'un blob thermique, les interactions de volume exclu sont très faibles et donc la portion de chaîne est considérée idéale. Au-delà d'un blob thermique, la

chaîne est considérée comme étant en mauvais solvant car les interactions de volume exclu deviennent importantes.

Il est possible de calculer le rayon de giration R_g de cette pelote globulaire par la relation 1.1, où N correspond au nombre de monomère de Kuhn et b pour la longueur de Kuhn, exprimé en angström. La longueur de Kuhn est équivalente à deux fois la longueur de persistance l_p dans le cas du PMAA. Cette longueur de persistance est égale à 8 Å pour des solutions de PMAA dilué et à faible taux de charge[12]. Ainsi, la longueur de Kuhn l vaut 16 Å. Le nombre de monomère de Kuhn est défini par[1] :

$$N = \frac{C_\infty n l^2}{b^2} \qquad \textit{Eq.1.11}$$

où C_∞ représente le ratio caractéristique de Flory pour une une solution aqueuse de PMAA, n le nombre de monomères présent au sein du polyélectrolyte et l la longueur d'un monomère.

D'après la littérature[12], le rapport caractéristique de Flory pour ce cas présent est environ égal à 8.6. Enfin, la longueur d'un monomère l est égale à 2.5 Å. Sachant que le PMAA possède une masse moléculaire M_w = 221 000 g/mol, le nombre de monomère n est égal à 2453. L'application numérique donne N = 515 segments de Kuhn et, ainsi, R_g = 148 Å.

2.3.1.2 Chaîne chargée

Au fur et à mesure que le pH augmente, les fonctions acides carboxyliques sont déprotonées et le taux de charges négatives augmente. Des répulsions électrostatiques de plus en plus fortes apparaissent au sein des chaînes et entre elles. Ces interactions répulsives entrent en compétition avec les interactions attractives hydrophobes provenant des groupements méthyles, mais aussi de liaisons hydrogènes formées suite à la présence des fonctions protonées. Ces derniers tendent à conserver le polymère sous une conformation globulaire tandis que les répulsions électrostatiques tendent à étirer le polymère afin de diminuer cette interaction répulsive. De là, l'énergie électrostatique devient de plus en plus importante et s'accumule au sein de la pelote globulaire de polymère. La figure 1.3 présente l'évolution du pKa en fonction du taux de charge f pour le cas du poly(acide acrylique) (PAA) et du PMAA à différentes températures[13].

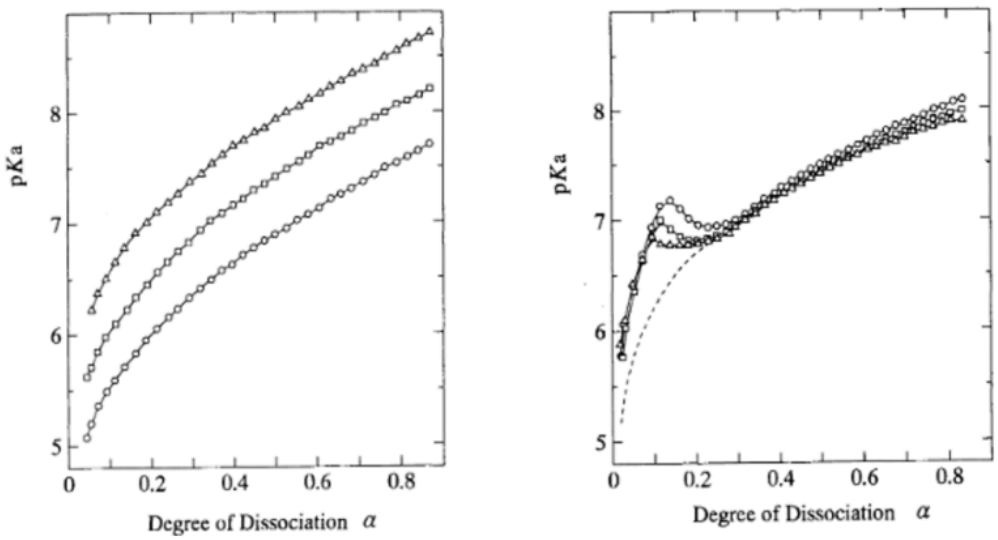

Figure 1.3 : Comparaison de l'évolution du pKa en fonction de α pour le PAA (a) et le PMAA (b) à différentes température (cercle = 5°C, losange = 25 °C et triangle = 45 °C). Figure issue de la référence 13.

La seule différence entre ces deux polyélectrolytes, d'un point de vu structurel, concerne la présence ou non du groupement méthyle. Ainsi, le PAA ne présente pas d'interactions attractives hydrophobes et n'adopte pas de conformation globulaire tel le PMAA. L'absence de fonction méthyle dans le PAA permet une évolution progressive du pKa selon le taux de charge f (noté ici α) (Figure 1.3 (a)): la chaîne polymère passe progressivement d'une conformation de pelote idéale à une conformation de chaîne étirée. Dans le cas du PMAA, le pK_{app} ne varie pas de façon monotone avec α. La position du pic à α ≈ 0.2 traduit cette transition conformationnelle de la chaîne. (Figure 1.3 (b)). En raison de l'accumulation de l'énergie électrostatique jusqu'à α ≈ 0.2, la conformation change brutalement d'une conformation globulaire à une chaîne étirée : la distance entre les charges négatives, à l'origine des interactions électrostatiques, augmente et cette accumulation d'énergie électrostatique est relaxée. Cette relaxation d'énergie électrostatique est à l'origine de la chute du pKa sur la figure 1.3. Ce point de changement de conformation a lieu à un taux de charge critique f_{crit} tel que :

$$f_{crit} = \left(\frac{l_B N}{b\tau}\right)^{-1/2} \qquad \textit{Eq. 1.12}$$

Lorsque la chaîne de PMAA change de conformation et devient étendue, le modèle du collier de perle peut être utilisé[7]. Ce modèle suppose que le globule original se divise en plusieurs petits globules reliés par un fil, ressemblant alors à un collier de perle. Cette représentation est montrée sur la figure 1.4.

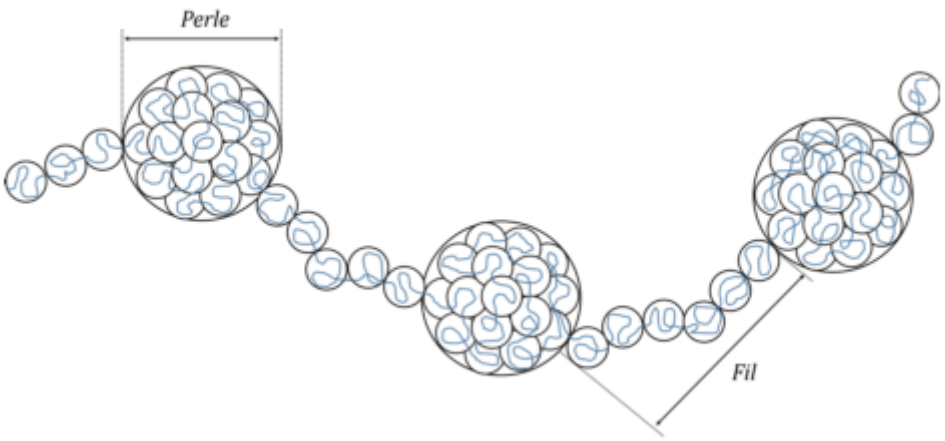

Figure 1.4 : Représentation du PMAA en collier de perle après éclatement du globule initial. Figure issue de la thèse de Robin Clément[11].

Ainsi, en augmentant la valeur du pH, le taux de charge du PMAA évolue. La chaîne passe d'un état neutre à un état fortement chargée négativement. De plus, la conformation de la chaîne passe d'un état globulaire à un état entièrement étirée lorsque le taux de charge atteint f = 0.2, soit une valeur critique de pH ≈ 5.5. Le PMAA est entièrement déprotoné à pH = 9, soit à un taux de charge = 1.

2.3.2 Les régimes de concentration

Les régimes de concentrations étudiées dans le cas des polyélectrolytes sont au nombre de trois : le régime diluée, le régime semi-diluée et le régime concentré. Cette partie résume brièvement les caractéristiques des polyélectrolytes dans ces régimes de concentration.

- Régime dilué c < c*

A faible concentration, les chaîne de polymère sont éloignées les uns des autres et n'interagissent pas.

- Régime semi-dilué c* < c < c**

En augmentant la concentration de polymère au sein d'une solution, les chaînes de polymère se rapprochent de plus en plus. Lorsque la distance entre deux chaînes de polymères est du même ordre de grandeur que leur taille : la concentration critique de recouvrement c* est atteinte. La densité de monomère au sein d'une pelote de taille R_p est égale à la densité totale de monomères N_p présents en solution. c* est défini par :

$$c^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3}\pi N_A R_g^3} \qquad \textit{Eq. 1.14}$$

où Mw est la masse moléculaire en poids du PMAA, N_A le nombre d'Avogadro. Après application numérique, la concentration critique de recouvrement est de c* = 27 g/L à pH = 3.

- Régime concentré c > c**

Dans ce régime de concentration, la densité de monomères à l'intérieur d'un blob électrostatique de taille ξ_e est égale à la densité totale de monomères N_e présents en solution. Cette concentration c** est défini par :

$$c^{**} = \frac{N_e}{\xi_e^3} \qquad \textit{Eq. 1.15}$$

2.3.3 La diffusion aux petits angles de polyélectrolytes

2.3.3.1 Pour un polymère non chargé

Lorsqu'un polyélectrolyte n'est pas chargé, son comportement en diffusion de rayonnement est identique à celui de polymère neutre. La figure 1.5 présente l'intensité diffusée par des solutions de PMAA en diffusion de neutron à plusieurs C_p, situées entre 10 et 90 g/L.

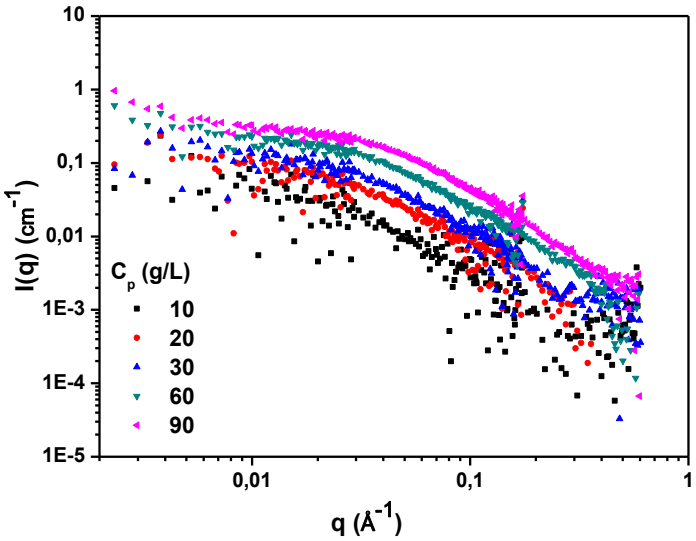

Figure 1.5: Intensité diffusée par le PMAA à des C_p comprises entre 10 g/L et 90 g/L à pH = 3.

2.3.3.2 Pour un polymère chargé

Lorsqu'un polymère devient chargé, des interactions électrostatiques ont lieu en solution. Elles sont à l'origine de l'apparition d'un du pic de diffusion pour les solutions de polyélectrolytes, appelé pic polyélectrolyte, qui correspondent à la taille du réseau. La position de ce pic est donnée par la relation suivante[14] :

$$(q^{*2} + \kappa^2)^2 = \frac{24\pi l_B f^2 c}{b^2/2} \qquad \textit{Eq. 1.16}$$

La figure 1.6 présente l'intensité diffusée en diffusion de rayons-X aux petits angles par des solutions de polymère dans l'exemple d'un de C_p variant de 20 à 60 g/L à pH = 6.

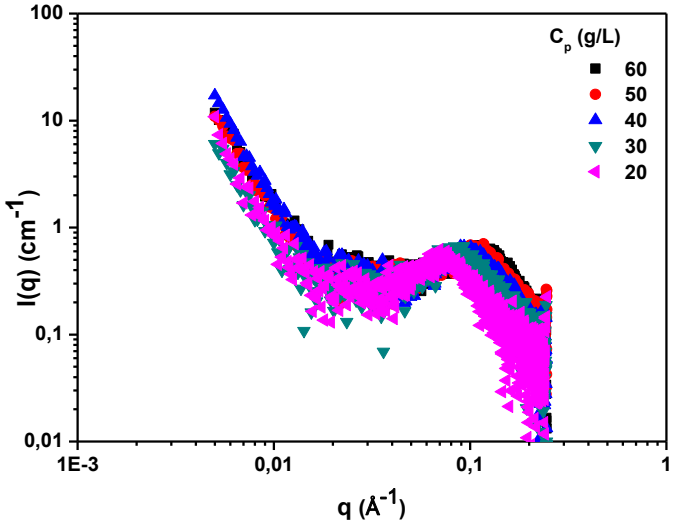

Figure 1.6: Intensité diffusée par le PMAA à des C_p comprises entre 20 g/L et 60 g/L à pH = 6

La position de ce pic varie avec la concentration en polyélectrolyte dans les différents régimes de concentration de la manière suivante[15] :

* Régime dilué : $q^* \sim c^{1/3}$

* Régime semi-dilué : $q^* \sim c^{1/2}$

* Régime concentré : $q^* \sim c^{1/4}$

Ainsi, en déterminant la position du pic polyélectrolyte, il est possible de remonter à la concentration en polymère présent en solution à un taux de charge f donné.

2.3.4 Propriétés remarquables des solutions de PMAA

2.3.4.1 La viscosité et le caractère rhéoépaississant du PMAA

Le comportement rhéologique du PMAA est intéressant, celui-ci dépend de la valeur du pH mais aussi de la concentration en polymère. Lorsque le PMAA se trouve dans une conformation globulaire, soit à un pH inférieur à 5.5, il possède un comportement rhéoépaississant, c'est-à-dire qu'un gel se forme sous cisaillement entraînant une forte augmentation de la viscosité. C'est la présence du cisaillement qui permet l'interaction des

macromolécules de PMAA entre elles et qui crée ainsi un réseau percolant de chaînes. Ce rhéoépaississement intervient à un taux de cisaillement critique de plus en plus faible lorsque la concentration en polymère augmente comme l'atteste la figure 1.7 : plus la concentration en PMAA est élevée et plus les chances que les chaînes moléculaires entrent en interaction est élevée, ce qui induit un rhéoépaississement à plus faible taux de cisaillement.

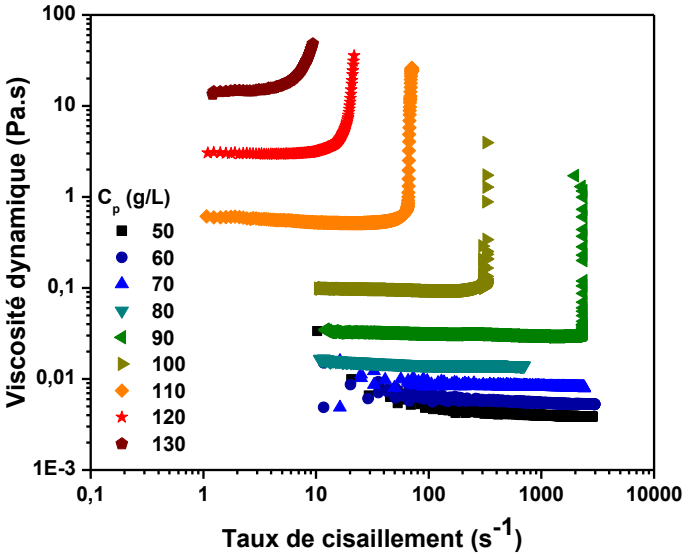

Figure 1.7 : Viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement pour des C_p comprises entre 50 g/L et 130 g/L à pH = 3 : le polymère est sous une conformation globulaire.

La figure 1.8 présente l'évolution de la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement lorsque le polymère est sous une conformation étendue. Le caractère rhéoépaississant est absent sur toute la gamme de concentration. Lorsque le taux de charge augmente, la quantité de répulsions électrostatiques entre les chaînes est plus élevée. Les interactions intermoléculaires sont donc moins importantes et les tailles d'agrégats de polymère sont ainsi plus petites, empêchant ainsi la formation d'un réseau gélifié du système.

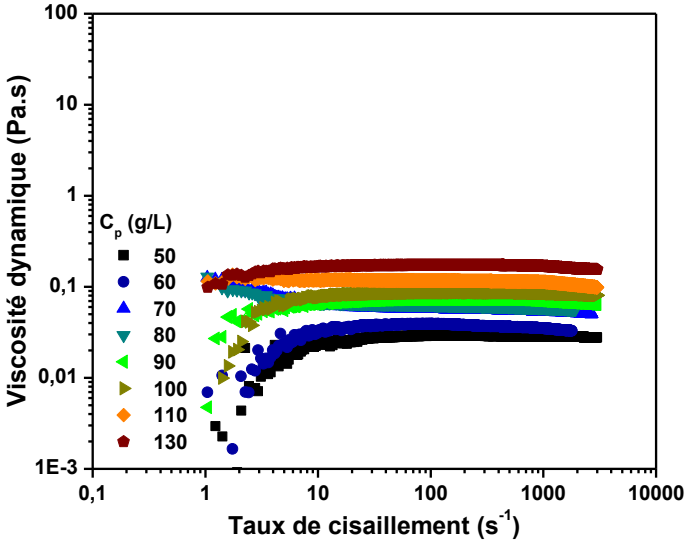

Figure 1.8 : Viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement pour des C_p comprises entre 50 g/L et 130 g/L à pH = 6 : le polymère est sous une conformation étendue.

2.3.4.2 Polymère à LCST

Le PMAA est également un polymère à température critique inférieure de solubilité (« Lower Critical Solution Temperature » en anglais (LCST), c'est-à-dire que le PMAA devient insoluble au-dessus d'une certaine température. La température de point de trouble est de 67 °C dans l'eau légère tandis qu'elle est de 51°C dans l'eau lourde. L'écart de température, de 16 °C, est très important. Un écart de température a déjà été reporté pour d'autres polymères à LCST mais cet écart est généralement moindre. Le caractère thermosensible est supprimé en présence de charge.

Ainsi, le PMAA est sensible à la valeur du pH (conformation, charges), au cisaillement et à la température. Ce polymère est donc un bon choix permettant de répondre à l'objectif qui est de stimuler le système pour moduler les interactions avec le futur renfort et, ainsi, mieux comprendre la corrélation interactions en solution – évolution de la structure au cours du séchage.

2.4. Les nanoparticules de silice Ludox LS-30.

Des nanoparticules de silices commerciales Ludox LS-30 (Sigma-Aldrich) ont été choisies pour plusieurs raisons : elles sont stables dans l'eau et leur surface est sensible à la valeur du pH. A l'achat, le fournisseur indique un diamètre de 12 nm et une surface spécifique de 215 m²/g.

La figure 1.9 représente l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde par des nanoparticules de silice diluées en diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS). L'annexe page x est dédiée à cette technique. L'intensité diffusée est définie par :

$$I(q) \sim P(q)S(q)(\Delta\rho)^2 C_s \qquad \textit{Eq. 1.17}$$

où $P(q)$ représente le facteur de forme, $S(q)$ le facteur de structure, $(\Delta\rho)^2$ le contraste et C_s la concentration en nanoparticules de silice. Plus de détails sont présents en Annexe A.

L'application d'un facteur de forme de sphère dure permet de calculer le diamètre réel des nanoparticules de silice utilisées. Le diamètre ainsi mesuré est de 15.5 nm pour une polydispersité σ = 0.15. Le diamètre réel des nanoparticules de silice est donc plus élevé que ce qu'a indiqué le vendeur.

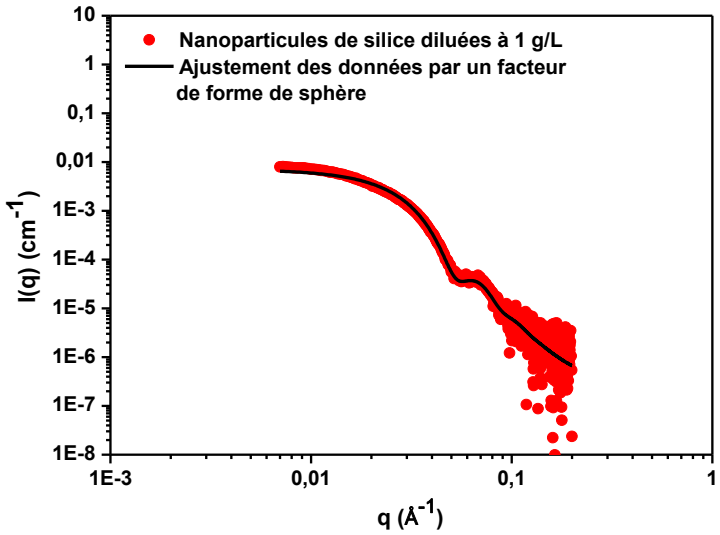

Figure 1.9 : Intensité diffusée d'une solution de nanoparticules de silice diluée à 1 g/L à pH = 3. Le trait plein correspond à l'ajustement des données par un facteur de forme de sphère d = 15.5 nm et σ = 0.15

2.4.1 Calcul de la concentration en nanoparticules de silice

Lorsqu'une solution contient des nanoparticules de silice à une concentration inconnue, par exemple après un phénomène de séparation de phase, il est possible de retrouver cette concentration inconnue en silice à partir d'une courbe référence dont la concentration en silice est connue. En reprenant l'équation 1.17, il est possible de diviser l'intensité diffusée par la concentration C en nanoparticules de silice.

$$\frac{I(q)}{C_s} \sim P(q)S(q)(\Delta\rho)^2 \qquad \textit{Eq. 1.18}$$

Ainsi, l'application d'un facteur multiplicatif entre les intensités diffusées de la solution connue est égale à C_s comme illustré sur la figure 1.10. Le facteur multiplicatif, appelé F_m tout au cours de cette thèse, permet la superposition des courbes rouges et noires dans le domaine

de q = 0.004 à 0.007 $Å^{-1}$. La courbe de référence, noire, étant à C_{sNoire} = 1 g/L, la courbe rouge est ainsi à C_{sRouge} = 10 g/L. C'est cette méthode qui est utilisée, par exemple lorsqu'une séparation de phase a lieu et qu'il faut déterminer la concentration en nanoparticule de silice dans chacune des phases, sur les expériences de SAXS tout au cours de cette thèse.

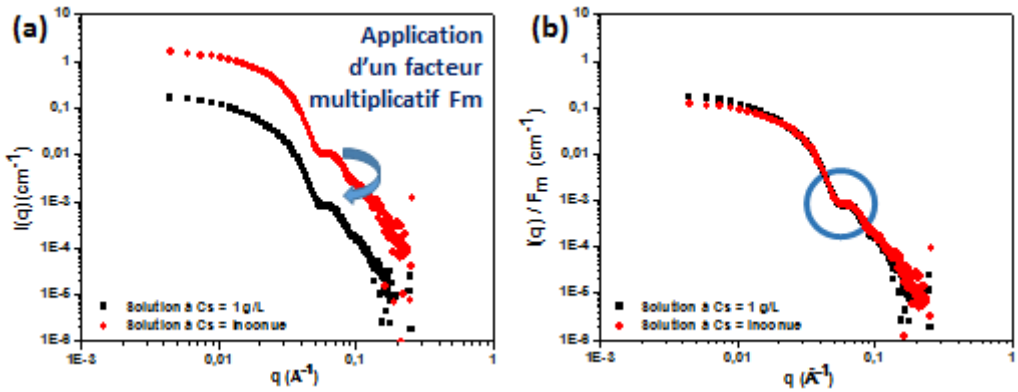

Figure 1.10 : Division de l'intensité diffusée de la solution à la C_s inconnue par un facteur multiplicatif: (a) Intensité diffusée de deux solutions à une concentration en nanoparticules de silice différente ; (b) Les deux courbes sont superposées lorsque I(q) / C est représenté. Le cercle bleu correspond à la zone où les courbes doivent coïncider.

2.4.2 Potentiel zêta des particules commerciales

Les charges de ces nanoparticules changent avec la valeur du pH, il est intéressant de connaître la variation de cette charge. Le potentiel zêta est un bon indicateur de la charge de surface des particules. C'est une mesure indirecte de la charge qui est faite à partir des couches d'ions entourant les particules en solution. Elle est mesurée en fonction du pH (figure 1.11). La fonction de surface est de nature hydroxyde : à pH = 3, elles sont peu chargées tandis qu'elles sont fortement chargées négativement à pH = 9, augmentant ainsi leur stabilité en solution en raison des répulsions électrostatiques existant entre nanoparticules de silice. Ces nanoparticules de silice seront appelés « SiOH » tout au long de cette thèse, en référence à la fonction hydroxyde présent en surface de ces particules de silice.

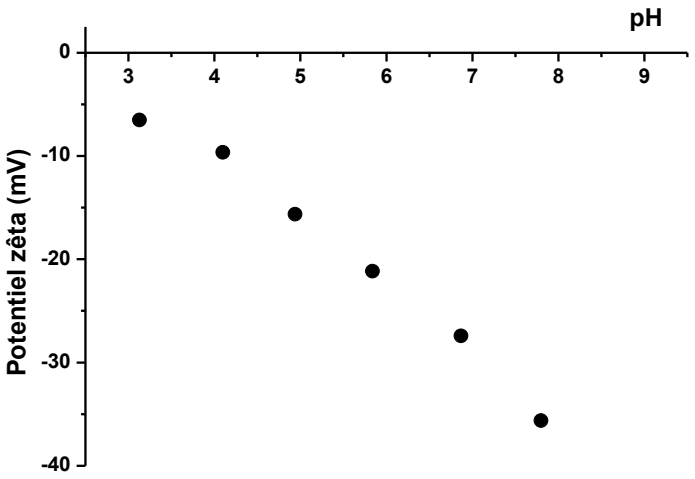

Figure 1.11 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour des solutions de nanoparticules de silice SiOH à 2 g/L.

2.4.3 Isothermes d'adsorption du PMAA sur la SiOH

L'isotherme d'adsorption du polymère sur ces nanoparticules de silice en fonction du pH est représentée sur la figure 1.12. Elle a été effectuée à 20 °C et à pH = 3, pH = 6 et pH = 9. Cette isotherme d'adsorption a été effectuée par Total Organic Carbon (TOC). Le principe consiste à oxyder, en chauffant, le carbone présent dans un échantillon en CO_2. L'analyse spectroscopique par infrarouge permet d'obtenir la quantité de CO_2 total, et ainsi, à la quantité de carbone avant oxydation. La concentration de PMAA est ensuite déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Une méthode indirecte a été effectuée : après mélange du PMAA avec les nanoparticules de silice (12.5 g/L de nanoparticules de silice et une concentration graduelle de PMAA, à différents pH), la solution est centrifugée à 4000 tours/min pendant 1 heure. Le polymère adsorbé sur les nanoparticules de silice forment le culot au fond du tube tandis que le surnageant représente le polymère non adsorbé. En déterminant la concentration du PMAA dans le surnageant, la quantité de PMAA adsorbé est calculée. L'adsorption est plus importante à bas pH qu'à haut pH et atteint une valeur maximale de 0.18 mg/m², ce qui est relativement faible. Cela s'explique par les charges négatives portées à la fois par le PMAA et par les nanoparticules de silice menant ainsi à des répulsions électrostatiques.

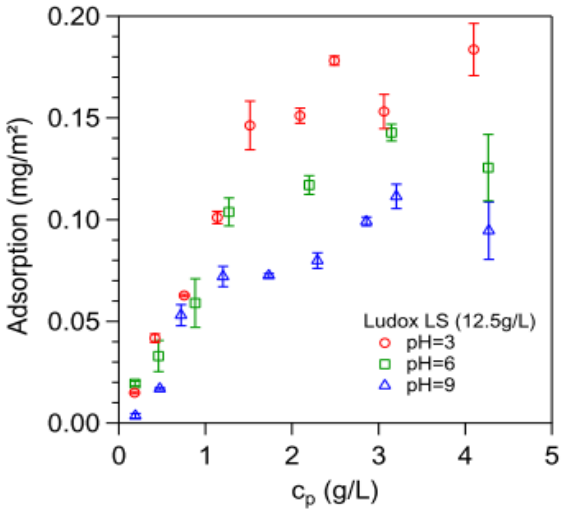

Figure 1.12 : Isotherme d'adsorption du PMAA sur les nanoparticules de silice SiOH à pH = 3, pH = 6 et pH = 9 et à 20 °C. Figure issue de la thèse de Robin Clément[11].

2.5. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice Ludox LS.

Au vu des faibles interactions entre le PMAA et la silice SiOH, il convient d'améliorer les interactions à l'interface PMAA-Silice. Ainsi, il pourra être possible de comparer deux comportements majeurs : faible et forte interactions entre la matrice polymère et le renfort. Deux fonctionnalisations de surface sont effectuées sur les nanoparticules de silice SiOH pour ajouter des fonctions portant des charges positives. Le premier réactif est le (3-aminopropyl)triméthoxysilane, acheté chez Sigma-Aldrich, et possède une fonction amine. Le deuxième réactif est le N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium, procuré chez Gelest, et possède une fonction amine quaternaire. Les réactions de silanisation sont représentées sur la figure 1.13.

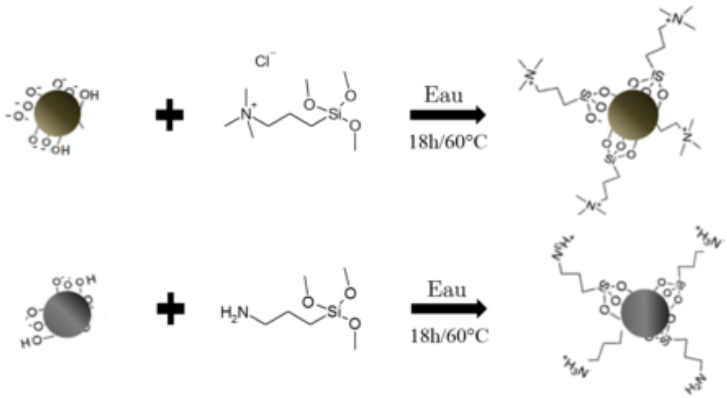

Figure 1.13 : Réactions de silanisation pour la fonctionnalisation des nanoparticules SiOH. Figure issue de la thèse de Robin Clément[11].

Les Ludox LS-30 ont été fonctionnalisées en suivant le protocole de Tiraferri et al[16].

- Pour la réaction de silanisation (a), 6 g de nanoparticules de silice SiOH sont dispersés dans 54 mL d'eau distillée puis la suspension est placée dans un bain à ultrason pendant 15 minutes. Ensuite, 6.4 g du réactif (3-aminopropyl)triméthoxysilane sont ajoutés à la suspension et le tout est agité vigoureusement. Le pH est ajusté à une valeur de 5 avec du HCl à 1M. Le tout est ensuite placé sous agitation et chauffé à 60 °C pendant 18 heures. La suspension est ensuite dialysée pendant 48 heures sur de l'eau dialysée afin d'éliminer les impuretés et les petits tensioactifs potentiellement présents dans la suspension. Les nanoparticules de silice issues de cette fonctionnalisation présentent un couple de fonction NH_3^+/NH_2 en surface et seront les nanoparticules de silice « $SiNH_2$ » durant le reste de cette thèse.

- Concernant la réaction de silanisation (b), 6 g de nanoparticules de silice SiOH sont dispersés dans 30 mL d'eau distillée puis la suspension est placée dans un bain à ultrason pendant 15min. 2.1 g du réactif N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium est mélangé dans 24 mL d'eau distillée puis ajouté à la suspension de nanoparticules de silice. La suspension est ensuite traitée de la même manière que pour la réaction de silanisation (a). Les nanoparticules de silice issues de cette fonctionnalisation présentent des fonctions $^+N(CH_3)_3$ et seront les nanoparticules de silice « SiN^+ » durant le reste de cette thèse.

2.5.1 Potentiel zêta des particules fonctionnalisées

La silice $SiNH_2$ devrait ainsi avoir une charge globalement positive et pH-dépendant. La silice SIN^+ quant à elle devrait systématiquement exposer une charge de surface positive.

Le potentiel zêta est mesuré en fonction du pH pour ces deux nanoparticules de silice et est représenté sur la figure 1.14. Le potentiel zêta de la silice SiOH est représenté pour comparaison. Les silices $SiNH_2$ et SiN^+ présentent exactement la même charge de surface en fonction du pH. Ces résultats démontrent que la fonctionnalisation n'est pas totale, des groupements hydroxydes sont toujours présents et influencent la charge de surface.

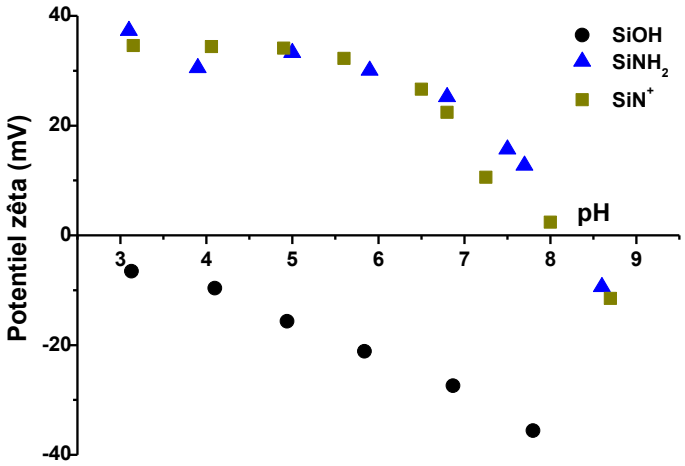

Figure 1.14 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour des solutions de nanoparticules de silice SiOH, $SiNH_2$ et SiN^+ à 2 g/L.

2.5.2 Isothermes d'adsorption du PMAA sur les nanoparticules fonctionnalisées

Les isothermes d'adsorption du polymère sur les silices $SiNH_2$ et SiN^+ sont représentés sur la figure 1.15. L'adsorption du polymère sur la silice est maximale à pH = 3 pour une valeur maximale de 2 mg/m² pour la silice SiN^+ (1.3 mg/m² pour la silice $SiNH_2$) et cette valeur tend à diminuer avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre près de 0.5 mg/m² pour chacune des deux nanoparticules de silice. Ainsi, l'amélioration des interactions à l'interface est bien vérifiée après fonctionnalisation. Celle-ci est meilleure dans le cas des nanoparticules de silice SiN^+ et est près de 10 fois supérieure aux valeurs citées pour les nanoparticules de silice SiOH. Bin que les deux types de nanoparticules de silice fonctionnalisées possèdent une charge similaire, le degré d'adsorption du PMAA diffère.

Plus le pH augmente et plus le PMAA est chargé négativement. Plus le pH augmente et moins les nanoparticules de silice sont chargées positivement. Ainsi, L'adsorption du PMAA sur les deux nanoparticules de silice est favorisé par les interactions électrostatiques à partir du pH = 3 jusqu'à une valeur de pH située entre 7 et 8, où les nanoparticules ne sont plus que faiblement chargées positivement. La conformation du polymère influence également la quantité de polymère adsorbé à la surface des nanoparticules de silice. A pH = 3, le polymère est sous conformation globulaire, de plus petite de taille, et occupe peu de surface. Plus le pH augmente et plus le polymère est volumineux. Ainsi, à la transition conformationnelle, lorsque le polymère est sous conformation étirée, celui-ci prend davantage de place en surface lorsqu'il s'adsorbe et la quantité globale est ainsi plus faible.

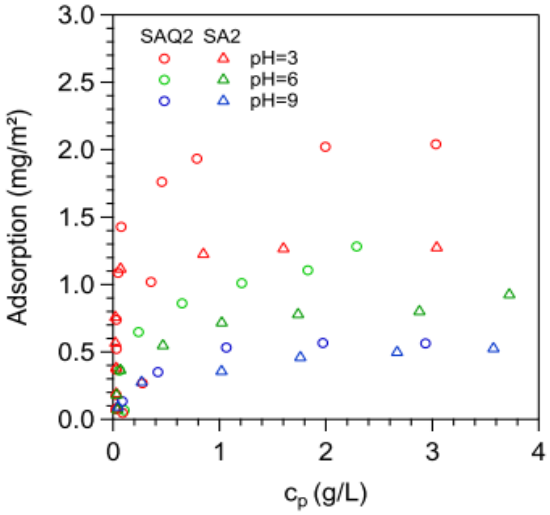

Figure 1.15 : Isotherme d'adsorption du PMAA sur les nanoparticules de silice $SiNH_2$ et SiN^+ à pH = 3, pH = 6 et pH = 9 et à 25 °C. SAQ2 = SiN^+ et SA2 = $SiNH_2$. Figure issue de la thèse de Robin Clément[11].

2.6. Les mélanges PMAA-Silice

Le mode de préparation des solutions de polymère en présence de nanoparticules peut grandement influencer sur les structures des solutés obtenues en solution. Les solutions sont donc préparées de la même façon durant toute la durée de cette thèse. Des solutions mères de PMAA (130 g /L) et de nanoparticules de silice (100 g/L pour les SiOH et ≈ 25 g/L pour les SiN^+ et $SiNH_2$) à hautes concentrations sont d'abord préparées. Ces solutions mères sont ajustées au pH d'intérêt par ajout de HCl et de NaOH. La suspension de nanoparticules de silice est ensuite ajoutée à une solution de PMAA sous agitation vigoureuse. C_p et C_s correspondent, respectivement, à la concentration en solution de polymère et de nanoparticules de silice. Ces notations sont utilisées dans tout le manuscrit. Le rapport C_p/C_s est maintenu à 4.

2.6.1 Le système PMAA-silice en SAXS

L'intensité diffusée de systèmes PMAA-silice dans l'eau recueillie est une résultante des signaux diffusés par le PMAA et la silice tel que :

$$I(q) = (\rho_{Si} - \rho_{H_2O})^2 I_{Si}(q) + (\rho_{PMAA} - \rho_{H_2O})^2 I_{PMAA}(q) + (\rho_{Si} - \rho_{H_2O})(\rho_{PMAA} - \rho_{H_2O}) I_{Si,PMAA}(q) \qquad \textit{Eq.1.19}$$

où ρ_{Si}, ρ_{PMAA}, et ρ_{H_2O} sont les densités de longueur de diffusion de la silice ($18.01.10^{-6}$/Å²), du PMAA ($11.92.10^{-6}$/Å²) et de l'eau ($9.47.10^{-6}$/Å²), respectivement. Les nanoparticules de silice ayant un contraste $\Delta\rho$ plus accentué que le PMAA avec l'eau (avec $\Delta\rho = \rho_x - \rho_{H_2O}$, où x représente l'espèce diffusant, la silice ou la PMAA, voir annexe), celui-ci a une plus grande influence sur l'intensité diffusée. A titre d'exemple, le facteur de contraste d'une solution de

nanoparticule de silice ($(\Delta\rho^2) \approx 73.10^{-12}$Å^{-4}) est bien plus important que celui d'une solution de polymère ($(\Delta\rho^2) \approx 6.10^{-12}$Å^{-4}). Ainsi :

- Lorsqu'une solution ne présente qu'une courbe caractéristique de nanoparticules de silice, il est certain que de la silice est présente mais il n'est pas certain que du polymère soit présent : le signal caractéristique du polymère peut être « masqué » par la forte diffusion des nanoparticules de silice
- Lorsqu'une solution ne présente qu'une courbe caractéristique de polymère, il est certain qu'il n'y a pas de silice au sein de la solution analysée

La figure 1.16 présente trois courbes différentes : une courbe d'une solution de PMAA seul (rouge), une courbe d'une solution seulement constituée de nanoparticules de silice (bleue) et une courbe d'un mélange PMAA-silice (noir). Les nanoparticules diffusent beaucoup aux petits valeurs de q (> 0.08 A) tandis que le pic polyélectrolyte est accentué aux plus grandes valeurs de q (> 0.08), là où la silice ne diffuse que très peu. Il est donc parfois possible de vérifier la présence simultanée de nanoparticules de silice et de polymère. Les déterminations de concentrations sont cependant plus complexes à réaliser.

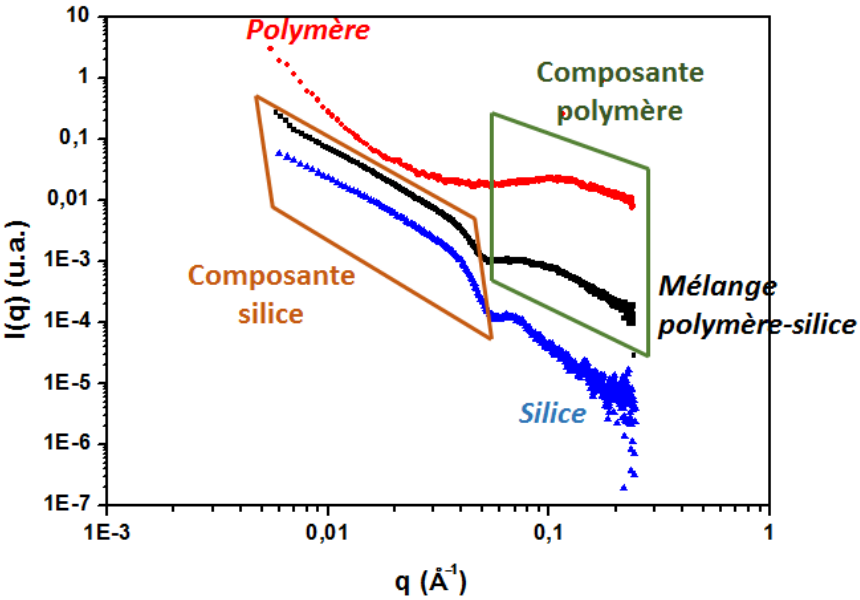

Figure 1.16 : Intensités diffusées de différents types de systèmes : PMAA (rouge), silice (bleue), PMAA-silice (noire).

2.6.2 La viscosité de mélanges PMAA-silice

La majorité des études présentées dans cette thèse est effectuée à pH = 3, pH = 6, pH = 9 et à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L. Les viscosités des trois systèmes étudiés, PMAA-SiOH, PMAA-SiN$^+$ et PMAA-SiNH$_2$, ont été mesurées à ces mêmes valeurs de pH, aux mêmes C_p et C_s et comparées aux résultats du PMAA seule en solution. Ces comparaisons sont représentées

sur la figure 1.17. Les viscosités de ces solutions sont toutes identiques à pH = 3 et à pH = 9. En ce qui concerne le pH = 6, la viscosité est légèrement plus élevée en présence de nanoparticules de silice fonctionnalisées. Globalement, la présence de nanoparticules de silice n'influence que peu la viscosité des systèmes. Il aurait été intéressant d'effectuer un suivi de la viscosité des mélanges en fonction de la concentration, cependant, la concentration limitée des solutions mères de nanoparticules de silice fonctionnalisée limite les mélanges à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L.

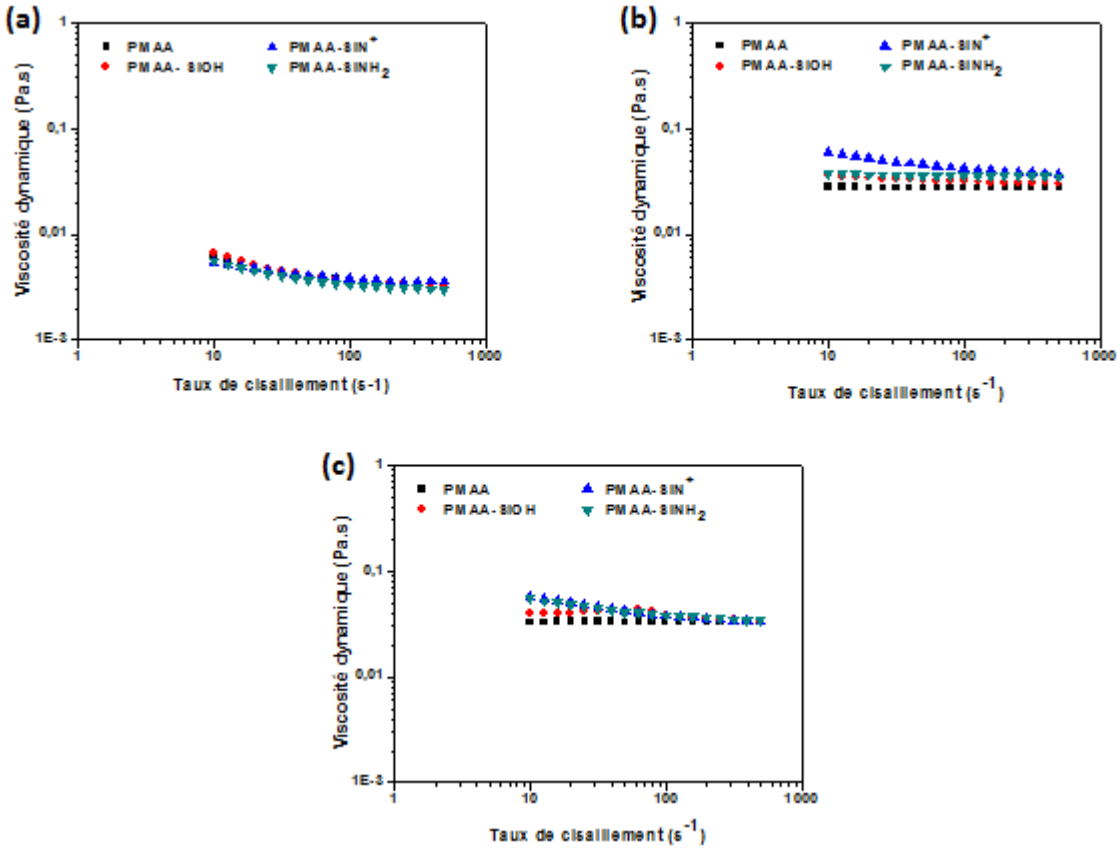

Figure 1.17 : Viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L pour les solutions de PMAA en présence des différentes nanoparticules de silice : (a) pH = 3, (b) pH = 6 et (c) pH = 9.

3. Study of Poly(methacrylic acid) and silica nanoparticles in aqueous solutions

3.1. Abstract

Mixtures of silica nanoparticles and poly(methacrylic acid) (PMAA) have been studied in water. This pH stimulable system allows to modulate the interactions between PMAA and silica interfaces. Regarding the PMAA, its charge and conformation vary with the pH, from neutral and globular at pH3 to fully negatively charged and expanded conformation at pH9. Silica nanoparticles with three different surface modification are chosen in order to modulate charges: neutral, positively or negatively charged nanoparticles are obtained. Phase diagrams were elaborated to define the conditions under which phase separations take place. Every phases were then investigated in detail by Small Angle X-ray Scattering (SAXS). This allowed to get information about the silica's organization at the nanoscale. Bottom-phase are always composed of silica and polymer while top-phase are composed either by PMAA without silica, either by PMAA with silica. In some cases, solutions do not undergo phase separation. In this last case, solution are liquid and translucent or totally gelified and opaque.

3.2. Introduction

Phase separations of polymer-colloid mixtures are the subject of many investigations, from industrial applications as materials (paints, detergent, fuel)[17-19] or food industries (oil, milk, ice-cream)[20-24] since it may impact efficiency of the material, taste, visual aspect or even processing, to fundamental interest[25]. Generally, phase separation can be induced by several parameters[26-31] such as temperature, pH, concentration, salt addition, addition of immiscible components or even gravity.

The depletion phenomenon induced by nonadsorbing polymers can be the origin of phase separation. First introduced in 1954 by Asakura and Oosawa[32], it may happens when polymers cannot penetrate excluded volume of colloid. These polymers will push together colloids until their excluded volume overlap and then an imbalance of the osmotic pressure will appear, permitting colloid aggregation to occur. Depletion forces[33, 34] are well-known to destabilize colloidal suspensions although it can also stabilize them[35, 36]. Electrostatic interactions can also occur at the same time as depletion interaction as seen in Victor Pryamitsyn's work[37]. Interactions can be a sum of attractive depletion interactions and electrostatic repulsive interactions, all tuned by polymer concentration and particle charges. Short-range attraction are consequences of depletion because of the polymer chains surrounding the particles while long-range electrostatic repulsion interactions arise between charged particles.

Adsorption of polymer on colloid may be a parameter to take into account when phase separation occurs within a system. These parameters were already reported regarding adsorption of polymer on particles[38-44].

In this study, not only polymer adsorption is considered but also the conformation of the polymer which may be modulated by the pH. When using PMAA, it is possible to control its conformation which is globular at pH = 3 or in extended conformation at pH = 9[45]. The interactions between all components not only depend on charges of all component but also on polymer conformation[46-52]. Moreover, the polymer adsorption on silica nanoparticles will not only be dependant upon the relative charges of polymer and particles but also on polymer conformation. In a globular conformation, polymer will tend to adsorb onto particles in thicker layer than when in extended conformation. This is why adsorbed amount of polyacids on particles are generally higher at low pH than at high pH, for oppositely charged components.

All these parameters can influence the final polymer and silica's organization. Nanoparticles may be dispersed, forming a percolated network or also forming loose and dense aggregates[53-55]. In the case of a dispersed organization, nanoparticles are generally well charged and repulsive electrostatic interaction happen which prevent any link between particles. If a percolated network is formed, structures may be pinned due to high viscosity, which may eventually prevent any phase separation. If loose aggregates are formed, solution may be slightly opaque without any phase separation while dense enough aggregates tend to produce a phase separation.

Here, we study a system composed of three components: polymer, silica nanoparticles and water. We analyze phase separation and dispersion of each component while tuning the interactions between polymer and silica nanoparticles. Phase diagrams will be established varying pH and polymer concentration while the polymer/silica weight ratio will be fixed at 4. Interactions will be modulated by surface functionalization of silica nanoparticles: 1) bare silica nanoparticles with –OH function, so charges can be either neutral or negative, and 2) silica nanoparticles with $–NH_2$ function so charges can be either neutral or positive. Since the functionalization of the surface groups is not total, some –OH functions still remained in surface.

To conduct this study, phase diagram of two systems are first elaborated at different time scale, t = 0 and at t = 160 hours. A first investigation is conducted about macroscopic observations. Solutions are either monophasic or biphasic, exposing translucent to very opaque transparency. The following part concerns study of silica's organization within every solution. We mainly used small angle x-ray scattering to demonstrate how the silica is dispersed and to analyze its structural organization.

3.3. Results

3.3.1 Bare silica [SiOH]

The first silica nanoparticle, with hydroxide function in surface, mixed with PMAA is analyzed. The polymer is weakly adsorbing, up to 0.2 mg/m², on this particle so there is little interaction between these two components. First, macroscopic information will be exposed and then structural information about silica nanoparticles will be explained thanks to SAXS experiments.

3.3.1.1 Macroscopic observation

Phase diagram of polymer-silica mixtures were first done. Parameters of these diagrams are concentration (polymer concentration C_p are 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L and 50 g/L and silica nanoparticles C_s are 2.5 g/L, 7.5 g/L, 10 g/L and 12.5 g/L), pH (3, 6 and 9). The weight ratio of polymer/silica is fixed at 4/1. Visual observation of the samples will give first information. When aggregation occurs, aggregates with different sizes will form. At a sufficiently high size (≈ 100 nm), they will be able to scatter the light and solutions will turn more opaque. These suspensions may present different degrees of opacity, which are translucent, semi-opaque and opaque. The bigger the object, the more opaque the suspension.Two main behaviors are observed: 1) solution is not stable and phase separation occurs, 2) solution is stable and therefore monophasic. When phase separation is present, large and dense objects may be formed since they sediment. These phase diagram gives us a first macroscopic information about our system. In order to get a better understanding of our system and of its kinetics of evolution, these phase diagrams are elaborated at two different times. Initial state t = 0 and t = 160 h were done and compared with each other.

- **Initial state [t = 0]**

The figure 1.18 shows the phase diagram of PMAA-SiOH system at time = 0 for different C_p and C_s for several values of pH between 3 and 9. Suspensions at pH = 3 and 5 are first analyzed, which values correspond to the polymer in globular conformation. All suspensions are monophasic and translucent which means that aggregations are not formed at t = 0. Once polymer is in extended coil conformation, at pH > 5, the tendency will be a little bit different. At pH = 6, every solutions with C_p > 30 g/L are semi-opaque. At pH = 7, only the solution at C_p = 50 g/L is semi-opaque while every suspension remain translucent at pH = 9. Semi-opaque suspension means that some aggregation take place. To summarize this phase diagram, large objects are mainly formed at high concentration when the polymer is in extended coil conformation.

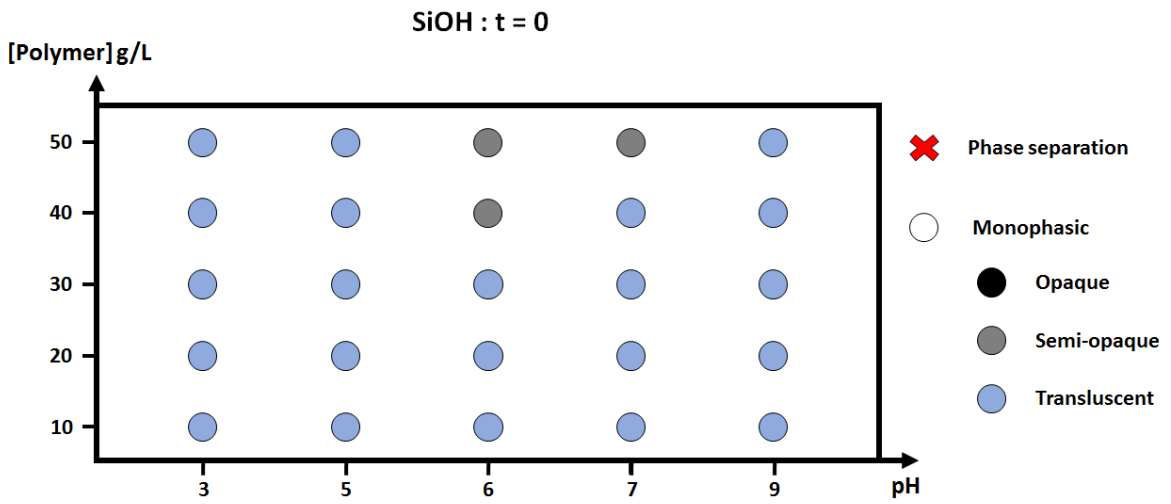

Figure 1.18: Phase diagram of PMAA-SiOH system at t = 0. Parameters are C_p, C_s and pH while polymer/silica weight ratio is 4/1. A red cross means that a phase separation occurs while a circle means that suspension remains monophasic. The color of the circle correspond to the degree of opacity: black for opaque; grey for semi-opaque and blue for translucent.

- **Final state [t = 160 hours]**

The figure 1.19 shows the phase diagram of PMAA-SiOH system for t = 160 hours for different C_p and C_s and for several values of pH between 3 and 9. After 160 hours, polymer and silica nanoparticles have interacted and the system evolved a lot. A comparison with the system at t = 0 will be done. The first observation is the occurrence of phase separation at several pH. At pH = 3, all solutions remain the same. At pH = 5, where all solutions were translucent at t = 0, some changes occurred with time. Higher concentrated solutions evolved from translucent to semi-opaque or to a phase separation. Once polymer is in extended coil conformation, pH = 6 and pH = 7 have more or less the same behavior: most of initially translucent solutions undergo phase separation (from C_p = 20 g/L at pH = 3 and from C_p = 40 g/L at pH = 7). Finally, at pH = 9, every solutions remain the same, fully translucent. Some solutions did not evolve at all macroscopically, while some solution completely changed from translucent to phase separation. We can conclude that the phases are evolving importantly with time which means that processes of aggregation and phase separation may be very slow. The system may continue to evolve after 160 hours but we have chosen to study the samples at this time (160 hours).

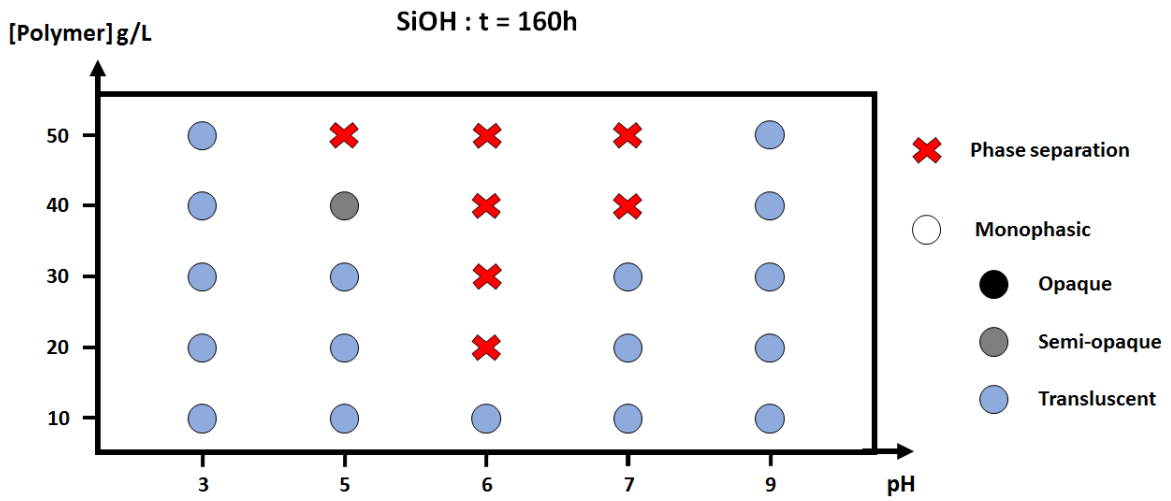

Figure 1.19: Phase diagram of PMAA-SiOH system at t = 160 hours. Parameters are C_p, C_s and pH while polymer/silica weight ratio is 4/1. A red cross means that a phase separation occurs while a circle means that suspension remains monophasic. The color of the circle correspond to the degree of opacity: black for opaque; grey for semi-opaque and blue for translucent.

In order to have a better understanding of these phenomenon, every single solution was analyzed by Small Angle X Ray Scattering at t = 160 hours. These experiments allow us to get information related to structures at the nanoscale. When a phase separation occurrs, both phases are analyzed.

3.3.1.2 . Small Angle X Rays Scattering : Analysis at the nanoscale

- **pH = 3**

As a reminder, all the suspensions were translucent at this pH and for every time (t = 0 and t = 160 hours). So the first hypothesis is that silica nanoparticles are well dispersed. Scattered intensity of solutions at pH = 3 are presented figure 1.20 (a). First thing we notice is the similar tendency for every single solution. These curves can be perfectly gathered on one curve. It is then possible to confirm that all these solutions have the same behavior on this measurement range regardless of concentrations. When displaying a fit of our diluted silica nanoparticle, with r = 77.4 Å and σ = 0.15, it is possible to confirm that little interactions occurs in solution since only small differences of scattered intensity in the lowest q-range were observed (between 0.03 $Å^{-1}$ and 0.008 $Å^{-1}$). To conclude here, silica nanoparticles are quite well dispersed in solution but some interactions between them take place. Since the maximum measuring range extends to 83 nm, it is not possible to get more information about interactions at higher range scale. Figure 1.20 (b) shows the structure factor of PMAA-SiOH system at pH = 3 and t = 160 hours.

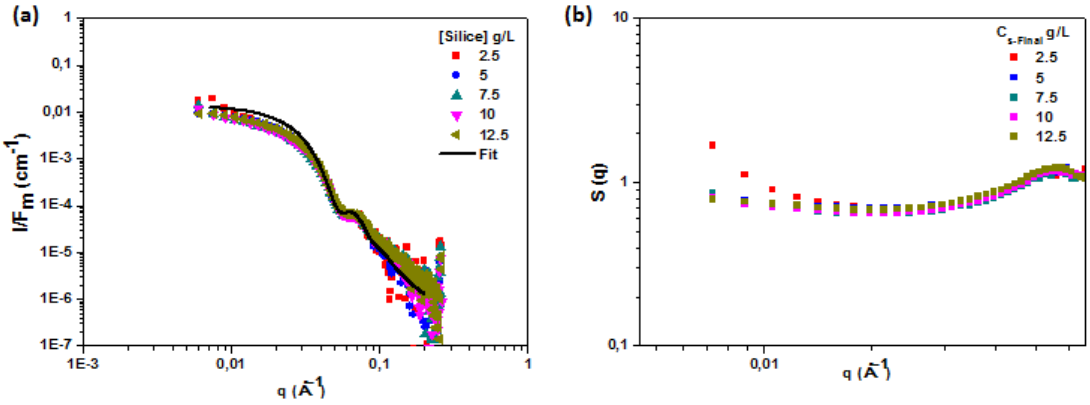

Figure 1.20: (a) Scattered intensity of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 3; (b) Structure factor of PMAA-SiOH suspension from (a).

- **pH = 5**

Scattered intensity of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 5 are presented in figure 1.21. Behavior of silica nanoparticles is very different here than what we observed at pH = 3. As reminder, the phase diagram at pH = 5 showed solutions with translucent, semi-opaque transparency or with phase separation at t = 160 hours. According to SAXS measurements, solution at low C_s have a similar curve. When compared to the form factor, silica nanoparticles seem to be dispersed with weak interactions taking place between them (C_s = 2.5 g/L, 5 g/L and 7.5 g/L). Other solutions (C_s = 10 g/L and 12.5 g/L) show different tendencies. While low concentrated silica nanoparticles solutions showed dispersed silica with little interactions between them, these curves have a more pronounced structure factor which confirm a stronger interaction between silica nanoparticles, demonstrated by the power law at the lowest q-range. The table 1.1 recaps every power law according to initial silica concentration. It is possible to see a higher power low while increasing silica concentration.

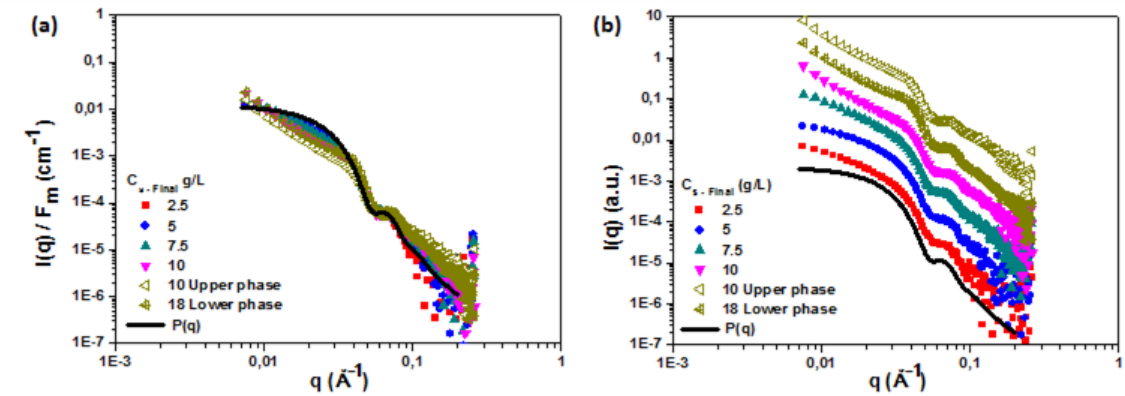

Figure 1.21: (a) Scattered intensity of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 5; scattered intensity in the figure 1.8 (a) are vertically shifted for a clearer vision.

$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5	
q^x	-1.18	-0.91	-1.44	-2.37	-2.41 (upper phase)	-2.44 (lower phase)
Error	± 0.04	± 0.05	± 0.03	± 0.06	± 0.05	± 0.04

Table 1.1: Power law according to each solution presented in phase diagram of PMAA-SiOH system at pH = 5 for t = 160 hours.

Solutions with C_s up to 7.5 g/L have a power law with an exponent q^{-x} between -0.9 and -1.4 which may be attributed to rod-like structure with more or less ramification. 0.91 ± 0.05 is quite close to 1, with polydispersity of silica nanoparticles, it may be possible that rod-like structure are already formed in solution and that some silica nanoparticles still did not interacted. Regarding semi-opaque solution or solution with phase separation, they have a q^{-x} with x > 2.3. In this case, aggregates are more compact. These informations fit pretty well with phase diagram. Regarding solution with phase separation, both phases look pretty similar. Silica concentration is determinated and is slightly different according to the phase, C_s = 10 g/L in upper phase against C_s = 18 g/L in lower phase. However, structures look similar since tendencies of curves seem close to each other with a low q power law of $q^{-2.41}$ and $q^{-2.44}$. Small difference is present at high q-value which is probably due to the polyelectrolyte peak since PMAA is a little charged at pH = 5.

Figure 1.22 (a) and (b) show the structure factor of PMAA-SiOH and a zoom of the characteristic peak, respectively, at pH = 5 and t = 160 hours.

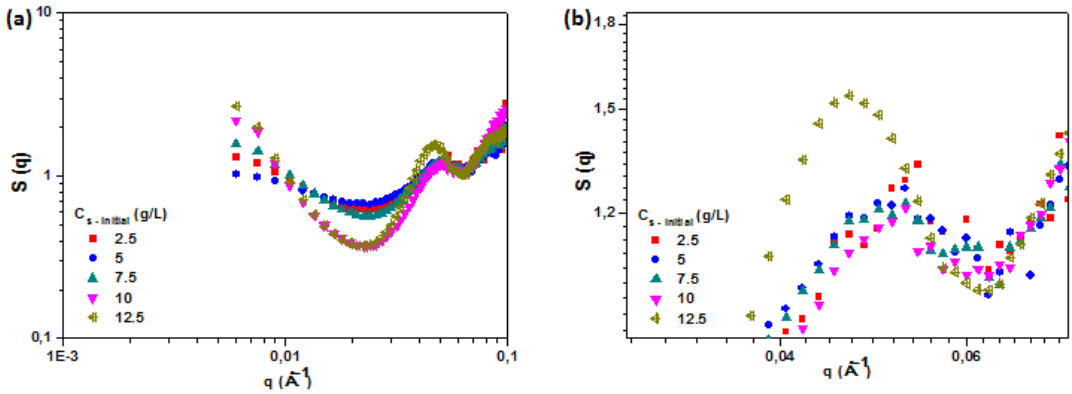

Figure 1.22: (a) Structure factor of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 5; (b) zoom of the characteristic peaks.

Positions of characteristic peaks are exposed in table 1.2. For SiOH nanoparticles, when no phase separation occurs, every peak is located at the same position with a distance particle-particle D_{p-p} = 12.3 ± 0.15. The lower phase of $C_{s\text{ - Initial}}$ = 12.5 g/L has a peak shifted to the left, which means particles are further away: D_{p-p} = 13.5 ± 0.15.

$C_{s\text{ – Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
D_{p-p} (nm) [PMAA-SiOH]	12.3 ± 0.15	12.3 ± 0.15	12.3 ± 0.15	12.3 ± 0.15	13.5 ± 0.15

Table 1.2: Distance between two particles according to the $C_{s\text{ – Initial}}$ for system PMAA-SiOH at pH = 5.

According to the fit in figure 1.9, the diameter of silica nanoparticles is around 15.5 nm. It is not possible to have a distance between two particles smaller than that, but we get values around 12 nm – 13 nm. This behavior was already obtained in the drying of silica nanoparticles and was attributed to the polydispersity[55].

- **pH = 6**

In the phase diagram presented in figure 1.19, the solution at C_s = 2.5 g/L is translucent and monophasic while all other concentrations exposed a phase separation. Scattering intensity of every solution is presented in figure 1.23 for upper phases and in figure 1.24 for lower phases. From these results, when there is a phase separation, it can be seen that the lower phase has fractals aggregates (power law of ≈ q^{-2}) but also a characteristic peak which means there is a characteristics distance present in the solution between silica nanoparticles. For the upper phase, we have something different, silica concentration is much lower than that in the lower phase and no characteristic peak from silica particles is present. The peak of polyelectrolyte is also much more pronounced at higher q.

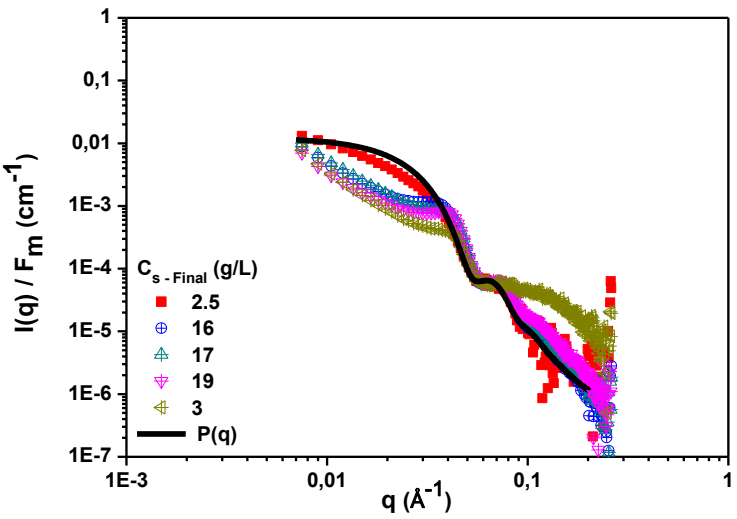

Figure 1.23: Scattered intensity of lower phase of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

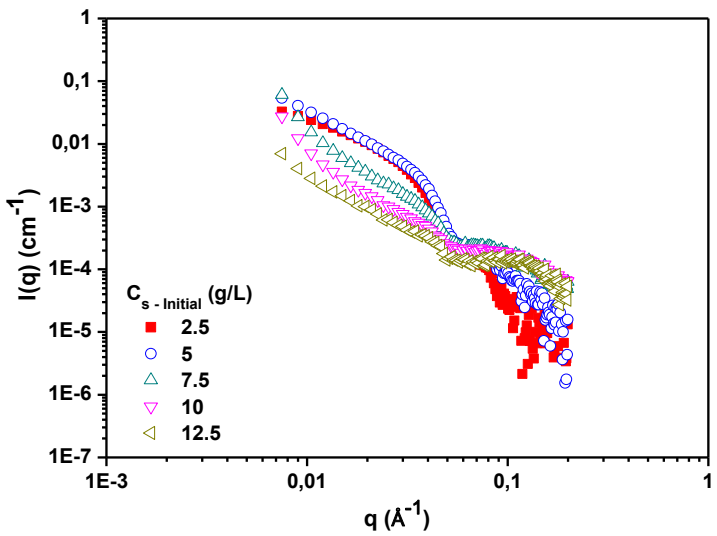

Figure 1.24: Scattered intensity of upper phase of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

All q^x values are presented in Table 1.3. However, slopes of upper phase are not getting analyzed since there is an accentuated signal from polymer. Thereby, there is also a rise at very low values of q and it would be inadequate to analyze silica's structure in that case. For the solution without any phase separation, the power low is equal to $q^{-1.1}$, so a rod-like structure may be formed which is again in agreement with the absence of phase separation. At the opposite, when a phase separation occurs, q^{-x} is quite higher with $x \approx 2$ which are characteristic of fractals aggregates. One exception is present for the fourth solution at initially C_s = 12.5 g/L. While it has a power law of $q^{-2.42}$, it cannot be compared to others solutions.

$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
q^x	-1.1	-1.96	-1.99	-2.12	*-2.42*
Error	± 0.04	± 0.05	± 0.03	± 0.01	*± 0.06*

Table 1.3: Power law according to each solution presented in phase diagram of PMAA-SiOH system at pH = 6 for t = 160 hours.

Since the polyelectrolyte peak is not always well defined because of the little contribution of silica nanoparticle, it is not easy to calculate the Cp from this peak. This is why we tried to make a substraction of silica's signal by a silica nanoparticle form factor. Figure 1.25 (a) expose the substraction done for a well-defined polyelectrolyte peak (black curve) by silica form factor which gives us the red curve. The insert shows that the position of the polyelectrolyte peak remains the same.

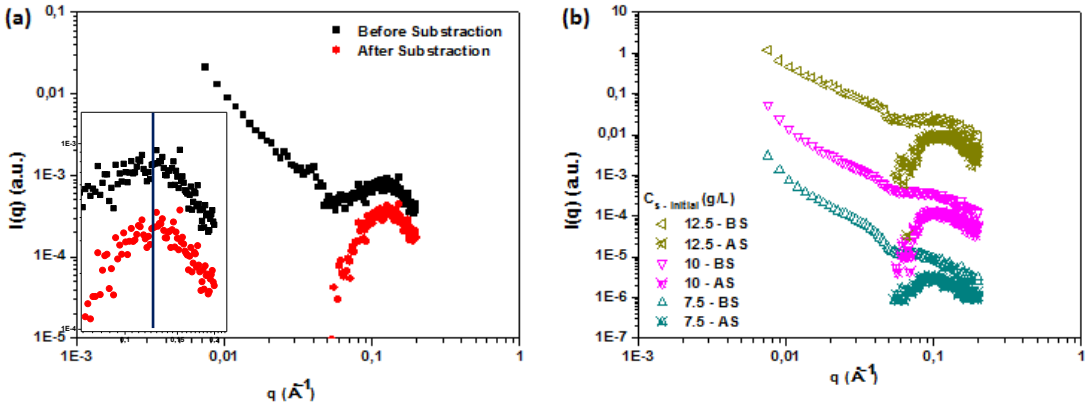

Figure 1.25: (a) Comparison between two cases of a well-defined polyelectrolyte peak: before and after substraction; (b) scattered intensity of upper phase of PMAA-SiOH suspension, before and after substraction, from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

This substraction is also done for every else solution and is showed in figure 1.25 (b). From the position of these polyelectrolyte peak, C_p of each upper phase was calculated from equation (1). Sometimes, some peak are not well defined and the concentration cannot be calculated at all as it is the case for the initial solution at C_p = 20 g/L. C_s is also calculated and these concentration are exposed in the Table 1.4.

$C_{p\text{ - Initial}}$ (g/L)	20	30	40	50
$C_{p\text{ - Final}}$ (g/L)		34	44	54
		6	36	41
$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	**5**	**7.5**	**10**	**12.5**
$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	4	6	≈ 0	
	16	17	19	

Table 1.4: C_p and C_s determinated according to the phase for the system PMAA-SiOH at pH = 6 for t = 160 hours. Red cases = upper phase; blue cases = lower phase and grey cases = not calculable.

Figure 1.26 show the structure factor of PMAA-SiOH system at pH = 6 and t = 160 hours.

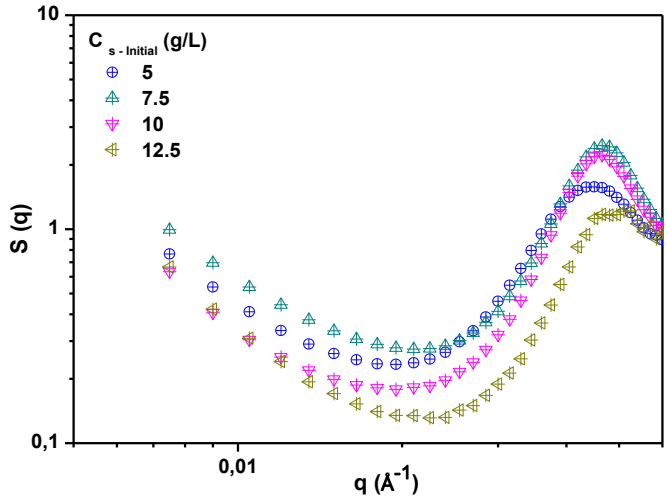

Figure 1.26: Structure factor of PMAA-SiOH system suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

Positions of characteristic peaks are exposed in table 1.5. At pH = 6, position of the characteristic peak is shifting toward high q-value, meaning that particles are getting closer when C_s is increasing, evolving from 14.1 ± 0.15 at C_s = 5 g/L to 12.8 ± 0.15 at C_s = 12.5 g/L.

$C_{s-Initial}$ (g/L)	**2.5**	**5**	**7.5**	**10**	**12.5**
D_{p-p} (nm) pH = 6		14.1 ± 0.15	13.6 ± 0.15	13.4 ± 0.15	12.8 ± 0.15

Table 1.5: Distance between two particles according to the $C_{s-Initial}$ for PMAA-SiOH system at pH = 6.

- **pH = 9**

The figure 1.27 (a) exposes the scattered intensity of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 9. The tendency is similar for every single solution and it is then possible to confirm that all these solutions have the same behavior on this measurement range regardless of concentrations and can be also perfectly scaled when divided by their initial C_s. All the curves show that interactions between silica nanoparticles are occuring although no structures are formed. The behavior is similar to results seen at pH = 3. Figure 1.27 (b) show the structure factor of PMAA-SiOH system at pH = 9 and t = 160 hours.

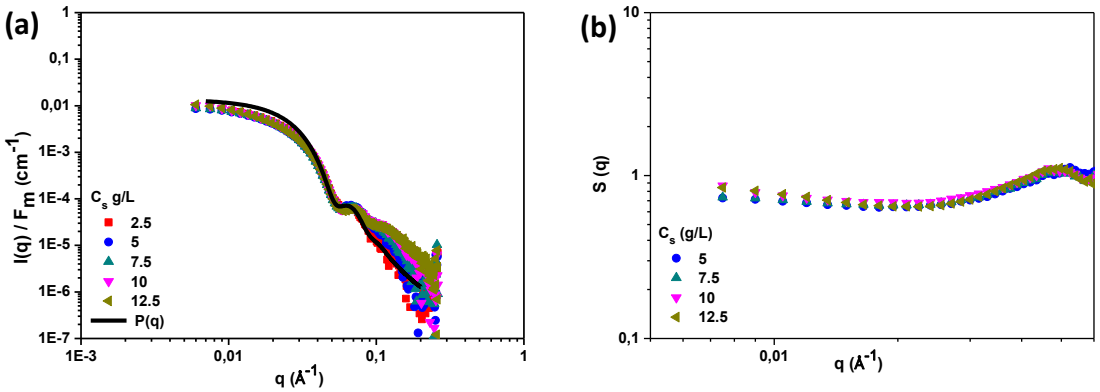

Figure 1.27: (a) Scattered intensity of PMAA-SiOH suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 9; (b) Structure factor of PMAA-SiOH system suspension from (a).

3.3.2 Functionnalized silica [SiN⁺]

Now that the system PMAA-SiOH was characterized macroscopically but also by SAXS, we change the surface function of the silica nanoparticles in order to modulate its interaction with polymer with an ammonium function, modifying nanoparticles charges. Since the polyelectrolytes can be charged negatively, attractive interaction will take place. The adsorption of polymer on silica nanoparticles will then be much higher, up to 2 mg/m² at pH = 3 (against 0.2 mg/m² maximum for PMAA-SiOH at pH = 3). As for the first silica nanoparticles, macroscopic observation and SAXS study are done.

3.3.2.1 Macroscopic observation

- **Initial state [t = 0]**

Figure 1.28 shows the phase diagram of PMAA-SiN⁺ system at time = 0 for different C_p and C_s and for several values of pH between 3 and 9. No phase separation occurs at t = 0 and the majority of solutions are opaque. At pH = 3, all solutions are translucent. For other pH, almost every else solution, except some solutions at very low concentration, are opaque which should correspond to the formation of large or dense aggregates. The overall behavior is quite different from the one of SiOH: aggregates are quickly formed in every solution at pH ≥ 5. This may be due to the attractive electrostatic interactions between SiN⁺ nanoparticles and polymer at pH > 3.

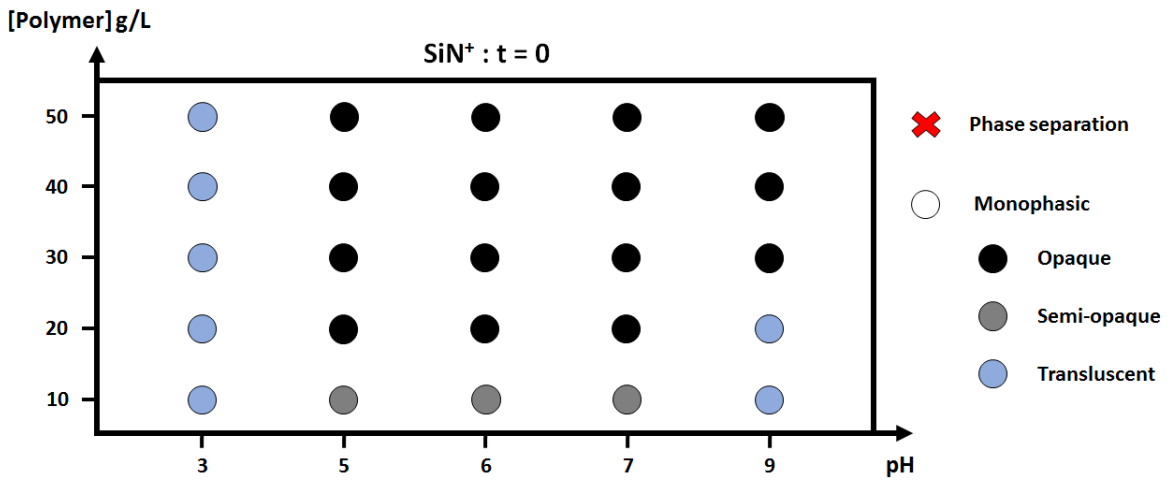

Figure 1.28 Phase diagram of PMAA-SiN⁺ system at t = 0. Parameters are concentration C_p, C_s and pH while polymer/silica weight ratio is 4/1. A red cross means that a phase separation occurs while a circle means that suspension remains monophasic. The color of the circle correspond to the degree of opacity: black for opaque; grey for semi-opaque and blue for translucent.

- **Final state [t = 160 hours]**

The figure 1.29 shows the phase diagram of PMAA-SiN⁺ system at time = 160 hours for different C_p and C_s for several values of pH between 3 and 9. Every sample initially opaque or semi opaque were phase separated. We notice that aspect of solutions at pH = 5 is different from other solution at higher pH and will be discussed later. However, translucent solution at pH = 3 did not change at all macroscopically during 160 hours.

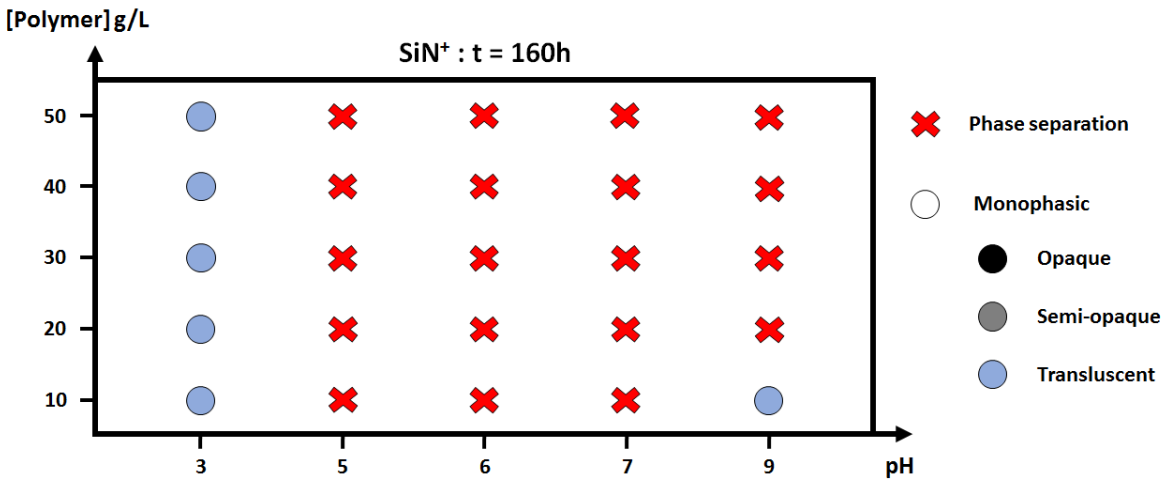

Figure 1.29 Phase diagram of PMAA-SiN⁺ system at t = 160 hours. Parameters are C_p, C_s and pH while polymer/silica weight ratio is 4/1. A red cross means that a phase separation occurs while a circle means that suspension remains monophasic. The color of the circle correspond to the degree of opacity: black for opaque; grey for semi-opaque and blue for translucent.

3.3.2.2 Small Angle X Rays Scattering : Analysis at the nanoscale

Two different behaviors are observed for the system PMAA-SiN$^+$: translucent solution or phase separation. Now that this system was studied macroscopically, a SAXS study is done and structures formed by silica nanoparticles will be analyzed and compared to PMAA-SiOH system.

- **pH = 3**

The figure 1.30 (a) shows the scattered intensity of PMAA-SiN$^+$ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 3. The behavior at pH = 3 here is the same as that at pH = 3 and pH = 9 of the system PMAA-SiOH. When displaying a fit of our diluted silica nanoparticle, with r = 77.4 Å and σ = 0.15, it is possible to confirm that little interactions occur in solution by the presence of a small increase of intensity at low q-values. Silica nanoparticles are thus quite well dispersed in solution despite small aggregation. Results are in agreement with phase diagram. Figure 1.30 (b) show the structure factor of PMAA-SiN$^+$ system at pH = 5 and t = 160 hours.

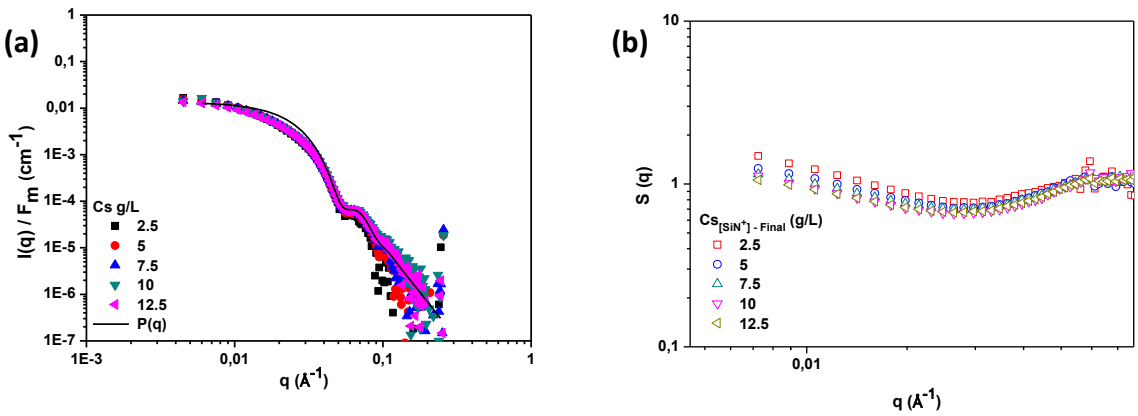

Figure 1.30: (a) Scattered intensity of PMAA-SiN$^+$ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 3; (b) Structure factor of PMAA-SiN$^+$ suspension from (a).

- **pH = 5**

The behavior at this pH is different from the first system. Here, we can see a transition from semi-opaque or opaque solutions to phase separation for every C_p and C_s. All the solutions display a phase separation.

Figure 1.31 shows the scattered intensity for the lower phase of solutions at pH = 5 at t = 160 hours for the system PMAA-SiN$^+$. It is possible to rescale these curves and get the silica concentration. The fractal dimension of the aggregates can be determined from the exponent of the power law at the lowest q-range, exposed in table 1.6, from -2.22 at low C_s (2.5 g/L) and -3.34 at high C_s (12.5 g/L). Aggregates more compact are formed by silica nanoparticles. The

upper phase of PMAA-SiN$^+$ system at pH = 5 and at t = 160 hours is represented in figure 1.32. There is no sign of silica presence but polyelectrolyte contribution can be detected with polyelectrolyte peak at q = 0.004 – 0.008, depending on the concentration. The exception is at $C_{s\text{ - Initial}}$ = 2.5 g/L where silica nanoparticles are still visible but in very low concentration. It may be possible to get polymer concentration by taking the highest point of the polyelectrolyte peak, but this peak is not well defined at pH = 5 since polymer is weakly charged.

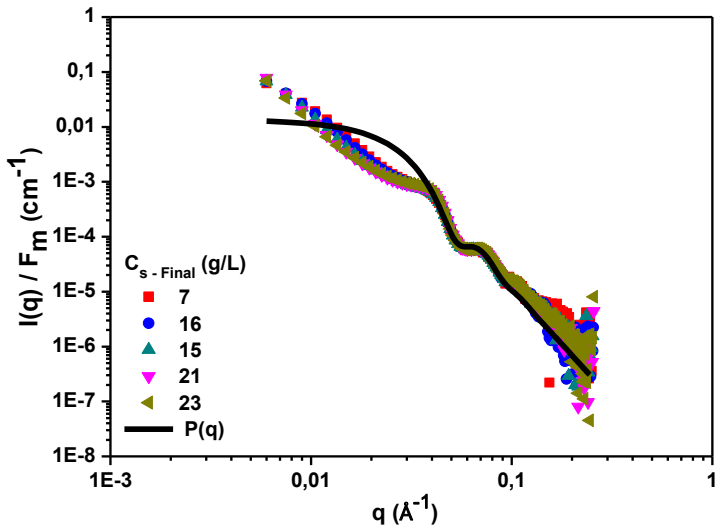

Figure 1.31: Scattered intensity of lower phase of PMAA-SiN$^+$ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 5.

$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
q^x	-2.22	-2.49	-2.83	-3.34	-3.33
Error	± 0.07	± 0.07	± 0.07	± 0.05	± 0.03

Table 1.6: Power law according to each solution (lower phase) presented in phase diagram of PMAA-SiN$^+$ system at pH = 5 for t = 160 hours.

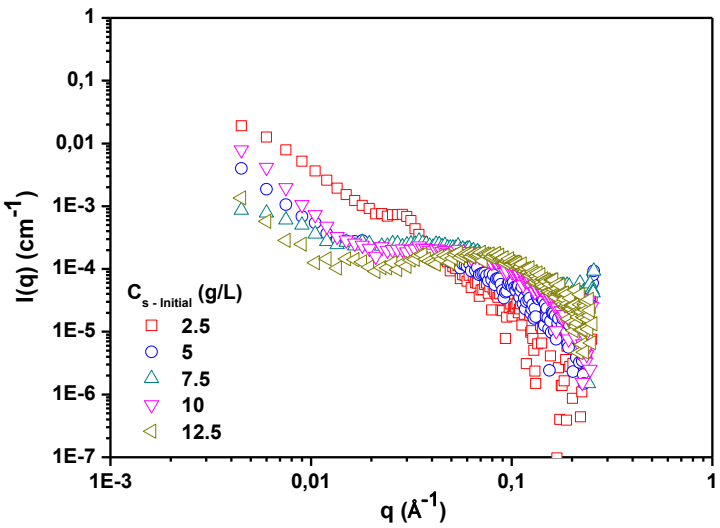

Figure 1.32: Scattered intensity of upper phase of PMAA-SiN⁺ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 5.

Table 1.7 shows the calculated concentration in silica in the two phases at all concentrations for the system PMAA-SiN⁺ at pH = 5. Every upper phase does not have (or in very negligible quantity) any silica nanoparticle and are very concentrated in the lower phase. C_s for PMAA-SiOH system in lower phase were not that high. Lower phase in PMAA-SiN⁺ are then more dense and this may explain why the power law was also higher in this last case, up to ≈ 3.3. Polymer is present in both phase [verified by ATG experiment for lower phase].

$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
	7	16	15	21	23

Table 1.7: C_p and C_s determinated according to the phase for the system PMAA-SiN+ at pH = 5 for t = 160 hours Red cases = upper phase; blue cases = lower phase.

Figure 1.33 (a) and (b) show the structure factor of PMAA-SiN⁺ system at pH = 5 and t = 160 hours and a zoom of the characteristic peak, respectively.

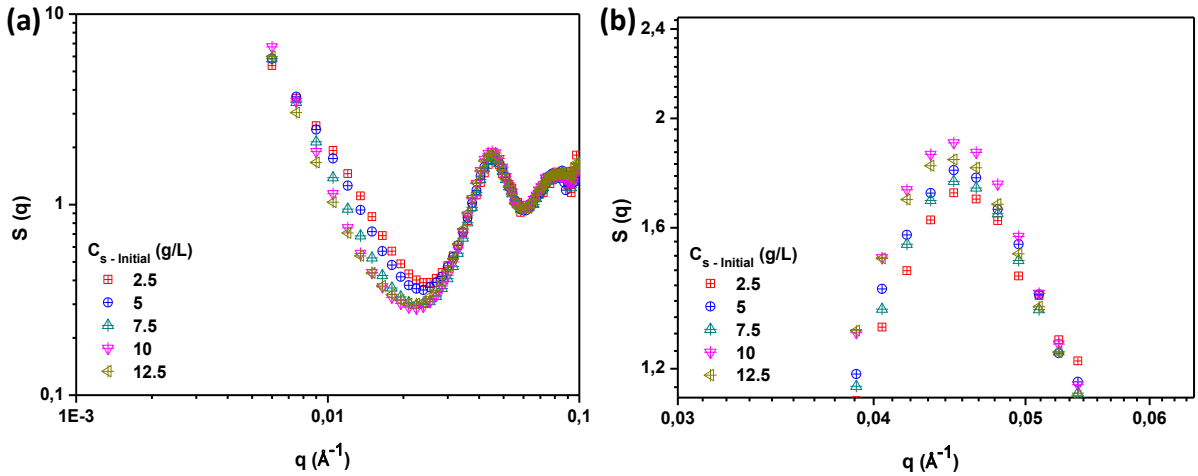

Figure 1.33: (a) Structure factor of PMAA-SiN⁺ systems suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 5; (b) zoom of the characteristic peak

Positions of characteristic peaks are given in table 1.8. For SiN^+ nanoparticles, all characteristic peaks are superimposed with D_{p-p} = 14 ± 0.15 for all C_s values.

$C_{s-Initial}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
D_{p-p} (nm) [PMAA-SiN⁺]	14 ± 0.15	14 ± 0.15	14 ± 0.15	14 ± 0.15	14 ± 0.15

Table 1.8: Distance between two particles according to the $C_{s-Initial}$ for system PMAA-SiN⁺ at pH = 5.

- **pH = 6**

Figure 1.34 shows the scattered intensity for the lower phase of solutions at pH = 6 at t = 160 hours, for the system PMAA-SiN⁺. As before, the exponents of the power law at low q values are deduced and reported in table 1.7. Exponent values are the same for all the solutions and are all around 2.1.

Figure 1.35 shows the scattered intensity for the upper phase of solutions at pH = 6 at t = 160 hours, for the system PMAA-SiN⁺. We do not see any typical silica curve but a typical polyelectrolyte contribution. It may be possible to get polymer concentration by taking the highest point of the polyelectrolyte peak. This behavior looks like the one for upper phase of PMAA-SiN+ solution at pH = 5. Polyelectrolyte peaks are better defined here and C_p in each phase can be determinated. These Cp, but also C_s of lower phase are exposed in the table 1.10.

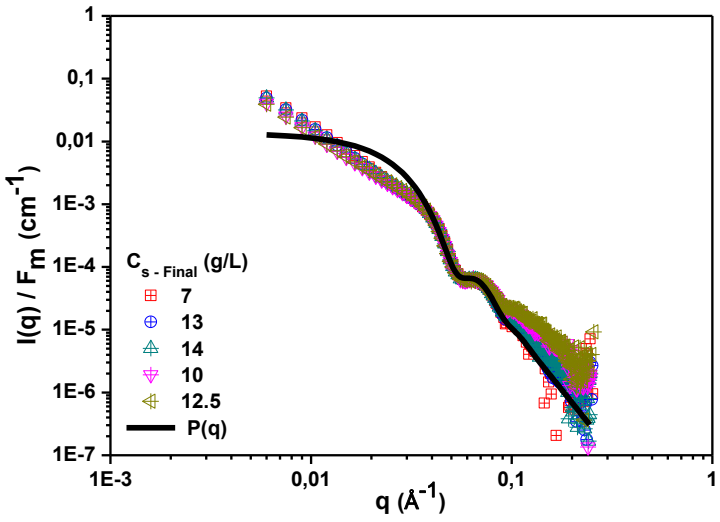

Figure 1.34: Scattered intensity of lower phase of PMAA-SiN⁺ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
q^x	-2.07	-2.09	-2.17	-2.15	-2.09
Error	± 0.04	± 0.03	± 0.02	± 0.02	± 0.03

Table 1.9: Power law according to each solution (lower phase) presented in phase diagram of PMAA-SiN⁺ system at pH = 6 for t = 160 hours.

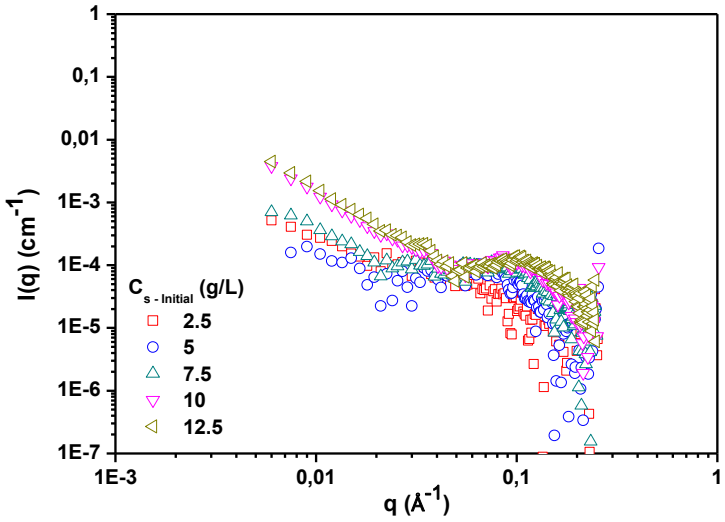

Figure 1.35: Scattered intensity of upper phase of PMAA-SiN⁺ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

$C_{p\text{- Initial}}$ (g/L)	10	20	30	40	50
$C_{p\text{ - Final}}$ (g/L)		14.41	27.55	37.74	48.28
		32.69	32.75	40.23	50.05
$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	**2.5**	**5**	**7.5**	**10**	**12.5**
$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
	7	13	14	10	12.5

Table 1.10: C_p and C_s determinated according to the phase for the system PMAA-SiN$^+$ at pH = 6 for t = 160 hours. Red cases = upper phase; blue cases = lower phase and grey cases = not calculable.

Solutions at pH = 5 and at pH = 6 have similar silica distribution in the two phases: upper phase has polymer without - *or in negligible concentration* – silica nanoparticles and lower phase has a mixture polymer + silica nanoparticles. However, the macroscopic analysis of these solution are different: the height of phases are different, the lower phase heights are smaller at pH = 5 than that at pH = 6 but are more concentrated. This means that more compact structures are being formed at pH = 5, it is in good correlation with higher q^x values at pH = 5. Figure 1.36 show the structure factor of PMAA-SiN$^+$ system at pH = 6 and at t = 160 hours.

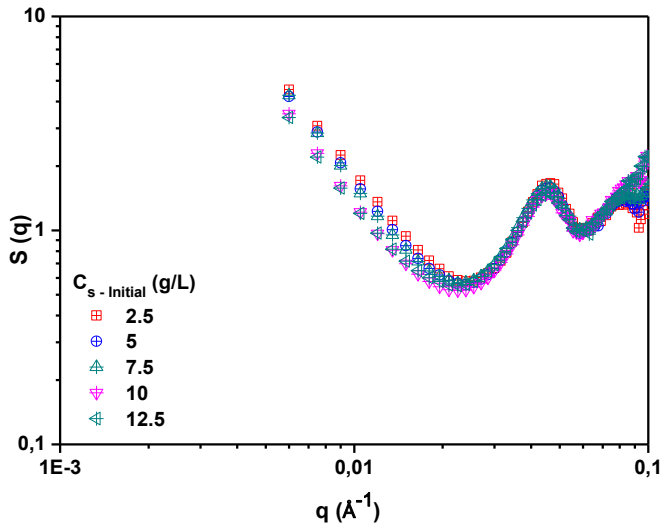

Figure 1.36: Structure factor of PMAA-SiN$^+$ system suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

Positions of characteristic peaks are exposed in table 1.11. At pH = 6, positions of the characteristic peak are the same for all C_s.

$C_{s-Initial}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
D_{p-p} (nm)	13.7 ± 0.15	13.7 ± 0.15	13.7 ± 0.15	13.7 ± 0.15	13.7 ± 0.15

Table 1.11: Distance between two particles according to the $C_{s-Initial}$ for PMAA-SiN⁺ at pH = 6.

- **pH = 9**

Figure 1.37 shows the scattered intensity for lower phase solutions at pH = 9 at t = 160 hours, for the system PMAA-SiN⁺. Solutions from C_s = 5 g/L have a phase separation. Lower phase and upper phases are, respectively, highly and weakly concentrated in silica. Exponent of the power law at the lowest q-range are given in table 1.12. Solution at C_s = 2.5 g/L, which does not have any phase separation show a rod-like structure exponent ($q^{-1.1}$). Every else solution show a power law increasing from $q^{-2.2}$ to $q^{-2.8}$, indicating more dense silica aggregates at high concentration. It is possible to rescale these curves and get the silica concentration: results are exposed in Table 1.13.

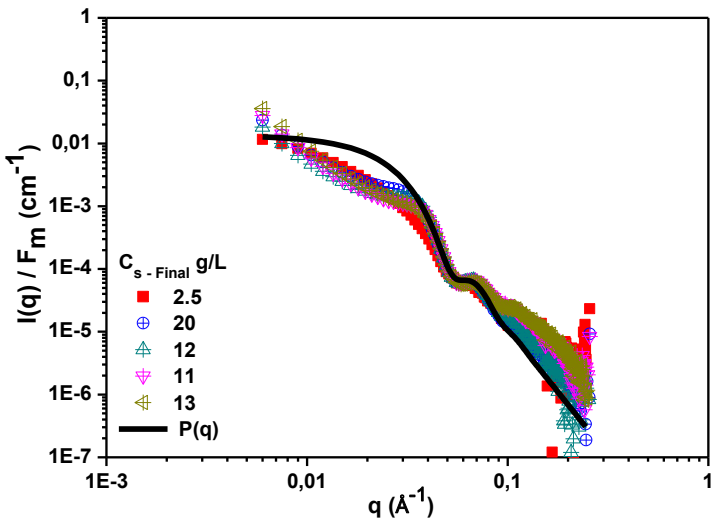

Figure 1.37: Scattered intensity of lower phase of PMAA-SiN⁺ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 6.

$C_{s-Initial}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
q^x	-1.1	-2.18	-2.34	-2.75	-2.76
Error	± 0.06	± 0.06	± 0.09	± 0.08	± 0.06

Table 1.12: Power law according to each solution (lower phase) presented in phase diagram of PMAA-SiN⁺ system at pH = 9 fort = 160 hours.

Despite presence of polyelectrolyte is clearly visible in the scattered intensity of the upper phase, it is hard to define the highest point of this peak due to the signal from silica. Although it will only be an approximation, a subtraction of the silica form factor is done in order to isolate as much as possible the polyelectrolyte peak. Then the highest point of each peak can be determinated. Curves before and after substraction of silica form factor are showed in figure 1.38 (a) and (b). Solution at C_s = 2.5 g/L cannot be treated in the same way since the C_p is too low to be able to detect a polyelectrolyte peak. Concentrations in polymer, but also in silica nanoparticles from lower phase, are exposed in Table 1.13.

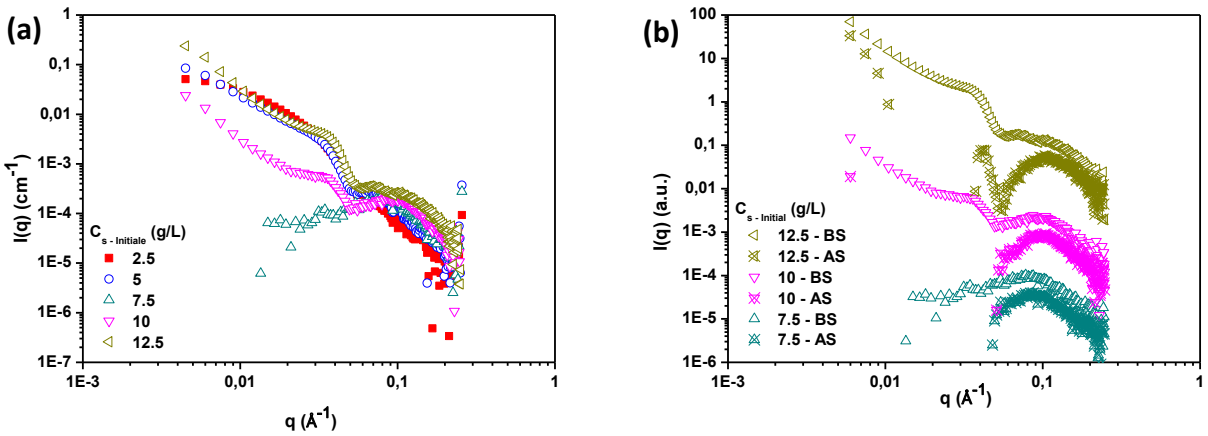

Figure 1.38: (a) Scattered intensity of upper phase of PMAA-SiN⁺ suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 9; (b) scattered intensity of upper phase of PMAA-SiN⁺ suspension, before and after substraction of silica's P(q), from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 9.

$C_{p\text{ - Initial}}$ (g/L)	10	20	30	40	50
$C_{p\text{ - Final}}$ (g/L)	10		32	42	51
			29	40	50
$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	2.5	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
		20	12	11	13

Table 1.13: C_p and C_s determinated according to the phase for the system PMAA-SiN⁺ at pH = 9 for t = 160 hours. Green cases = no phase separation; red cases = upper phase; blue cases = lower phase and grey cases = not calculable.

Figure 1.39 show the structure factor of PMAA-SiN⁺ system at pH = 9 and t = 160 hours.

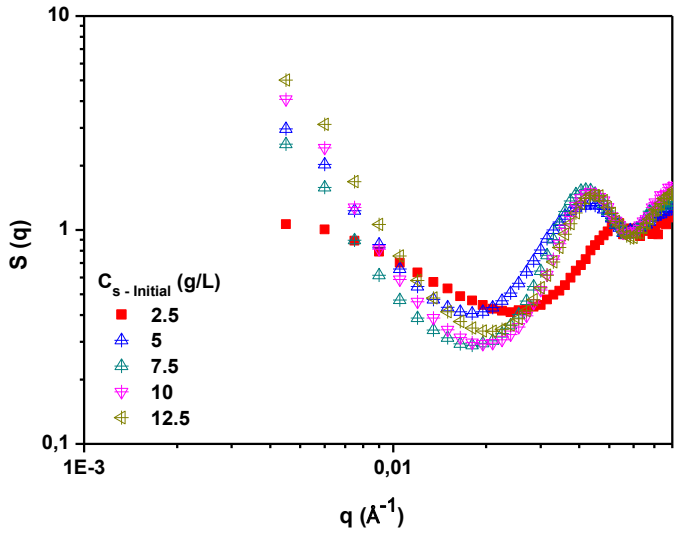

Figure 1.39: Structure factor of PMAA-SiN⁺ system suspension from the phase diagram at t = 160 hours and at pH = 9.

Positions of characteristic peaks are exposed in table 1.14. At pH = 9, except for C_s = 7.5 g/L, it looks like D_{p-p} are getting smaller while increasing C_s.

$C_{s-Initial}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
D_{p-p} (nm)		14.5 ± 0.15	15 ± 0.15	14.4 ± 0.15	14 ± 0.15

Table 1.14: Distance between two particles according to the $C_{s-Initial}$ for PMAA-SiN⁺ at pH = 9.

3.3.3 Time influence

The whole pattern of the phase separation is divided into three regimes: initial (t = 0), intermediate state (t = 2 hours and 24 hours) and final state (t = 160 hours). There is a clear difference between both silica nanoparticles behaviors. At initial state, almost all solution are translucent regarding SiOH nanoparticles while these are mostly opaque for SiN^+ nanoparticles. This means that SiN^+ nanoparticles instantly form aggregates when mixed with PMAA. The aggregates are large enough to scatter the light while in the other case, the size and/or number of the aggregates should be much lower. The fact that SiN^+ nanoparticles are oppositely charged to the polyelectrolytes increases strongly the interaction strength polymer-particles at pH > 9.

From that, different behaviors are possible: 1) there is no evolution from initial state to final state. 2) The solution is translucent at initial state and becomes opaque at final state, with an eventual phase separation, indicating that a densification of aggregate occurs. 3) And

finally, aggregates are already dense enough at initial state and a phase separation occurs at final state. All the cases are presented in figure 1.40.

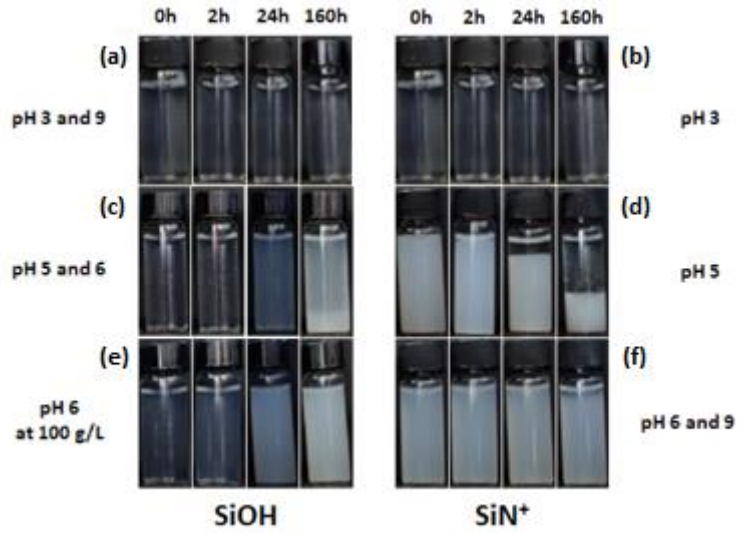

Figure 1.40: Evolution of each different behavior according to the silica nanoparticles (SiOH on left and SiN⁺ on right). Pictures (a) and (b) are translucent and do not change over time. Pictures (c) and (e) are translucent at t = 0 and become opaque – undergo a phase separation at t = 160 hours. Pictures (d) and (f) already are opaque at t = 0 and undergo a phase separation at t = 160 hours. All solutions have C_p = 50 g/L and C_s = 12.5 g/L, except the series of 4 pictures at C_p = 100 g/L for SiOH at pH = 6.

- **SiOH nanoparticles**

Behavior 1) is occuring at pH = 3 and pH = 9, silica nanoparticles are always well dispersed with weak interaction between them. At pH = 5 and pH = 6, behavior 2) is occurring: it clearly shows that, from t = 0 to t = 160 hours, densification of aggregate is happening, which makes solution visually more opaque, to finally evolve to a phase separation.

It is interesting to follow over time solutions at pH = 5 because solution turn from transparent to opaque and even undergo a phase separation after 160 hours at high C_s. A follow-up in time was then done by SAXS for solutions at C_s = 12.5 g/L in order to follow the evolution of the structure formed by silica nanoparticles at different time scale.

The figure 1.41 (a) show the evolution of scattered intensity divided by C_s for solution at C_s = 12.5 g/L at pH = 5 and at different times. Figure 1.41 (b) shows the same curves with vertical shifting for better clarity. At initial state, we have a profile (red curve, t = 0) slightly different from silica nanoparticle form factor which means some interactions take place between silica nanoparticles. As time goes by, the slope is more and more pronounced and reach an exponent of power law of $q^{-2.13}$ in the lowest q-range values (t = 160 hours). Large objects are formed in agreement with the pictures presented in figure 1.33 (b) where solution

becomes more and more turbid over time. Table 1.15 shows power law evolution according to time scale and figure 1.42 exposes pictures of this evolution over time.

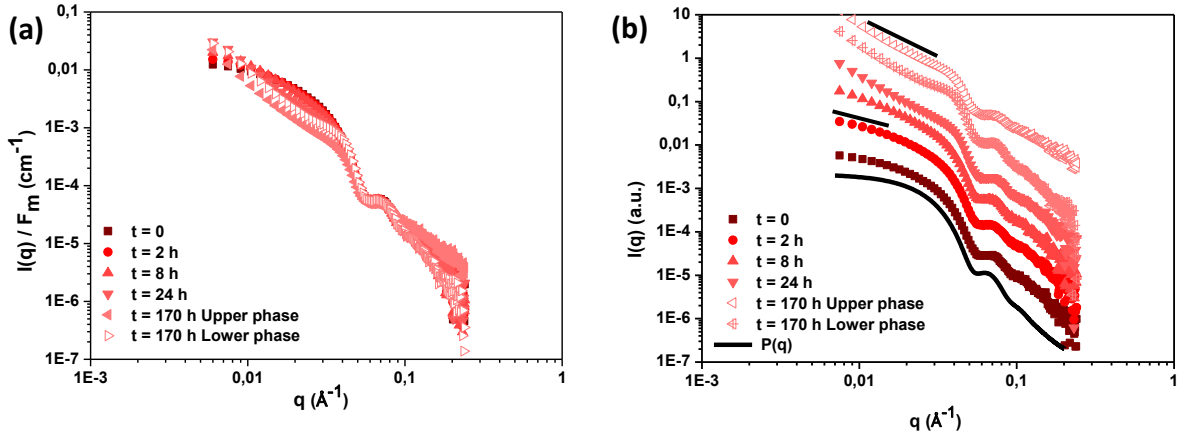

Figure 1.41: Scattered intensity of PMAA-SiOH suspension at pH = 5 and at different time scale for C_p = 50 g/L (a) Normalized by the concentration; (b) and shifted for clarity.

t (h)	0	2	8	24	160
q^x			-1.19	-1.92	-2.13

Table 1.15: Power law according to each solution presented in the figure 5: PMAA-SiOH suspension at pH = 5 at different time scale for C_p = 50 g/L.

Figure 1.42: Evolution of the solution over time: from left to right, t = 0, t = 8 hours, t = 24 hours, t = 160 hours, respectively.

- **SiN^+ nanoparticles**

Behavior 1) is also occuring at pH = 3. Then, at all other values of pH, behavior 3) is occuring. At these pH the solutions were initially very opaque, meaning that aggregates were already large, dense or numerous. Aggregates are being formed much faster in this case of because of the higher strength of the electrostatic interactions. Then, phase separation occurs and two cases are possible: either there is an important lower phase (pH = 6 and pH = 9) either

a small lower phase is formed (pH = 5) leading to a denser phase. Here, the difference between these two behaviors may be due to different polymer conformations. pH = 5 is a critical value corresponding to the globule to coil transition for PMAA. PMAA has thus a more compact conformation at pH = 5 than at pH = 6 and 9. Being in coil conformation may facilitate formation of compact aggregates. SAXS follow-up as a function of time could not be performed. Studies at 160 hours show that silica aggregates are more compact at pH = 5 than pH = 6 or pH = 9.

3.4. Discussion

Our results clearly show how different is the behavior of these systems according to several parameters as pH, time and silica nanoparticles surface function. Using two kind of silica nanoparticles, it allows us to modulate the interactions between polymer and silica nanoparticles. Varying the pH from 3 to 9, SiOH nanoparticles evolve from weakly negatively charged to negatively charged while SiN^+ nanoparticles evolve from positively charged to weakly negatively charged, going through four different stages for each silica (figure 1.14). Regarding polymer, it is initially acting as a neutral polymer and being more and more charged when increasing pH and experience a conformational change when pH reaches 6. All possible mixtures, at initial state and considered in dilute solution, are represented in figure 1.43. The ratio of charges is then different according to the silica used and the pH value.

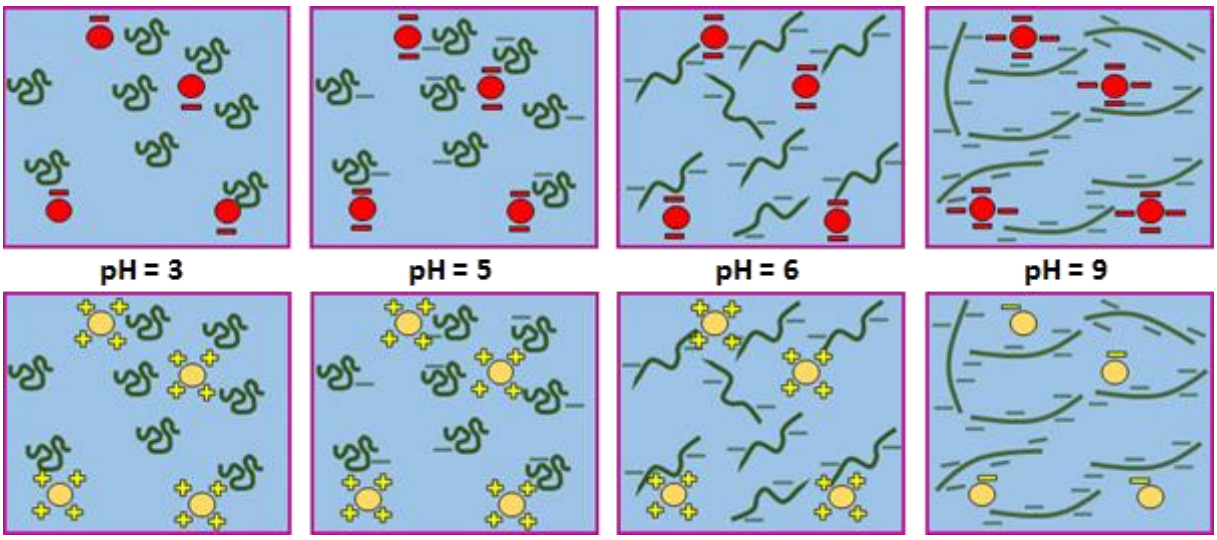

Figure 1.43: Schematic representation of each system: PMAA is represented in green, PMAA-SiOH (Red particles) and PMAA-SiN^+ (Yellow particles), at pH = 3, 5, 6 and 9.

Three general trends have been observed with these two systems. 1) No phase separation occurs, C_p and C_s remain the same all over the solution. 2) Phase separation occurs, silica and polymer are present in both phases. 3) Phase separation occurs, silica is only present in bottom phase while polymer is present in both phases. The case 1) occurs with both silica

nanoparticles (at pH3 for instance) while 2) and 3) are specific to each nanoparticles. Indeed, 2) is related to SiOH nanoparticles and 3) to SiN^+ nanoparticles.

As a reminder, Figure 1.44 expose the amounts of PMAA adsorbed at saturation each silica. SiOH nanoparticles, being negatively charged as the polymer, the adsorbed amount are negligible at all pH values. On the other side, polymer adsorb on SiN^+ nanoparticles much more than SiOH nanoparticles, up to ≈ 10 times more, at pH = 3. When increasing pH, adsorption decreases strongly at pH9 when the effective charge of SiN^+ becomes slightly negative.

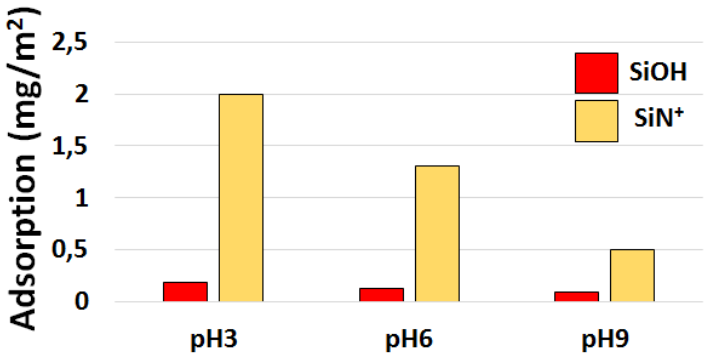

Figure 1.44: Adsorption in mg/m² of polymer on silica nanoparticles depending on the surface function: SiOH (red) or SiN^+ (yellow).

PMAA adsorption is mainly due to electrostatic interactions but also to hydrogen bond interactions. This should explain why PMAA adsorb on SiOH, even if it is weak (less than 0.2 mg/m²), although the charges are completely opposite at pH 6 and 9. To summarize all information we know about these systems: we have adsorption of polymer on silica nanoparticles, we also have the kind of structure silica nanoparticles are forming with the exponent of power law at the lowest q-values and we have concentration of polymer and silica in both phases. At this stage of the study, we have now enough information to make a first representation of all these systems, represented in figure 1.45.

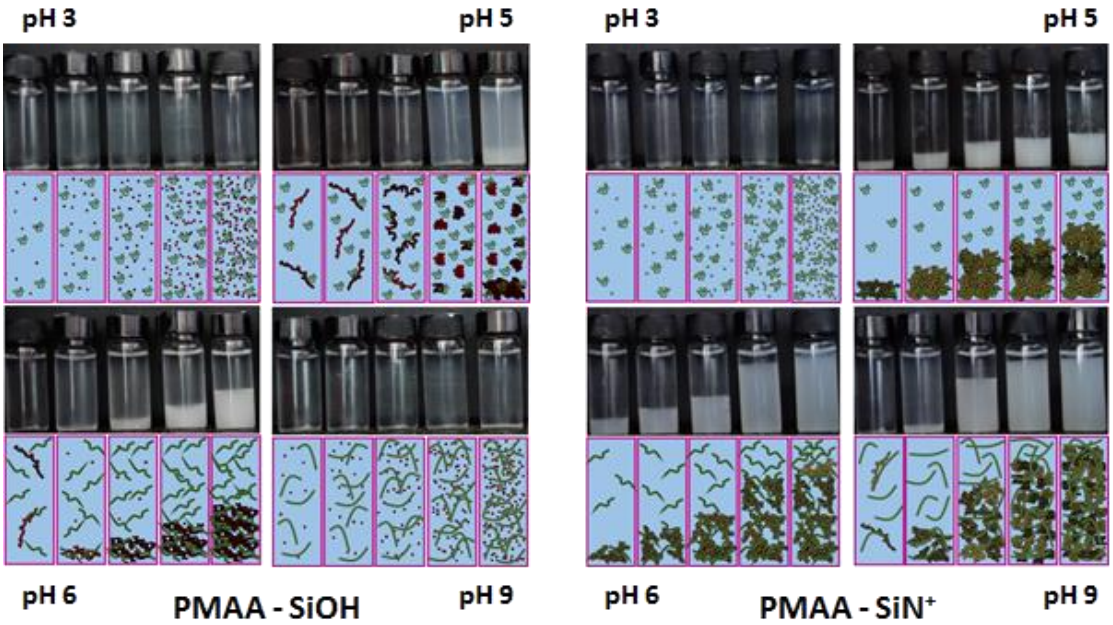

Figure 1.45: Schematic representation of PMAA-SiOH and PMAA-SiN⁺ systems at pH = 3, pH = 5, pH = 6 and pH = 9 according to results from phase diagram and SAXS.

Nevertheless, there is some limits within this study. First, the size range of structural analyses (from SAXS) is not wide enough to get the size of the aggregates. Finally, we have some information about adsorption isotherms of polymer on silica, but we actually do not know how is the conformation of adsorbed polymer. Mainly when the polymer is in extended conformation (pH > 5), the chains may be able to wrap around silica nanoparticles or also to make bridges between silica nanoparticles. It may also be both of them according to concentration. At the contrary, at low pH, the polymer globules (size of the same order as silica nanoparticles) could connect different silica nanoparticles.

3.5. Conclusion

We saw that behavior of both nanoparticles may be similar (pH = 3) or very different (pH > 3) according to pH values. It may be possible that electrostatic interactions or depletion interactions do not influence these system at the same amplitude. The high imposed rates C_p/C_s suggest that there is a lot of free nonadsorbed polymer in solution. Then, depletion forces may always be present at all pH values, in competition with electrostatic interaction.

- There is no aggregations at pH = 3, polymer is not charged and there is either a good adsorption (SiN^+) or a bad adsorption of polymer into particles (SiOH), but both system show the same silica organization: repulsive electrostatic interaction between nanoparticles may be predominant for both system. This is surprising for SiOH because nanoparticles are weakly charged at this pH.

- There is an aggregation at pH = 5, pH = 6 and pH = 9 immediately after the mixing for the system PMAA-SiN^+. Attractive interaction between silica and polymer may be the main driving force in this system at pH = 5 and pH = 6. Polymer and silica have similar charges at pH = 9.

- There is only very small aggregates formed immediately after mixing at pH = 5 and pH = 6 for SiOH nanoparticles, but then densification of aggregates occurs. The increase of the power law at low q-values shows that aggregates are being denser with time. All that information demonstrates that the mechanism may be more like a nucleation and growth. Compact aggregates only appear after a certain time since it may take some time for nanoparticles (or aggregates) to diffuse and find another one to grow. When comparing with a system with C_p = 100 g/L and C_s = 25 g/L (Figure 1.40), solution at t = 0 is also translucent but the solution become opaque more quickly than a solution at C_p = 50 g/L and C_s = 12.5 g/L because silica nanoparticles spend less time to find another silica nanoparticles to growth.

Moreover, the power law of the exponent is increasing with concentration except at some pH-value. At pH = 6, for instance, SiN^+ particles exposed a power law of exponent around $q^{-2.1}$ for all concentrations. This is characteristics of reaction-limited cluster aggregation (RLCA)[57, 58], which is charactistic of slow aggregation: aggregates are more compact. Some authors find same values for silica nanoparticles aggregations[59]. For all other pH-values, exponents are increasing with concentrations and it is difficult to find which kind of aggregation is occurring.

4. Silice fonctionnalisée [$SiNH_2$]

Une analyse identique à celle effectuée pour les deux systèmes précédents est de nouveau faite pour un troisième type de silice nommé $SiNH_2$. Celle-ci possède des charges très similaires à la silice de type SiN^+. Concernant l'adsorption du polymère sur cette silice, la tendance est également la même que pour la silice SiN^+ mais pour une adsorption moins forte: élevée à pH = 3 et décroît jusqu'à pH = 9. Les résultats de cette partie seront exposés brièvement au vu des comportements très proches de ceux de la silice SiN^+.

4.1. Observation macroscopique du système

- **Etat initial [t = 0]**

Les diagrammes d'état suivants présentent des paramètres identiques à ceux vus en début de chapitre. La figure 1.46 présente le diagramme d'état du système PMAA-$SiNH_2$ à t = 0 pour différents C_p (10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L et 50 g/L) et C_s (2.5 g/L, 5 g/L, 7.5 g/L, 10 g/L et 12.5 g/L) à plusieurs valeurs de pH (3, 5, 6, 7 et 9). Aucune séparation de phase n'a lieu à l'état initial. Les solutions à pH = 3 sont de nouveau translucides et toutes les autres solutions, du pH = 5 au pH = 9, sont semi-opaques voire opaques. Des agrégats de tailles volumineuses sont donc formés en solution.

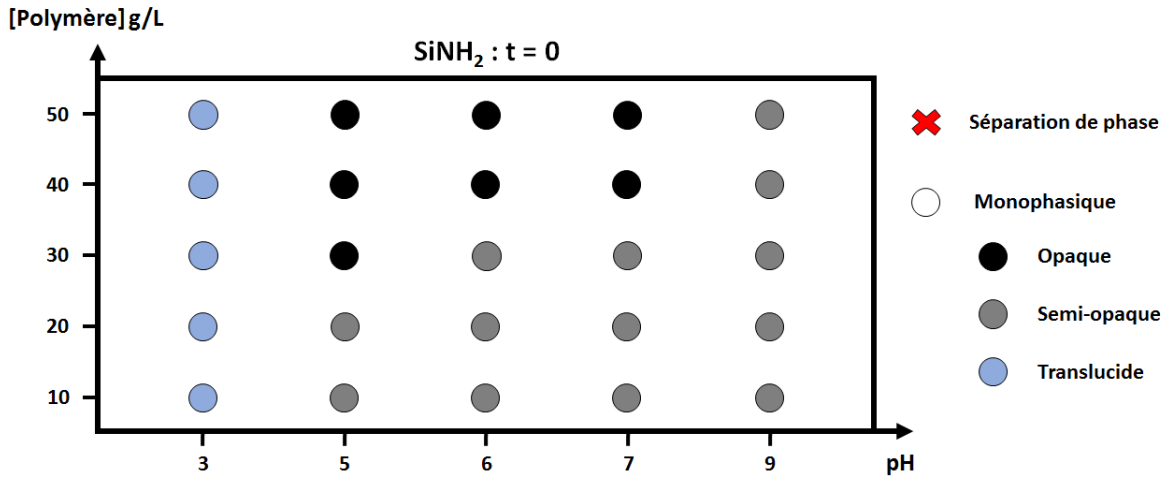

Figure 1.46: Diagramme d'état du système PMAA-$SiNH_2$ à t = 0. Les paramètres du diagramme d'état sont les concentrations C_p et C_s, le pH avec un ratio massique polymère/silice fixé à 4/1. Une croix rouge et un cercle signifient, respectivement, qu'une séparation de phase a eu lieu ou non. La couleur du cercle indique le degré d'opacité, bleue pour translucide, gris pour semi-opaque et noir pour opaque.

- **Etat final [t = 160 heures]**

La figure 1.47 présente le diagramme d'état du système PMAA-$SiNH_2$ après 160 heures. Les solutions à pH = 3 sont translucides à l'exception de la solution à C_p = 10 g/L et C_s = 2.5 g/L. C'est la première fois qu'une solution à pH = 3 présente une séparation de phase. Toutes les solutions ayant une valeur de pH supérieure ou égale à 5 montrent une séparation de phase.

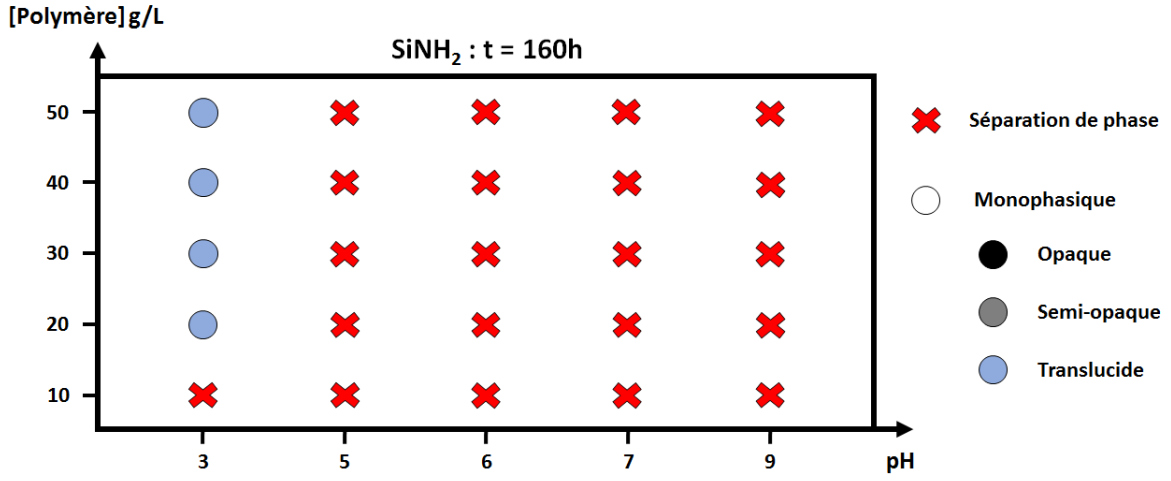

Figure 1.47 : Diagramme d'état du système PMAA-$SiNH_2$ à t = 160 heures. Les paramètres du diagramme d'état sont les concentrations C_p et C_s, le pH avec un ratio massique polymère/silice fixé à 4/1. Une croix rouge et un cercle signifient, respectivement, qu'une séparation de phase a eu lieu ou non. La couleur du cercle indique le degré d'opacité, bleue pour translucide, gris pour semi-opaque et noir pour opaque.

La très grande majorité des solutions présentent donc, macroscopiquement, un comportement très similaire au système PMAA-SiN^+ pour lequel le rapport de charge était identique.

4.2. Diffusion de rayons-X aux petits angles : analyse à l'échelle nanométrique

- **pH = 3**

L'intensité diffusée des solutions à pH = 3 représentées sur le diagramme d'état du système PMAA-SiNH2 à t = 160 heures est représentée sur la figure 1.48. Toutes les courbes se superposent parfaitement, indiquant que toutes ces solutions ont une structure identique. Ces courbes sont comparées à celle représentant l'ajustement des données d'une solution diluée à 1 g/L de nanoparticules de silice (et donc sans interactions). Il est clair qu'une petite différence est présente : des interactions ont lieu entre les nanoparticules de silice. Celles-ci sont faibles et peu d'agrégat sont formés en solution, d'où les solutions translucides.

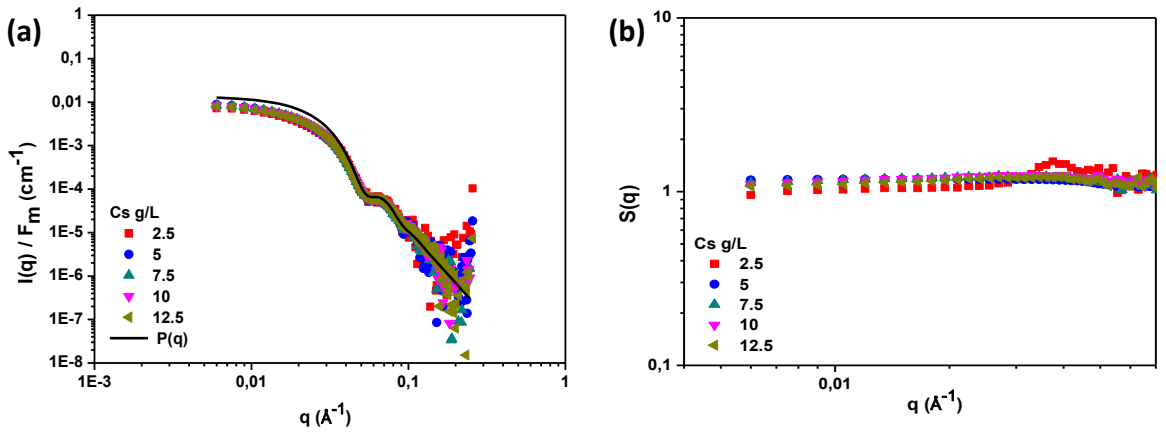

Figure 1.48 : (b) Intensité diffusée des solutions du diagramme d'état du système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3 et à t = 160 heures ; (b) Facteur de structure de la figure (a).

- **pH = 5 et pH = 6**

Les solutions présentent toutes une séparation de phase et les deux phases sont donc analysées. Les phases inférieures des solutions du diagramme d'état du système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 5 et pH = 6, à t = 160 heures, ont un comportement similaire et sont représentées ensemble sur la figure 1.49.

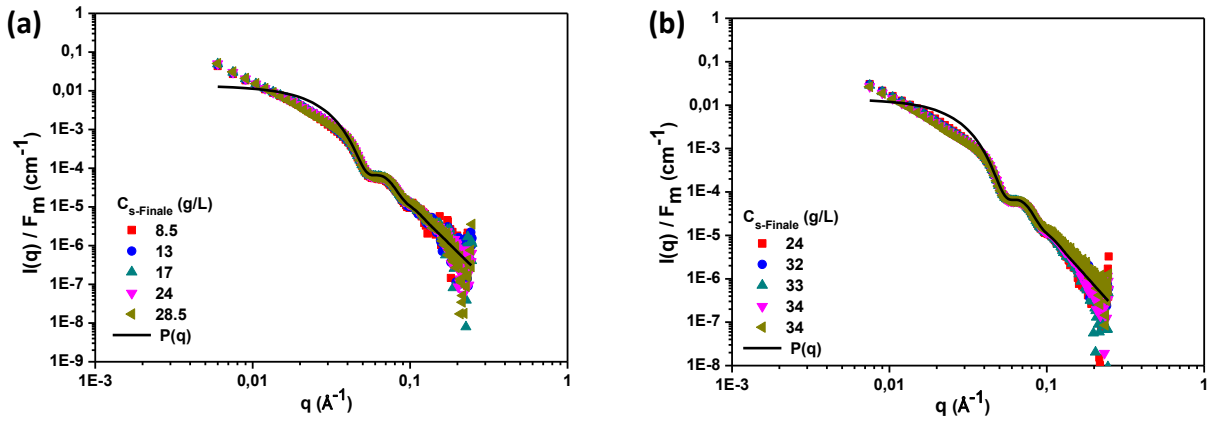

Figure 1.49: Intensité diffusée des phases inférieures des solutions présentées sur le diagramme d'état du système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 5 (a) et PH = 6 (b), à t = 160 heures.

Les tableaux 1.16 et 1.17 présentent les exposants de la loi de puissance aux petites valeurs de q des courbes de la figure 1.49 (a) et (b), respectivement, et sont toutes proches (≈ $q^{-2.1}$ à pH = 5 et ≈ $q^{-1.9}$ à pH = 6). Des structures fractales sont donc formées à ces deux valeurs de pH. Rappelons que la silice de type SiN^+ affichait des exposants de loi de puissance de $q^{-2.2}$ à $q^{-3.3}$ à pH = 5 et de ≈ $q^{-2.1}$ à pH = 6. Les structures formées par les nanoparticules de silice sont donc très différents à pH = 5 et plutôt proches à pH = 6. Les phases du bas du système PMAA-SiNH$_2$ présentent des concentrations en nanoparticules de silice toujours plus élevées

que pour le système PMAA-SiN⁺ pour des hauteurs de phase également plus faible, ce qui explique les structures moins compactes.

$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	8.5	13	17	24	28.5
q^x	-2	-2.04	-2.09	-2.12	-2.15
Erreur	± 0.03	± 0.04	± 0.03	± 0.03	± 0.01

Tableau 1.16: Exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q pour chaque phase inférieure des solutions présentées sur le diagramme d'état du système PMAA-SiNH₂ à pH = 5 et à t = 160 heures.

$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	24	32	33	34	34
q^x	-1.94	-1.96	-1.91	-1.91	-1.97
Erreur	± 0.02	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01

Tableau 1.17: Exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q pour chaque phase inférieure des solutions présentées sur le diagramme d'état du système PMAA-SiNH₂ à pH = 6 et à t = 160 heures.

Les facteurs de structures des figures 1.49 (a) et (b) sont représentés sur la figure 1.50 (a) et (b), respectivement. Les tendances sont très proches et la présence du pic caractéristique indique, pour les deux valeurs de pH, une distance particule-particule de 14.4 nm.

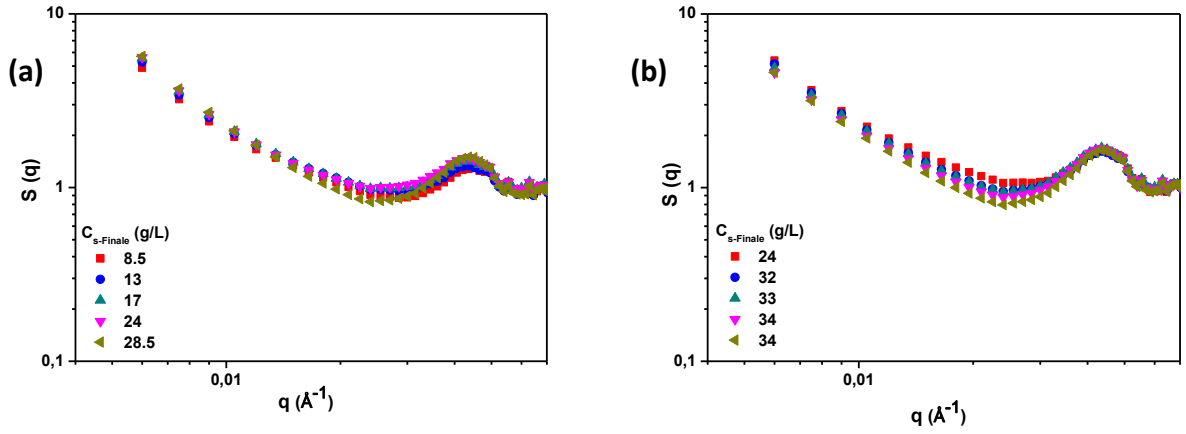

Figure 1.50: (a) Facteur de structure de la figure 1.4(a) ; (b) Facteur de structure de la figure 1.4(b).

La figure 1.51 (a) présente l'intensité diffusée des phases du haut des solutions à pH = 5. Des nanoparticules de silice sont encore présentes. Ces particules de silice sont trop concentrées pour qu'une soustraction d'un facteur de forme puisse être correctement faite. A pH = 6, la quantité de nanoparticules présente dans la phase du haut est bien plus faible et

la soustraction d'un facteur de forme de nanoparticule de silice a pu être effectué (figure 1.51 (b)) afin d'obtenir une approximation de la concentration en PMAA.

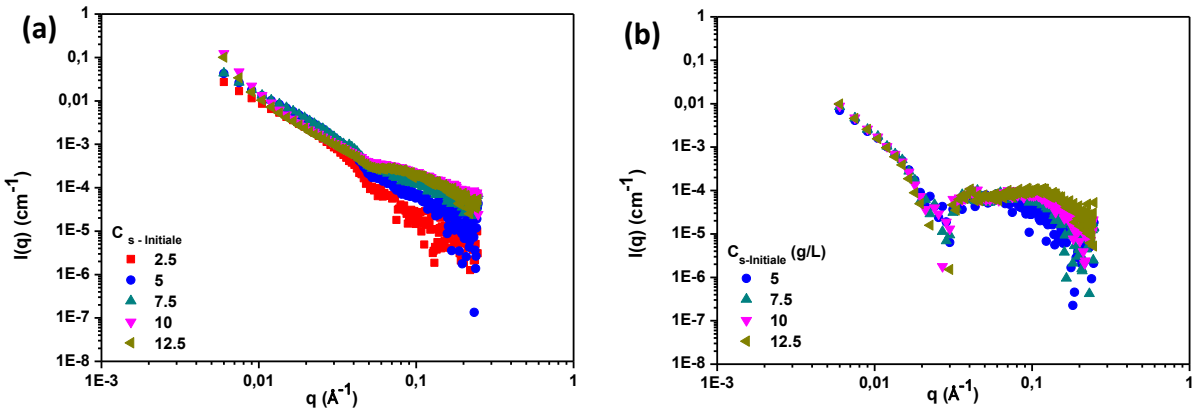

Figure 1.51: Intensités diffuses des phases supérieures des solutions à pH = 5 (a) et pH = 6 (b) du système PMAA-SiNH₂ à t = 160 heures après soustraction d'un facteur de forme de nanoparticules de silice.

Les tableaux 1.18 et 1.19 exposent les concentrations en polymère et en silice calculées pour chacune des phases, supérieures et inférieures, des solutions à pH = 5 et pH = 6 à t = 160 heures. Les C_p n'ont pas pu être calculés à pH = 5 pour faute de pic de polyélectrolyte bien défini, la soustraction ne fonctionne pas ici. Il y a trop de nanoparticules de silice présentes en comparaison de la chaîne peu chargée.

$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	≈ 2	≈ 4	≈ 6	≈ 8	≈ 8
	8.5	13	17	24	28.5

Tableau 1.18: C_s déterminées selon la phase supérieure (cases rouges) ou inférieure (cases bleues) du système PMAA-SiNH₂ à pH = 5 et à t = 160 heures.

$C_{p\text{ - Initial}}$ (g/L)	10	20	30	40	50
$C_{p\text{ - Final}}$ (g/L)		12	29	30	54
		22	30	41	49
$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	≈ 0	≈ 0	≈ 5	≈ 8	≈ 10
	24	32	33	34	34

Tableau 1.19: C_p et C_s déterminées selon la phase supérieure (cases rouges) ou inférieure (cases bleues) du système PMAA-SiNH₂ à pH = 6 et à t = 160 heures.

- **pH = 9**

La figure 1.52 (a) présente l'intensité diffusée des phases inférieures des solutions du diagramme d'état du système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à t = 160 heures accompagnée du facteur de structure (b). Les intensités diffusées sont très proches entre elles, la différence mineure se trouve aux grandes valeurs de q, entre 0.1 $Å^{-1}$ et 0.25 $Å^{-1}$, où l'influence du pic de polyélectrolyte est de plus en plus important lorsque la concentration augmente. Les exposants de loi de puissance sont égaux pour toutes les courbes, ≈ $q^{-1.85}$, hormis la solution à C_s = 17 g/L où l'exposant vaut $q^{-2.2}$. Ces valeurs sont exposées dans le tableau 1.20. La figure 1.53 présente les intensités diffusées des phases supérieures des solutions à pH = 9 du système PMAA-$SiNH_2$ à t = 160 heures. A la différence des courbes observées pour les autres valeurs de pH, il n'y a pas de nanoparticules de silice dans la phase supérieure, seuls des pics de polyélectrolytes sont visibles. Toutes les nanoparticules de silice se trouvent donc dans la phase inférieure. Le tableau 1.21 représente les valeurs de C_p et C_s des phases supérieures et inférieures.

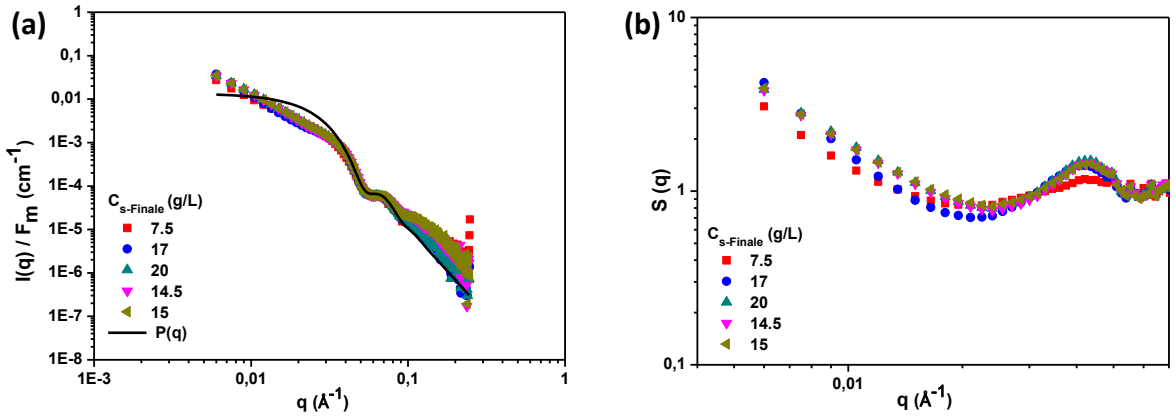

Figure 1.52: (a) Intensité diffusée des phases inférieures des solutions présentées sur le diagramme d'état du système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à t = 160 heures ; (b) Facteur de structure de la figure (a).

$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	7.5	17	20	14.5	15
q^x	-1.86	-1,91	-1.83	-1.85	-1.87
Error	± 0.03	± 0.02	± 0.03	± 0.03	± 0.01

Tableau 1.20: Exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q pour chaque phase inférieure des solutions présentées sur le diagramme d'état du système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à t = 160 heures.

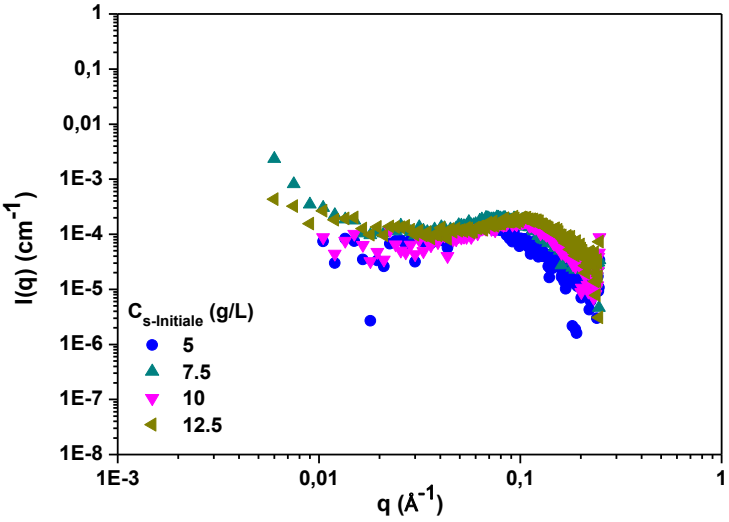

Figure 1.53: Intensités diffusées des phases supérieures des solutions à pH = 9 du système PMAA-SiNH₂ à t = 160 heures.

$C_{p\text{ - Initial}}$ (g/L)	10	20	30	40	50
$C_{p\text{ - Final}}$ (g/L)		18	26	43	53
		21	32	35	29
$C_{s\text{ - Initial}}$ (g/L)	2.5	5	7.5	10	12.5
$C_{s\text{ - Final}}$ (g/L)	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
	7.5	17	20	14.5	15

Tableau 1.21: C_p et C_s déterminées selon la phase supérieure (cases rouges) ou inférieure (cases bleues) du système PMAA-SiNH₂ à pH = 9 et à t = 160 heures.

4.3. Conclusion

Les nanoparticules de silice $SiNH_2$ et SiN^+ ont des charges de surface très similaires. De ce fait les comportements observés macroscopiquement sont très proches. La plus grande différence observée concerne les exposants de loi de puissance systématiquement plus faibles dans le cas de la silice $SiNH_2$. Concernant le mode d'agrégation, ces nanoparticules de silice exposent un mode d'agrégation RLCA lorsque le pH vaut 5, avec ≈ $q^{-2.1}$ à toutes les concentrations. A pH = 6 et ph = 9, les valeurs des exposants de loi de puissance sont toutes égales à ≈ $q^{-1.9}$, cette fois-ci caractéristique du mode d'agrégation appelé Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA)[57] où les agrégats se forment plus rapidement tout en étant moins compact que pour le mécanisme RLCA. Cependant, certains auteurs[60] soutiennent à partir de récents travaux que le mode RLCA peut prendre place pour un exposant situé entre $q^{-1.7}$ et $q^{-1.8}$ et que le mode DLCA peut prendre place pour un exposant entre $q^{-1.9}$ et $q^{-2.1}$. Il est ainsi certain que du DLCA prend place à pH = 5, mais le comportement à pH = 6 et pH = 9 peut correspondre à la fois à de la DLCA et à de la RLCA. Les résultats soutiennent l'hypothèse d'un mécanisme DLCA dans tous les cas de figure en raison des agrégats formés rapidement obtenus dès l'état initial, après mélange du PMAA et des nanoparticules de silice.

5. Conclusion du chapitre 1

Des solutions de poly(acide méthacrylique) ont été analysées en présence de nanoparticules de silice à différentes fonctions de surface. Lorsque le PMAA est en présence de nanoparticules de type SiOH, peu d'agrégats sont formés à l'état initial. Après un temps long, des agrégats suffisamment grands pour diffuser la lumière sont formés et certaines solutions présentent une séparation de phase. Lorsque des nanoparticules de silice avec des groupements positifs sont mélangées avec du PMAA, les comportements obtenus sont différents. Des agrégats suffisamment grands sont formés dès l'état initial. Une séparation de phase a rapidement lieu pour ces mélanges.

Enfin, lorsqu'une séparation de phase a lieu, la distribution du PMAA et des nanoparticules de silice suit un schéma régulier. Toutes les solutions présentent du PMAA dans les deux phases et ont une quantité de nanoparticules plus importante dans la phase inférieure en raison des agrégats de silice qui sédimentent. Dans le cas des silices fonctionnalisées, les phases supérieures sont souvent dépourvues de nanoparticules de silice.

Ces comportements dépendent à la fois de la conformation du polymère mais aussi du rapport de charge PMAA/silice. Malgré leurs charges de surface totalement opposées au pH = 3, les nanoparticules de types SiOH, SiN^+ et $SiNH_2$ présentent toutes un comportement similaire. Le PMAA n'étant pas chargé et les particules de silice chargées négativement ou positivement, des interactions électrostatiques répulsives entre elles instaurent la stabilité des solutions. A pH > 3, le PMAA et la silice SiOH ont tous les deux des charges négatives sur toute la gamme de pH étudié. Les interactions électrostatiques sont répulsives et la formation d'agrégats n'est donc pas favorisée, elle se fait lentement. Pour les deux autres types de silice, chargées de façon opposée au PMAA, des interactions électrostatiques attractives ont lieu et les agrégats sont donc formés très rapidement au sein de la solution.

Malgré les charges de surface très similaires entre les nanoparticules de silice SiN^+ et $SiNH_2$, le PMAA s'adsorbe bien plus sur la première. Ces interactions plus importantes peuvent être à l'origine de la différence des exposants de loi de puissance systématiquement observés lorsque des agrégats sont formés.

Ce sont systématiquement des interactions électrostatiques répulsives et attractives qui ont lieu en solution. En raison de la concentration importante de polymère non adsorbé en solution, de la déplétion est présente. Une compétition des interactions électrostatiques et de déplétion se met donc en place pour chaque valeur de pH. Il a pu être identifié un mode d'agrégation RLCA ou DLCA pour les nanoparticules de silices fonctionnalisées en fonction de la valeur du pH étudié.

6. Références

[1]Rubinstein, M.; Colby, R.H., *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003.

[2]Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University, Cornell University Press, 1953.

[3]Le Guillou, J. C., & Zinn-Justin, J. (1977). *Critical Exponents for then-Vector Model in Three Dimensions from Field Theory. Physical Review Letters, 39(2), 95–98.*

[4]Barrat, J.L.; Joanny, F., Advances in Chemical Physics, Prigogine, I., Rice, S. A., édis., John & Sons, Inc. :1996, p.1-66.

[5]Oosawa, F., Polyelectrolytes, en; M.Decker:1971.

[6]Manning, G. S. (1996). *Counterion condensation theory constructed from different models. Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications, 231(1-3), 236–253.*

[7]Dobrynin, A. V., Rubinstein, M., Obukhov, S. P. (1996). Cascade of Transitions of Polyelectrolytes in Poor Solvents. Macromolecules, 29(8), 2974–2979.

[8]Debye, P.; Hückel, E., Physik. Z. 1923, 24, 185.

[9]Dobrynin, A., Rubinstein, M. (2005). *Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. Progress in Polymer Science, 30(11), 1049–1118.*

[10]Katchalsky, A., & Eisenberg, H. (1951). *Molecular weight of polyacrylic and polymethacrylic acid. Journal of Polymer Science, 6(2), 145–154.*

[11]Thèse de Robin C., Structure et rhéologie du poly(acide méthacrylique) en régime semi-dilué: organization sous cisaillement et en temperature. Thèse soutenue en 2016.

[12]Pleštil, J., Ostanevich, Y. M., Bezzabotonov, V. Y., Hlavatá, D., & Labský, J. (1986). *Small-angle scattering from polyelectrolyte solutions: Dimensions of poly(methacrylic acid) chains in salt-free solutions. Polymer, 27(6), 839–842.*

[13] Sakurai, M., Imai, T., Yamashita, F., Nakamura, K., Komatsu, T., & Nakagawa, late T. (1993). *Temperature Dependence of Viscosities and Potentiometric Titration Behavior of Aqueous Poly(acrylic acid) and Poly(methacrylic acid) Solutions. Polymer Journal, 25(12), 1247–1255.*

[14]Lorchat, P., Structure des solutions aqueuses de polyélectrolytes fortement chargés, Strasbourg, 2012.

[15]Combet, J., Ecole thématique de la Société Française de la Neutronique, 2010, 11, 153-176.

[16]Tiraferri, A., Kang, Y., Giannelis, E. P., & Elimelech, M. (2012). *Highly Hydrophilic Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes Functionalized with Surface-Tailored Nanoparticles. ACS Applied Materials & Interfaces, 4(9), 5044–5053.*

[17]French, R., & Malone, P. (2005). *Phase equilibria of ethanol fuel blends. Fluid Phase Equilibria, 228-229, 27–40.* doi:10.1016/j.fluid.2004.09.012

[18]Mezger, T. (1992). *Stratification and phase separation in block copolymer coatings. Progress in Organic Coatings, 20(3-4), 353–368.*

[19]Bordier C (1981) Phase separation of integral membrane proteins in Triton X-114 solution.J Biol Chem256:1604–1607

[20]Van der Sman, R. G. M., & van der Goot, A. J. (2009). *The science of food structuring. Soft Matter, 5(3), 501–510.*

[21]Dickinson, E. (2007). *Food colloids… How do interactions of ingredients control structure, stability and rheology? Current Opinion in Colloid & Interface Science, 12(4-5), 155–157.*

[22]Bhat, S., Tuinier, R., & Schurtenberger, P. (2006). *Spinodal decomposition in a food colloid–biopolymer mixture: evidence for a linear regime. Journal of Physics: Condensed Matter, 18(26), L339–L346.*

[23]Tuinier, R., Dhont, J. K. G., & De Kruif, C. G. (2000). *Depletion-Induced Phase Separation of Aggregated Whey Protein Colloids by an Exocellular Polysaccharide. Langmuir, 16(4), 1497–1507.*

[24]Goff, H. D. (2002). *Formation and stabilisation of structure in ice-cream and related products. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7(5-6), 432–437.*

[25]A. Onuki, *Phase Transition Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

[26]Nishi, T., Wang, T. T., & Kwei, T. K. (1975). *Thermally Induced Phase Separation Behavior of Compatible Polymer Mixtures. Macromolecules, 8(2), 227–234.*

[27]Fricke, B. (1993). *Phase Separation of Nonionic Detergents by Salt Addition and Its Application to Membrane Proteins. Analytical Biochemistry, 212(1), 154–159.*

[28]Ako, K., Nicolai, T., Durand, D., & Brotons, G. (2009). Micro-phase separation explains the abrupt structural change of denatured globular protein gels on varying the ionic strength or the pH. Soft Matter, 5(20), 4033.

[29]Chen, G., & Hoffman, A. S. (1995). *Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH. Nature, 373(6509), 49–52.*

[30]Dell'Erba, R., Groeninckx, G., Maglio, G., Malinconico, M., & Migliozzi, A. (2001). *Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. Polymer, 42(18), 7831–7840.*

[31]Taratuta, V. G., Holschbach, A., Thurston, G. M., Blankschtein, D., & Benedek, G. B. (1990). *Liquid-liquid phase separation of aqueous lysozyme solutions: effects of pH and salt identity. The Journal of Physical Chemistry, 94(5), 2140–2144.*

[32]Asakura, S., & Oosawa, F. (1954). On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules. The Journal of Chemical Physics, 22(7), 1255–1256.

[33]Sharma, A., Tan, S. N., & Walz, J. Y. (1997). *Effect of Nonadsorbing Polyelectrolytes on Colloidal Interactions in Aqueous Mixtures. Journal of Colloid and Interface Science, 191(1), 236–246.*

[34]Tuinier, R., Rieger, J., & de Kruif, C. . (2003). *Depletion-induced phase separation in colloid–polymer mixtures. Advances in Colloid and Interface Science, 103(1), 1–31.*

[35]Feigin, R. I., & Napper, D. H. (1980). *Depletion stabilization and depletion flocculation. Journal of Colloid and Interface Science, 75(2), 525–541.*

[36]Kim, S., Hyun, K., Moon, J. Y., Clasen, C., & Ahn, K. H. (2015). *Depletion Stabilization in Nanoparticle–Polymer Suspensions: Multi-Length-Scale Analysis of Microstructure. Langmuir, 31(6), 1892–1900.*

[37]Pryamitsyn, V., & Ganesan, V. (2014). *Interplay between Depletion and Electrostatic Interactions in Polyelectrolyte–Nanoparticle Systems. Macromolecules, 47(17), 6095–6112.*

[38]Iruthayaraj, J., Poptoshev, E., Vareikis, A., Makuška, R., van der Wal, A., & Claesson, P. M. (2005). *Adsorption of Low Charge Density Polyelectrolyte Containing Poly(ethylene oxide) Side Chains on Silica: Effects of Ionic Strength and pH. Macromolecules, 38(14), 6152–6160.*

[39]Joppien, G. R. (1978). *Characterization of adsorbed polymers at the charged silica aqueous electrolyte interface. The Journal of Physical Chemistry, 82(20), 2210–2215.*

[40]Zaman, A. A., Tsuchiya, R., & Moudgil, B. M. (2002). *Adsorption of a Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina, and Kaolin. Journal of Colloid and Interface Science, 256(1), 73–78.*

[41]Popa, I., Gillies, G., Papastavrou, G., & Borkovec, M. (2010). *Attractive and Repulsive Electrostatic Forces between Positively Charged Latex Particles in the Presence of Anionic Linear Polyelectrolytes. The Journal of Physical Chemistry B, 114(9), 3170–3177.*

[42]Liufu, S., Xiao, H., & Li, Y. (2004). *Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles. Powder Technology, 145(1), 20–24.*

[43]Hierrezuelo, J., Sadeghpour, A., Szilagyi, I., Vaccaro, A., & Borkovec, M. (2010). *Electrostatic Stabilization of Charged Colloidal Particles with Adsorbed Polyelectrolytes of Opposite Charge. Langmuir, 26(19), 15109–15111.*

[44]Gillies, G., Lin, W., & Borkovec, M. (2007). *Charging and Aggregation of Positively Charged Latex Particles in the Presence of Anionic Polyelectrolytes†. The Journal of Physical Chemistry B, 111(29), 8626–8633.*

[45]Morawetz, H. (1996). *Nature of the "Hypercoiled" Form of Poly(methacrylic acid) in Water at Low pH. Macromolecules, 29(7), 2689–2690.*

[46]Pei, L., Kurumada, K., Tanigaki, M., Hiro, M., & Susa, K. (2005). *Effect of drying on the mesoporous structure of sol–gel derived silica with PPO–PEO–PPO template block copolymer. Journal of Colloid and Interface Science, 284(1), 222–227.*

[47]Hackley, V. A. (2005). *Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly(acrylic acid): I, Adsorption and Electrostatic Interactions. Journal of the American Ceramic Society, 80(9), 2315–2325.*

[48]Cesarano, J., Aksay, I. A., Bleier, A. (1988). *Stability of Aqueous alpha-Al2O3 Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte. Journal of the American Ceramic Society, 71(4), 250–255.*

[49]Chen, H. Y. T., Wei, W. C. J., Hsu, K. C., & Chen, C. S. (2007). *Adsorption of PAA on the ?-Al2O3Surface. Journal of the American Ceramic Society, 90(6), 1709–1716.*

[50]Gebhardt, J. E., & Fuerstenau, D. W. (1983). *Adsorption of polyacrylic acid at oxide/water interfaces. Colloids and Surfaces, 7(3), 221–231.*

[51]Wiśniewska, M., Urban, T., Grządka, E., Zarko, V. I., & Gun'ko, V. M. (2013). *Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica–alumina. Colloid and Polymer Science, 292(3), 699–705.*

[52]Wiśniewska, M., Terpiłowski, K., Chibowski, S., Urban, T., Zarko, V. I., & Gun'ko, V. M. (2013). Effect of polyacrylic acid (PAA) adsorption on stability of mixed alumina-silica oxide suspension. Powder Technology, 233, 190–200.

[53]Kim, S., Hyun, K., Moon, J. Y., Clasen, C., & Ahn, K. H. (2015). Depletion Stabilization in Nanoparticle–Polymer Suspensions: Multi-Length-Scale Analysis of Microstructure. Langmuir, 31(6), 1892–1900.

[54]Genix, A.-C., & Oberdisse, J. (2018). *Nanoparticle self-assembly: from interactions in suspension to polymer nanocomposites. Soft Matter, 14(25), 5161–5179.*

[55]Bharti, B., Meissner, J., & Findenegg, G. H. (2011). *Aggregation of Silica Nanoparticles Directed by Adsorption of Lysozyme. Langmuir, 27(16), 9823–9833.*

[56]Léang, M., Lairez, D., Cousin, F., Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., & Lee, L.-T. (2019). *Structuration of the Surface Layer during Drying of Colloidal Dispersions. Langmuir.*

[57]Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., Klein, R., & Meakin, P. (1989). *Universality in colloid aggregation. Nature, 339(6223), 360–362.*

[58]Meakin, P. (1988). *Reaction-limited cluster-cluster aggregation in dimensionalities2–10. Physical Review A, 38(9), 4799–4814.*

[59]Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., Klein, R., & Meakin, P. (1990). *Universal reaction-limited colloid aggregation. Physical Review A, 41(4), 2005–2020.*

[60]Jungblut, S., Joswig, J.-O., & Eychmüller, A. (2019). *Diffusion- and reaction-limited cluster aggregation revisited. Physical Chemistry Chemical Physics, 21(10), 5723–5729.*

Chapitre 2 : Séchage de gouttes à l'échelle macroscopique en géométrie confinée

Chapitre 2

1. INTRODUCTION 73

1.1 METHODES D'EVAPORATION 74

1.2 SECHAGE EN GEOMETRIE CONFINEE 74

1.2.1 Séchage en géométrie confinée d'une goutte d'eau 75

1.2.2 Séchage en géométrie confinée d'une goutte d'eau en présence de soluté 76

1.2.2.1 L'activité $\boldsymbol{a}$ 76

1.2.2.2 Le nombre de Péclet 77

1.2.2.3 Les possibilités offertes par la géométrie confinée 78

2. SECHAGE DE GOUTTES EN GEOMETRIE CONFINEE 86

2.1 PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL 86

2.2 SECHAGE DE GOUTTES DE PMAA 88

2.2.1 Morphologies de séchage 88

2.2.1.1 PMAA en conformation globulaire (pH = 3) 88

2.2.1.2 Polymère en conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9) 89

2.2.1.2.1 Chaîne polymère moyennement chargée (pH = 6) 89

2.2.1.2.2 Chaîne polymère très chargée (pH = 9) 89

2.2.2 Détermination de la concentration en polymère 90

2.2.2.1 Détermination de l'aire: les différentes méthodes utilisées 90

2.2.2.2 Elaboration de la courbe maîtresse du système PMAA/eau 93

2.2.2.3 Détermination de la concentration en PMAA à différents stades du séchage 96

2.2.2.3.1 C_p dans le cas où le polymère est sous conformation globulaire (pH = 3) 101

2.2.2.3.2 C_p dans le cas où le polymère est en conformation « pelote » plus ou moins étirée (pH = 6) 103

2.2.3 Evolution de la force exercée sur les plaques en verre par la goutte qui sèche 105

2.3 SECHAGE DE GOUTTES DE PMAA-SILICE 111

2.3.1 Morphologies de séchage 111

2.3.1.1 Polymère en conformation globulaire (pH = 3) 111

2.3.1.2 Polymère en conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9) 111

2.3.1.2.1 Chaîne polymère moyennement chargée (pH = 6) 111

2.3.1.2.2 Chaîne polymère très chargée (pH = 9) 112

2.3.2 Comparaison des morphologies obtenues en présence et en absence de nanoparticules de silice selon la concentration : cas du pH = 3 112

2.3.3 Détermination de la concentration en polymère en présence de nanoparticules de silice 115

2.3.3.1 Elaboration de la courbe maîtresse du système PMAA-Silice 115

2.3.3.2 Détermination de la concentration en polymère à différents stades de séchage 116

2.3.4 Evolution de la force exercée sur les plaques en verre par la goutte qui sèche en présence de silice 117

3. CONCLUSION DU CHAPITRE 2 119

4. REFERENCES 121

1. Introduction

Le séchage intervient dans la vie de tous les jours et de bien des façons. Allant de la simple goutte de café renversée sur la table laissant le fameux anneau de café (« coffee ring » en anglais), en passant par le séchage de la peinture, ou encore à l'assèchement de lacs entiers (Figure 2.1). Bien que le procédé de séchage, semble, à priori, être un phénomène facilement accessible et donc facilement interprétable, bien des aspects complexes entrent pourtant en jeu. Les études menées pour comprendre le séchage d'une goutte de café est un très bon exemple de la difficulté des études nécessaires pour expliquer ce phénomène[1, 2]. Les travaux de Deegan et al[3] permirent d'en comprendre la formation tandis que d'autres tentent d'en modifier voire supprimer l'effet[4, 5]. Cela est dû au nombre important de paramètres influant de manière générale sur le séchage, notamment les écoulements gouvernés par la capillarité, les différences de température au sein des solutions mais aussi la forme (goutte, film…) et le mouillage des solutions (adhésion…). La revue effectuée par Larson et al[6] propose une description assez complète sur ce sujet. La façon selon laquelle un liquide va s'évaporer mettra en jeu un certain nombre de ces paramètres. Ainsi, une peinture déposée sur un mur en extérieur sèchera différemment d'une couche d'eau présente sur du carrelage en intérieur. Il est important alors de choisir une méthode de séchage convenable et adaptée à la problématique de chacun puisque celle-ci conditionnera par exemple la fabrication d'un produit mais également sa qualité et donc sa durée de vie.

Figure 2.2 : Quelques exemples de processus de séchage intervenant au quotidien. (a) Coffee ring; (b) Dépôt de vernis; (c) Un lac asséché.

1.1. Méthodes d'évaporation

Le séchage dans les conditions ambiantes étant souvent un phénomène lent, de plus en plus de méthodes alternatives sont mises au point afin de pallier à ce défaut. Un bon nombre de ces méthodes, notamment industrielles, mettent alors en jeu un apport d'énergie, souvent par voie thermique, afin d'accélérer le processus de séchage. L'atomisation, présente dans des sites de production, en est un parfait exemple. Elle correspond à une méthode de déshydratation mettant en jeu un flux d'air chaud. D'autres types de méthodes de séchage, autre que industrielles, existent également et s'inscrivent dans une problématique toute autre : comprendre le séchage. Souvent mises en place dans les laboratoires de recherches et développement, elles peuvent être élaborées de façon à limiter les paramètres influençant le séchage et ainsi comprendre plus facilement les mécanismes mis en jeu. Parmi elles, l'évaporation de liquide en géométrie confinée est un exemple de choix.

1.2. Séchage en géométrie confinée

Initialement introduite par Leng et al, cette méthode de séchage, représentée sur la figure 2.2, consiste à déposer une goutte au centre et entre deux plaques circulaires[7]. De ce fait, le flux d'évaporation est radial. La technique présente plusieurs avantages. La faible interface existante entre la goutte et l'air environnant diminue l'impact des effets Marangoni[8], responsables du transport de matière dû à un gradient de tension de surface. L'échantillon sèche de la même façon en tout point de ses bordures. La vitesse de séchage peut être contrôlée en modulant le rapport de taille des plaques circulaires et de la goutte à sécher. Elle permet aussi d'avoir un suivi visuel tout au long du séchage. La hauteur étant également contrôlée à l'aide d'entretoises, le volume de la goutte est connu jusqu'à la fin de l'expérience. De ce fait il est possible, par exemple, de calculer la concentration globale en soluté au sein de la goutte.

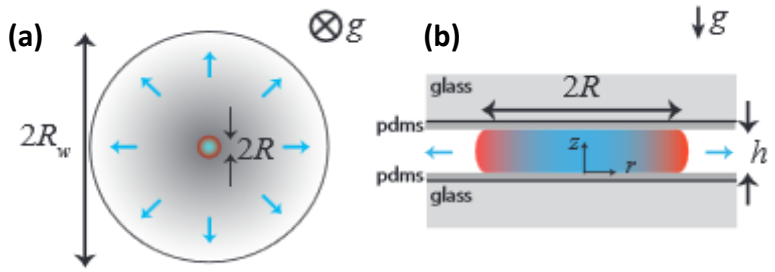

Figure 2.2 : Représentation schématique du séchage d'une goutte en géométrie confinée : (a) Vue de dessus et (b) vue de côté. D'après la référence 9.

1.2.1 Séchage en géométrie confinée d'une goutte d'eau

Le séchage d'une goutte d'eau, présenté en figure 2.3, est un modèle simple d'évaporation lorsque celle-ci est séchée en géométrie confinée. L'échantillon étant liquide et composé à 100% du même composant, le taux d'évaporation reste constant. La goutte, circulaire, voit alors son volume réduire de façon isotrope jusqu'à totalement disparaître (Figure 2.3 (a)). L'aire de contact avec les plaques diminue avec le temps jusqu'à atteindre une valeur nulle (Figure 2.3 (b)).

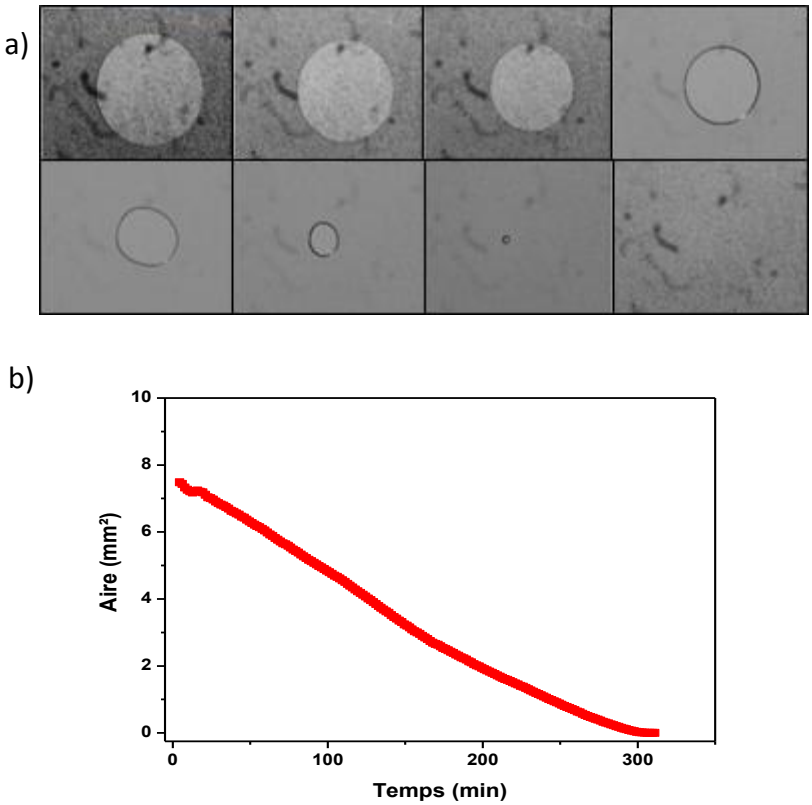

Figure 2.3 : (a) Evolution au cours du temps d'une goutte d'eau qui sèche (en vue de dessus). Volume initial = 0.2 µL, la barre d'échelle correspond à 1 mm; (b) Evolution de l'aire de cette même goutte d'eau en fonction du temps.

L'activité chimique de l'eau, a, d'une solution correspond au rapport entre la pression de vapeur d'eau P, en équilibre avec cette solution et la pression de vapeur saturante de l'eau pure P_{sat} à la même température, soit :

$$a = \frac{P}{Psat} \qquad \textit{Eq. 2.1}$$

La figure 2.4 présente l'exemple d'une boîte fermée en présence d'eau. La pression de vapeur d'eau P est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau. L'activité de l'eau est égale à 1.

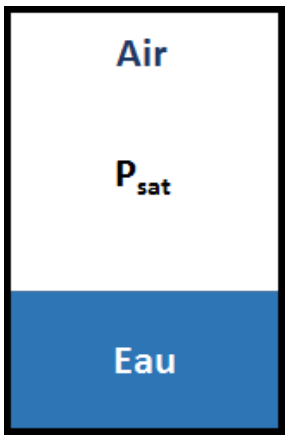

Figure 2.4 : Dans l'exemple d'une boîte fermée, l'équilibre est atteint, $P = P_{sat}$ et ainsi $a = 1$.

1.2.2 Séchage en géométrie confinée d'une goutte d'eau en présence de soluté

1.2.2.1 L'activité a

L'activité chimique est comprise entre 0 et 1 et est sans dimension. Ainsi, lorsque cette activité est proche de 1, l'air contient une quantité importante d'eau et, au contraire, ne contient que très peu d'eau lorsque l'activité est proche de 0. Le taux d'évaporation de l'eau J_e (par exemple la masse d'eau évaporée par unité de temps et de surface d'évaporation) est donné par la différence entre l'activité chimique de l'eau à l'interface solution/air et l'humidité relative (H.R.) de l'air loin de cette interface (Figure 2.5 & équation 2.2.) :

$$J_e \sim a - H.R. \qquad \textit{Eq. 2.2}$$

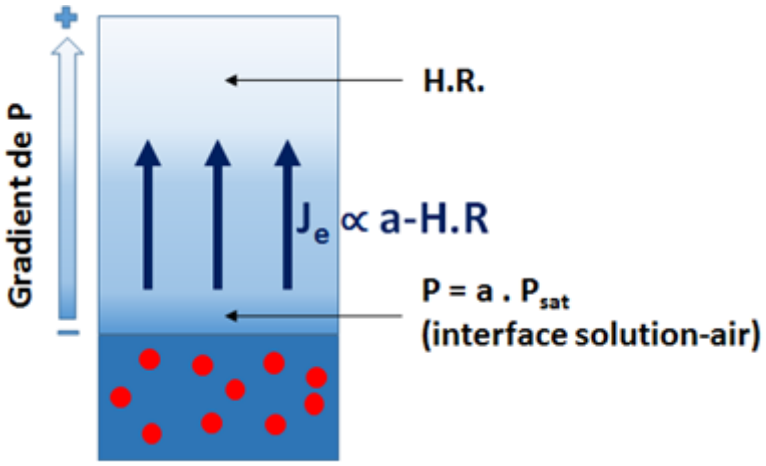

Figure 2.5 : Le taux d'évaporation d'eau en présence de soluté dans un système ouvert dépend fortement du terme a, du terme H.R. mais aussi du gradient de P.

Ainsi, plus l'activité de l'eau est élevée et plus le taux d'évaporation est faible. Dans le cas de séchage en géométrie confinée, c'est la valeur de l'activité de l'eau au voisinage du ménisque de la goutte qui pilote le séchage. Cette activité varie également avec la concentration du soluté et peut changer au cours du séchage lorsque la concentration en soluté augmente. Ainsi, la quantité d'eau qui s'évapore peut être modifiée en présence de soluté comme ont pu le démontrer Daubersies et al[10]. Cela n'est toutefois pas systématique. En effet, pour que l'activité de l'eau change, certaines conditions doivent être remplies. Ainsi, un soluté présentant une dimension bien supérieure aux molécules d'eau n'influencera pas l'activité de l'eau. Un soluté de dimension proche, tel qu'un sel, aura quant à lui une influence forte si la concentration est importante.

1.2.2.2 Le nombre de Péclet

Le temps t_d que met un soluté à diffuser à travers une goutte est défini par la relation :

$$t_d = \frac{R^2}{D_s} \qquad \textit{Eq. 2.3}$$

où R est le rayon de la goutte (m) et D est le coefficient de diffusion (m²/min).

Le temps t_s que met une goutte à sécher est défini par la relation :

$$t_s = \frac{R}{V_s} \qquad \textit{Eq. 2.4}$$

où V_s la vitesse de séchage (m/min).

Le coefficient de diffusion quantifie le transport de masse de la matière en raison de l'agitation thermique, sous l'action d'un gradient de concentration. Ainsi, un fort ou un faible coefficient de diffusion indiquent, respectivement, un transport de masse important ou limité de la matière. Lorsque qu'une goutte confinée sèche et que l'aire πR^2 de la goutte diminue, deux comportements sont possibles :

- Le nombre de Péclet défini par :

$$P_e = \frac{t_d}{t_s} < 1 \qquad \textit{Eq. 2.5}$$

P_e est inférieur à 1

Dans ce cas de figure, les solutés se déplacent très rapidement au sein de la goutte, et malgré le rétrécissement de la goutte au cours du temps, la concentration reste uniforme en tout point de celle-ci.

- Le coefficient de diffusion D du soluté est tel que le nombre de Péclet défini par :

$$P_e = \frac{t_d}{t_s} > 1 \qquad \textit{Eq. 2.6}$$

P_e est supérieure à 1

Les solutés diffusent peu au sein de la goutte durant le séchage. Puisque le volume de la goutte diminue, les solutés s'accumulent au ménisque de la goutte. Cette accumulation peut mener aux temps longs à la formation d'une croûte. La présence de cette croûte peut changer le comportement global de la goutte pendant le séchage, tel qu'une diminution de la vitesse de séchage (en raison de la diminution de l'activité chimique de l'eau à l'interface) ou encore l'apparition de contraintes mécaniques. Ces contraintes peuvent être induites par deux principales raisons : la perte de solvant menant à la formation d'un solide et sa déformation, et/ou l'adhésion de ce même solide sur le substrat. Afin de diminuer la contrainte au sein de la goutte, cette dernière peut se déformer et ainsi relaxer la contrainte emmagasinée, occasionnant la formation de gouttes aux formes complexes.

La partie suivante présente une série de travaux utilisant la méthode de séchage en géométrie confinée qui met en avant les avantages de son utilisation mais aussi de ce qu'il est possible de réaliser à l'aide de cette expérience.

1.2.2.3 Les possibilités offertes par la géométrie confinée

Leng et al[7] ont proposé la géométrie confinée pour l'étude du séchage de gouttes. Les coefficients de diffusion de molécules organiques en phase vapeur (toluène, heptane, cis-décaline…) ainsi que leur activité ont ainsi été mesurés avec une bonne précision. Ces auteurs[11] ont de nouveau travaillé avec cette même géométrie pour étudier le séchage de fluides complexes. Un diagramme de phase qualitatif est ainsi établi en utilisant la spectroscopie Raman qui permet d'obtenir l'évolution dans le temps de la concentration en soluté au sein de la goutte. La figure 2.6 présente des profils de concentration de colloïdes obtenus à l'aide de la spectroscopie Raman[10]. Ceux-ci sont généralement difficiles à obtenir en raison des instabilités souvent présentes, notamment celles de Rayleigh-Bénard[12] (écoulements dus à un gradient de température au sein de la goutte) et Marangoni. Ces mesures leur ont ensuite permis d'obtenir une estimation de l'activité et du coefficient de diffusion de la solution de copolymère tribloc.

Daubersies et al[11] ont commencé à travailler avec cette géométrie pour établir un modèle décrivant la cinétique de séchage et le profil de concentration du soluté présent dans la goutte confinée. Par la suite, Selva et al[13] démontrent expérimentalement et théoriquement que, dans un mélange binaire, la différence de densité des solutés amène une convection naturelle ayant une influence sur le transport des colloïdes. Ils démontrent également que certains flux peuvent être négligés par l'utilisation de cette géométrie confinée. Loussert et al[14] ont travaillé sur le séchage de suspensions de colloïdes chargés, toujours au sein de cette géométrie confinée. La spectroscopie Raman a été de nouveau

utilisée et des profils de concentration du soluté dans le temps et l'espace ont été obtenus. Ces mesures permettent d'obtenir les coefficients de diffusion collectifs de la suspension colloïdale.

Pauchard et al[15] ont par la suite étudié le séchage de suspensions colloïdales de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de solutions uniquement composées de nanoparticules fluorescentes au sein de cette même géométrie confinée. La concentration en soluté au sein de la goutte a été déterminée en utilisant la microscopie à fluorescence. Deux régimes ont été identifiés : un premier régime au cours duquel le séchage est isotrope, puis un second régime au cours duquel de fortes déformations ont lieu. Ces déformations amènent la présence d'interfaces goutte-air de formes concave et convexe. La figure 2.7 présente l'évolution au cours du temps du profil de concentration en colloïdes au sein d'une goutte qui sèche selon la face concave ou convexe. Cela permet aux auteurs de démontrer, à l'aide de la microscopie à fluorescence, que le profil de concentration en soluté est différent selon que la zone de la goutte sondée se situe du côté concave ou du côté convexe. Cette différence est due à la quantité de vapeur d'eau qui n'est pas la même en ces deux endroits. En grande quantité, cette vapeur d'eau extérieure à la goutte limitera l'évaporation d'eau présente dans la goutte.

Le premier point abordé dans cette partie concerne donc surtout des calculs de profils de concentration, des coefficients de diffusion et d'activités de solutés (polymère, particules). Un second point important, présenté ci-après, concerne le suivi optique de la goutte durant le séchage.

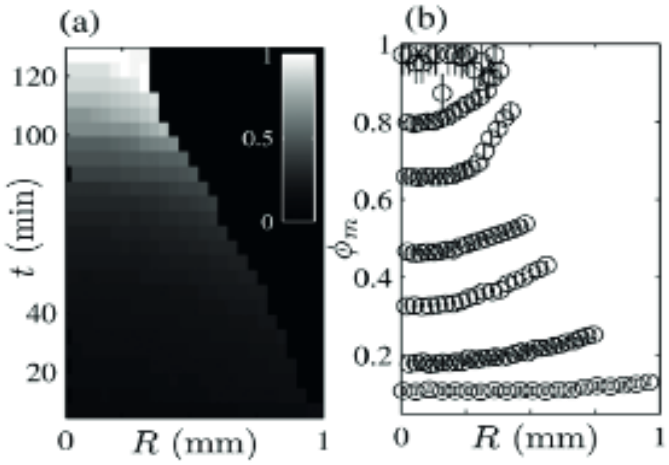

Figure 2.6 : (a) Evolution du rayon de la goutte au cours du séchage et (b) du profil de concentration[10] d'un copolymère tribloc symétrique (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO)$_n$, le degré de polymérisation du bloc PEO est de 25 et celui du bloc PPO de 68. D'après la référence 10.

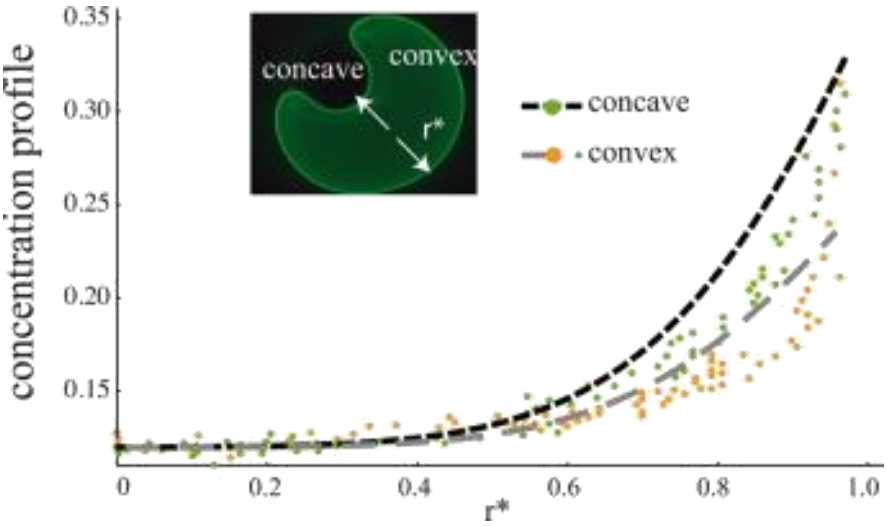

Figure 2.7 : Evolution du profil de concentration de nanoparticules fluorescentes au sein d'une goutte qui sèche. L'évolution est observée selon la face concave ou convexe. D'après la référence 15.

Par la suite, Leng[16] a étudié de nouveau le séchage de gouttes de colloïdes de PMMA recouvertes d'une fine couche d'acide poly(12-hydroxystearic) et dispersés dans de la cis-décaline. La géométrie confinée utilisée permet de contrôler le taux d'évaporation et facilite l'observation directe de la goutte. La formation d'une croûte près du ménisque de la goutte est observée et est représentée en figure 2.8, et celle-ci peut être cristalline ou amorphe. Cette croûte est par la suite responsable d'instabilités de morphologie intervenant sur la goutte, la déformant. Pauchard et al[17] ont étudié l'épaisseur des croûtes formées durant le séchage à l'aide de la géométrie confinée.

Pauchard et al[18] ont aussi utilisé cette géométrie confinée pour suivre précisément les morphologies à forme complexe obtenues à la suite des déformations survenues au niveau de la croûte, dans le cas de suspensions colloïdales de copolymère de styrène et d'acide acrylique. Durant le séchage, des particules s'accumulent à l'interface liquide-gaz jusqu'à atteindre la concentration de « close packing » et former une peau dure. Le périmètre global de la goutte diminue durant le premier régime de séchage jusqu'à atteindre un régime où une inversion de la courbure de la goutte survient. Ce périmètre global augmente tandis que le volume de la goutte continue de diminuer, le phénomène d'invagination a lieu. Cela se produit, de nouveau, en raison des contraintes existantes au sein de la goutte durant le séchage. Le fait de se déformer permet de compenser au mieux la présence de ces contraintes.

Leng et al[11] ont de nouveau travaillé avec cette même géométrie pour étudier le séchage d'autres fluides complexes. La figure 2.9 présente l'évolution optique d'une goutte au cours du séchage. Le diagramme de phase de cette goutte, composée d'une solution de copolymère tribloc symétrique de poly(phénylène oxyde) (PPO) et de poly(éthylène glycol) (PEO) ($(PEO)_n$-$(PPO)_m$-$(PEO)_n$ où n = 25, m = 68), a pu être construit à partir des observations directes de ces mêmes gouttes.

Enfin, Pauchard et al[19] ont travaillé sur les formations de craquelures au sein des solides formés suite au séchage de gouttes. Ils expliquent que ces craquelures sont probablement présentes en raison des contraintes formées au cours du séchage car elles permettraient de relaxer les contraintes mécaniques emmagasinées. Ces craquelures peuvent présenter différentes formes et dépendent de plusieurs facteurs, notamment de la géométrie de la goutte et des conditions de séchage telle que l'humidité relative comme illustré en figure 2.10. En effet, la quantité de fractures diminue lorsque cette humidité relative augmente.

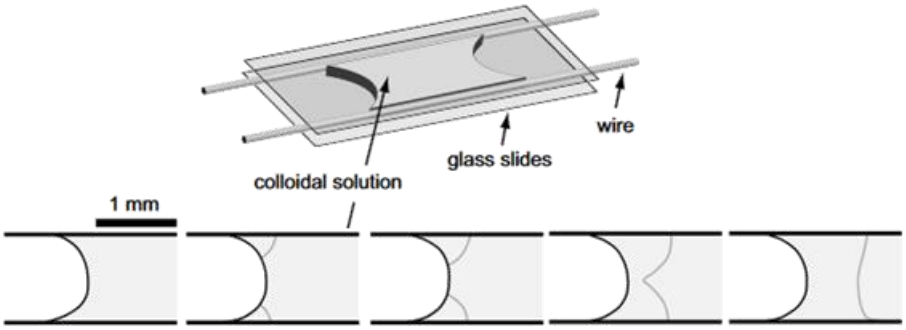

Figure 2.8 : Visualisation de la formation de la croûte au niveau du ménisque d'une goutte de solution colloïdale de PMMA recouverte d'une fine couche d'acide poly(12-hydroxystearique) placée entre deux lames de verre de microscope durant le séchage. D'après la référence 16.

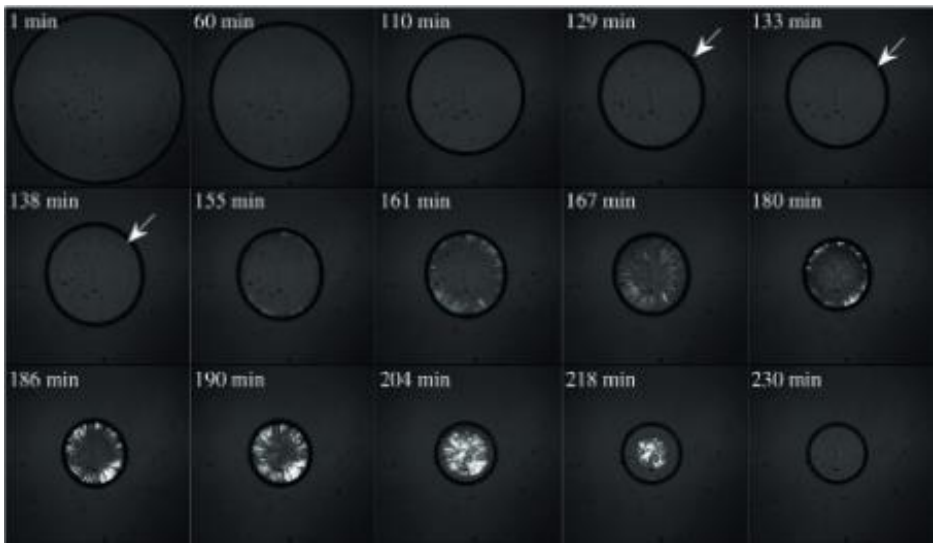

Figure 2.9 : Evolution optique au cours du séchage d'une goutte composée d'un copolymère tribloc symétrique PEO-b-PPO-b-PEO où le degré de polymérisation de chaque bloc PEO est de 25 et celui du bloc PPO, de 68 : un diagramme de phase a pu être élaboré à partir de ces expériences. D'après la référence 11.

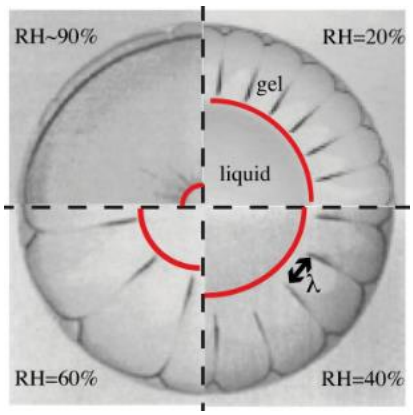

Figure 2.10: Influence de l'humidité relative sur les morphologies de fissures pour des gouttes de sang séchées. D'après la référence 20.

En plus des différentes mesures cités précédemment (profils de concentration, coefficient de diffusion, activité) et le suivi optique des gouttes (diagramme de phase, craquelures, formation de croûtes) pendant le séchage, certaines études concernent le suivi, parfois à l'aide de la fluorescence ou bien numériquement, des flux présents au sein de gouttes qui sèchent.

Loussert et al[14] ont travaillé sur le séchage de suspension de colloïdes chargés. Un suivi par fluorescence est effectué : des marqueurs sont présents dans la goutte. Les résultats, illustrés en figure 2.11, exposent l'existence de deux régimes distincts : un premier régime durant lequel la goutte est liquide et un deuxième, au cours duquel un comportement de type gel est atteint, gel qui sèche presque de façon homogène. Les marqueurs ne bougent alors plus, ils sont immobilisés dans le gel formé.

Lee et al[21] ont étudié, expérimentalement et numériquement, les flux présents dans une goutte constituée d'une solution aqueuse de chlorure de sodium en géométrie confinée. Par microscopie holographique digitale, les auteurs ont pu traquer ces particules et conclure que les flux sont axisymétriques. La figure 2.12 représente justement de façon tridimensionnelle la façon dont les particules traquées se déplacent au sein de la goutte confinée. Ils concluent sur le fait que le taux d'évaporation dépend de la concentration en sel. Ce taux d'évaporation est constant à faible concentration saline puis augmente à haute concentration saline. Les simulations numériques effectuées concordent pour les cas à faibles concentrations en sel mais moins pour les hautes concentrations en sel.

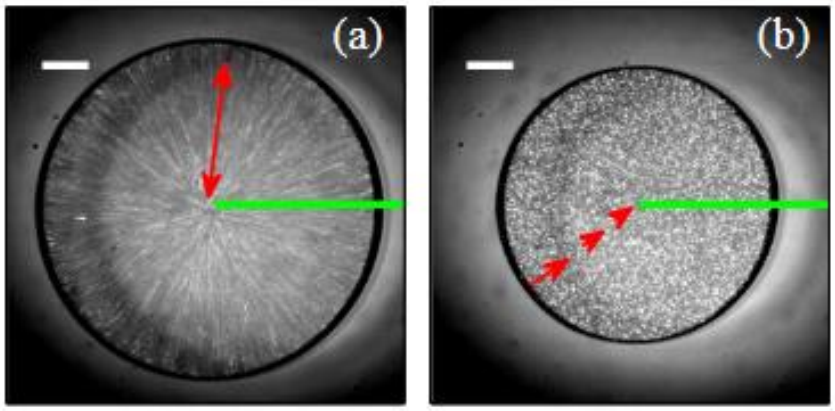

Figure 2.11 : Images de fluorescence obtenues en superposant 10 photographies successives à (a) t = 4 min et (b) t = 50 min. Chacune de ces deux images correspond aux deux régimes énoncés plus tôt : le régime liquide (a) où les flux sont présents et le régime gel-solide (b) où les particules sont figées. D'après la référence 14.

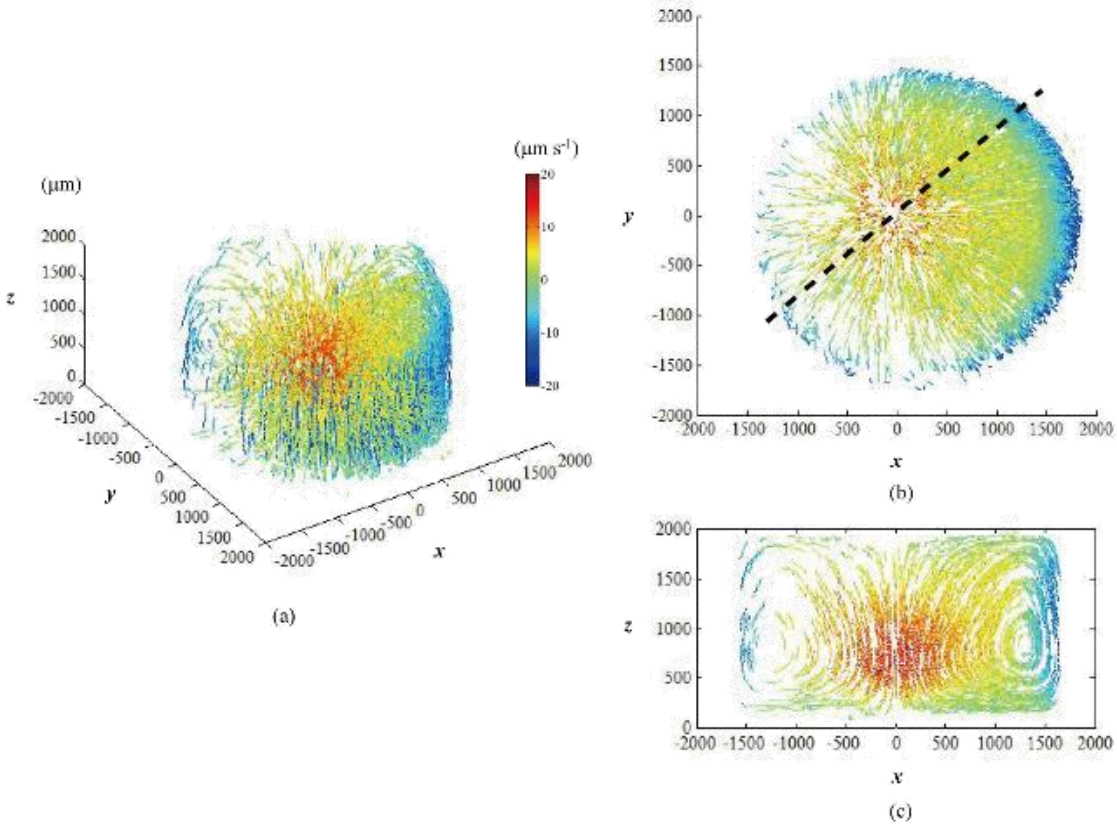

Figure 2.12 : Représentation tridimensionnelle de la trajectoire des particules marquées dans la goutte confinée. D'après la référence 21.

Il est également possible, à l'aide de cette géométrie confinée, de suivre et de calculer les contraintes mécaniques s'exerçant au sein de la goutte. C'est ce qu'ont étudié Bouchaudy et al[9]. A l'aide d'un montage expérimental mettant en jeu le principe de la géométrie confinée couplée à une balance de précision à compensation de force électromagnétique, les contraintes mécaniques induites par le séchage de gouttes ont été mesurées. Les auteurs démontrent que ces contraintes interviennent lorsqu'un solide est formé au cours du séchage. Dans leur cas de figure, les répulsions électrostatiques ayant lieu entre les colloïdes chargés présents dans la suspension sont des paramètres importants dans la présence de contraintes. De manière générale, l'air remplit les pores présents entre les colloïdes une fois le matériau sec et c'est à partir de cet instant que des contraintes surviennent. Dans leurs travaux, ils montrent que ces contraintes sont présentes avant que ce stade ne soit atteint.

Enfin, d'autres travaux[22] s'intéressent à l'influence de la forme des particules utilisées durant le séchage de gouttes en géométrie confinée sur leur déposition finale. Les particules utilisées dans ces travaux forment des membranes monocouches de colloïdes. Ces membranes possèdent une certaine rigidité à la flexion et plus la particule utilisée est anisotrope, plus cette rigidité à la flexion augmente. La figure 2.13 présente la différence de dépôts de particules selon leur forme. La forme est caractérisée par le rapport d'aspect α, correspondant au rapport du diamètre majeur sur le diamètre mineur. Les particules sphériques sont déposées de façon hétérogène tandis que les particules ellipsoïdales ne le sont pas. Certains groupes utilisent le principe de la géométrie confinée combiné à du glissement dans le but de faire évaporer de façon contrôlée des suspensions et, ainsi, obtenir des structures ordonnées. Ainsi, Yabu et al[23] ont utilisé la géométrie confinée pour former, à partir d'une solution de polymère diluée, plusieurs structures ordonnées, différant selon les conditions d'élaborations. De même, Byun et al[24] ont élaboré des structures ordonnées à partir du même principe et à partir de copolymères à block, certains de leur résultats sont illustrés en figure 2.14. Les travaux de ce type sont d'ailleurs nombreux.[24-26]

En raison de ses nombreux avantages, la technique de séchage en géométrie confinée sera utilisée dans ce chapitre de thèse afin de suivre le séchage de nos différents systèmes. De cette façon, il sera à la fois possible de suivre l'évolution de la morphologie de la goutte durant le séchage, mais aussi de calculer la concentration moyenne en soluté dans la goutte à certains stades de séchage, par exemple à l'instant où la goutte présente des instabilités au niveau de sa morphologie. Dans un premier temps, le séchage de solutions de PMAA sera étudié seul en solution à différentes valeurs de pH (3, 6 et 9) mais aussi à différentes concentrations en polymère (50 g/L et 100 g/L). Enfin, ces mêmes expériences seront effectuées en présence de particules de silice avec lesquelles le PMAA présente différents degrés d'adsorption (nanoparticules de silice SiOH et SiN^+). Ces expériences seront conduites pour les mêmes valeurs de pH (3,6 et 9) et à une concentration en polymère de 50 g/L.

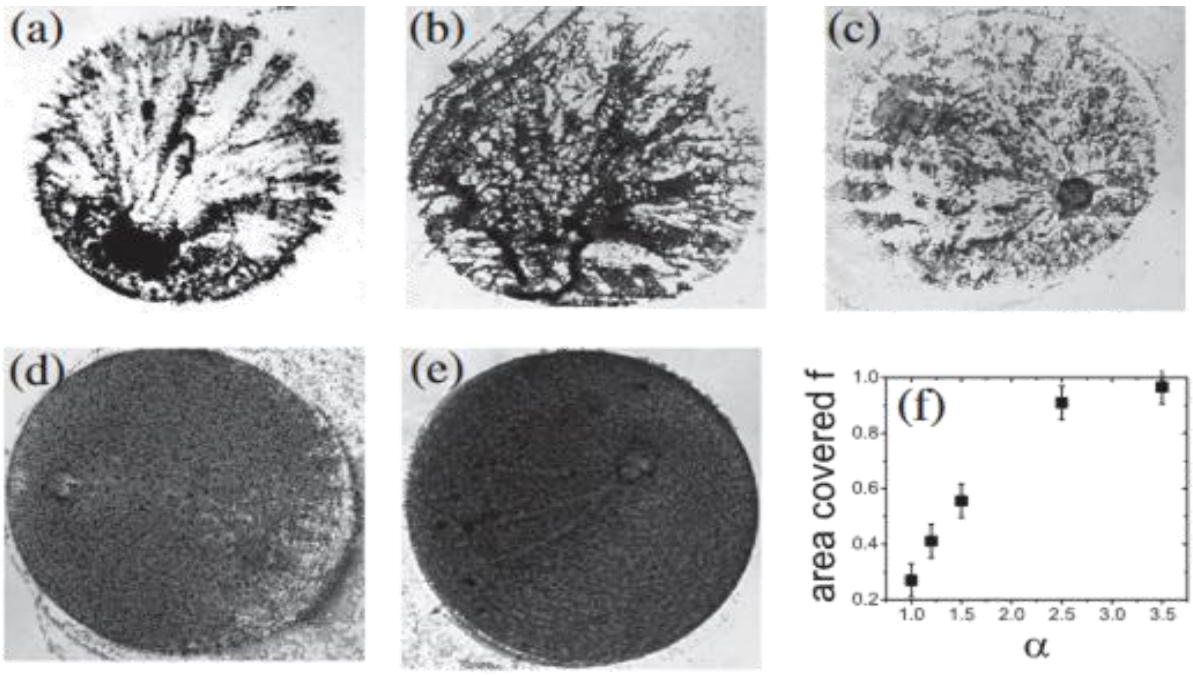

Figure 2.13 : Images correspondant aux dépositions finales des particules selon le rapport majeur-mineur des particules α = 1.0, 1.2, 1.5, 2.5, 3.5 [(a) – (e), respectivement]. Le graphe (f) représente l'aire couverte par les particules en fonction de leur rapport d'aspect α lorsque l'évaporation est complète. D'après la référence 22.

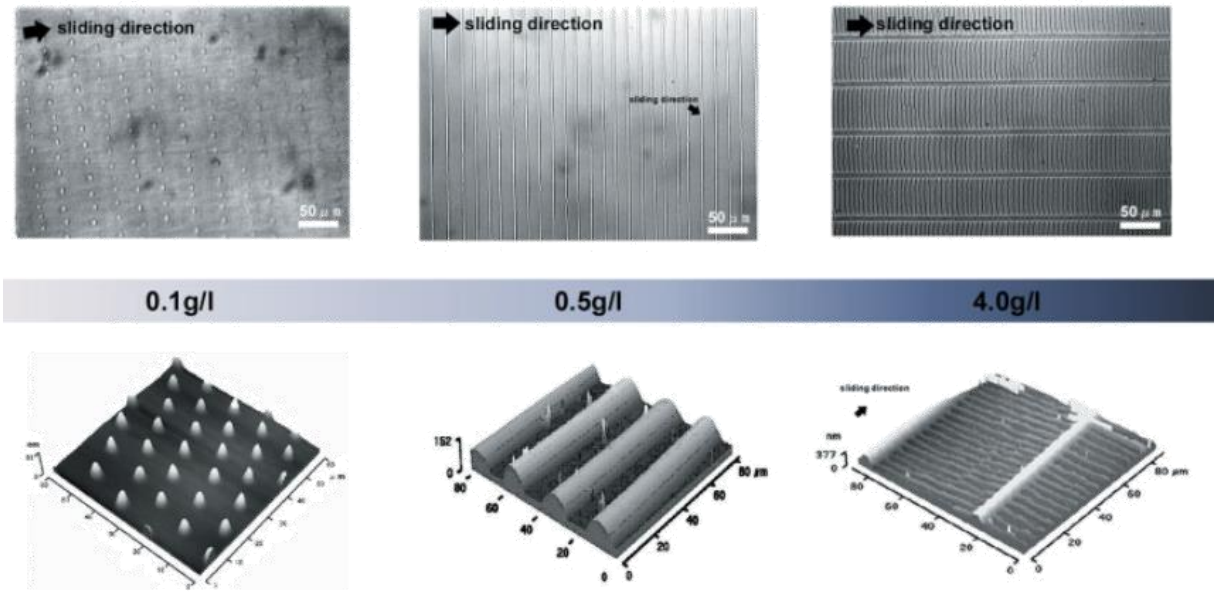

Figure 2.14 : Représentation des structures ordonnées formées à partir de solutions de polystyrène. Les photos du haut sont obtenues par microscopie et celles du bas par AFM. D'après la référence 30.

2. Séchage de gouttes en géométrie confinée

2.1. Présentation du montage expérimental

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été effectuées au Laboratoire du Futur de Pessac, à l'aide du montage expérimental élaboré par Anne Bouchaudy et représenté sur la figure 2.15. Ce montage est destiné au séchage de gouttes en géométrie confinée. Deux plaques de verre de 7.5 cm de diamètre, recouvertes d'une fine couche d'environ 30 µm de poly(dimethylsiloxane) (PDMS) permettant d'améliorer les propriétés de mouillage des gouttes déposées sont utilisées. Les gouttes déposées, composées à l'état initial d'une grande quantité d'eau, ne s'étalent donc pas sur les plaques de verre et une goutte de forme cylindrique bien définie est obtenue. Les plaques de verre sont fixées à un support et restent immobiles tout au long de l'expérience. La particularité de ce montage réside dans la présence d'une balance à compensation électromagnétique de force. Ce dernier peut donc ressentir une évolution de la masse de manière précise sans déplacement, c'est-à-dire que la distance entre les deux plaques de verre est maintenue constante tout au long de l'expérience. Quatre entretoises en PDMS de 200 µm de haut sont déposées entre les deux wafers afin de contrôler la séparation entre plaques, tout en laissant un espace libre pour l'échantillon. Les gouttes à sécher, d'un volume de 2 µL, sont déposées au centre des plaques de verre. Une caméra est présente au-dessus des wafers afin d'avoir une vue aérienne de la goutte qui sèche. L'acquisition vidéo est lancée immédiatement après le dépôt de la goutte au moyen d'un stéréo-microscope et d'une caméra CCD. La résolution des images est de 5 µm/pixel avec une cadence d'enregistrement fixée à trois images par minute.

Les résultats seront présentés selon deux grandes parties. La première décrit les résultats obtenus dans le cadre de gouttes exclusivement composées de PMAA au cours du séchage tandis que la seconde expose les études similaires, effectuées sur des gouttes de PMAA en présence de nanoparticules de silice. Chacune de ces parties présente une étude de l'évolution de la morphologie des gouttes au cours du séchage, la détermination de la concentration en polymère C_p à certains stades précis du séchage et, enfin, des résultats quant aux évolutions des forces ressenties par la balance durant le séchage.

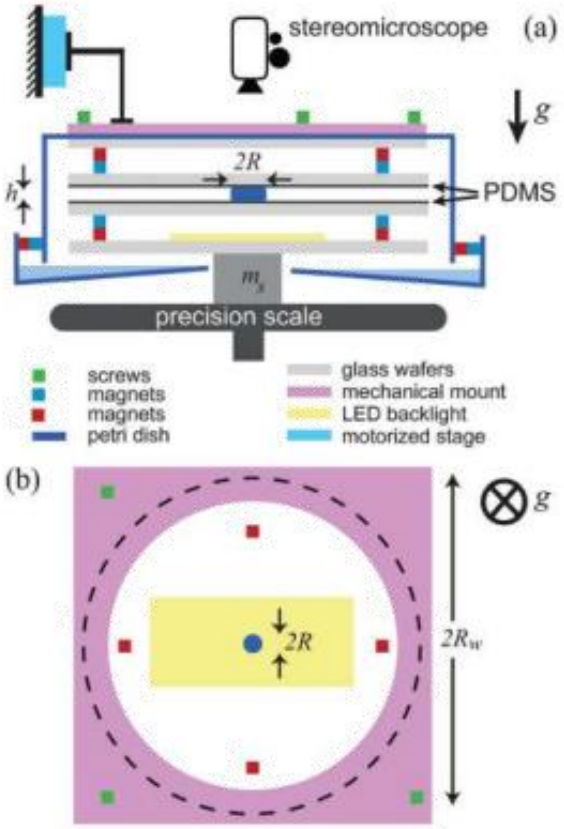

Figure 2.15 : Montage expérimental du séchage de gouttes en géométrie confinée et sur balance avec suivi optique par caméra CCD. Ce montage a été conçu au LOF. D'après la référence 9.

2.2. Séchage de gouttes de PMAA

2.2.1 Morphologies de séchage

Initialement à symétrie cylindrique autour de la normale aux plaques, les gouttes vont tout d'abord se contracter de façon isotrope. Dans la majeure partie des expériences, une première instabilité intervient au sein de la goutte, suivie d'une invagination de plus en plus prononcée. Cela a pour conséquence de déformer la goutte et donner suite à de multiples morphologies telles que des formes d'haltères plus ou moins prononcées. Certaines expériences présentent néanmoins des morphologies moins déformées, voire aucune déformation. Ces évolutions de morphologie vont être étudiées en fonction du pH. Les résultats porteront tout d'abord sur le cas où les chaînes de PMAA sont en conformation globulaire (pH < 3) à C_p = 50 g/L. La deuxième partie portera sur un second cas de figure, lorsque les chaînes de PMAA sont en conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9).

2.2.1.1 PMAA en conformation globulaire (pH = 3)

La figure 2.16 présente l'évolution de la morphologie d'une goutte d'une solution aqueuse de PMAA à pH = 3. La goutte, tout d'abord de surface circulaire, voit son volume diminuer tout en conservant sa symétrie cylindrique jusqu'à subir une première déformation. Enfin, une invagination de plus en plus prononcée prend place jusqu'à ce qu'une forme d'altère soit obtenue.

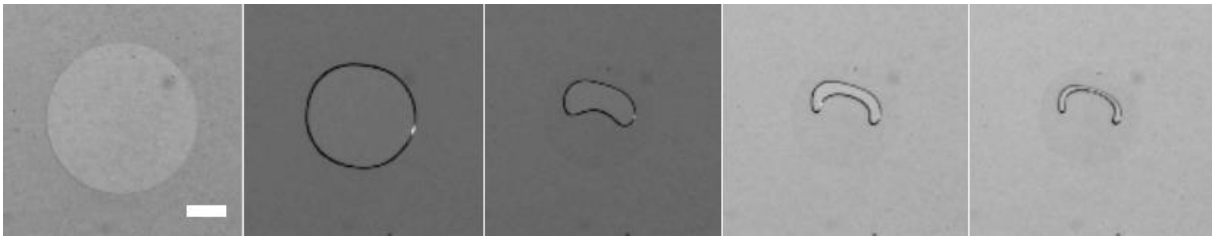

Figure 2.16: Evolution de la morphologie de gouttes de PMAA dans l'eau durant le séchage en géométrie confinée. Le pH est de 3, le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

Le PMAA semble présenter un comportement particulièrement proche de celui des colloïdes. Il est assez étonnant qu'une solution contenant exclusivement du PMAA à pH = 3 ait un comportement similaire à une solution de colloïdes. Toutefois, les études rhéologiques réalisées avec ce polymère dans l'eau à pH = 3 démontrent également un comportement similaire à celui des colloïdes. Une première hypothèse veut que la conformation globulaire du polymère en soit la cause.

2.2.1.2 Polymère en conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9)

Pour une valeur de pH = 6 ou pH = 9, le PMAA change de conformation et adopte une conformation plutôt étirée. De plus, les chaînes du polymère sont bien plus chargées qu'à pH = 3, passant d'un taux de charge de f = 0 à f = 0.4 pour une chaîne de polymère moyennement chargée (pH = 6) et à f = 1 au taux de charge maximal (pH = 9).

2.2.1.2.1 Chaîne polymère moyennement chargée (pH = 6)

La figure 2.17 présente la morphologie finale d'une goutte d'une solution aqueuse de PMAA à pH = 6, séchée en géométrie confinée. Une différence est tout de suite visible quant à la forme finale de la goutte. Bien que celle-ci ne soit plus de forme sphérique, l'invagination est bien moins marquée qu'à pH = 3.

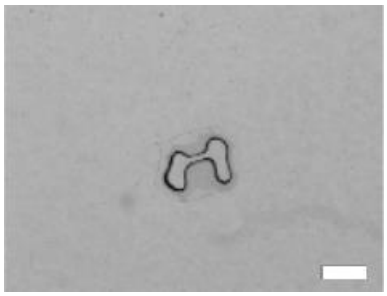

Figure 2.17 : Morphologie finale d'une goutte contenant du PMAA, à pH = 6, séchée en géométrie confinée. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

2.2.1.2.2 Chaîne polymère très chargée (pH = 9)

Dans le cas où le polymère est entièrement chargé, à pH = 9 par exemple, un comportement encore différent est observé. La figure 2.18 présente la morphologie finale d'une goutte d'une solution aqueuse de PMAA à pH = 9, séchée en géométrie confinée. Plus aucune invagination n'a lieu, la goutte maintient la même forme circulaire du début à la fin du séchage. Il est alors possible de penser qu'aucune contrainte n'est subie par cette goutte.

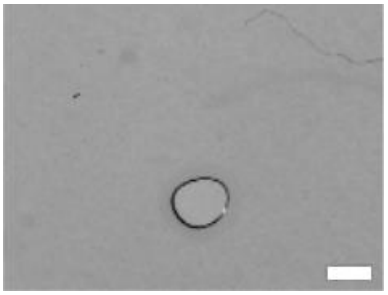

Figure 2.18 : Morphologie finale d'une goutte d'une solution de PMAA dans l'eau, amenée à pH = 9 et séchée en géométrie confinée. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

Conclusion sur les morphologies de séchage obtenues dans le cas de gouttes de PMAA dans l'eau.

La solution de PMAA sèche différemment selon la conformation adoptée par les chaînes. A pH = 3 ou pH = 6, une déformation de la goutte est présente, il y a ainsi une possible formation de croûte. Lorsque la solution de PMAA se retrouve à une valeur de pH égale à 9, plus aucune déformation n'est présente. Il est alors possible de supposer que le polymère possède un nombre de Péclet supérieur à 1 plus élevé dans le cas où il est en conformation étirée et inférieur à 1 sous conformation globulaire. La concentration en polymère serait donc identique en tout point de l'échantillon et expliquerait pourquoi aucune croûte n'est formée à pH = 9.

La partie suivante complètera cette première partie, en déterminant la concentration en PMAA à différents stades du séchage.

2.2.2 Détermination de la concentration en polymère

L'objectif est de calculer la concentration en polymère à différents stades du séchage. La méthode utilisée repose sur l'analyse du rapport des aires de gouttes. L'aire A_0 et la concentration C_0 initiale en PMAA sont connues. A un stade du séchage t_x, l'aire A_x de la goutte est déterminée par traitement d'image et, ainsi, seule la concentration moyenne en polymère C_x à ce temps t_x est inconnue. L'équation (2.7) permet de retrouver la concentration moyenne en polymère C_x au temps t_x.

$$C_x = \frac{A_0 C_0}{A_x} \qquad \textit{Eq. 2.7}$$

Ce calcul est effectué en supposant que la concentration en polymère est homogène au sein de la goutte. Les dépôts sont négligés.

2.2.2.1 Détermination de l'aire: les différentes méthodes utilisées

Les images précédemment reportées sont traitées dans le but de déterminer la concentration en polymère au cours du séchage. En raison de toutes les morphologies distinctes qu'il est possible de rencontrer lors de ces expériences (cercle, haltère, etc), mais aussi des différences de tailles et de contraste, il est difficile de traiter toutes les images par une seule et unique méthode d'analyse d'images. C'est pourquoi trois méthodes de traitement d'images ont été couplées afin de couvrir un maximum de possibilités en termes d'analyse. Ces méthodes sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

- « Bulles bleues »

Cette méthode présente l'avantage d'être automatisée sur l'ensemble des images, pendant l'intégralité du séchage. Elle consiste à détecter le contour de la goutte par différence de contraste puis représente l'aire en fonction du temps de séchage. Comme le montre la figure 2.19, le point faible de cette méthode concerne le contraste : au moindre effet de contraste néfaste présent qui empêche une bonne reconnaissance de la goutte, il ne nous sera pas possible de traiter les données. Cette méthode fonctionne très bien peu après le début du séchage, lorsque le contour de la goutte est suffisamment bien défini. Il sera possible de l'utiliser jusqu'à ce qu'un premier dépôt de polymère survienne, instaurant un contraste supplémentaire et empêchant donc toute analyse fiable.

- « Fit Circle »

Cette méthode permet d'effectuer un ajustement à l'aide d'un cercle basé sur plusieurs points déposés sur l'image (on en dépose généralement entre 4 et 6). La figure 2.20 présente un ajustement effectué par cette méthode. Chacune des expériences de séchage de gouttes commence par un régime où l'échantillon est peu concentré en PMAA. De ce fait, la goutte étant circulaire et séchant de façon isotrope, un cercle sera toujours présent au début du séchage. Cette méthode d'analyse est efficace tant que la goutte ne s'est pas déformée. Il sera ainsi possible de couvrir toute la première partie des expériences, voire entièrement dans le cas où aucune déformation de gouttes n'est présente. Il est ainsi possible d'obtenir l'aire de gouttes circulaires où le contraste ne permettait pas l'analyse d'images par la méthode « Bulles bleues ».

- « Binarisation »

Aux derniers stades du séchage, des cas où la morphologie de la goutte finale est très déformée sont souvent observés. Cette méthode permet de pallier à ce problème en effectuant une binarisation de toute l'image et de « remplir » les espaces intérieurs des gouttes comme montré en figure 2.21. Cette méthode se base en partie sur le contraste élevé présent en fin d'expérience mais avec une assistance humaine pour aider à reconnaître correctement la goutte et ainsi ne pas être influencé par les dépôts possible de polymère.

La méthode « Bulles bleues » couvre donc la première partie du séchage, « Fit circle » couvre toute partie du séchage où la goutte est de forme circulaire et « Binarisation » lorsque des déformations prennent place. Il est alors possible, en utilisant ces trois programmes, de calculer l'aire totale de la goutte tout au long de l'expérience.

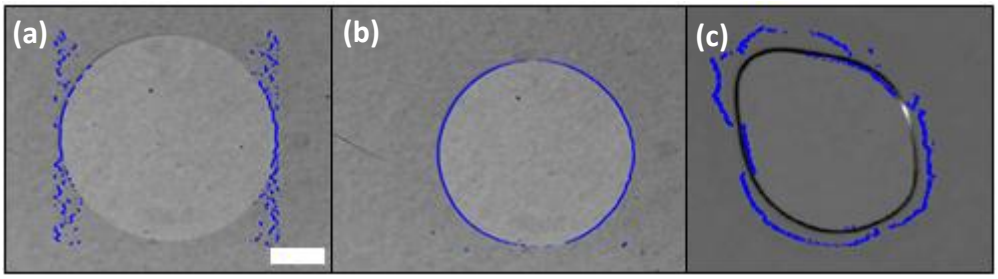

Figure 2.19 : Détermination de la périphérie d'une goutte qui sèche par analyse d'image de type « Bulles Bleues ». (a) Le contraste n'est pas assez bon pour pouvoir délimiter correctement la goutte ; (b) Le programme fonctionne parfaitement ; (c) Un dépôt de polymère induit en erreur le programme car plusieurs niveaux de contrastes existent. Exemples issus du séchage de gouttes de PMAA à 50 g/L et à pH = 6. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

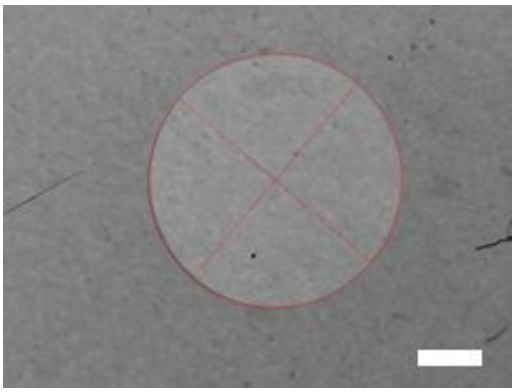

Figure 2.20 : Le programme « Fit Circle » déterminant l'aire d'une goutte qui sèche. Ici, l'aire totale de la goutte correspond à tout l'espace blanchi. Exemple issus du séchage d'une goutte de PMAA à 50 g/L et à pH = 3. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

Figure 2.21 : Le programme « Binarisation » déterminant l'aire d'une goutte qui sèche. Ici, l'aire totale de la goutte correspond à tout l'espace blanchi. Exemples issus du séchage de goutte de PMAA à 50 g/L et à pH = 9. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.25 mm.

2.2.2.2 Elaboration de la courbe maîtresse du système PMAA/eau

Chaque échantillon est étudié deux fois par souci de reproductibilité. Pour chaque échantillon, l'évolution de la concentration en polymère au cours du temps est déterminée par les trois méthodes d'analyse d'images. Les résultats sont ensuite reportés sur une même courbe. La figure 2.22 représente l'évolution de la concentration en PMAA calculée par les trois méthodes de traitement d'images en fonction du temps de séchage, et ce pour deux expériences de séchage de goutte d'une solution mère identique de PMAA dans l'eau à pH = 3 et Cp = 50 g/L. Trois familles de points sont présentes pour chacun de ces deux essais : elles correspondent à chaque méthode de traitement d'images utilisée pour chacune de ces mesures. Les trois méthodes utilisées fournissent des valeurs similaires aux temps courts. Pour les temps longs, des écarts sont visibles : les marges d'erreurs, en partie dues à la taille très petite de la goutte, ne sont plus négligeables. Il est possible d'observer deux évolutions différentes pour les deux essais. La première expérience dure 180 minutes tandis qu'elle dure 360 minutes pour la deuxième. Les expériences ayant lieu à la fois durant la journée et la nuit, et le dispositif expérimental n'étant pas situé dans un espace confiné, l'humidité relative varie et les durées d'expériences se trouvent donc être différentes. Le temps de séchage évolue également avec l'aire initiale de la goutte, qui diffère parfois entre deux expériences. Une légère différence de volume mène à une différence de temps de séchage non négligeable.

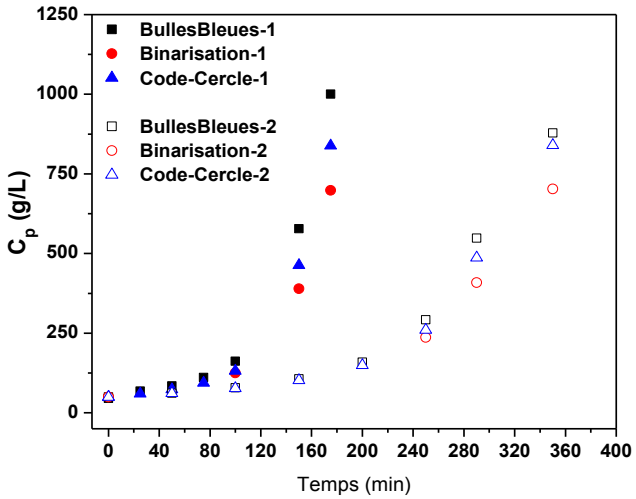

Figure 2.22 : Représentation de la concentration en PMAA au sein de la goutte en fonction du temps. Les données provenant des trois méthodes de traitement d'images ont été regroupées pour tracer ces courbes. Les deux courbes correspondent à deux expériences provenant d'une solution identique, effectuées pour tester la reproductibilité. La solution mère correspond à une solution de PMAA dans l'eau, à C_p = 50 g/L et à pH = 3.

Pour valider ou non la reproductibilité des résultats, il va d'abord être nécessaire de normaliser l'échelle de temps par un temps caractéristique appelé t_F. Ce paramètre t_F est déterminé pour chaque expérience. La méthode « Bulles Bleues » permet d'obtenir une courbe représentant l'aire en fonction du temps, reportée sur la figure 2.23. Les informations situées entre 0 minutes et 100 minutes sont des informations fiables, tandis que toutes les informations après 100 minutes ne le sont pas en raison d'un faible contraste, d'où le besoin de compléter cette méthode d'analyse par les deux autres méthodes. Dans le premier régime de séchage, représenté sur la figure 2.23, la goutte de polymère dans l'eau sèche comme de l'eau pure. Extrapoler cette courbe sur l'axe des abscisses de sorte que Aire = 0 permet d'obtenir le facteur de temps t_F. Ce facteur de temps correspond en réalité à la durée que mettrait la goutte à sécher si elle était composée à 100 % d'eau.

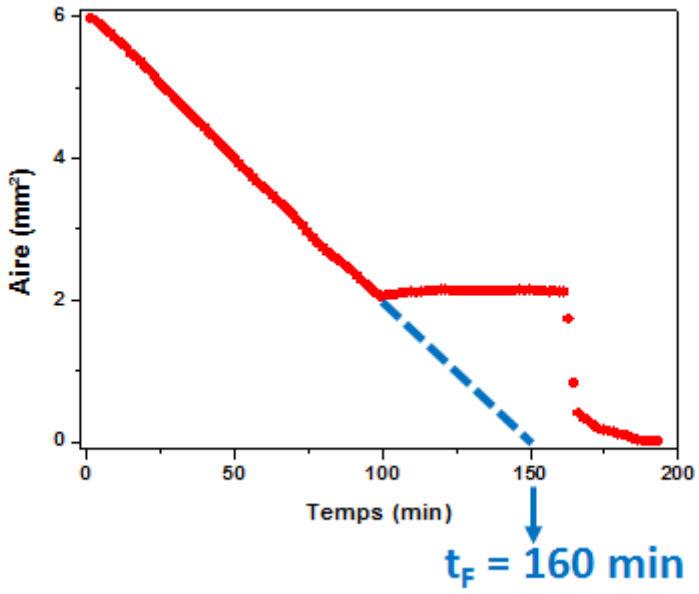

Figure 2.23 : Figure indiquant la manière dont le facteur t_F est déterminé pour chacune des expériences réalisées.

Une fois ce facteur t_F déterminé pour chacune de ces deux mesures, l'axe des abscisses est normé par ce facteur t_F et la figure 2.24 est alors obtenue. Nous constatons que tous les points de ces deux courbes se confondent en une seule et même courbe, malgré leur temps de séchage différent. Cela est dû au fait que les deux gouttes font intervenir le même solvant et que, durant les premières phases de séchage, c'est justement ce solvant qui s'évapore. Les courbes obtenues sont donc surtout identiques au début de l'expérience et pourraient éventuellement varier vers la fin du séchage, lorsque la concentration en soluté devient importante.

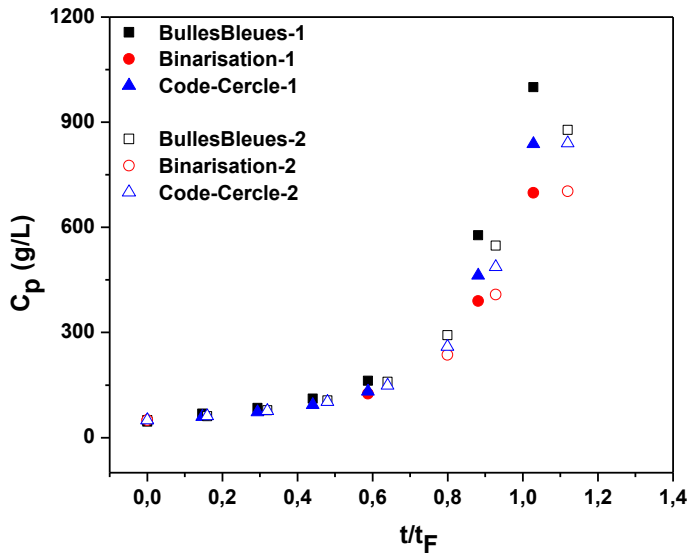

Figure 2.24 : Représentation de la concentration en polymère en fonction du temps normé par t/t_F. Les données de la figure 2.22 se rassemblent pour former une seule et même courbe, pour une solution initiale à C_p = 50 g/L et à pH = 3, et ce systématiquement par les trois méthodes de traitement d'images.

Ce même traitement est effectué aux valeurs de pH de 6 et de 9. Chacune de ces mesures est, encore une fois, étudiée par chacune des trois méthodes de traitement d'images. La figure 2.25(a), composée des courbes déterminées aux pH 3, 6 et 9, est alors obtenue. Dans la suite de cette partie, l'ensemble des trois courbes aux trois valeurs de pH (Figure 2.25(a)) sera considéré comme étant une seule et unique courbe. La figure 2.25(b) ainsi déduite est alors représentée.

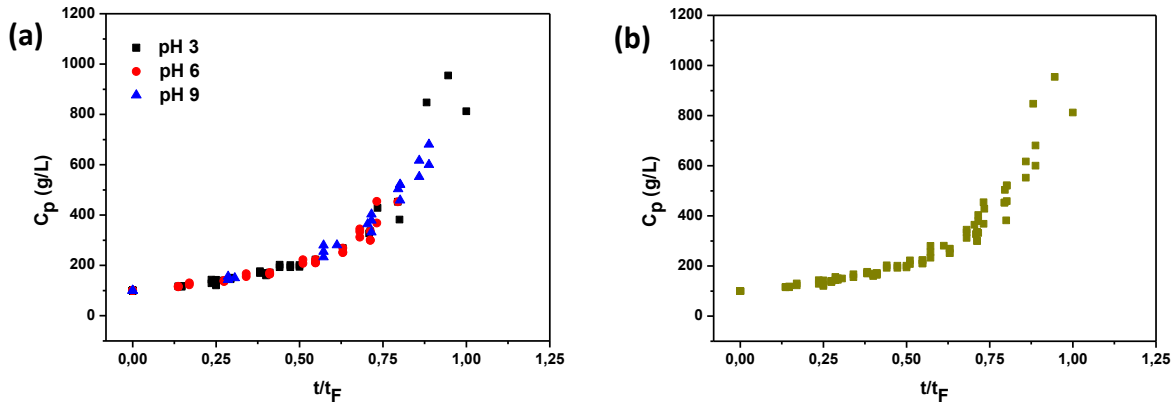

Figure 2.25 : Représentation de la concentration en PMAA en fonction du temps normé par t/t_F. Les données des courbes (a) ont été regroupées pour former une seule et même courbe (b). Ce sont donc toutes les concentrations déterminées au cours du séchage pour une solution initialement à C_p = 50 g/L et à pH = 3, 6 et 9, et ce systématiquement par les trois méthodes de traitement d'images.

Le même traitement est effectué pour des solutions de PMAA présentant une concentration initiale de C_p = 100 g/L. La figure 2.26(a) est obtenue.

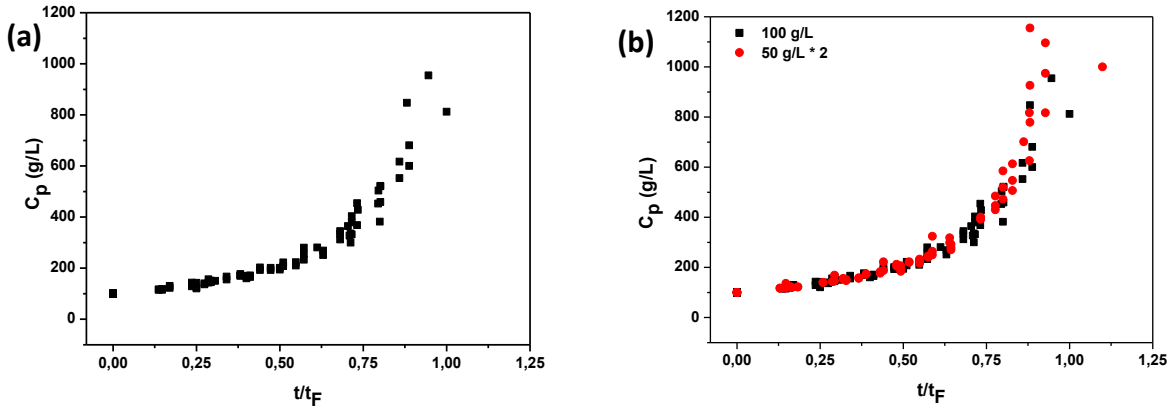

Figure 2.26 : (a) Représentation de la concentration en PMAA en fonction du temps normé par t/t_F. Ce sont donc toutes les concentrations déterminées au cours du séchage pour une solution à C_p = 100 g/L à pH = 3, 6 et 9, et ce par les trois méthodes de traitement d'image ; (b) Un facteur 2 est appliquée à la courbe 2.25(b), celle-ci se superpose à la figure 2.26(a).

Lorsqu'un facteur 2 est appliqué à la courbe de la figure 2.25(b) et que la courbe résultante est comparée à la courbe obtenue pour les solutions à C_p = 100 g/L (Figure 2.26(a)), ces deux courbes (C_p = 50 g/L et C_p = 100 g/L) se confondent en une seule courbe comme on peut le voir sur la figure 2.26(b).

Toutes ces similarités s'expliquent par le fait que les solutions, indépendamment de la concentration initiale en polymère, sèchent comme de l'eau durant une grande partie du séchage. Lorsque la concentration en polymère devient importante, une différence selon la valeur de pH pourrait être présente mais les marges d'erreurs importantes aux temps longs ne permettent pas de le voir. Par la suite, ce sont ces courbes qui sont utilisées en fonction de la concentration initiale des solutions pour déterminer la concentration moyenne en polymère à certains points clés du séchage.

2.2.2.3 Détermination de la concentration en PMAA à différents stades du séchage

Nous avons montré, dans ce début de chapitre, que les morphologies obtenues peuvent être différentes d'un échantillon à l'autre. Ces morphologies de gouttes changent également au cours du séchage. C'est pourquoi le séchage a été délimité en différents régimes selon les morphologies obtenues. Ici, à l'aide des courbes maîtresses représentant l'évolution de la concentration en polymère en fonction du temps réduit, il est possible de déterminer la concentration en polymère à plusieurs points clés du séchage jugés intéressants. Nous avons décidé de déterminer ces concentrations en polymère pour deux cas: 1) le premier cas concerne le « début de la déformation », c'est-à-dire l'instant où la goutte n'est plus à

symétrie uniaxe et qu'elle subit sa première déformation (Figure 2.27); 2) Le « point de chute », qui correspond au moment où la force exercée entre les deux plaques de verre recouvertes de PDMS est telle qu'une grande évolution de la masse est ressentie sur la balance (Figure 2.28). Dans l'exemple de la figure 2.28, le point de chute survient après 105 minutes de séchage (flèche rouge), et la masse ressentie sur la balance évolue jusqu'à une valeur de -70g, ce qui est élevé au vu du faible volume de la goutte (2 µL).

Toutes les solutions, à l'exception de celles à pH = 9, présentent une déformation de la forme de la goutte au cours du séchage. Certaines d'entre elles ne peuvent donner lieu à une estimation de la concentration en PMAA en raison des grandes marges d'erreurs existantes pour les concentrations en polymère situées dans la région des hautes valeurs de t/t_F, comme expliqué précédemment. Ce sont donc pour les expériences menées à pH = 3 et pH = 6 que les concentrations en polymère à l'instant de la première instabilité sont déterminées. La figure 2.27 rappelle l'évolution typique d'un séchage de goutte à pH = 3.

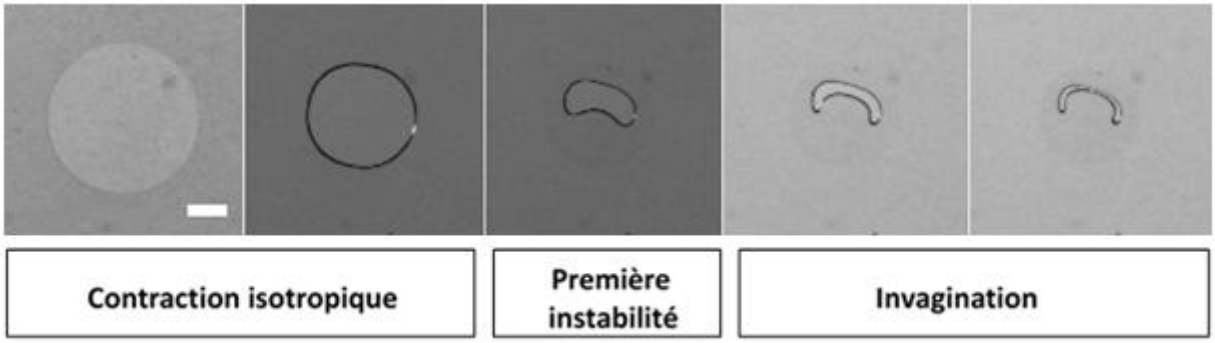

Figure 2.27 : Evolution de la morphologie d'une goutte au cours du séchage. Plusieurs stades de séchage sont observés : Contraction isotrope, Première instabilité et Invagination. Exemple tiré du séchage d'une goutte de solution aqueuse de PMAA à pH = 3 et à C_p = 50 g/L. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

Les gouttes sont initialement à symétrie uniaxe, une contraction isotrope a lieu jusqu'à ce qu'une première instabilité apparaisse au sein du système. Enfin, une invagination de plus en plus marquée prend place jusqu'au stade final du matériau. La première instabilité correspond au moment précis où la goutte n'est visuellement plus de forme circulaire.

Toutes les solutions, sans exception, présentent un point de chute. Toutefois, de même que pour la détermination de la concentration en polymère pour les premières déformations, les concentrations en polymère à ce moment précis ne pourront pas être déterminées pour toutes les solutions, de nouveau en raison des grandes imprécisions pour les grandes valeurs de t/t_F.

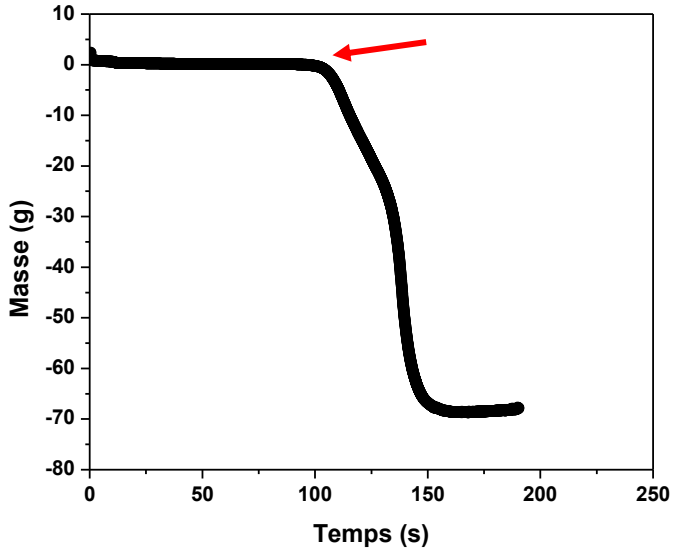

Figure 2.28 : Evolution de la masse en fonction du temps de séchage. Le point de chute est situé au niveau de la pointe de la flèche rouge. Exemple tiré du séchage d'une goutte d'une solution de PMAA à C_p = 100 g/L et à pH = 3.

Les déformations intervenant au niveau de la goutte sont de bons indicateurs pour déterminer le moment où les contraintes appliquées deviennent importantes. La détermination de la concentration en polymère à ce moment précis est effectuée afin de savoir si ce phénomène a lieu aléatoirement ou non. D'après la littérature[14], une méthode efficace pour déterminer ce début de déformation consiste à représenter l'évolution du périmètre réduit en fonction du temps. Ce périmètre réduit P_R a été défini comme le rapport du périmètre de la goutte à un temps t_x, P_x, avec le périmètre de la goutte au stade initial P_0:

$$P_R = \frac{P_x}{P_0} \qquad \textit{Eq. 2.8}$$

Lorsqu'une goutte sèche, celle-ci garde sa forme cylindrique et le périmètre va alors diminuer régulièrement avec le temps. Dans le cas où des déformations complexes appelées invaginations ont lieu, le périmètre commence à augmenter. Le point précis auquel cette inversion de l'évolution du périmètre réduit a lieu correspond à l'apparition d'un second régime de séchage comme l'ont montré Pauchard et al[14] dans leurs travaux concernant le séchage de gouttes de dispersions colloïdales. Ils ont démontré que ces gouttes sèchent de la même façon qu'une goutte constituée du solvant pur jusqu'à ce point d'inversion pour lequel le séchage devient plus lent que le solvant pur. La figure 2.29 présente leurs résultats concernant des dispersions de particules fluorescentes et, ou, de particules de latex. Il est intéressant d'effectuer le même traitement pour nos données concernant le séchage de gouttes de solutions de PMAA, représentées sur la figure 2.30, dans la mesure où les formes obtenues dans nos travaux sont très similaires à celles reportées dans ces travaux[18].

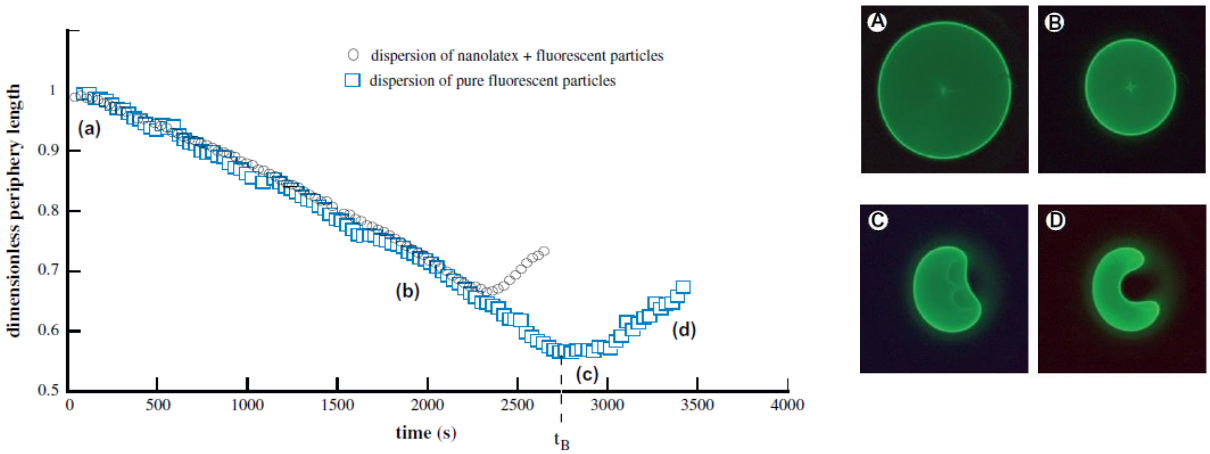

Figure 2.29 : Evolution du périmètre d'une goutte composée de particules fluorescentes et de particules de latex qui sèche en fonction du temps. Plusieurs stades sont observables ici : (a) et (b) la goutte est totalement sphérique ; (c) la goutte commence à se déformer; (d) la goutte est très invaginée et le séchage est terminé. Figure adaptée de la référence 18.

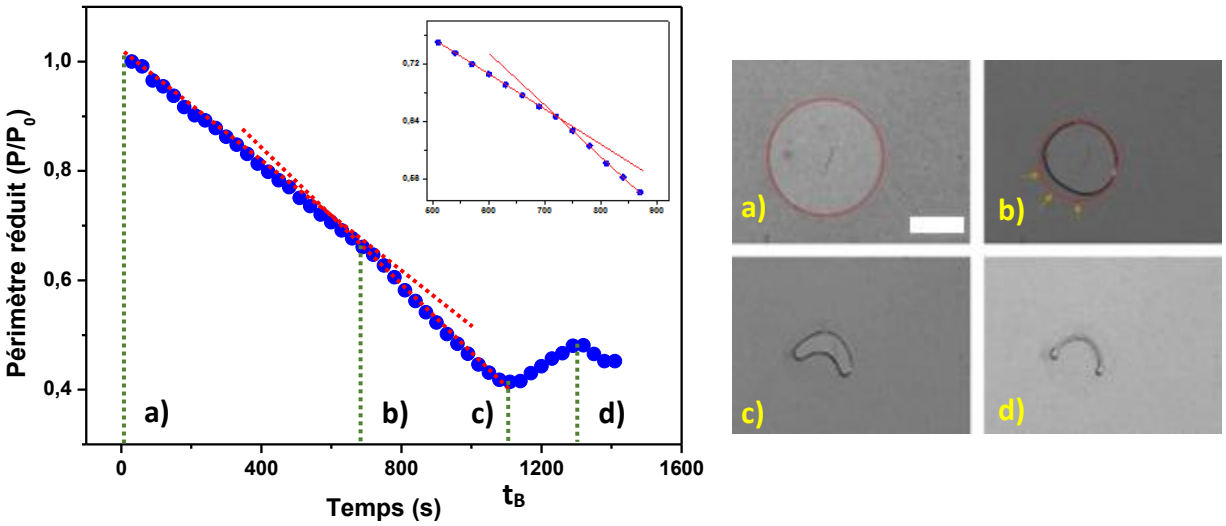

Figure 2.30 : Evolution du périmètre réduit d'une goutte d'une solution aqueuse de PMAA à C_p = 50 g/L et à pH = 3. (a) La goutte est totalement cylindrique : (b) la goutte commence à se déformer; (c) la goutte subit une invagination; (d) la goutte est totalement invaginée. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 1 mm.

Après comparaison des résultats présentés en figure 2.30 avec ceux de la figure 2.29, il est possible de voir que les comportements sont très proches. Le périmètre de la goutte diminue au cours du temps et, à un temps t_B, voit la tendance s'inverser en faveur de l'augmentation de ce périmètre. Quelques différences sont toutefois à noter. La figure 2.29 présente de façon assez claire deux régimes : le périmètre diminue du point a) au point c) puis augmente du point c) au point d). La morphologie ne commence à changer que lors du deuxième régime. Dans notre cas, la tendance est assez différente puisque quatre régimes distincts sont présents :

- a) à b) : Ce régime correspond au rétrécissement isotrope de la goutte. La vitesse de réduction du périmètre est constante.

- b) à c) : Un tout premier point d'inflexion est visible sur la goutte. A partir de là, le périmètre évolue toujours de manière constante mais plus rapidement qu'au cours du premier régime. La goutte ne présente plus de symétrie uniaxe et il est également possible de deviner sur l'image de quel côté de la goutte une prochaine invagination prendra forme (cf flèche orange de la figure 2.30 (b)). A noter que ce stade apparaît à un temps t_B dans les travaux de Pauchard et al[18] présentés au niveau de la figure 3.20, soit bien plus tard que dans le cas de notre goutte. L'invagination prend ensuite forme.

- c) à d) : L'invagination, déjà bien entamée, continue et ce jusqu'à ce que la goutte devienne encore plus étroite. Ce stade morphologique correspond au dernier stade rencontré dans les travaux de Pauchard et al[18].

- d) à la fin : Ce stade qui n'apparaît pas dans la figure 2.29. L'invagination s'est arrêtée et le périmètre n'augmente plus, celui-ci diminue même légèrement. Ici, la taille globale de la goutte va diminuer.

Ainsi, dans la suite, le stade b) de la figure 2.30 est utilisé pour repérer le moment exact où la déformation de la goutte a lieu. A pH = 9, la morphologie des gouttes de PMAA dans l'eau ne change pas au cours du séchage et conserve sa forme cylindrique. L'étude de l'évolution du périmètre réduit au cours du temps n'a donc pas été effectuée pour les solutions à pH = 9.

2.2.2.3.1 C_p dans le cas où le polymère est sous conformation globulaire (pH = 3)

- **C_p lors du début de la déformation de la goutte**

Rappelons que deux concentrations différentes en PMAA ont été étudiées : à 50 g/L et 100 g/L. En déterminant t/t_F de chaque expérience au moment où la première déformation a lieu, il est possible de déterminer la concentration en polymère à ce stade particulier du séchage en utilisant les courbes maîtresses. A pH = 3 et pour C_p = 100 g/L, les valeurs de t/t_F déterminés sont toutes d'environ 0.5 tandis qu'elles seront d'environ 0.75 pour Cp = 50 g/L. Malgré cette grande différence au niveau de la valeur de t/t_F, l'extrapolation sur leur courbe maîtresse respective, (voir figure 2.31) mène à une gamme de concentration en PMAA identique dans les deux cas, de l'ordre de 200 g/L. Il est possible d'émettre l'hypothèse que la première instabilité morphologique intervenant au sein de ces gouttes n'est pas un phénomène aléatoire mais est liée à la concentration en polymère alors atteinte.

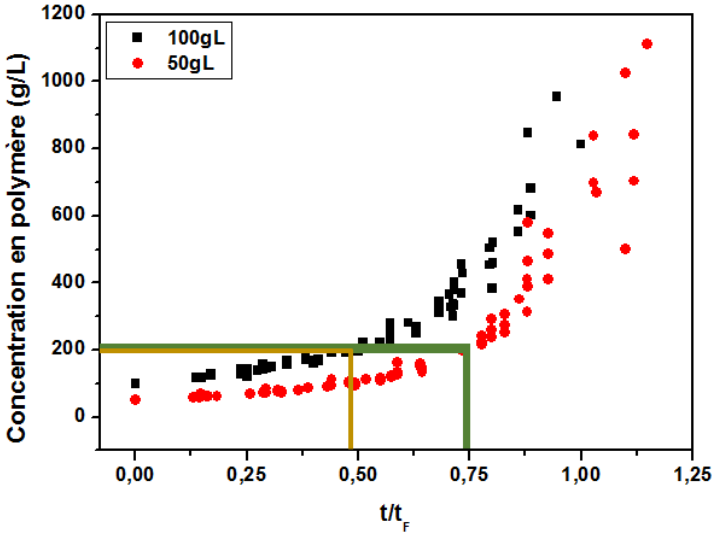

Figure 2.31 : Détermination de la concentration en PMAA au moment où la goutte commence à se déformer. Les symboles rouges et noirs sont utilisés, respectivement, pour les solutions initialement à C_p = 50 g/L et C_p = 100 g/L en PMAA.

La fraction volumique en polymère associée aux premières instabilités morphologiques des gouttes est reportée dans le tableau 2.1. La densité du polymère utilisée pour les calculs est de 1.31 g/m^3.

Concentration initiale en PMAA au sein de la goutte (g/L)	**50**	**100**
Valeur de t/t_F associée	**0.73 ± 0.02**	**0.45 ± 0.05**
Concentration en PMAA lors de la déformation de la goutte (g/L)	**190 ± 10**	**190 ± 27**
Fraction volumique en polymère correspondant	**0.15 ± 0.01**	**0.15 ± 0.02**

Tableau 2.1 : Comparaison des fractions volumiques en PMAA obtenues pour différentes concentrations initiales en PMAA lors de la première déformation de la goutte, pour un pH égal à 3.

Pour les solutions initiales à C_p = 50 g/L ou C_p = 100 g/L en polymère, la première instabilité morphologique interviennent dans une gamme de fraction volumique en polymère proche, de 0.15 ± 0.01 et de 0.15 ± 0.02, respectivement. La faible barre d'erreur obtenue provient de la faible dispersion des valeurs des expériences, qui ont chacune été réalisées plusieurs fois.

- **Lors du point de chute**

Le tableau 2.2 présente les fractions volumiques en polymère lors du point de chute à pH = 3. Une fois encore, les valeurs du point de chute sont proches quelle que soit la concentration initiale en polymère : 0.27 ± 0.01 pour C_p = 50 g/L et 0.25 ± 0.03 pour C_p = 100 g/L. Le point de chute intervient donc bien après la déformation de la goutte qui avait lieu à $\phi_{PMAA} \approx 0.15 \pm 0.02$.

Concentration initiale en PMAA au sein de la goutte (g/L)	**50**	**100**
Valeur de t/t_F associée	**0.7 ± 0.02**	**0.67 ± 6**
Concentration en PMAA au point de chute (g/L)	**347 ± 7**	**326 ± 46**
Fraction volumique en polymère correspondant	**0.27 ± 0.01**	**0.25 ± 0.03**

Tableau 2.2 : Comparaison des fractions volumiques en PMAA obtenues lors du point de chute pour différentes concentrations initiales en PMAA pour un pH égal à 3.

2.2.2.3.2 C_p dans le cas où le polymère est en conformation « pelote » plus ou moins étirée (pH = 6)

- **C_p au début de la déformation de goutte**

L'étude à pH = 6 est effectuée de la même façon que pour les systèmes à pH = 3, toujours pour des solutions dont la concentration initiale est de 50 g/L et 100 g/L en polymère. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.3. Les valeurs de t/t_F et de la fraction volumique en PMAA obtenues sont plus élevées que celles déterminées à pH = 3. Ici, la première déformation prend place lorsque $\phi = 0.24 \pm 0.01$ et $\phi = 0.28 \pm 0.03$ selon C_p tandis qu'elle prenait place à $\phi = 0.15 \pm 0.02$ à pH = 3.

Concentration initiale en PMAA au sein de la goutte (g/L)	**50**	**100**
Valeur de t/t_F associée	**0.85 ± 0.01**	**0.72± 0.03**
Concentration en PMAA lors de la déformation de la goutte (g/L)	**310 ± 10**	**360 ± 36**
Fraction volumique en polymère correspondant	**0.24 ± 0.01**	**0.28 ± 0.03**

Tableau 2.3 : Comparaison des fractions volumiques en PMAA obtenues pour différentes concentrations initiales en PMAA lors de la première déformation de goutte, pour un pH égal à 6.

- **Lors du point de chute**

Le même traitement qu'à pH = 3 est effectué pour le point de chute et les résultats sont indiqués dans le tableau 2.4 : comme la première déformation de la goutte, la fraction volumique en PMAA à laquelle ce phénomène prend place est la même à C_p = 50 g/L et à C_p = 100 g/L. En comparant la fraction volumique en polymère au moment de la première instabilité morphologique et du point de chute, ceux-ci semblent être très proches : $\phi = 0.24 \pm 0.01$ et $\phi = 0.28 \pm 0.03$ selon C_p pour la première déformation de goutte contre $\phi = 0.24 \pm 0.01$ et $\phi = 0.25 \pm 0.02$ selon C_p pour le point de chute. Cela est bien visualisable sur les vidéos de l'expérience, la goutte se déforme à l'instant où la différence de masse mesurée par la balance augmente considérablement.

Concentration initiale en PMAA au sein de la goutte (g/L)	**50**	**100**
Valeur de t/t_F associée	**0.84 ± 0.01**	**0.68 ± 0.3**
Concentration en PMAA au point de chute (g/L)	**300 ± 5**	**320 ± 40**
Fraction volumique en polymère correspondant	**0.24 ± 0.01**	**0.25 ± 0.02**

Tableau 2.4 : Comparaison des fractions volumiques en PMAA lors du point de chute déterminées pour différentes concentrations initiales en PMAA et pour un pH égal à 6.

Les solutions à pH = 9 présentent également un point de chute. La valeur de t/t_F est cependant trop élevée pour permettre la détermination d'une concentration suffisamment précise sur la courbe maîtresse. Aucun résultat ne sera donc donné à pH = 9.

Conclusion sur les concentrations en PMAA aux différents stades du séchage

Les résultats présentés dans les tableaux (2.1 à 2.4) démontrent bien que les premières déformations des gouttes et le point de chute interviennent pour une même gamme de concentration en PMAA, que la solution initiale soit à C_p = 50 g/L ou à C_p = 100 g/L. Ces résultats sont résumés dans le tableau 2.5 :

Fraction volumique initiale en PMAA au sein de la goutte			**0.038**	**0.076**
Fraction volumique en PMAA au sein de la goutte	**Première déformation de la goutte**	**pH = 3**	**0.15 ± 0.01**	**0.15 ± 0.02**
		pH = 6	**0.24 ± 0.01**	**0.28 ± 0.03**
	Point de chute	**pH = 3**	**0.27 ± 0.01**	**0.25 ± 0.03**
		pH = 6	**0.24 ± 0.01**	**0.25 ± 0.02**

Tableau 2.5: Résumé des concentrations obtenues aux stades de la première déformation et du point de chute en fonction du pH et de la fraction volumique initiale en PMAA au sein des gouttes.

Il est possible de conclure que les premières déformations des gouttes et le point de chute ne sont pas des phénomènes dépendants de la concentration en PMAA. La première déformation est quant à elle dépendante de la conformation que prennent les chaînes de PMAA: elle intervient à de plus faibles concentrations en PMAA à pH = 3 qu'à pH = 6.

2.2.3 Evolution de la force exercée sur les plaques en verre par la goutte qui sèche

La présence d'une balance au sein du montage expérimental permet de savoir si une force est exercée entre les deux plaques de verre recouvertes de PDMS. Lorsqu'une goutte sèche, le volume de la goutte va diminuer jusqu'à ce que des contraintes interviennent au sein de cette goutte. Celle-ci se déforme pour dissiper cette contrainte mais ne sera capable d'y parvenir indéfiniment. C'est à ce moment-là qu'une force va s'exercer entre les deux plaques. Ces plaques étant reliées à une balance, celle-ci sera capable de détecter toute variation de masse durant l'expérience et donc de déterminer l'instant à laquelle ces forces interviennent. De là, deux scénarios distincts sont possibles :

- Un décollement de la goutte de la surface de l'une des deux plaques de verre recouvertes de PDMS a lieu, ce qui réduit instantanément la masse mesurée par la balance à 0.

- La force exercée est maintenue jusqu'à la fin de l'expérience.

Lorsqu'une force est exercée sur la balance, ce phénomène peut lui-même être divisé en deux comportements différents. Dans un cas, l'évolution de la masse est brutale et rapide tandis qu'elle est bien plus lente dans le deuxième cas.

La figure 2.32 présente l'évolution de la masse enregistrée par la balance au cours du séchage. Chaque solution a été analysée deux fois, ce qui a permis de mettre en évidence la difficulté d'obtention de résultats reproductibles. Pour deux solutions exactement identiques, des comportements très différents peuvent en effet être observés. Ainsi, pour une solution à C_p = 50 g/L et à pH = 3, il est possible de voir sur la figure 2.32(a) que la première mesure présente un décollement de la goutte tandis que la deuxième n'en présente pas. L'exemple à pH = 9 illustre également ce manque de reproductibilité de la mesure (figure 2.32(c)), les deux solutions ne présentent aucun décollement mais la valeur de masse enregistrée par la balance est totalement différente dans les deux cas (-6 g et -42 g chacun). Des informations intéressantes peuvent néanmoins être exploitées: le point de chute observé pour des mesures différentes coïncide, une fois le temps normé par t/t_F.

A pH = 3, un total de 8 mesures a été effectué (à C_p = 50 g/L et C_p = 100 g/L). Parmi ces 8 mesures, 5 d'entre elles présentent un décollement de la surface. A pH = 6, ce sont 4 mesures sur 7 qui présentent également un décollement. Enfin, à pH = 9, les 6 expériences réalisées ne présentent aucun décollement. Le décollement semble donc être aléatoire pour les pH = 3 et pH = 6 mais ne semble pas l'être lorsque l'on se place à un pH de 9.

Une différence supplémentaire est observée quant à la vitesse à laquelle le point de chute se développe comme le montre la figure 2.33. A pH = 3 et pH = 6, qu'un décollement soit présent ou non, la chute ne dure qu'un court instant (entre 15 minutes et 25 minutes). Cette durée est considérée de la manière suivante : point de chute → instant où le décollement a lieu ou bien instant auquel la masse cesse d'évoluer vers des valeurs négatives comme illustré sur la figure 2.33. A pH = 9, cette durée augmente à 108 minutes - 150 minutes. La figure 2.33 indique la manière dont ce temps est estimé.

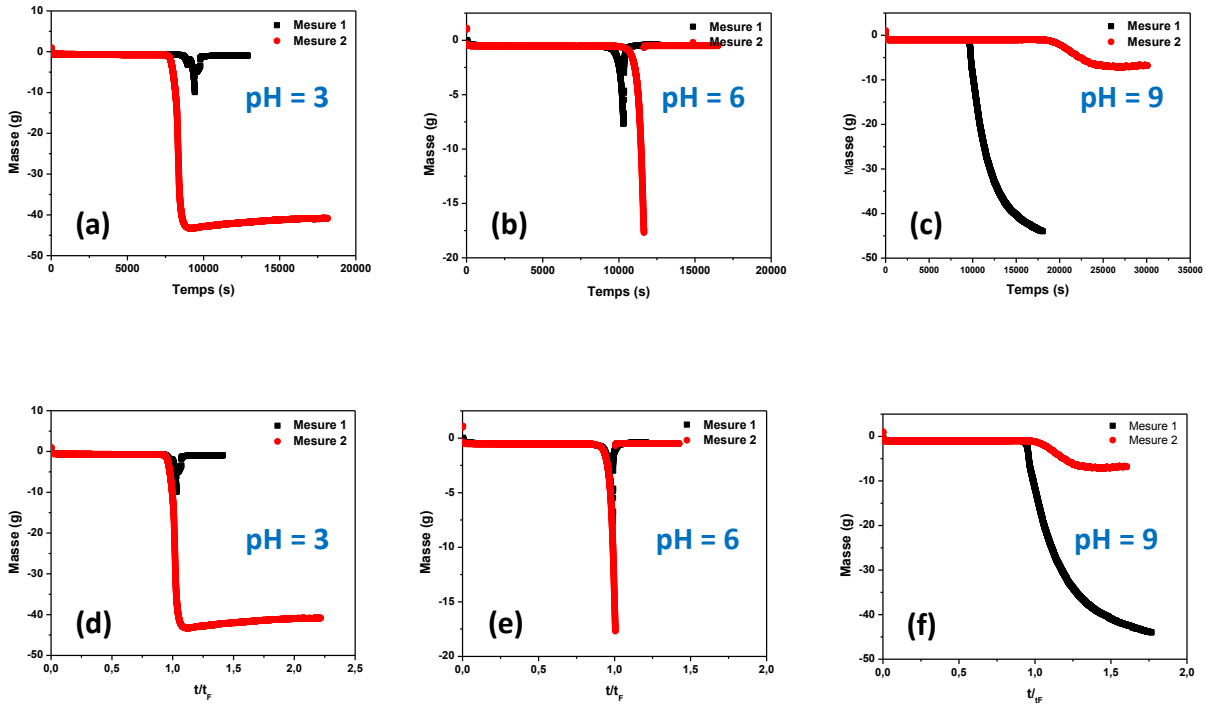

Figure 2.32 : Evolution de la masse en fonction du temps de séchage pour des solutions aqueuses de PMAA à C_p = 50 g/L. Les graphes (a), (b) et (c) correspondent aux mesures effectuées à pH = 3, 6 et 9, respectivement. Les graphes (d), (e) et (f) correspondent aux mêmes données mais après normalisation du temps t par t_F.

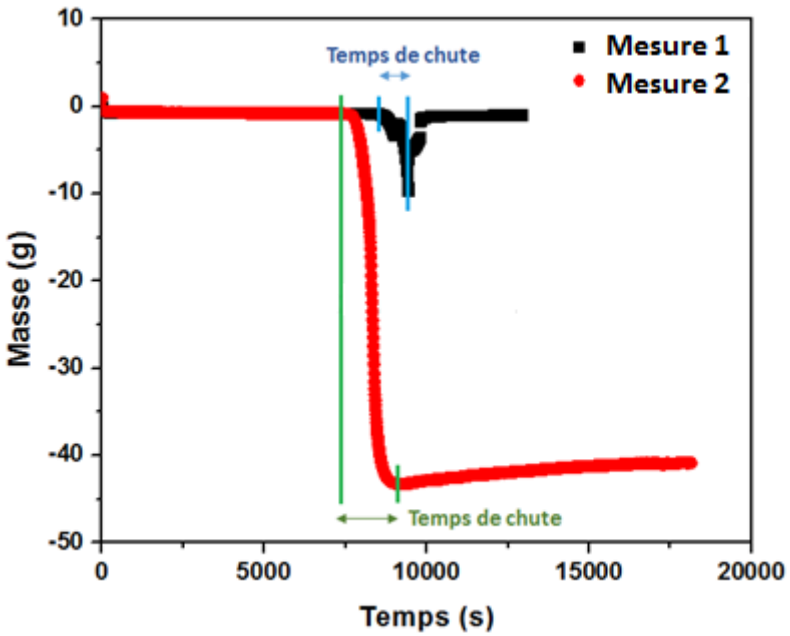

Figure 2.33 : Evolution de la masse mesurée par la balance au cours du séchage. Les barres verticales indiquent la façon dont est déterminé le temps de chute dans le cas d'un décollement de la goutte (barres bleues) ou sans décollement de la goutte (barres vertes).

Nous avons montré, dans la section 2.2.1, qu'une invagination plus ou moins importante a lieu à pH = 3 et pH = 6 tandis que la goutte reste à symétrie cylindrique à pH = 9. Or, la variation de masse indique que la goutte observée subit une certaine contrainte. La goutte de PMAA dans l'eau à pH = 9 n'a pas les moyens d'effectuer une déformation morphologique afin de réduire la contrainte qu'elle subit.

Les traitements qui suivent ont été réalisés par Jean-Baptiste SALMON, du LOF, après une amélioration du programme Matlab mettant en jeu les trois méthodes d'analyse précédemment décrites. La figure 2.34 présente l'évolution de la masse en fonction du temps de séchage pour une goutte de PMAA dans l'eau à C_p = 50 g/L et à pH = 3. La barre beige verticale représente la période au cours de laquelle l'invagination a lieu et la ligne verticale en pointillé indique l'instant où une différence de masse est ressentie. Ce résultat montre que le phénomène d'invagination n'est pas associé à l'augmentation de la masse.

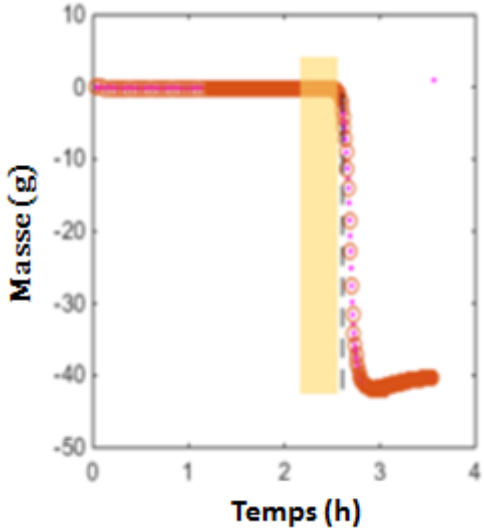

Figure 2.34 : Evolution de la masse en fonction du temps d'une goutte de solution de PMAA à pH = 3. La barre verticale beige indique la période d'invagination : celle-ci a lieu avant que la masse n'évolue.

La figure 2.35 représente les mêmes données et, plus précisément, la masse en fonction de la fraction volumique ϕ en PMAA. La figure 2.35 présente également l'évolution de la contrainte normale en fonction de la fraction volumique en polymère. La contrainte normale appliquée lors du séchage de la goutte, exprimée en Pascal, est calculée à partir de l'équation (2.9) :

$$\sigma = \frac{-mg}{A} \qquad \textit{Eq. 2.9}$$

où m représente la masse ressentie par la balance au cours du séchage (en kg), g la constante d'accélération égale à 9,80665 $m \cdot s^{-2}$ et A, l'aire de la goutte (en m^2). Ainsi, à ϕ ≈ 1 (lorsqu'il n'y a plus de solvant), la contrainte normale apparaît subitement et approche une valeur de 2 MPa.

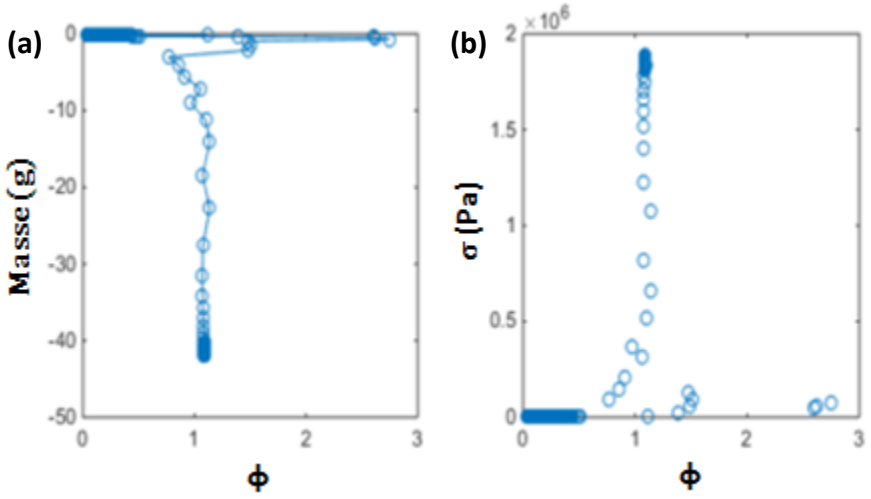

Figure 2.35 : Evolution de (a) la masse et de (b) la contrainte normale en fonction de la fraction volumique en polymère à C_p = 50 g/L et à pH = 3.

La figure 2.36 représente l'évolution de la masse en fonction du temps de séchage pour une solution de PMAA à C_p = 50 g/L et à pH = 9. La ligne verticale en pointillé indique l'instant où une différence de masse est ressentie. Il est possible de remarquer que l'évolution de la masse n'est pas aussi brutale que dans le cas de gouttes qui sèchent à pH = 3, celle-ci est plutôt progressive, comme cela est également illustré au niveau de la figure 2.33. Cette dernière prend forme à ϕ ≈ 0.5 (contre ϕ ≈ 1 dans le cas du pH = 3).

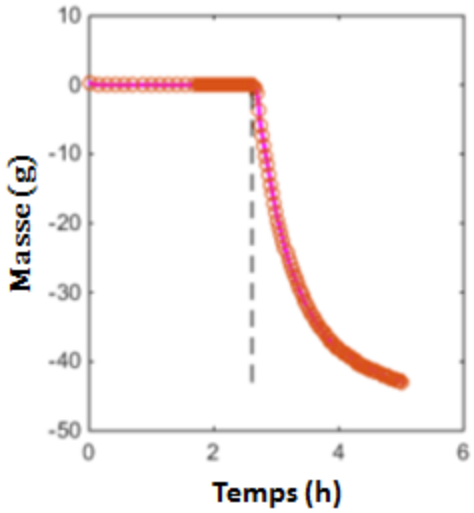

Figure 2.36 : Evolution de la masse en fonction du temps d'une solution aqueuse de PMAA à pH = 9. La masse évolue progressivement à partir de ϕ ≈ 0.5.

De même qu'à pH = 3, la masse et la contrainte normale sont représentées en fonction de la fraction volumique sur la figure 2.37(a) et (b). Les données de la figure 2.37, moins bruitées que celles de la figure 2.35(a), permettent d'effectuer un ajustement (ligne

discontinue rouge) par l'équation (2.10) obtenue et expliquée dans les travaux de Bouchaudy et al[9]:

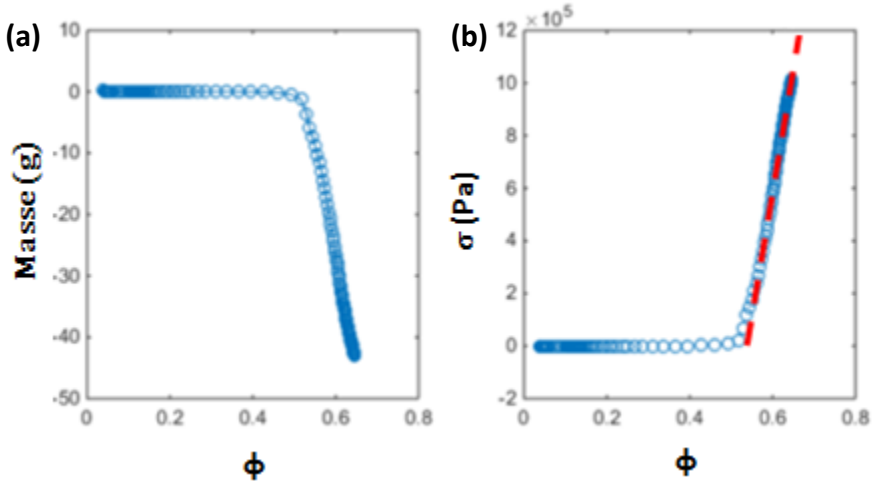

Figure 2.37 : (a) Evolution de la masse en fonction de la fraction volumique en polymère. (b) Représentation de la contrainte normale en fonction de la fraction volumique en polymère. La droite rouge représente l'ajustement des données par un modèle de module élastique (eq 2.10).

$$\sigma \approx -2G\frac{R}{Rc} = G\,\frac{\phi}{\phi c} \qquad \textit{Eq. 2.10}$$

où G représente le module de cisaillement, R le rayon initial de la goutte, R_c le rayon critique de la goutte à l'apparition de la contrainte normale, ϕ la fraction volumique en PMAA à l'état initial et ϕ_c la fraction volumique critique à l'apparition de la contrainte normale. Ainsi, à $\phi \approx 0.6$ en polymère, un module élastique de 5 MPa a pu être déduit à partir de cette équation.

Bouchaudy et al[9] ont étudié, à partir du même montage expérimental, un système composé exclusivement de nanoparticules de silice (Ludox AS40). La contrainte normale s'appliquant à leur système au cours du séchage a pu être déterminée : des valeurs proches de 1 kPa à $\phi \approx 0.35$ et montant à 100 kPa lorsque $\phi \approx 0.6$ ont été obtenues. Le système composé de PMAA a donc une contrainte normale bien plus importante que ces systèmes composé de nanoparticules de silice (0.1 MPa à la fin de leur séchage contre 2 MPa à la fin du séchage dans le cas d'un pH égal à 3, soit un rapport de 20).

2.3. Séchage de gouttes de PMAA-Silice

Le système initial composé de PMAA est maintenant analysé en présence de deux types de nanoparticules de silice, l'une sur lesquelles le polymère s'adsorbe peu (0.2 mm²/g, pour la silice dite « SiOH ») et l'autre sur lesquelles le polymère s'adsorbe plus (2 mm²/g, silice « SiN^+»). De même que précédemment, la morphologie de séchage, la concentration en polymère à certains stades du séchage (début de déformation et point de chute) et les variations de force appliquées sur le système sont analysés pour ce système.

2.3.1 Morphologies de séchage

2.3.1.1 Polymère en conformation globulaire (pH = 3)

D'après la figure 2.38, quelle que soit la silice utilisée, lorsque le polymère est en conformation globulaire, les morphologies obtenues sont très semblables aux morphologies correspondant aux solutions de PMAA sans silice : une invagination a eu lieu. Ces morphologies sont toutefois plus imposantes en termes de taille que dans le cas du polymère seul en solution malgré que les gouttes aient une taille de rayon proche.

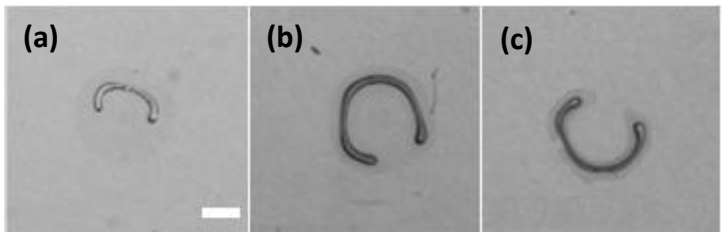

Figure 2.38 : Morphologie finale de séchage de gouttes composées de (a) PMAA ; (b) PMAA – Silice SiOH ; (c) PMAA – Silice SiN^+ à pH = 3. C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L. Le volume initial est de 2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

Ces morphologies, à nouveau déformées, s'interprètent par la formation d'une croûte. Cette croûte serait due à une diffusion du soluté plus lente que la vitesse d'évaporation de la goutte. Cela impliquerait une concentration non homogène au sein de la goutte.

2.3.1.2 Polymère en conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9)

2.3.1.2.1 Chaîne polymère moyennement chargée (pH = 6)

Après ajout de nanoparticules de silice, l'effet semble globalement être le même que celui observé à pH = 3. Les invaginations sont toujours présentes comme le présente la figure 2.39, davantage marquées que pour le polymère seul mais moins importantes qu'à pH = 3.

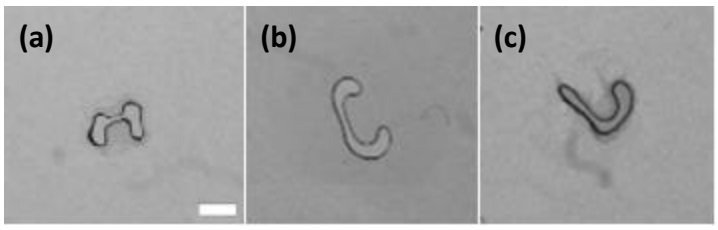

Figure 2.39 : Morphologie finale de séchage de gouttes composées de (a) PMAA ; (b) PMAA – Silice SiOH ; (c) PMAA – Silice SiN^+ à pH = 6. Les concentrations initiales en polymère et en silice sont de 50 g/L et 12.5 g/L, respectivement. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

2.3.1.2.2 Chaîne polymère très chargée (pH = 9)

La figure 2.40 présente les morphologies finales de gouttes de solutions de PMAA à pH = 9 (a) en absence et en présence de nanoparticules de silice de type SiOH (b) et de type SiN^+(c). Une forte différence est mise en avant avec l'ajout des nanoparticules de silice. Ici, la forme cylindrique de la goutte n'est pas maintenue jusqu'à la fin du séchage comme cela était observé pour le PMAA seul, en solution. De la même façon que pour les autres valeurs de pH, une déformation intervient avec la formation d'une invagination plus ou moins importante. Encore une fois ici, la présence de colloïdes de silice influe la forme finale de la goutte.

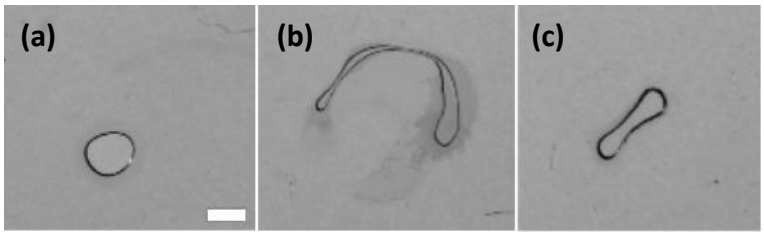

Figure 2.40 : Morphologie finale de séchage de gouttes composées de (a) PMAA ; (b) PMAA – Silice SiOH ; (c) PMAA – Silice SiN^+ à pH = 9. Les concentrations initiales en polymère et en silice sont de 50 g/L et 12.5 g/L, respectivement. Le volume initial est de 0.2 µL et la barre d'échelle représente 0.5 mm.

2.3.2 Comparaison des morphologies obtenues en présence et en absence de nanoparticules de silice selon la concentration : cas du pH = 3

La figure 2.41 présente les morphologies obtenues pour les systèmes PMAA et PMAA-Silice (SiOH), à pH = 3, pour différentes concentrations initiales en PMAA.

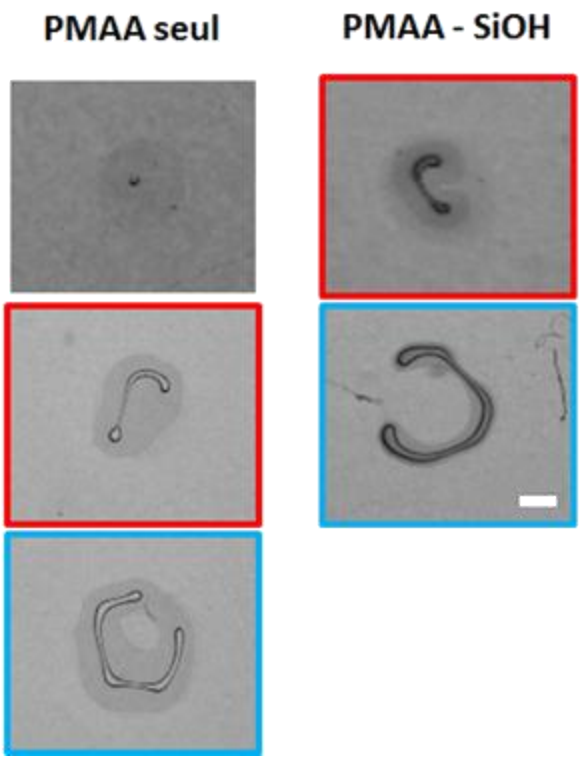

Figure 2.41 : Morphologies finales de séchage de gouttes pour les systèmes PMAA (colonne de gauche) et PMAA – Silice SiOH (colonne de droite). La première ligne correspond à C_p = 10 g/L et C_s = 2.5 g/L, La deuxième ligne à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L et la troisième ligne à C_p = 100 g/L. L'échelle représente 0.5 mm.

Pour le système PMAA, il est possible d'observer une morphologie d'une taille de plus en plus élevée au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en polymère. A C_p = 10 g/L, la quantité de matière est très faible et seul un point est visible. A C_p = 50 g/L, la quantité de matière plus importante mène à la formation d'un petit haltère. A C_p = 100 g/L, lorsque cette quantité de matière est doublée, l'haltère formé présente une morphologie de taille bien plus imposante. L'augmentation de la quantité de PMAA est donc responsable de la formation d'un solide plus volumineux. Lorsqu'on observe les morphologies obtenues lors de l'ajout de nanoparticules de silice SiOH, à ces mêmes concentrations en polymère, des similitudes intéressantes sont détectées :

- **La morphologie à C_p = 10 g/L et C_s = 2.5 g/L du système PMAA-SiOH est très semblable à celle formée par la solution du système PMAA à C_p = 50 g/L**
- **De même, celle à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L du système PMAA-SiOH est similaire à celle de la solution du système PMAA à C_p = 100 g/L**

En admettant que le PMAA soit considéré ici comme adoptant un comportement de type colloïde, il est possible qu'ajouter de la silice revienne à augmenter la concentration totale en colloïdes (PMAA en conformation globulaire + nanoparticules de silice) et que cela modifie la morphologie finale. Cependant, la fraction volumique en nanoparticules de silice

est extrêmement faible et ne peut à elle seule compenser la grande différence de concentration en polymère.

En prenant le cas des solutions aux encadrés rouges au niveau de la figure 2.41 :

- Pour le système PMAA à C_p = 50 g/L: ϕ_{PMAA} = 0.038

- Pour le système PMAA-SiOH à C_p = 10 g/L et C_s = 2.5 g/L:
  $\phi_{TOTAL} = \phi_{PMAA} + \phi_{Silice}$ = 0.0076 + 0.0011 = 0.0087

ϕ = 0.0087 est très inférieur à ϕ = 0.038. Ainsi une fraction volumique constituée du PMAA et des nanoparticules de silice ne peut expliquer à elle seule les équivalences de morphologies entre gouttes de PMAA et gouttes de PMAA-silice. Une autre hypothèse est que la silice possède un coefficient de diffusion plus faible que le PMAA.

Conclusion sur les morphologies de séchage obtenues.

Le suivi optique du séchage en géométrie confinée de gouttes de PMAA dans l'eau en présence de nanoparticules de silice a permis de mettre en avant des résultats différents en termes de morphologie. Quel que soit le pH, la goutte se retrouve déformée. Il est donc probable que les nanoparticules de silice aient un plus faible coefficient de diffusion que les chaînes de polymères et que celles-ci se retrouvent davantage au niveau du ménisque, induisant ainsi davantage de contraintes. Ce pourrait également être la raison pour laquelle le contraste est plus prononcé au niveau du ménisque des gouttes lorsque des nanoparticules de silice sont présentes.

A partir de l'équation de Stockes-Einstein, le coefficient de diffusion des nanoparticules de silice dans une suspension de polymère (valable en solution diluée) est calculé :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta} \qquad \textit{Eq. 2.11}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température (K), R le rayon des nanoparticules de silice (m) et la η viscosité dynamique de la solution (Pa.s).

De là, les nombres de Péclet sont calculés pour chacun des systèmes considérés à partir des équations 2.3 à 2.6. Pour V_s, on a pris la vitesse d'évaporation de l'eau V_s = 7,9618.10^8 m/s. Les viscosités de suspensions PMAA-silice ont été déduites des mesures reportées dans le chapitre 1 page 19. Un nombre de Péclet de l'ordre de 8 est trouvé, quelle que soit la valeur du pH pour les nanoparticules de silice. Pour le PMAA seul en solution à pH = 3 et à Cp = 50 g/L, cette concentration étant proche de la concentration de recouvrement c* = 27 g/L, le coefficient de diffusion du PMAA en conditions dilué a été utilisé en première approximation et un nombre de Péclet égal à 10 est trouvé. Pour cela, on a utilisé le rayon hydrodynamique R_h des globules de PMAA, obtenu à partir de son rayon de giration R_g calculé dans le chapitre 1. Avec R_g = 1,48E-8 m et $R_h \approx 4/3R_g$, R_h vaut 1,9.10^{-8} m. Rappelons que Pe > 1 prévoit la

formation d'une croûte. Les observations à pH = 3 sont donc en accord avec la théorie, la faible diffusion des solutés au sein de la goutte d'eau durant le séchage est responsable de la formation des croûtes, et donc de la déformation de gouttes observée. Concernant le PMAA seul en solution et à pH = 9, son nombre de Péclet n'a pas pu être calculé. A C_p = 50 g/L, en raison des chaînes de polymère étendues, la concentration de recouvrement des chaînes est déjà atteinte dès $C_p \approx 2$ g/L et un coefficient de diffusion collectif doit être utilisé. Ce coefficient de diffusion n'a pas pu être calculé pour le PMAA à pH = 9. Les gouttes conservant une forme cylindrique en séchant, une valeur inférieure à 1 est attendue.

La partie suivante sera consacrée à la détermination de la concentration en PMAA à différents stades de séchage.

2.3.3 Détermination de la concentration en polymère en présence de nanoparticules de silice

2.3.3.1 Elaboration de la courbe maîtresse du système PMAA-Silice

Le même traitement que pour le PMAA seul dans l'eau est appliqué pour les deux systèmes polymère-silice (SiOH et SiN^+) à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L. Les courbes obtenues sont représentées en figure 2.42. De la même manière que pour le PMAA seul en solution dans l'eau, tous les points mesurés convergent vers une seule et même courbe. Rappelons que chacune des deux courbes résulte d'un cumul de deux mesures réalisées à trois valeurs de pH (3, 6 et 9). De plus, les images sont analysées par trois méthodes différentes afin de déterminer les concentrations en polymère.

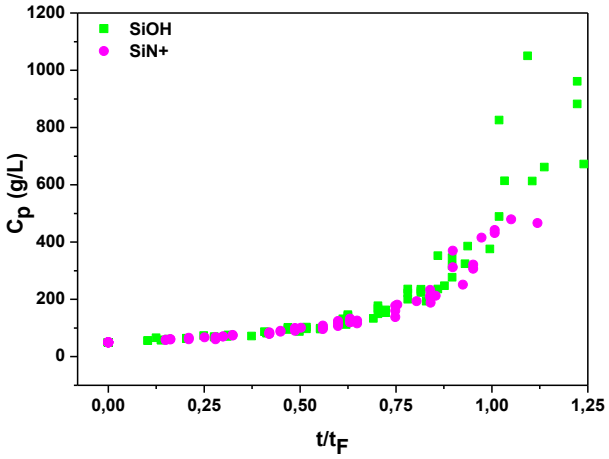

Figure 2.42 : Représentation de la concentration en PMAA en fonction du temps réduit t/t_F pour les systèmes PMAA – Silice. Les mêmes traitements que précédemment sont effectués. Les courbes des deux systèmes PMAA – Silice (SiOH en vert / SiN^+ en magenta) se confondent en une seule courbe. Les solutions initiales sont à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L.

La figure 2.43 présente les courbes maîtresses pour les solutions de polymère seul et les mélanges polymère-silice (PMAA-SiOH et PMAA-SiN$^+$ combinés en une seule courbe), une première différence semble avoir lieu pour $t/t_F \approx 0.75$. Les solutions de mélanges polymère-silice ayant une concentration totale en soluté plus élevée, l'apparition du deuxième régime de séchage intervient plus tôt que pour le polymère seul. La vitesse de séchage au sein de ce régime étant plus faible que pour le premier régime, cela expliquerait pourquoi les concentrations en polymère de la courbe maîtresse sans silice évoluent plus vite que son homologue en présence de silice. La difficulté du traitement d'images aux temps longs de séchage en raison des mauvais contrastes peut également être la cause de cette divergence. L'incertitude sur la concentration en PMAA semble être de plus en plus importante à mesure que la goutte sèche. Il faut également préciser que les concentrations en polymère déterminées restent une approximation puisque des dépôts ont lieu. Plus le séchage évolue et plus les dépôts sont importants : les concentrations en PMAA sont ainsi surestimées.

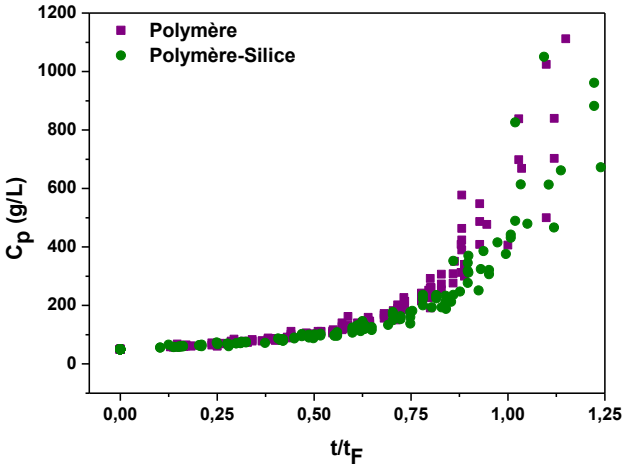

Figure 2.43 : Représentation de la concentration en polymère en fonction du temps réduit t/t_F pour les systèmes PMAA (symboles de couleur violette) ou PMAA – Silice (symboles de couleur verte). Les deux courbes se confondent à petites valeurs de t/t_F mais ne le sont plus à $t/t_F \approx 0.75$.

2.3.3.2 Détermination de la concentration en polymère à différents stades de séchage

De même que pour le cas des gouttes exclusivement composées de PMAA et d'eau, les concentrations de polymère en présence de nanoparticules de silice sont déterminées lors du début de la déformation mais aussi lors du point de chute. Les résultats sont les mêmes pour les deux types de silice. Ce sont donc des moyennes de l'ensemble des résultats PMAA-SiOH et PMAA-SiN$^+$ qui sont présentées dans cette partie. Ces mesures ont été effectuées à pH = 3 et pH = 6. A pH = 9, les solutions présentent toutes un point de chute. La valeur de t/t_F est cependant trop élevée ($t/t_F > 1$) pour permettre une détermination suffisamment précise de

la concentration en ce point sur la courbe maîtresse. Aucun résultat ne sera donc donné à pH = 9. Tous les résultats sont directement reportés sur le tableau 2.10.

Fraction volumique calculée en polymère PMAA			**PMAA**	**PMAA-Silice**
Fraction volumique au sein de la goutte pour :	**Première déformation**	**pH = 3**	**0.15 ± 0.01**	**0.10 ± 0.01**
		pH = 6	**0.24 ± 0.01**	**0.21 ± 0.02**
	Point de chute	**pH = 3**	**0.27 ± 0.01**	**0.25 ± 0.04**
		pH = 6	**0.24 ± 0.01**	**0.21 ± 0.03**

Tableau 2.10 Résumé des fractions volumiques en polymère obtenues aux stades de la première déformation et du point de chute en fonction du pH et du système utilisé.

Conclusion sur les concentrations en polymère aux différents stades du séchage dans le cas de gouttes composées de PMAA-Silice.

La présence de nanoparticules de silice au sein de solution de PMAA ne semble pas avoir une influence importante sur l'instant où la première déformation de la goutte ou le point de chute ont lieu. Seule la première déformation à pH = 3 présente une fraction volumique en PMAA différente selon la présence ou non de nanoparticules de silice, de $\phi \approx 0.1 \pm 0.01$ et $\phi \approx 0.15 \pm 0.01$, respectivement.

La partie suivante détaillera ces différences en fonction du pH, mais aussi de la présence ou non de nanoparticules de silice.

2.3.4 Evolution de la force exercée sur les plaques en verre par la goutte qui sèche en présence de silice

Le comportement observé concernant le mélange de polymère et de nanoparticules de silice est plus complexe. La tendance n'est pas systématiquement la même et semble parfois être aléatoire. Pour les deux types de nanoparticules de silice, les résultats à pH = 3 et pH = 6 sont plutôt en accord avec ceux observés pour le polymère seul à ces mêmes pH, c'est-à-dire un décollement ou non de la goutte d'une plaque de verre recouverte de PDMS et un point de chute brutal. Cependant, à pH = 9, des différences sont observés. Pour les

nanoparticules de silice de type –SiOH, un décollement brutal (Figure 2.44 (a)) prend forme tandis que pour les nanoparticules de silice de type –SiN$^+$, il n'y a pas de décollement du tout et la chute est très lente (Figure 2.44 (b)).

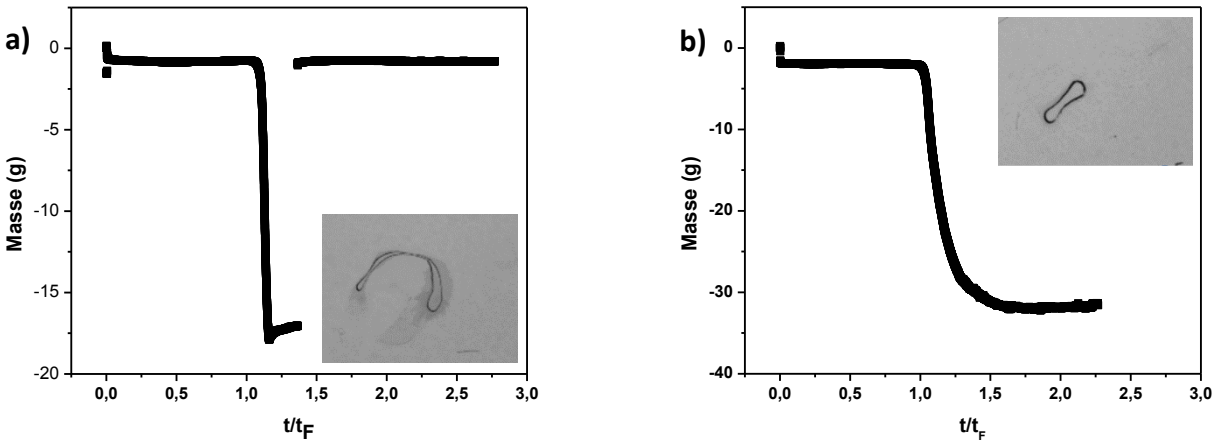

Figure 2.44 : Evolution de la masse en fonction du temps de séchage normé par t_F. (a) un décollement brutal a eu lieu tandis que (b) ne laisse apparaître aucun décollement, l'évolution de la masse est ici lente. Les inserts indiquent la morphologie atteinte après séchage.

En observant les morphologies qui leur sont liées, quelques réponses peuvent être apportées. Concernant la silice SiOH, il est possible de constater à quel point l'invagination s'est effectuée de façon importante au sein de la goutte tandis qu'elle s'est à peine effectuée pour la goutte composée de PMAA et de silice SiN$^+$. En faisant le parallèle avec le comportement des solutions de PMAA aux différents pH, il est possible d'émettre l'hypothèse que la durée de la chute est fonction de l'invagination. Plus la contrainte s'est dissipée au sein de la goutte, plus l'invagination sera forte et ainsi plus vite aura lieu la chute de masse.

3. Conclusion du chapitre 2

Il a été évoqué en ce début de chapitre le comportement particulier du poly(acide méthacrylique) qui se rapproche de celui des colloïdes du point de vue de son comportement rhéologique. Au vu des résultats qui ont été présentés ici, il est possible de confirmer que ce polymère a tendance à se comporter comme un colloïde, encore une fois, mais cette fois-ci en termes de morphologie de séchage. Lorsqu'une goutte est seulement constituée de nanoparticules de silice, celle-ci subira des contraintes. Afin de pouvoir dissiper l'énergie associée, la goutte verra sa morphologie changer, passant d'une forme parfaitement cylindrique à une forme en haltère. Cette déformation est rendue possible car le centre de cette goutte est plus « mou » que sa périphérie.

Lorsque le poly(acide méthacrylique) est sous conformation globulaire, c'est-à-dire à une valeur de pH inférieure à 6, les chaînes de PMAA occupent un volume similaire à celui des nanoparticules de silice. Les morphologies de séchage sont également similaires, de type haltère. Cela mène donc encore une fois à la conclusion que le PMAA se comporte comme un colloïde lorsque les chaînes sont en conformation globulaire. Une autre hypothèse reste toutefois envisageable, le polymère hydrophobe pourrait être localisé en bordure de goutte afin de diminuer le contact avec l'eau, formant ainsi rapidement ces croûtes.

En opposition à cette conformation globulaire, le polymère adopte une conformation très étirée à pH = 9. La morphologie finale de la goutte séchée diffère alors totalement de celle obtenue à pH = 3 : des gouttes de morphologie plus ou moins cylindriques sont obtenues. Lorsque le polymère est en conformation étirée, la concentration de recouvrement des chaînes est plus faible et la goutte atteint donc un stade gélifié plus rapidement. De ce fait, la déformation de la goutte pourrait être moins favorable, le cœur n'étant plus aussi « mou » qu'à pH = 3 sans dissipation des contraintes subies, la goutte garde sa forme cylindrique. Afin de compenser cela, une contrainte lente est appliquée entre les plaques de verre, comme le suggère la variation de masse.

Enfin, les concentrations en polymère aux différents stades de séchage identifiés (début de la déformation de goutte et point de chute) ne dépendent pas de la concentration initiale en polymère. Celles-ci dépendent de la conformation des chaînes de polymères : le début de la déformation intervient à une plus haute concentration lorsque le PMAA est sous conformation étirée que sous conformation globulaire.

L'ajout de nanoparticules de silice au sein de solutions de PMAA modifie la morphologie de séchage. A pH =3, la taille de l'haltère formée est plus grosse. Le type de silice utilisé n'influence pas ce résultat. A pH = 9, la présence de nanoparticules de silice induit la formation d'invaginations, initialement absentes dans le cas de solutions de PMAA seul. L'évolution de la masse en fonction du temps de séchage diffère selon la silice utilisée. Un

décollement brutal a lieu pour la silice SiOH tandis qu'une progression lente est présente pour la silice SiN^+. Enfin, les concentrations en PMAA aux différents stades de séchage identifiés pour les systèmes PMAA-silice sont semblables aux résultats du système PMAA.

4. Références

[1]Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R., & Witten, T. A. (1997). *Nature, 389(6653), 827–829.*

[2]Jafari Kang, S., Vandadi, V., Felske, J. D., & Masoud, H. (2016). Alternative mechanism for coffee-ring deposition based on active role of free surface. Physical Review E, 94(6).

[3]Hu, H., & Larson, R. G. (2006). Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. The Journal of Physical Chemistry B, 110(14), 7090–7094.

[4]Yunker, P. J., Still, T., Lohr, M. A., & Yodh, A. G. (2011). Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. Nature, 476(7360), 308–311.

[5]Ooi, Y., Hanasaki, I., Mizumura, D., & Matsuda, Y. (2017). Suppressing the coffee-ring effect of colloidal droplets by dispersed cellulose nanofibers. Science and Technology of Advanced Materials, 18(1), 316–324.

[6]Larson, R. G. (2014). Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. AIChE Journal, 60(5), 1538–1571.

[7]Clément, F., & Leng, J. (2004). Evaporation of Liquids and Solutions in Confined Geometry. Langmuir, 20(16), 6538–6541.

[8]Chandrasekhar, S. (1981). Hydrodynamic and hydromagnetic stability ([Dover ed.]. ed.). New York: Dover. ISBN 978-0486640716.

[9]Bouchaudy, A., Salmon, J-B. Drying-induced stresses before solidification in colloidal dispersions: in situ measurements, Soft Matter, 2019, 15, 2768.

[10]Daubersies, L., & Salmon, J.-B. (2011). Evaporation of solutions and colloidal dispersions in confined droplets. Physical Review E, 84(3).

[11]Daubersies, L., Leng, J., & Salmon, J.-B. (2012). Confined drying of a complex fluid drop: phase diagram, activity, and mutual diffusion coefficient. Soft Matter, 8(21), 5923.

[12]Getling, A. V. (1998). Bénard–Rayleigh Convection: Structures and Dynamics. World Scientific. ISBN 978-981-02-2657-2.

[13]Selva, B., Daubersies, L., & Salmon, J.-B. (2012). Solutal Convection in Confined Geometries: Enhancement of Colloidal Transport. Physical Review Letters, 108(19).

[14]Loussert, C., Bouchaudy, A., & Salmon, J.-B. (2016). Drying Dynamics of a Charged Colloidal Dispersion in a Confined Drop. *Physical Review Fluids*, American Physical Society, 2016, 1, pp.084201.

[15]Giorgiutti-Dauphiné, F., & Pauchard, L. (2013). *Direct observation of concentration profiles induced by drying of a 2D colloidal dispersion drop. Journal of Colloid and Interface Science, 395, 263–268.*

[16]Leng, J. (2010). *Drying of a colloidal suspension in confined geometry. Physical Review E, 82(2).*

[17]Boulogne, F., Giorgiutti-Dauphiné, F., & Pauchard, L. (2013). *The buckling and invagination process during consolidation of colloidal droplets. Soft Matter, 9(3), 750–757.*

[18]Pauchard, L., Mermet-Guyennet, M., & Giorgiutti-Dauphiné, F. (2011). *Invagination process induced by 2D desiccation of colloidal solutions. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 50(5-6), 483–485.*

[19]Giorgiutti-Dauphiné, F., & Pauchard, L. (2018). *Drying drops. The European Physical Journal E, 41(3).*

[20]Zeid, W.B.; Brutin, D. Colloids Surf. A430, 1 (2013)

[21]Lee, S. J., Hong, J., & Choi, Y.-S. (2014). *Evaporation-Induced Flows inside a Confined Droplet of Diluted Saline Solution. Langmuir, 30(26), 7710–7715.*

[22]Yunker, P. J., Gratale, M., Lohr, M. A., Still, T., Lubensky, T. C., & Yodh, A. G. (2012). *Influence of Particle Shape on Bending Rigidity of Colloidal Monolayer Membranes and Particle Deposition during Droplet Evaporation in Confined Geometries. Physical Review Letters, 108(22).*

[23]Yabu, H., & Shimomura, M. (2005). *Preparation of Self-Organized Mesoscale Polymer Patterns on a Solid Substrate: Continuous Pattern Formation from a Receding Meniscus. Advanced Functional Materials, 15(4), 575–581.*

[24]Byun, M., Bowden, N. B., & Lin, Z. (2010). *Hierarchically Organized Structures Engineered from Controlled Evaporative Self-Assembly. Nano Letters, 10(8), 3111–3117.*

[25]Lin, Z. (2010). *Controlled evaporative assembly of polymers from confined solutions. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 48(24), 2552–2557.*

[26]Lin, Y., Balizan, E., Lee, L. A., Niu, Z., & Wang, Q. (2009). *Self-Assembly of Rodlike Bio-nanoparticles in Capillary Tubes. Angewandte Chemie International Edition, 49(5), 868–872.*

[27]Hong, S. W., Wang, J., & Lin, Z. (2009). *Evolution of Ordered Block Copolymer Serpentines into a Macroscopic, Hierarchically Ordered Web. Angewandte Chemie International Edition, 48(44), 8356–8360.*

Chapitre 3 : Séchage in-situ de gouttes sous faisceau de rayons-X

Chapitre 3

1. INTRODUCTION 127

2. SECHAGE IN-SITU SOUS FAISCEAU DE RAYON-X 130

2.1 PRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL 130

2.1.1 Méthode d'analyse 131

2.1.2 Les limites de la technique 133

3. LE SECHAGE SOUS FAISCEAU DE RAYONS-X DE SYSTEMES POLYMERE-SILICE 137

3.1 LES PARAMETRES ETUDIES 137

3.2 POLY (ACIDE METHACRYLIQUE) SOUS CONFORMATION GLOBULAIRE (PH = 3) 138

3.2.1 Système avec interface à faible adsorption (SiOH) à pH = 3 138

3.2.2 Système avec interface à forte adsorption (SiN^+ et $SiNH_2$) à pH = 3 143

3.2.2.1 PMAA – SiN^+ 143

3.2.2.2 PMAA – $SiNH_2$ 145

3.3 POLY (ACIDE METHACRYLIQUE) SOUS CONFORMATION PELOTE PLUS OU MOINS ETIREE (PH = 6 ET PH = 9) 148

3.3.1 Polymère sous conformation pelote peu étirée (pH = 6) 148

3.3.1.1 PMAA – SiOH 148

3.3.1.2 PMAA – SiN^+ 150

3.3.1.3 PMAA – $SiNH_2$ 151

3.3.2 Polymère sous conformation pelote très étirée (pH = 9) 154

3.3.2.1 PMAA – SiOH 155

3.3.2.2 PMAA – SiN^+ 157

3.3.2.3 PMAA – $SiNH_2$ 158

4. PARALLELE AVEC LES EXPERIENCES DE SECHAGE DE GOUTTE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE 164

5. CONCLUSION DU CHAPITRE 3 168

6. RÉFÉRENCES 169

1. Introduction

Le séchage de matériaux composites est un processus présent dans de nombreuses applications : le vernis et la peinture en sont un parfait exemple. Initialement à l'état liquide, ces fluides sont appliqués sur une surface et laissés à sécher. Une fois le solvant évaporé, un matériau solide, différent de son état initial, est obtenu. Les propriétés macroscopiques des matériaux, notamment mécaniques, dépendent de la structure formée à l'échelle nanométrique. Afin de mieux comprendre le lien entre les structures formées et les comportements mécaniques de ces matériaux solides, il convient d'analyser leur structure. Seulement, l'analyse comparative de l'état initial et de l'état final n'est pas aisée. Les deux structures pouvant complètement différer, il devient nécessaire de suivre la façon dont se structure le matériau lors du séchage mais aussi de connaître l'influence des paramètres du séchage et des conditions initiales sur la structure finale. Pour ce faire, de nombreux suivis expérimentaux ont été réalisés, notamment par diffusion de rayons-X aux petits angles.

La diffusion de rayons-X aux petits angles peut être utilisée pour suivre l'évolution ou l'apparition de structures au cours du séchage pour plusieurs raisons. L'expérience est rapide et rend le suivi cinétique possible. Elle permet également de sonder des structures dans des liquides, des gels et des solides. Ainsi, l'analyse structurale d'une dispersion colloïdale de l'état initial liquide à l'état final solide est possible.

Différents montages expérimentaux ont été mis au point d'après la littérature selon le type d'échantillon à étudier. La figure 3.1 en présente quelques-uns. Ainsi, les échantillons devant absolument rester à plat peuvent être analysés en utilisant un miroir en diamant afin de dévier le faisceau de rayons-X comme illustré dans la figure 3.1 (a). Pour les échantillons n'ayant pas besoin de position complexe, un simple porte échantillon suffit (Figure 3.1 (b)).

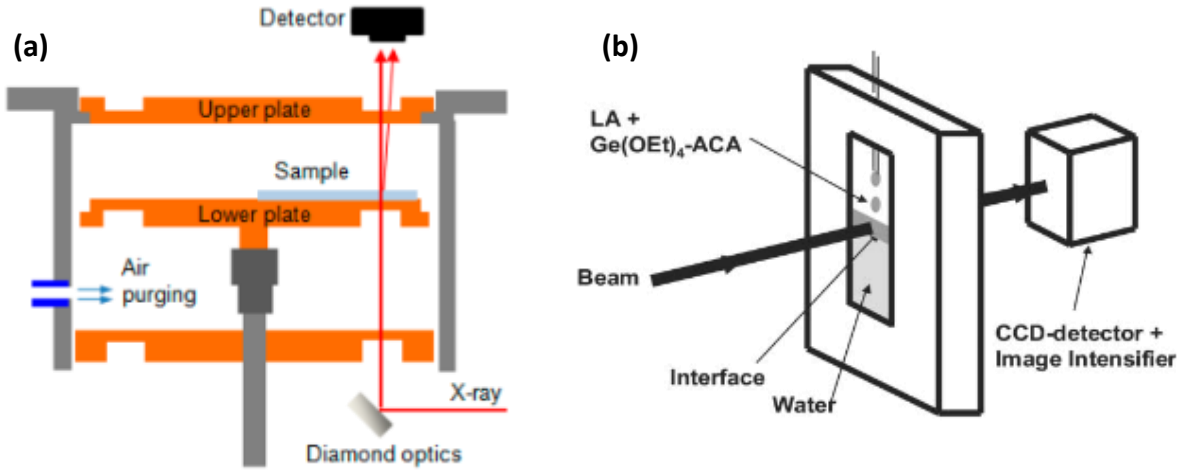

Figure 3.1 : Présentation de deux montages expérimentaux utilisés dans la littérature en diffusion de rayons-X à petits angles : (a) Pour un échantillon à plat, un miroir en diamant est utilisé pour réfléchir le faisceau de rayons-X ; (b) Un porte échantillon fixe est utilisé pour immobiliser l'échantillon et ainsi en analyser une zone précise. Figures issues de la référence 1 et 2, respectivement.

Les expériences in-situ sous faisceau de rayons-X aux petits angles permettent d'obtenir différentes informations sur les structures présentes et les publications à leur sujet ne manquent pas. Bien que cette technique soit utilisée dans tout domaine (formation de micelles, de nanofils et d'autres encore[3-6]) seul des cas mettant en avant un suivi in-situ de la structure formée par des colloïdes seront présentés. La figure 3.2 présente deux cas distincts : une évolution ou non du pic de structure.

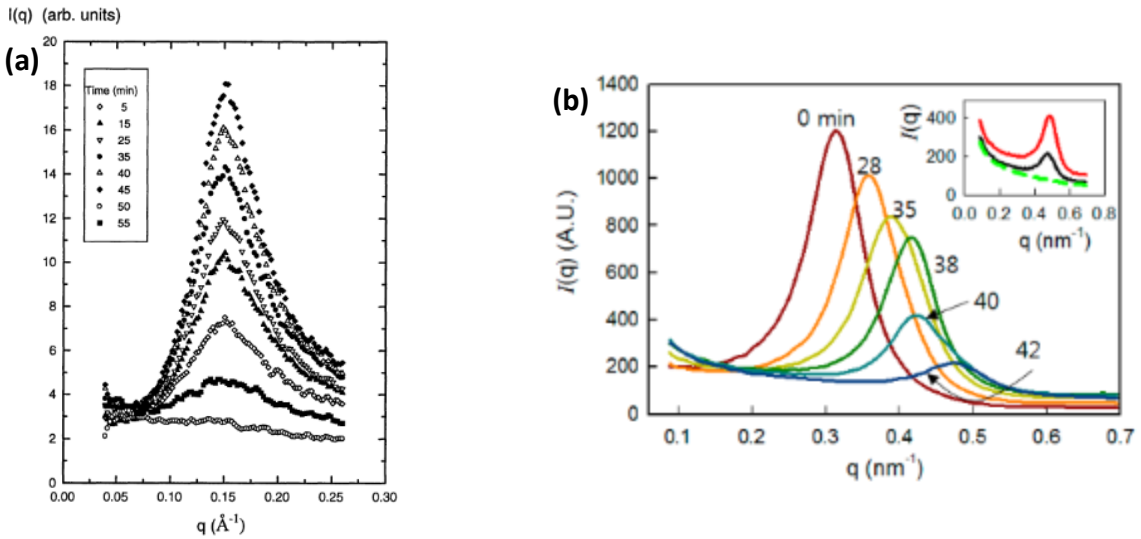

Figure 3.2 : Présentations de deux cas distincts : (a) Un pic de structure apparaît et ne varie pas au cours du temps pour un système composé de silica-polypropylèneglycol; (b) Un pic de structure qui se déplace sur la droite au cours du temps pour un système de silice Ludox. Figures issues de la référence 7 et 1, respectivement.

Léang et al[7] ont suivi l'évolution de la structure formée par des nanoparticules de silice au niveau de la croûte d'un film durant le séchage, où les premières contraintes ont lieu. Il leur a été possible de suivre la transition sol-gel au niveau de la surface du film, ce qui a été suivi de la formation d'une peau macroscopique. Dans ce travail, les structures formées à la surface ou au centre de l'échantillon ne présentent pas de différence. Kim et al[1] ont effectué le séchage d'une suspension colloïdale de silice Ludox sous faisceau de rayons-X aux petits angles. Deux phénomènes sont présents dans le processus de solidification de son système: un premier concerne l'organisation progressive des colloïdes et le deuxième est une agrégation soudaine. Le premier phénomène concerne toute la première phase de séchage et le deuxième a lieu lorsque la pression capillaire devient plus importante que l'énergie de répulsion électrostatique. Le déplacement des particules contribue également à la formation des agrégats. Moro et al[8] ont étudié la différence de comportement entre une nanoparticule de silice hydrophile et hydrophobe soumises au stress provoqué par le séchage. Lors du séchage, les interactions hydrophobes perturbent les interactions interparticules et les structures formées sont ainsi moins organisées. Ainsi des structures très poreuses et imperméables sont obtenues avec les silices hydrophobes alors que des structures denses et hygroscopiques sont obtenues avec les silices hydrophobes. Dahmouche et al.[9] ont suivi la formation, la gélification, le vieillissement et le séchage de nanoparticules de silices modifiées

nommées silica-polypropyleneglycol. Ces auteurs réalisent des expériences in-situ en SAXS. Durant la gélification et le vieillissement du système, la dimension fractale évolue 2.4 à 2.8, suggérant une modification des structures présentes. Ils suggèrent que cette modification implique deux différents mécanismes : des agrégats de type particule-cluster sont d'abord formés puis des agrégats de type cluster-cluster suivent. Durant le séchage, un pic caractéristique correspondant à la distance entre deux particules apparaît et sa position ne change pas tout au long du processus de séchage.

Ainsi, le séchage de gouttes sous faisceau de rayons-X permet d'obtenir deux informations majeures :

- L'apparition ou non d'un pic de structure traduisant une certaine organisation des particules puis l'évolution de ce pic au cours du séchage
- Le type de structure formé par les particules à partir de la loi de puissance présente aux petites valeurs de q.

Ce sont ces mêmes informations qui seront étudiées au cours de ce chapitre de thèse.

2. Séchage in-situ sous faisceau de Rayon-X

Il a été vu dans le chapitre précédent de quelle façon la goutte de polymère, en présence ou non de nanoparticules de silice, séchait au niveau macroscopique. Ce chapitre s'intéresse au séchage de ces mêmes systèmes, mais à un niveau d'échelle différent. Ici, la structure au niveau nanométrique sera étudiée à l'aide de la diffusion de rayons-X aux petits angles. Un montage permet de faire sécher une goutte à la verticale, encore une fois en géométrie confinée et ce directement sous faisceau de rayons-X. Ainsi, la structure formée par les nanoparticules de silice pourra être suivie tout au cours du séchage des gouttes. Ce chapitre, divisé en trois parties, présentera en premier lieu le montage expérimental et la méthode d'analyse utilisée. Enfin, les résultats quant au séchage in-situ de trois systèmes, PMAA-SiOH, PMAA-SiN^+, PMAA-$SiNH_2$, seront présentés. Cette étude finira sur un comparatif des résultats obtenus avec les diagrammes d'état du premier chapitre mais aussi sur le séchage de gouttes à l'échelle macroscopique du second chapitre.

Effectuer un séchage sous faisceau de rayon-X permet tout d'abord d'obtenir des informations quant à la taille, la forme ou encore les structures formées par les objets en solution, dans les gels ou encore dans les solides. Enfin, cette expérience permet également de suivre l'évolution structurelle de la silice d'un état initial peu concentré liquide à un état final concentré plus ou moins sec. Dans ce système, la forte différence de contraste entre le polymère et les nanoparticules de silice a pour conséquence de « masquer » le signal provenant du polymère, ainsi, les résultats obtenus expérimentalement permettent principalement d'obtenir des informations sur les nanoparticules de silice, tant à l'état initial qu'à l'état final. Ces expériences sont effectuées sur le XEUSS 2.0, élaboré par XENOCS.

2.1. Présentation du montage expérimental

La figure 3.3 présente le montage expérimental utilisé. Le principe du séchage en géométrie confinée est de nouveau exploité dans ce chapitre. La goutte de solution à sécher est placée entre deux couches de kapton (polymère à base d'imide, sous forme de scotch, un matériau diffusant très peu permettant d'obtenir un signal sans interférences. Entre ces couches de kapton, un joint de 1mm de large est déposé afin de contrôler au maximum l'épaisseur de la goutte. Des trous sont effectués de façon régulière entre la goutte et le joint pour qu'un flux d'air soit présent. Enfin, le tout est déposé sur un support lui-même fixé sur la machine, à la verticale. La goutte déposée possède alors un diamètre de 2 mm à 3 mm, tient entre les deux couches de kapton par capillarité, et ce tout au long du séchage.

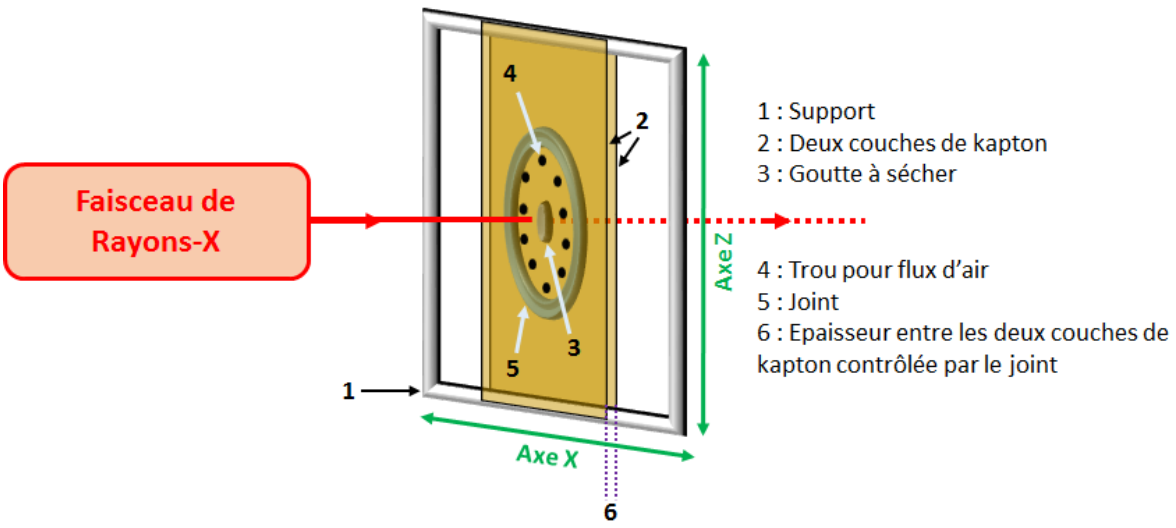

Figure 3.3 : Présentation du montage expérimental utilisé pour les expériences de séchage de gouttes in-situ sous faisceau de rayons-X.

2.1.1 Méthode d'analyse

Une fois la goutte déposée, un scan est effectué sur deux axes, X et Z, afin de localiser la goutte de façon précise. De là, les coordonnées du centre de la goutte sont connues et la première acquisition est lancée. Chaque mesure dure dix minutes et est effectuée au centre de la goutte. Une fois que la mesure est finie, la goutte a légèrement séché et son volume diminue. Un scan est effectué pour localiser le nouveau centre de la goutte et une mesure est relancée. Cette démarche est répétée jusqu'à ce que la goutte soit entièrement séchée, c'est-à-dire quand la structure ne varie plus et que l'intensité diffusée n'augmente plus. Une mesure supplémentaire est effectuée le lendemain afin de vérifier qu'il n'y a plus d'évolution de la structure. La figure 3.4 présente un exemple de scan effectué sur les deux axes, X et Z, d'un échantillon. Les tracés les plus à l'extérieur (traits bleus) représentent une goutte à son état initial tandis que les tracés situés les plus à l'intérieur (traits rouges) représentent la goutte dans son état final. Les tracés intermédiaires (traits noirs) quant à eux représentent la goutte aux différents stades de séchage. Le centre de la goutte est alors déterminé comme étant la position située au milieu de ces tracés.

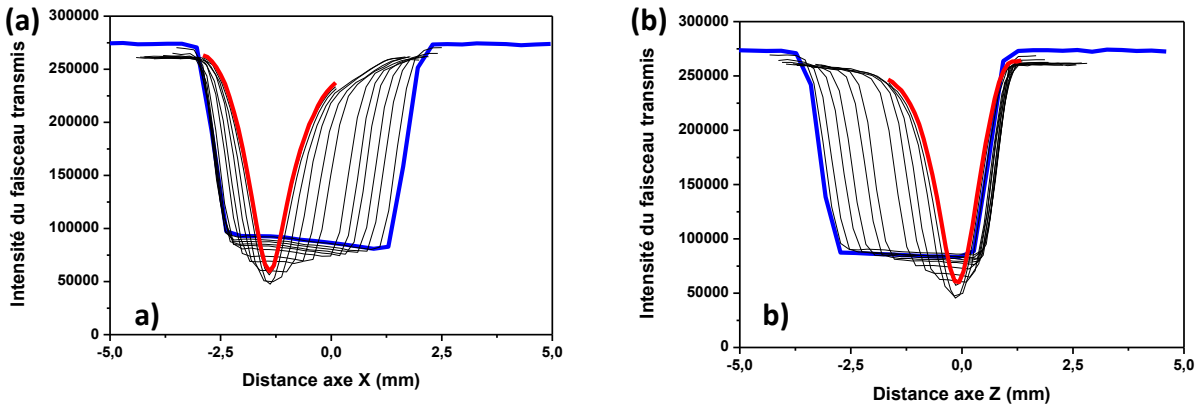

Figure 3.4 : Transmission du faisceau de rayon-X à travers la goutte et son évolution avec le temps tout au long du séchage dans l'exemple d'un système PMAA-Silice (SiN^+) à pH = 3, la ligne bleue et rouge correspondent à l'état initial et à l'état final, respectivement (a) Axe X; (b) Axe Y.

Ces scans permettent non seulement d'avoir la position du centre de la goutte, mais également de savoir de quelle façon la goutte va sécher d'un point de vue directionnel. La goutte ne sèche pas de façon homothétique mais son centre se déplace. L'évolution des scans sur les axes X et Z permet de confirmer que la goutte va sécher vers le bas et vers la gauche. La figure 3.5 représente l'évolution de la position de la goutte dans l'exemple d'un système PMAA-Silice (SiN^+) à pH = 3, de l'état initial à l'état final.

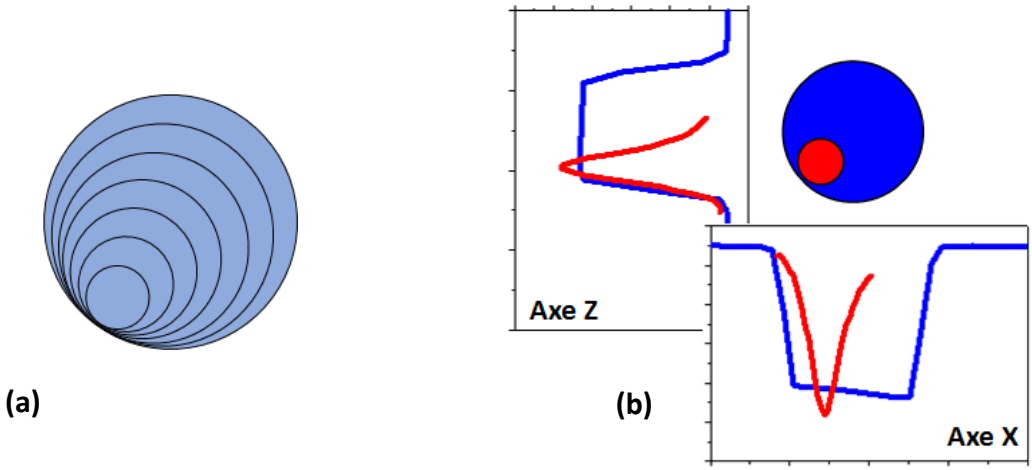

Figure 3.5 : (a) Evolution de la périphérie de la goutte tout au cours du séchage dans l'exemple d'un système PMAA-Silice (SiN^+) à pH = 3 ; (b) La transmission permet de suivre l'évolution de la goutte au cours du séchage. Ici, le centre de la goutte se déplace vers le bas et vers la gauche.

2.1.2 Les limites de la technique

Bien que ce montage expérimental présente un certain nombre de points positifs, celui-ci présente toutefois une limite : l'apparition de contraintes et de déformations au sein de la goutte durant le processus de séchage rend difficile la détermination de la concentration en nanoparticules de silice. Lorsqu'une goutte sèche, différents stades de séchage sont visibles. Une goutte composée d'eau en grande quantité et de soluté séchera dans un premier temps comme une goutte d'eau pure jusqu'à transiter dans un second régime de séchage lorsque la concentration en soluté devient suffisamment grande. Dans cette expérience, les mêmes comportements que ceux obtenus dans le chapitre précédent semblent être présents. La goutte située entre les deux couches de kapton sèchera dans un premier temps de façon isotrope et linéaire : l'épaisseur de la goutte est constante et l'augmentation de la concentration en nanoparticules de silice est linéaire. Dans un deuxième temps, cette goutte forme un pont de plus en plus prononcé entre les deux couches de kapton: il ne sera plus possible de calculer la concentration en nanoparticules de silice. Enfin, la gravité peut aussi être source de problème. Bien que la goutte tienne entre les deux couches de kapton, celle-ci descend tout de même au cours de l'expérience comme visible sur la figure 3.5 (a).

- **Exemple du système PMAA-Silice (SiOH) à pH = 3**

Les figures présentées dans cette sous-partie illustrent le problème rencontré. La figure 3.6 présente la succession des scans réalisés pour le système PMAA-SiOH à pH = 3. Il est possible d'y distinguer deux régimes : en vert le premier régime, lorsque la goutte sèche de façon isotrope et linéaire, et en magenta un deuxième régime. Ces scans prenant, de façon simplifiée, la forme de la goutte, il est visible qu'un changement assez brutal se produit lors de la transition scan vert – scan magenta.

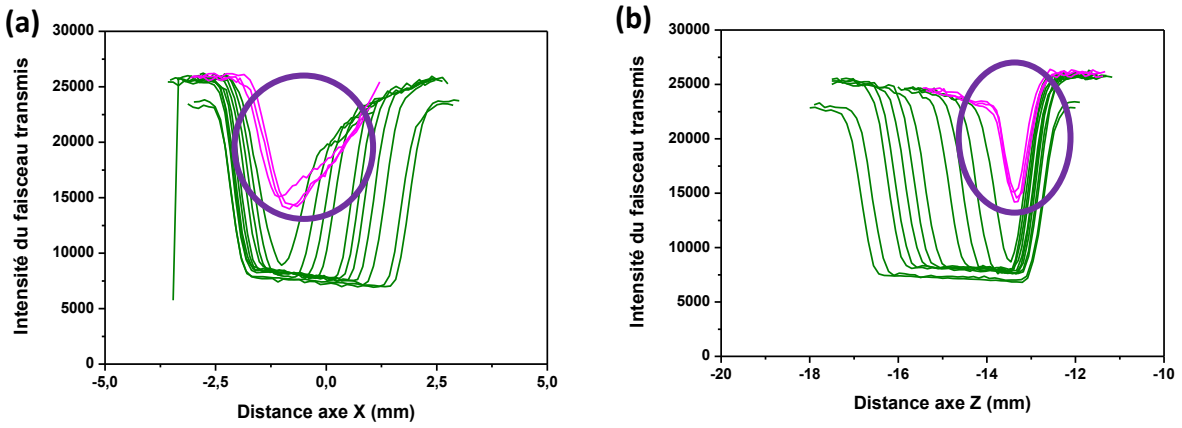

Figure 3.6 : Transmission du faisceau de rayon-X à travers la goutte et son évolution avec le temps tout au long du séchage dans le cas d'un système PMAA-Silice (SiOH) à pH = 3, les lignes vertes et violettes correspondent aux stades auxquelles la goutte sèche de façon isotropique ou non, respectivement. (a) Axe X; (b) Axe Y.

La figure 3.7 présente l'évolution de la transmission et de la concentration en nanoparticules de silice en fonction de la durée de séchage. Cette concentration est calculée de la même façon que dans le chapitre 1 en utilisant l'équation 1.18 page 20. Il est possible de visualiser deux régimes distincts. Dans le premier, ces deux paramètres évoluent de façon linéaire avec le temps de séchage. Lorsque la goutte sèche, la concentration en nanoparticules de silice augmente, ce qui a pour conséquence de faire diminuer la transmission. A une certaine concentration critique, ces deux valeurs changeront de tendance, cette fois-ci beaucoup plus fluctuantes. Cela s'explique par le fait qu'une compétition a lieu entre l'épaisseur de la goutte, la concentration locale en nanoparticules de silice mais aussi par la forme d'altère formée aux derniers stades du séchage.

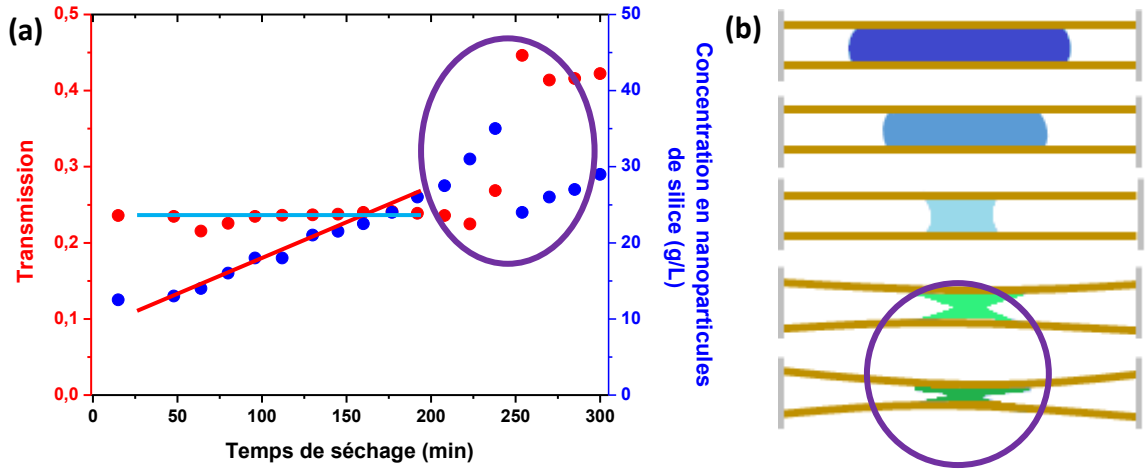

Figure 3.7 : (a) Evolution de la transmission et de la concentration en nanoparticules de silice au cours du séchage dans le cas d'un système PMAA-Silice (SiOH) à pH = 3 ; (b) Schéma présentant l'évolution de profil d'une goutte qui sèche sous la géométrie confinée utilisée. La goutte sèche de façon isotrope dans les trois premiers stades puis une déformation brutale surviendra aux deux derniers stades.

Pour une quantité de matière identique :

- Si l'épaisseur de la goutte est constante au cours du séchage comme le représente la figure 3.8 (a) :
  Le diamètre de la goutte diminue, la concentration locale en nanoparticules de silice et en polymère augmente et la transmission diminue.

- Si l'épaisseur de la goutte est constante au cours du séchage mais qu'un altère se forme comme le représente la figure 3.8 (b) :
  Le diamètre de la goutte diminue, la concentration locale en nanoparticules de silice et en polymère augmente et la transmission diminue dans le premier stade du séchage.

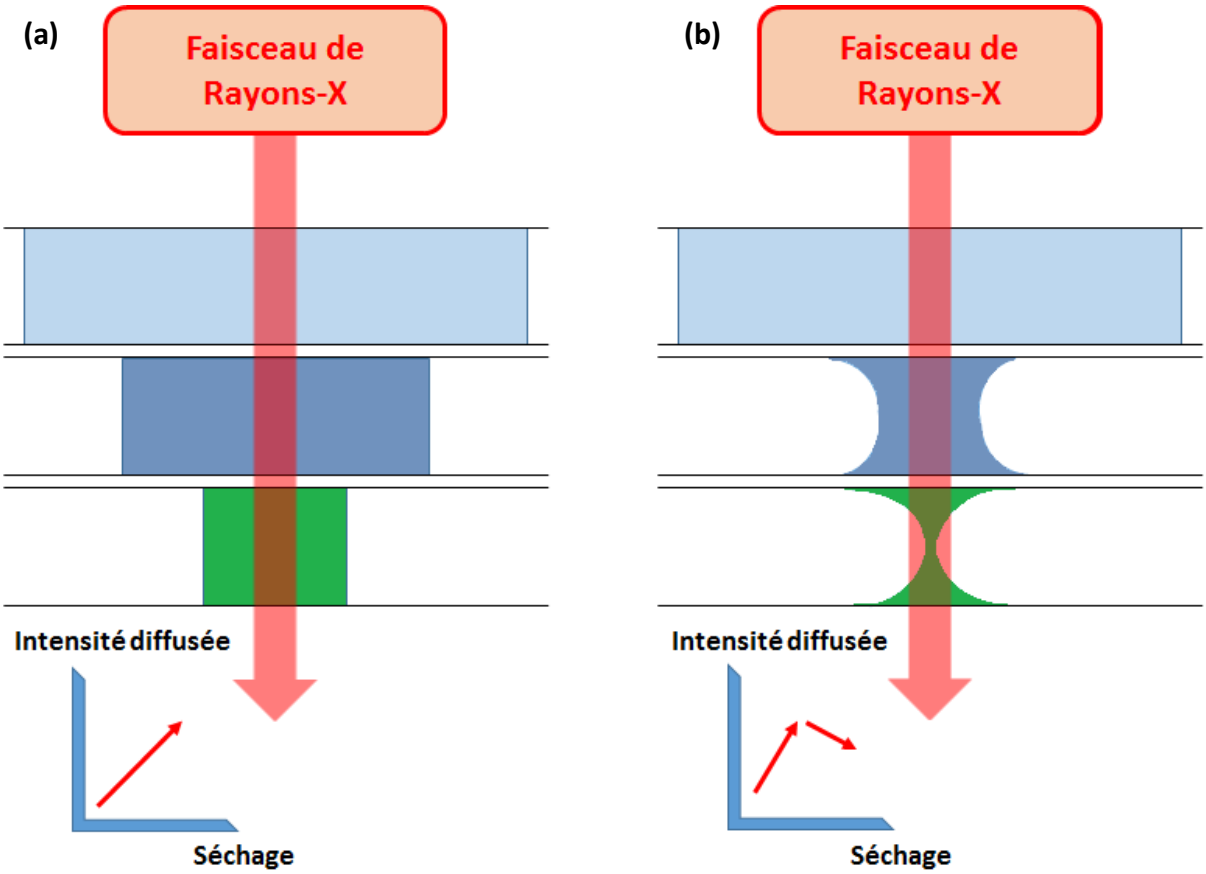

Figure 3.8 : Evolution de l'intensité diffusée au cours du séchage dans deux cas distincts pour une quantité de matière identique : (a) A épaisseur constante ; (b) A épaisseur non constante.

Un altère prendra de plus en plus forme jusqu'à former un pont fin et étroit entre les deux surface comme le montre la figure 3.9. Le diamètre du faisceau de rayons-X étant plus large que ce pont, du « vide » sera perçu et l'intensité diffusée diminue : la concentration en silice calculée est donc sous-estimée.

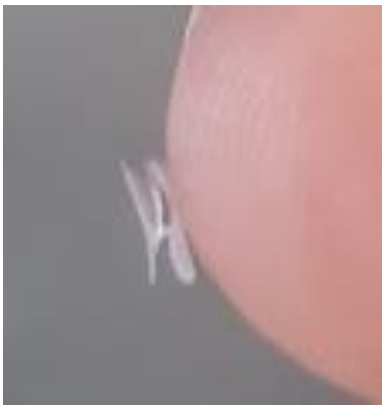

Figure 3.9 : Photo d'une goutte de PMAA-SiOH à pH = 3 et RH = 49% après séchage. Il est possible de visualiser les deux couches reliées par un fin pont.

L'intensité diffusée dépend donc à la fois de la concentration en nanoparticules de silice, de l'épaisseur de la goutte mais aussi de la façon dont la goutte se déforme. Lorsque la

goutte sèche dans le dernier régime rencontré, l'épaisseur va diminuer tandis que la concentration en silice va augmenter. Si la goutte se déforme, des inclusions d'air peuvent être sondées, la transmission va augmenter et ainsi la concentration apparente en nanoparticules de silice diminue : celle-ci est donc sous-estimée. Cela aura pour conséquence de faire varier de différentes manières ces deux courbes, souvent sous formes de fluctuations. Dans la figure 3.7 (a), il est possible d'apercevoir une montée brusque de la transmission à t = 200 min puis une légère diminution de celle-ci à t = 250 min. Le scénario suivant, à partir des données de la figure 3.7 (a), peut alors être proposé :

- De 0 à 200 minutes : La goutte sèche de façon isotrope, la transmission diminue et la concentration en silice augmente.

- De 200 à 300 minutes : La goutte se déforme et des inclusions d'air se créent, tout cela en parallèle du solvant qui continue à s'évaporer. Une compétition entre plusieurs facteurs a lieu et donc la transmission varie de manière aléatoire : la concentration en silice déterminée est donc fausse.

Toutes ces raisons suggèrent que la concentration en nanoparticules de silice calculée dans le domaine linéaire semble correcte tandis que ce calcul n'est pas valable dans le régime où le diamètre du faisceau de rayons-X est supérieur à la taille de l'échantillon sondée.

3. Le séchage sous faisceau de rayons-X de systèmes Polymère-Silice

3.1. Les paramètres étudiés

Le chapitre 1 a permis de mettre en avant le comportement en solution des systèmes étudiés. Selon le système, le pH et la concentration, les interactions diffèrent et les structures formées sont différents. Dans cette partie, le fait de sécher des gouttes en utilisant le même système et en modulant le pH ainsi que le type de nanoparticules de silice utilisé permet de mieux comprendre la formation des structures formées à l'échelle nanométrique. Le tableau 3.1 rappelle les différents paramètres étudiés.

pH 3	pH 6	pH 9
PMAA		
-SiOH		
-$SiNH_2$ and -SiN^+		

Tableau 3.1 : Récapitulatif de l'état du polymère et des nanoparticules de silice selon le pH étudié.

Ainsi, selon le système et le pH étudié, il est possible de moduler le système à la fois sur la conformation du polymère mais aussi sur les interactions de ce dernier avec les nanoparticules de silice et du rapport de charge.

3.2. Poly(acide méthacrylique) sous conformation globulaire (pH = 3)

3.2.1 Système avec interface à faible adsorption (SiOH) à pH = 3

La première solution, à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L à pH = 3 est séchée sous faisceau de rayons-X. Dans ce chapitre, toutes les courbes de diffusion de rayons-X seront comparées à un facteur de forme de nanoparticule de silice. L'état initial, obtenu suite à la toute première acquisition et présenté sur la figure 3.10, présente une courbe typique des sphères dures. Il est possible d'observer un léger épaulement à environ q = 0.02 $Å^{-1}$. De faibles interactions ont donc lieu entre les nanoparticules de silice. Ces résultats indiquent que les nanoparticules de silice se trouvent dans un état plutôt dispersées avec une présence d'interactions entre les nanoparticules de silice. Ainsi, le facteur de structure est proche de 1. La courbe typique du polymère n'est pas perçue en raison de la forte concentration en nanoparticules de silice.

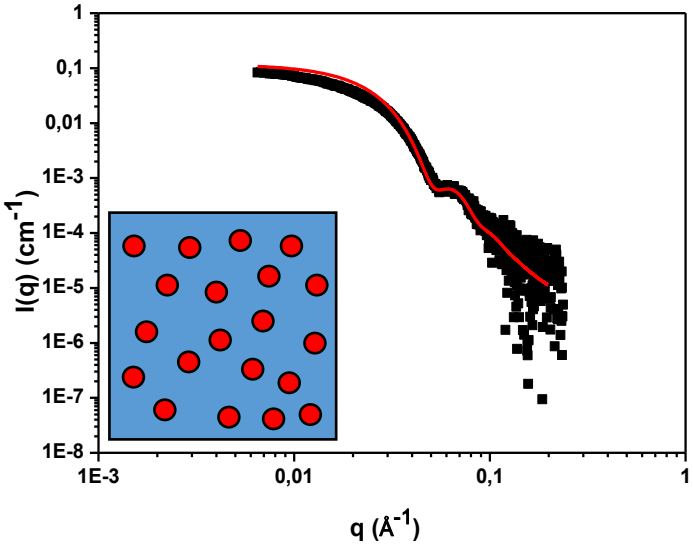

Figure 3.10 : Intensité diffusée pour une solution de PMAA-SiOH à pH = 3 et à RH = 49%, à l'état initial pour C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L. La droite rouge correspond à un ajustement des données d'une solution diluée de nanoparticule de silice. L'insert présente l'organisation supposée des nanoparticules de silice.

Après 110 minutes de séchage, il est possible de voir que l'intensité diffusée a augmenté petit à petit avec chaque mesure (Figure 3.11). Cela signifie que la concentration locale en nanoparticules de silice augmente avec le séchage. Le facteur de structure est toujours égal à 1.

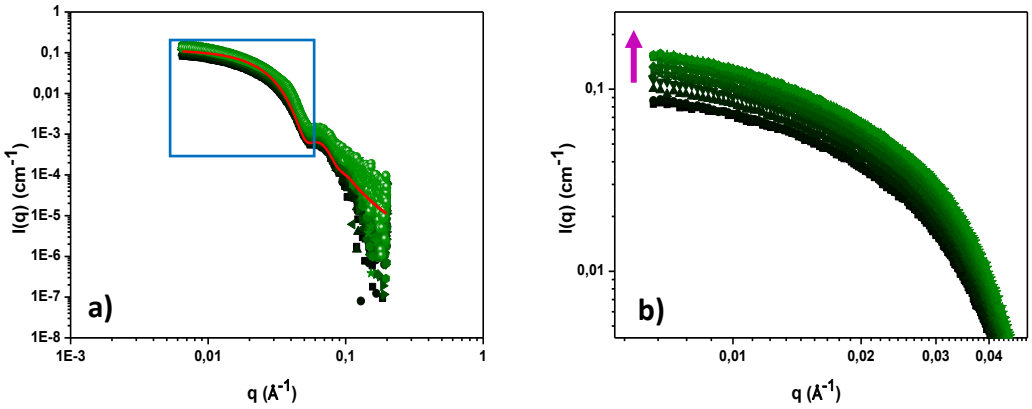

Figure 3.11 : (a) Intensité diffusée pour une série de 10 mesures pour une solution de PMAA-SiOH à pH = 3 et à RH = 49%; (b) Zoom de la courbe (a) aux petites valeurs de q, il est possible d'observer une augmentation de l'intensité diffusée à chaque mesure supplémentaire effectuée.

Les concentrations sont calculées pour chaque mesure de sorte à ce que les courbes se superposent dans la région q = 0.06 $Å^{-1}$. Une seule et unique courbe est obtenue suite à cette normalisation par la concentration (Figure 3.12). Cela signifie que la structure est identique à celle rencontrée dans la solution initiale, c'est-à-dire plutôt dispersée. On observe tout de même qu'il y a un S(q) < 1 signifiant la présence d'interactions légèrement répulsives entre particules.

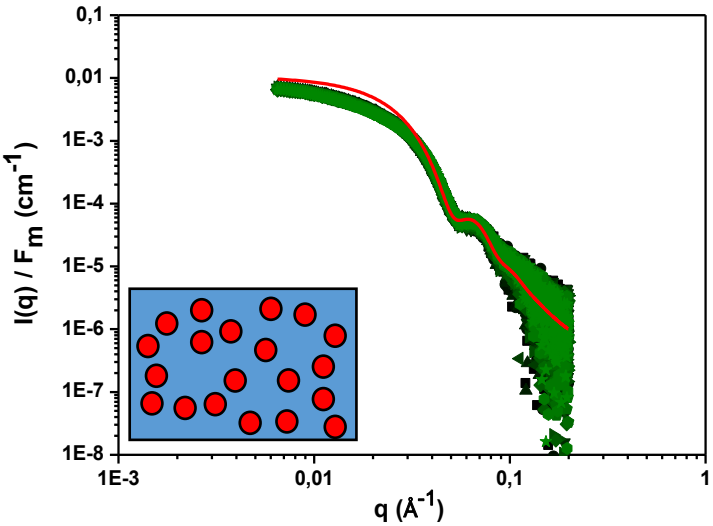

Figure 3.12 : Intensité diffusée normalisées par la concentration en nanoparticules de silice pour une série de 10 mesures pour une solution de PMAA-SiOH à pH = 3 et à RH = 49%. L'insert présente l'organisation supposée des nanoparticules de silice.

Après 208 minutes de séchage, la tendance change. Des premières fortes interactions entre les nanoparticules de silice ont lieu, celles-ci sont presque en contact, le facteur de

structure n'est donc plus proche de 1. Cette première interaction perceptible a lieu lors de la 12ème mesure (Figure 3.13), lorsque C_s = 27.5 g/L, soit C_p = 110 g/L.

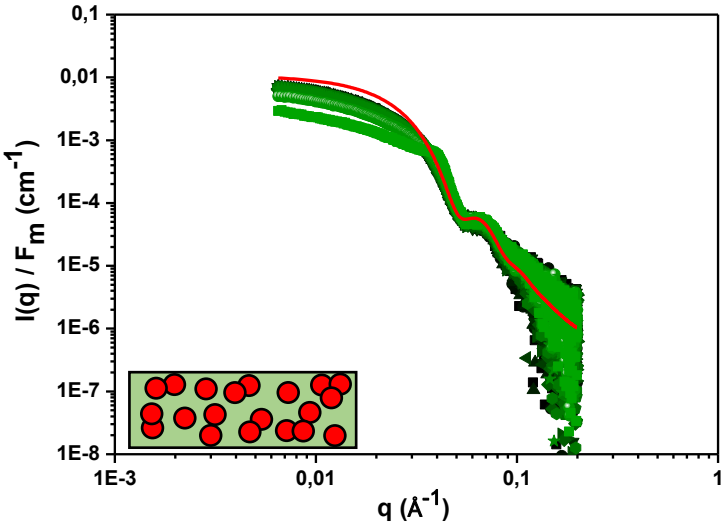

Figure 3.13 : Intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiOH à pH = 3 et à RH = 49 %. L'insert présente l'organisation supposée des nanoparticules de silice.

En continuant de sécher la goutte, il est possible de voir que la courbe continuer à changer, et cela à chaque stade du séchage (Figure 3.14). Cela signifie que les interactions entre les nanoparticules de silice sont modifiées continuellement. L'exposant de la loi de puissance q^{-x} aux petites valeurs de q augmente de façon continue avec le séchage indiquant que la structure change. Un pic de structure est également apparu durant le séchage, aux environs de q = 0.043 $Å^{-1}$. Cela correspond à une distance caractéristique et indique une certaine structuration des nanoparticules de silice au sein du système.

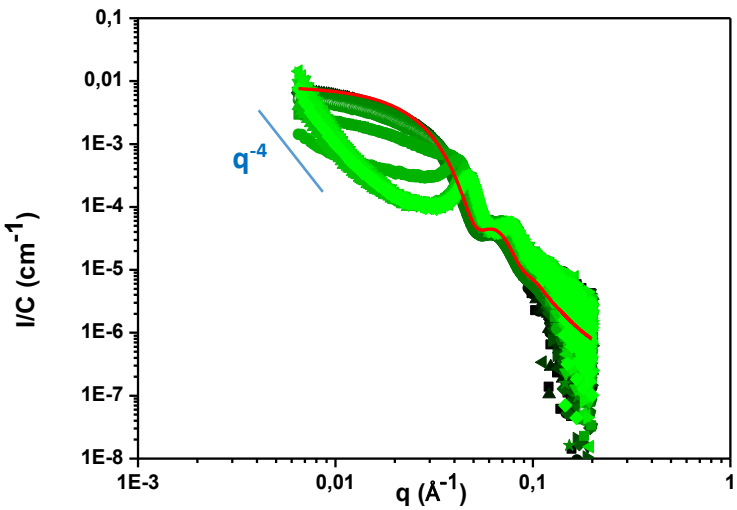

Figure 3.14 : Stade final des intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiOH à pH = 3 et à RH = 49 %.

A partir de cette dernière mesure, plusieurs informations importantes sont recueillies. L'exposant de puissance (aux petites valeurs de q, de 0.006 $Å^{-1}$ à 0.01 $Å^{-1}$) permet de connaître le type de structure formée par les nanoparticules de silice. Ici, cette loi évolue en $q^{-3.8}$, ce qui indique que des agrégats très compacts sont formés. La gamme de mesure limitée ne permet pas de connaître la taille de ces agrégats. Il est toutefois possible de certifier que ces agrégats font plus de 90 nm de diamètre. Les facteurs de structure sont représentés sur la figure 3.15. Ces facteurs de structures traduisent les interactions présentes dans le système entre les nanoparticules de silice.

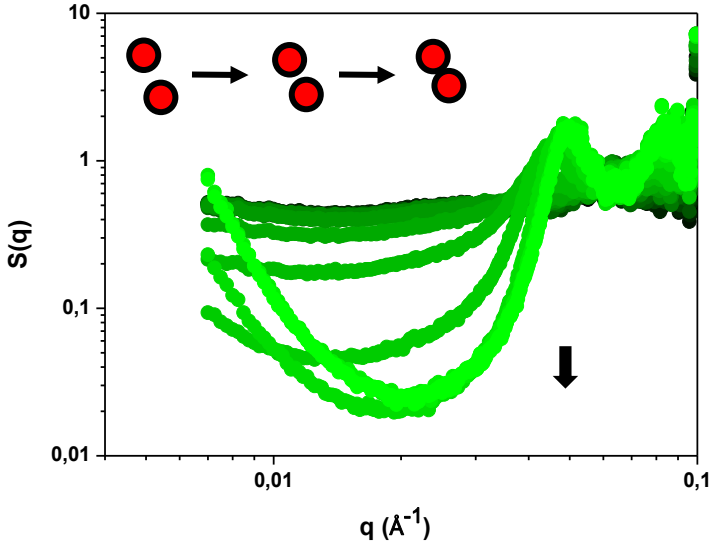

Figure 3.15 : Représentation des facteurs de structures de la figure 4.14 (système PMAA-SiOH à pH = 3 et à RH = 49 %). La présence du pic de structure (flèche noire) traduit la présence d'une distance caractéristique au sein de l'échantillon : la distance particule-particule.

Le pic caractéristique de la structure formée apparaît plus clairement sur cette représentation. Ce pic permet de déterminer à la distance entre nanoparticules de silice. Il est possible de voir que ce pic se déplace vers la droite, aux plus grandes valeurs de q, durant le séchage. Cela signifie que la distance entre nanoparticules diminue au cours du séchage. La figure 3.16 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage. La distance entre deux particules évolue très vite à partir de 192 minutes jusqu'à la fin du séchage, passant de 15.7 ± 0.3 nm à 12.7 nm ± 0.3 nm. Cette distance est, comme dans les autres cas, inférieure à la taille d'une particule, ce qui est très surprenant.

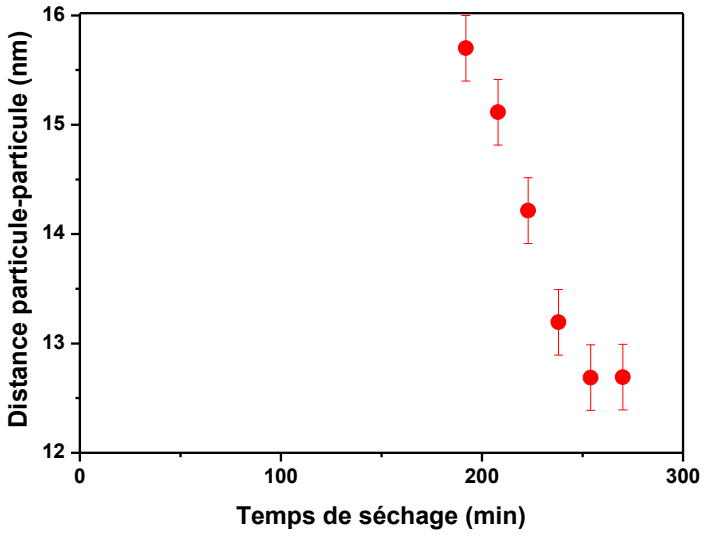

Figure 3.16 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-Silice (SiOH) à pH = 3 et pour RH = 49%.

Il a été vu, à l'aide du facteur de forme de la silice, que le diamètre moyen d'une nanoparticule de silice est de 15.4 nm. Ces particules étant dures, elles ne peuvent se déformer et donc ne peuvent se trouver à une distance inférieure à leur diamètre. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature, notamment dans les travaux de Léang et al[7], où ils attribuent ce phénomène à la polydispersité non négligeable de la taille des particules de la solution.

Conclusion sur le séchage de gouttes du système à faible adsorption à pH = 3

Il a été possible de suivre le séchage d'une goutte présentant un mélange de poly(acide méthacrylique) à 50 g/L et de nanoparticules de silice (SiOH) à 12.5 g/L sur laquelle le polymère s'adsorbe peu, à pH = 3. Ce système à l'état initial présente, au niveau des nanoparticules de silice, une organisation plutôt dispersée. Au cours du séchage, les nanoparticules de silice auront tendance à se rapprocher de plus en plus jusqu'à rentrer en contact les unes avec les autres. La loi de puissance aux petites valeurs de q évoluant en $q^{-3.75}$ suggère que des agrégats très compacts sont formés. La taille de ces agrégats ne peut être déterminée mais possède

une taille supérieure à 90 nm. La figure 3.17 représente l'état initial, un état intermédiaire et l'état final de la dispersion des nanoparticules de silices.

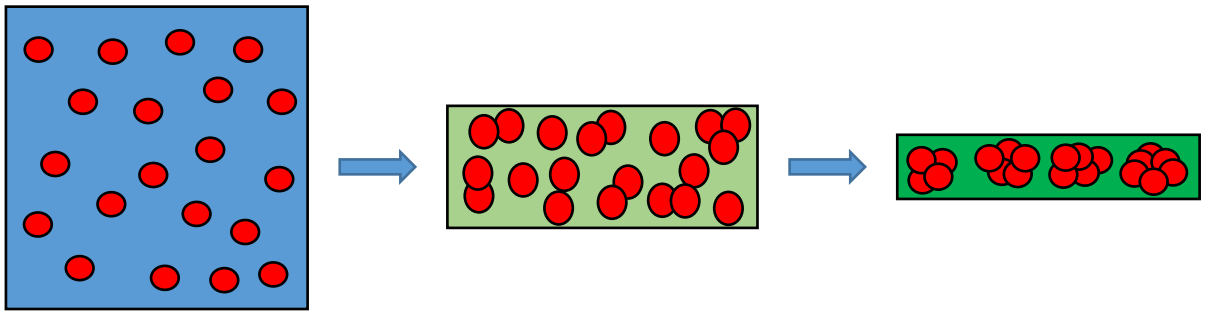

Figure 3.17 : Schéma de l'évolution globale du système PMAA-SiOH à pH = 3 et RH = 49% : Les nanoparticules de silice forment un état plutôt dispersé au stade initial, entrent en contact lors des stades intermédiaires et forment un état agrégé et très compact au stade final de séchage.

Pour les systèmes suivants, les analyses intermédiaires ne seront pas faites dans les détails. Seuls les résultats finaux seront présentés.

3.2.2 Système avec interface à forte adsorption (SiN^+ et $SiNH_2$) à pH = 3

3.2.2.1 PMAA – SiN^+

Les expériences sont menées aux mêmes concentrations, soit C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L. En changeant le renfort, il est possible de voir d'après la figure 3.18 que les résultats semblent à première vue similaires à ce qui a été obtenu pour l'interface à faible adsorption avec la silice SiOH. L'état initial des nanoparticules de silice est également de type dispersé présentant tout de même des interactions entre les nanoparticules et, une fois sèche, ces particules s'organiseront sous forme d'agrégats assez compacts. Quelques différences sont toutefois présentes : la distance minimale particule-particule est ici légèrement supérieure au cas précédent: 13,6 nm pour la silice SiN^+ contre 12.6 nm pour la silice SiOH. L'exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q en $q^{-3.5}$ traduit également la présence d'agrégats compacts.

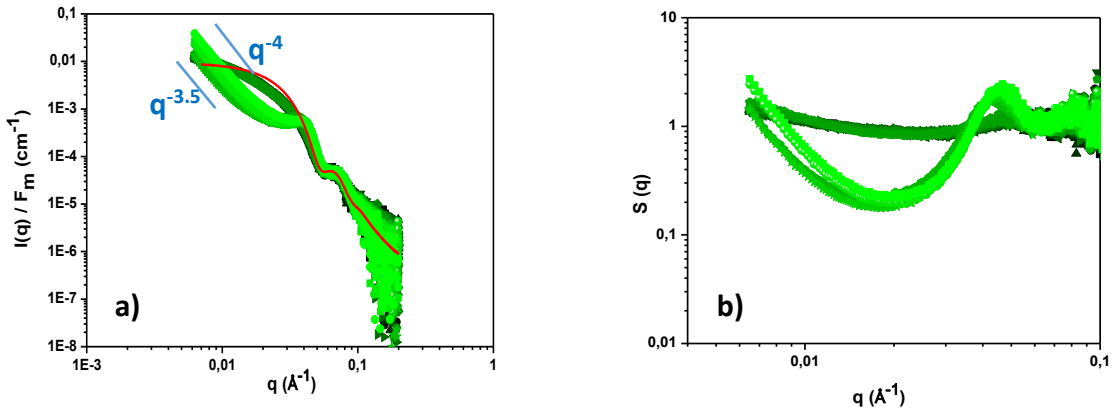

Figure 3.18 : (a) Stade final des intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiN⁺ à pH = 3 et à RH = 45 %; (b) Facteur de structure de la courbe (a).

La figure 3.19 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage. Celle-ci n'est déterminable qu'à partir d'un certain temps de séchage (162 minutes) lorsque les particules commencent à fortement interagir entres elles. La distance entre deux particules évolue très vite de 162 minutes jusqu'à 200 minutes puis n'évolue plus jusqu'à la fin du séchage, passant de 14.7 ± 0.3 nm à 13.6 nm ± 0.3 nm, respectivement.

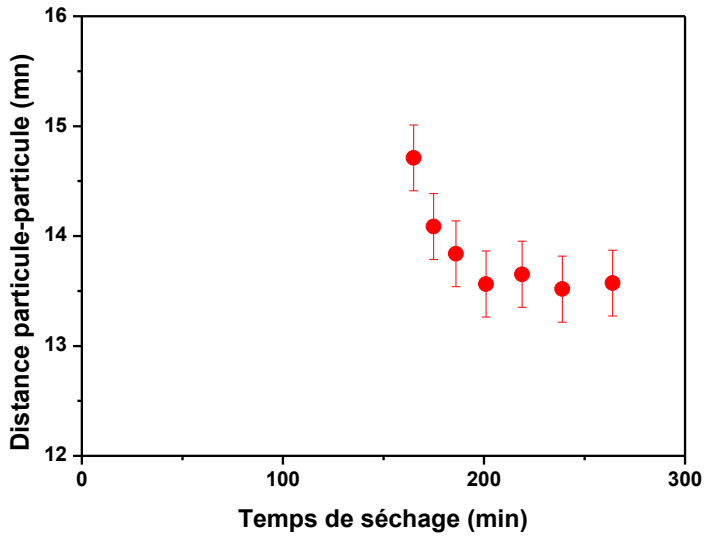

Figure 3.19 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-Silice (SiN⁺) à pH = 3 et à RH = 45%.

La concentration critique à laquelle les nanoparticules de silice interagissent au contact est de $C_s \approx 19.5$ g/L, soit $C_p \approx 78$ g/L.

3.2.2.2 PMAA – $SiNH_2$

Le comportement est, encore une fois, très similaire aux deux derniers cas rencontrés (Figure 3.20). La distance particule-particule diminue également durant le séchage jusqu'à atteindre une valeur de 13.1 nm. L'exposant de la loi de puissance évolue en $q^{-3.7}$. Des agrégats compacts sont donc formés. La concentration critique est cette fois-ci atteinte à 17 g/L en nanoparticules de silice, soit 68 g/L en polymère.

La figure 3.21 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage pour le système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 3. La distance entre deux particules est déterminable à partir de 168 minutes, évolue jusqu'à 286 minutes puis ne bouge plus jusqu'à la fin du séchage, passant de 14.7 ± 0.3 nm à 13 nm ± 0.3 nm.

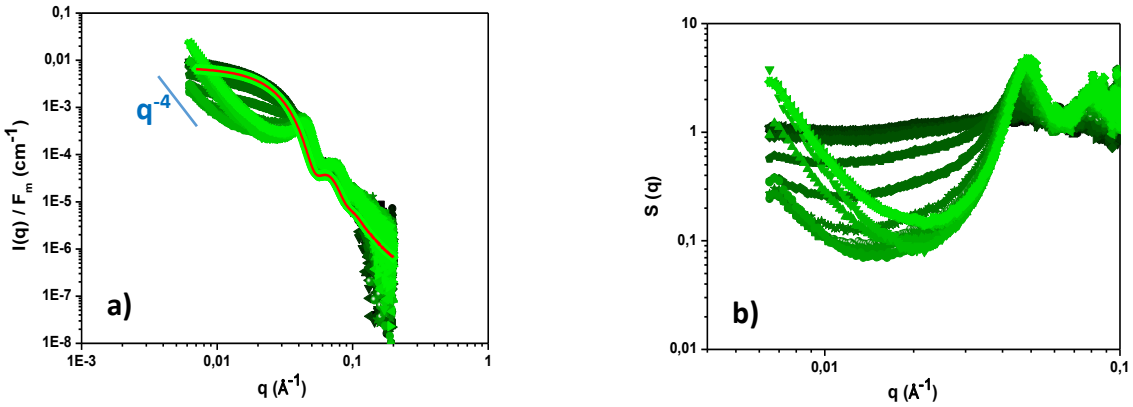

Figure 3.20 : (a) Stade final des intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-$SiNH_2$ à pH = 3 et à RH = 46 %; (b) Facteur de structure de la courbe (a).

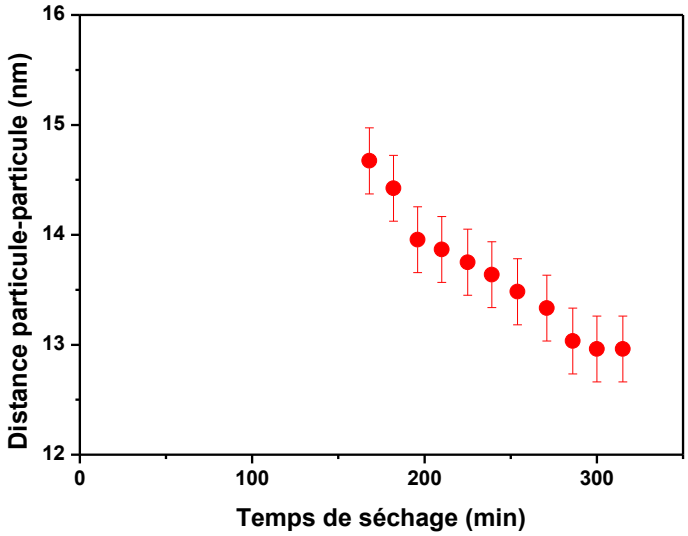

Figure 3.21 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-Silice ($SiNH_2$) à pH = 3 et pour RH = 46%.

Conclusion sur le séchage de gouttes des systèmes à forte adsorption à pH = 3

Les nanoparticules de silice fonctionnalisées possèdent un comportement similaire aux nanoparticules SiOH. L'état initial présente des particules dispersées puis des agrégats assez compacts à l'état final. Les distances minimales particule-particule atteintes sont moins faibles que pour la silice SiOH.

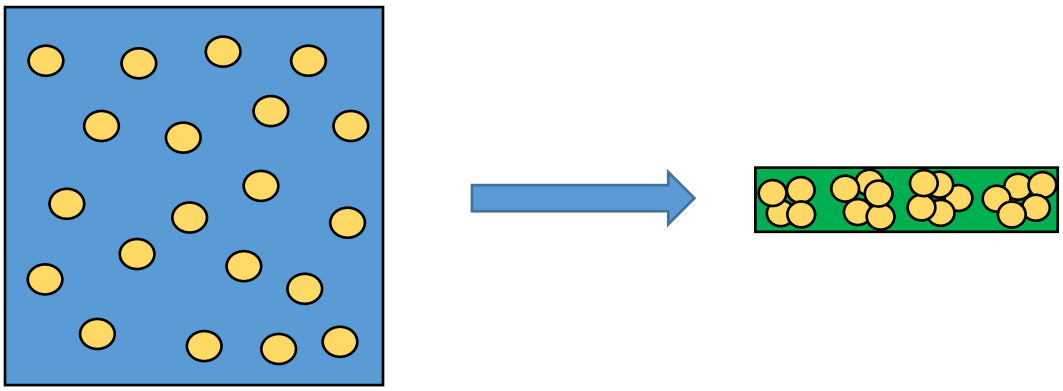

Figure 3.22 : Schéma de l'évolution globale du système dans le cas des silices SiN^+ et $SiNH_2$: Les nanoparticules de silice forment un état plutôt dispersé au stade initial et un état agrégé assez compact au stade final du séchage. Les structures formées sont semblables à celles formées par les systèmes à faible adsorption (Silice SiOH) à pH = 3.

Conclusion sur le séchage de gouttes des systèmes à pH = 3

Les figures 3.23 (a) et (b) présentent les états initiaux et finaux des trois systèmes étudiés, en présence du fit de la particule élémentaire diluée. Concernant les états initiaux, les trois types de nanoparticules de silice présentent des résultats très proches indiquant un état dispersé mais tout de même en présence d'interactions entre les nanoparticules de silice. Concernant l'état final de séchage, des agrégats compacts sont observés dans les trois cas. Enfin, la distance particule-particule n'est pas la même pour tous les systèmes et varie de 12.6 nm à 13.6 nm selon le système utilisé. Ces résultats montrent que les agrégats formés ne sont pas tous aussi compacts. Les agrégats formés par les systèmes SiOH et $SiNH_2$ pourraient donc avoir une plus forte compacité que ceux formés par le système SiN^+. Il faut cependant noter que ces distances sont dans les trois cas inférieurs au diamètre moyen des nanoparticules de silice. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.2.

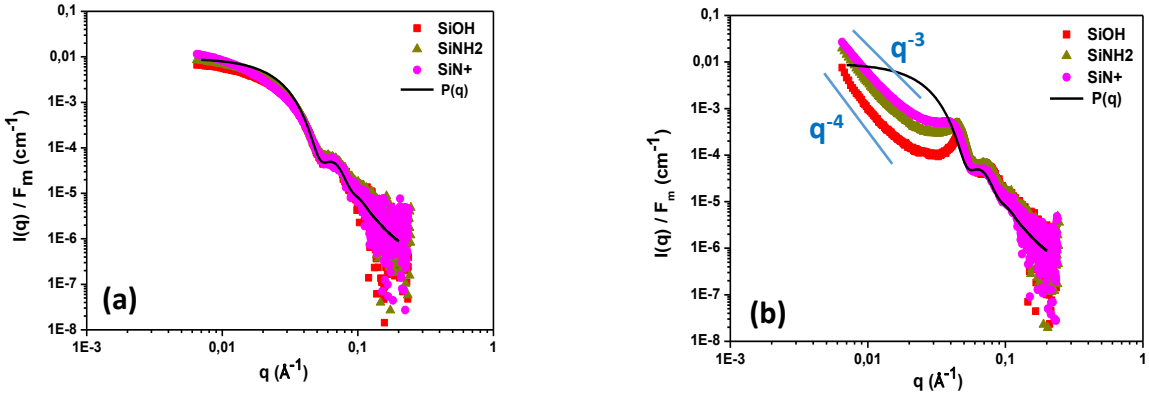

Figure 3.23 : (a) Intensités diffusées des états initiaux des trois systèmes étudiés à pH =3. (b) Intensités diffusées des états finaux des trois systèmes étudiés à pH =3. Les droites noires correspondent à un ajustement des données d'une solution diluée de nanoparticule de silice.

Système	SiOH	$SiNH_2$	SiN^+
Adsorption du polymère sur le renfort (mg/m^2)	0.2	1.3	2
q^{-x} *Etat final*	3.83 ± 0.04	3.71 ± 0.04	3.5 ± 0.02
D_{p-p} (nm) *Etat final*	12.6 ± 0.3	12.9 ± 0.3	13.6 ± 0.3
Cs (g/L) où S (q) ≠ 1	27.5	17	19.5

Tableau 3.2 : Comparaison de l'adsorption du polymère sur la silice, de l'évolution de la loi de puissance aux petits valeurs de q, de la distance particule-particule et de la concentration critique en nanoparticules de silice pour chacun des trois systèmes, à pH = 3.

Par ordre croissant d'efficacité, l'adsorption du polymère sur la silice est la suivante : SiOH, $SiNH_2$, SiN^+. Des agrégats compacts sont obtenus dans les trois cas. Les petites différentes des valeurs des exposants à petits q (3.8 à 3.5) reflètent sans doute une différence de taille des agrégats formés dont la taille ne serait visible qu'à plus petit q, le régime de Porod n'étant pas tout à fait atteint pour SiN^+. Par contre, plus l'adsorption du polymère sur la silice est élevée, plus la distance particule-particule est légèrement augmentée bien que cette distance soit toujours inférieure au diamètre moyen des nanoparticules de silice.

3.3. Poly(acide méthacrylique) sous conformation pelote plus ou moins étirée (pH = 6 et pH = 9)

Lorsque le polymère est placé à un taux de charge f = 0.4 (pH = 6), il adopte une conformation plus étirée et l'adsorption du polymère sur les nanoparticules diminue comme mentionnée au chapitre 1. Le système est ainsi totalement différent de ceux vus précédemment. Les structures formées à la fois en solution et à l'état solide risquent donc d'être complètement différentes. Les résultats provenant des trois nanoparticules de silice seront directement comparés entres elles à deux taux de charge différentes : f = 0.4 et f = 1.

3.3.1 Polymère sous conformation pelote peu étirée (pH = 6)

3.3.1.1 PMAA – SiOH

La figure 3.24 (a) présente l'évolution de l'intensité diffusée du système PMAA-SiOH à pH = 6. Une différence de comportement est tout de suite visible sur ce système. Bien que la structure formée par les nanoparticules de silice à l'état initiale soit similaire à celles observées lorsque le polymère se trouve être en conformation globulaire, soit des nanoparticules de silice dispersées mais interagissant légèrement entre elles, la structure formée à l'état final est quant à elle bien différente. A l'état final une structure de type fractale est formée avec un exposant de loi de puissance de $q^{-1.83 \pm 0.01}$ indiquant que des structures peu ramifiées ont pris forme tandis que des agrégats compacts étaient précédemment, à pH = 3, exclusivement formés pour tous les systèmes. La figure 3.24 (b) présente l'évolution du facteur de structure de la figure (a) : le pic de structure semble être constant au cours du temps.

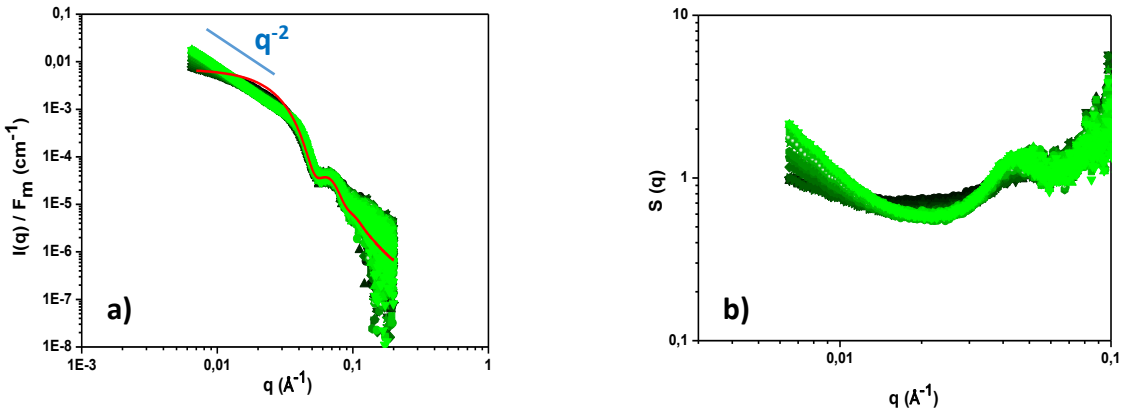

Figure 3.24 : (a) Intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiOH à pH = 6 et à RH = 49 %. (b) Facteur de structure de la courbe (a).

La figure 3.25 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage pour le système PMAA-SiOH à pH = 6. La distance entre deux particules est estimable à partir de 123 minutes et reste bien constante jusqu'à la fin du séchage, celle-ci est de 14.4 ± 0.3 nm, ce qui est bien supérieur à la distance de 12.6 ± 0.3 nm reporté pour le système PMAA-SiOH à pH = 3, mais toujours inférieur au diamètre des nanoparticules de silice.

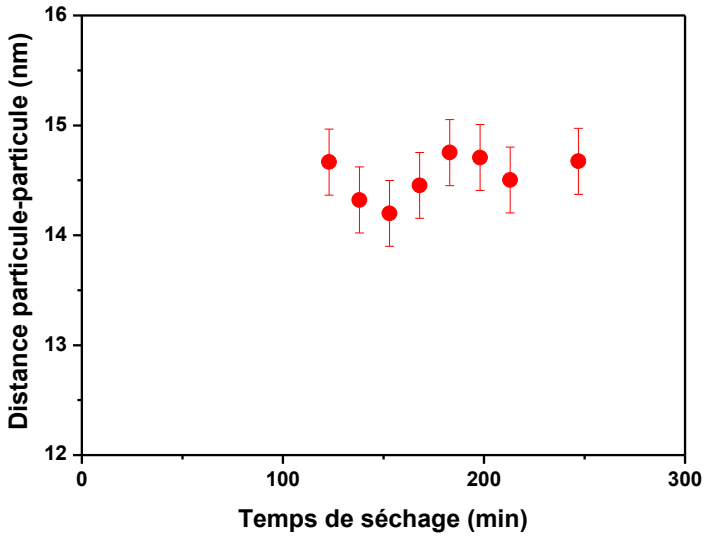

Figure 3.25 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-Silice (SiOH) à pH = 6 et à RH = 49%.

La concentration critique à laquelle les nanoparticules de silice interagissent au contact est de $C_s \approx 14.3$ g/L, soit $C_p \approx 57$ g/L. Ainsi, le schéma présenté en figure 3.26 est proposé : un état dispersé est présent à l'état initial et évolue jusqu'à former des structures de dimension fractale 1.8 à l'état final.

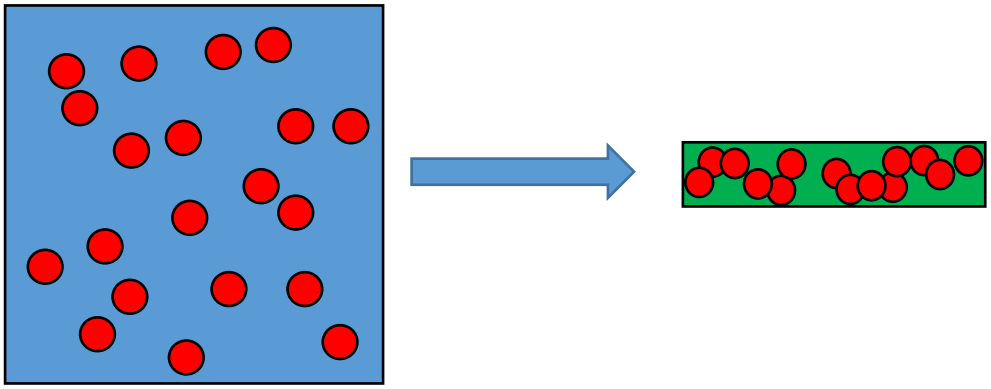

Figure 3.26 : Schéma de l'évolution globale du système PMAA-SiOH à pH = 6 et RH = 49% : Les nanoparticules de silice forment un état assez dispersé au stade initial et forment des agrégats peu ramifiés au stade final de séchage.

3.3.1.2 PMAA – SiN$^+$

Les structures formées à l'état initial diffèrent de ce qui a été vu jusqu'à présent. Plus encore, cette structure formée en solution ne va que très peu évoluer jusqu'au dernier stade de séchage, passant d'un exposant de loi de puissance de $q^{-2.34}$ à $q^{-2.14}$ (Figure 3.27 (a)), correspondant à des structures de dimension fractale supérieure au cas précédent. Enfin, le pic de structure va se décaler aux grandes valeurs de q signifiant que les nanoparticules se rapprochent au cours du séchage (Figure 3.271 (b)).

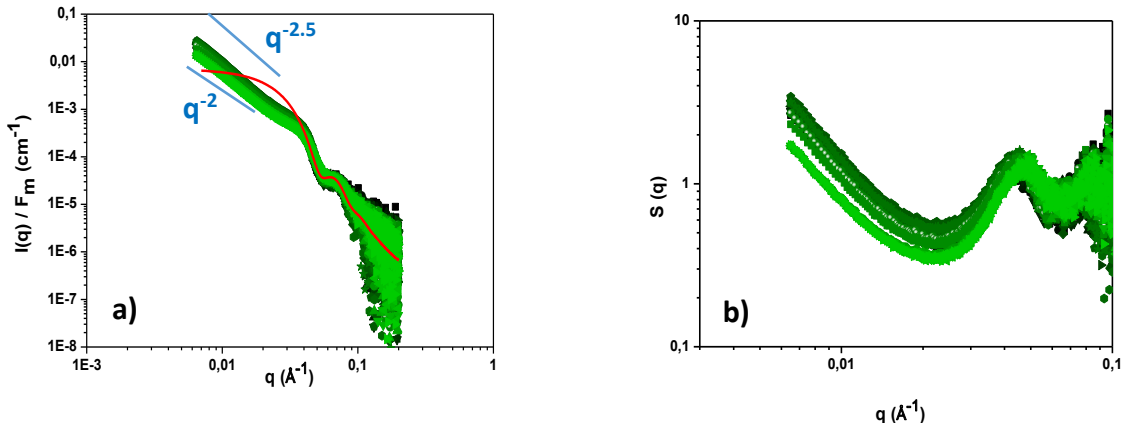

Figure 3.27 : (a) Intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiN$^+$ à pH = 6 et à 32 %. (b) Facteur de structure de la courbe (a).

La figure 3.28 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage pour le système PMAA-SiN$^+$ à pH = 6. La distance entre deux particules est estimable dès le début du séchage puisqu'une structure est déjà formée par les nanoparticules de silice à t = 0. Cette distance initiale est égale à 14.1 ± 0.3 nm et reste constante jusqu'à 125 minutes de séchage où elle commencera à diminuer progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 13.2 nm ± 0.3 nm en fin de séchage.

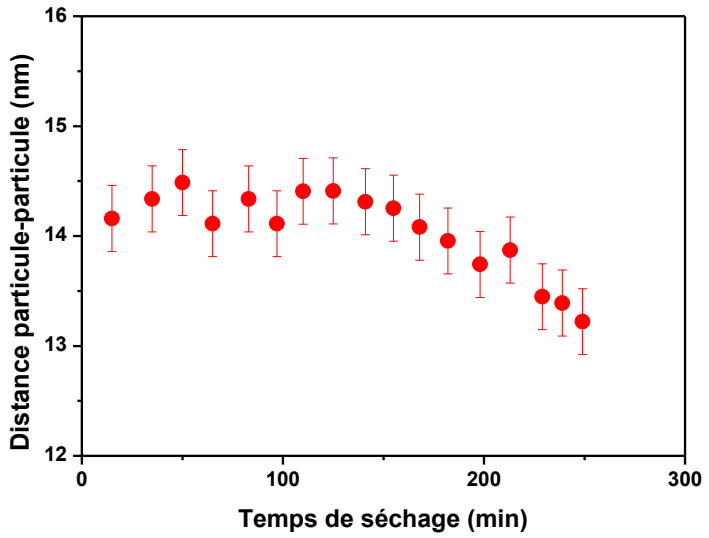

Figure 3.28 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-Silice (SiN^+) à pH = 6 et à RH = 32 %.

Ainsi, le schéma présenté en figure 3.29 est proposé : des agrégats fractales (Df = 2.3) sont formés dès l'état initial. Ces agrégats évoluent peu à l'état final, avec une dimension fractale légèrement inférieure (Df = 2.1).

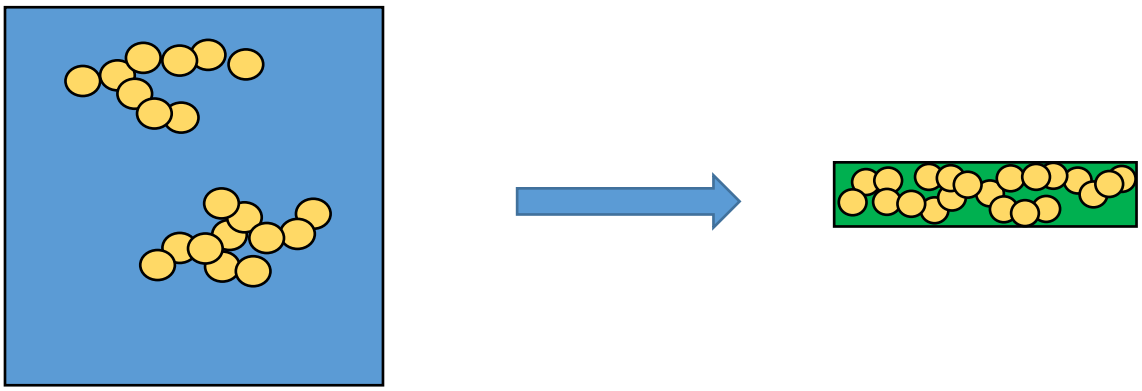

Figure 3.29 : Schéma de l'évolution globale du système PMAA-SiN^+ à pH = 6 et à RH = 32% : Les nanoparticules de silice forment une structure fractale au stade initial qui change légèrement au stade final de séchage, formant une structure globalement moins compacte.

3.3.1.3 PMAA – $SiNH_2$

Pour le dernier système au taux de charge f = 0.4, des structures fractales sont également formées par les nanoparticules de silice à l'état initial. L'évolution de ces structures au cours du séchage est surprenante dans le sens où l'exposant de loi de puissance diminue fortement. Cet exposant évolue de $q^{-2.16}$ à $q^{-1.04}$ (Figure 3.30 (a)) allant donc d'une structure ramifiée à une structure de type bâtonnet. Une hypothèse serait que les nanoparticules de silice forment progressivement cette structure de bâtonnet en étant adsorbées tout au long

des chaînes de polymère étirées. Toutefois, il faut remarquer que ce phénomène ne se déroule pas pour la silice de type SiN^+, sachant que leurs comportements sont assez proches en termes de charge et d'adsorption. Enfin, ce système présente une distance particule-particule qui évolue de manières contre-intuitive : celle-ci augmente au cours du séchage. Initialement à 13.8 nm, cette valeur reste constante jusqu'à 256 minutes de séchage et augmente rapidement jusqu'à la fin du séchage jusqu'à atteindre une valeur de 15.1 nm en fin de séchage (Figure 3.30 (b) et Figure 3.31). C'est ainsi la plus grande distance particule-particule présente parmi tous les systèmes au pH = 6 à un stade final de séchage.

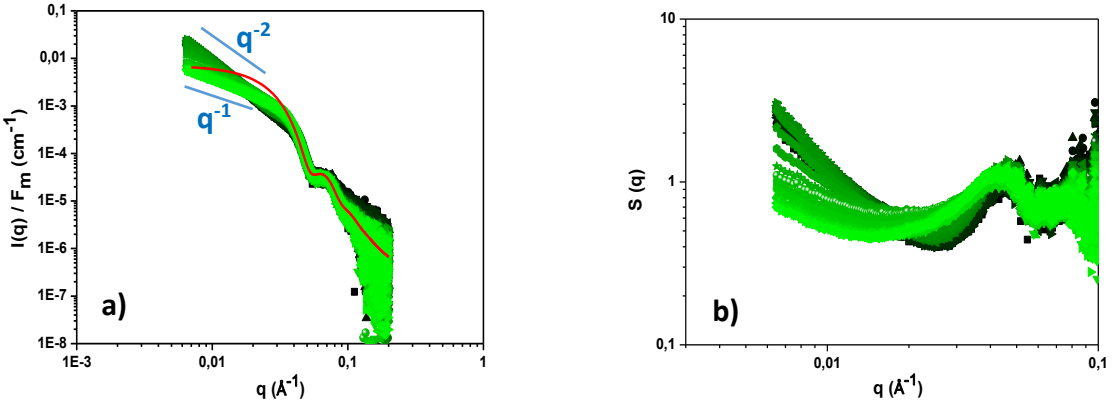

Figure 3.30: (a) Intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-$SiNH_2$ à pH = 6. (b) Facteur de structure de la courbe (a).

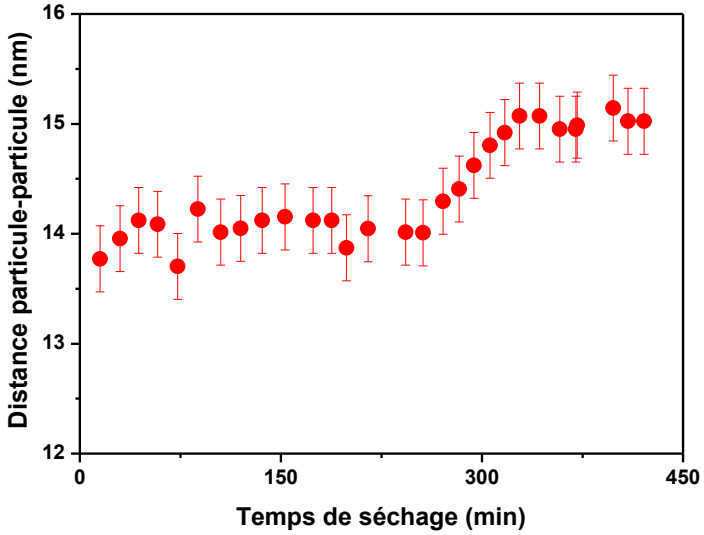

Figure 3.31: Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-Silice ($SiNH_2$) à pH = 6 et à RH = 49%.

Ainsi, le schéma présenté en figure 3.32 est proposé : Des agrégats fractals (Df = 2.2) sont formés à l'état initial qui vont évoluer jusqu'à former une structure de type bâtonnet à

l'état final. Ici, il est contre-intuitif d'imaginer des structures fractales évoluer vers des structures beaucoup moins denses mais cela pourrait s'expliquer par la taille des agrégats : il se pourrait que les agrégats de type bâtonnet à l'état final soient bien plus gros que les agrégats ramifiés présents à l'état initial et que, en réalité, les bâtonnets soient composés de plusieurs agrégats fractals. Une gamme de mesure moins limitée permettrait de répondre à cette hypothèse. Une dernière hypothèse voudrait que les agrégats formés se dispersent continuellement vers la bordure de la goutte, en dehors du faisceau. Analyser les zones excentrées sèches répondrait à cette seconde hypothèse.

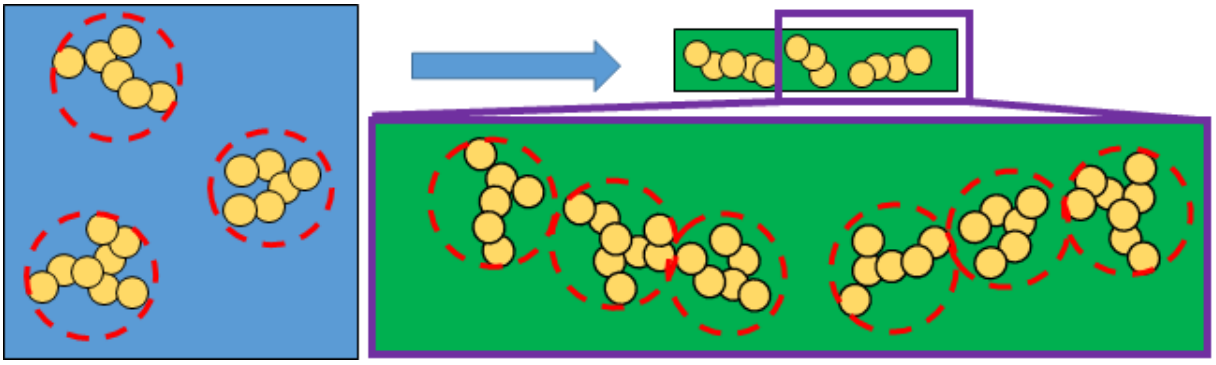

Figure 3.32: Schéma de l'évolution globale du système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 6 et à RH = 49% : Les nanoparticules de silice forment à l'état initial des structures fractales et pourraient former des structures de forme bâton au stade final de séchage.

Conclusion sur le séchage de gouttes des systèmes à pH = 6

Les résultats obtenus pour les trois types de silice à pH = 6 sont différents à la fois au regard des résultats obtenus à pH = 3, mais aussi tous différents entre eux à pH = 6 comme montré sur la figure 3.33. Que ce soit au niveau de la structure formée initialement en solution, de son évolution jusqu'au stade final ou encore de l'évolution de la distance entre deux nanoparticules de silice, pouvant se rapprocher ou s'éloigner avec le séchage, de nombreux comportements différents sont présents. Il est possible de remarquer que la distance entre deux nanoparticules au stade final de séchage, pour les systèmes PMAA-SiOH et PMAA-SiNH$_2$, est bien supérieure ici qu'à pH = 3, passant respectivement de 12.6 nm à 14.3 nm et de 13.1 nm à 14.7 nm (Tableau 3.3). Cependant, le fait que ce phénomène n'apparaît pas pour le système PMAA-SiN$^+$ laisse perplexe puisque c'est sur cette nanoparticule de silice que le polymère s'adsorbe le mieux. Enfin, si cette distance est aussi élevée pour les deux premiers systèmes, c'est aussi parce que la distance entre nanoparticules augmente, ou ne bouge pas, au cours du séchage tandis qu'elle n'a fait que diminuer pour la silice SiN$^+$. En observant les valeurs de la distance particule-particule des silices fonctionnalisées à l'état initial, elles sont de 13.8 nm et de 14.1 nm pour les silices SiNH$_2$ et SiN$^+$, respectivement, ce qui est bien plus proche que les 15.1 nm et 13.2 nm recueillies en fin d'expérience. Quant à la concentration critique en nanoparticules de silice, elle ne peut cette fois pas être déterminée

pour les silices $SiNH_2$ et SiN^+ puisqu'un facteur de structure prononcé est déjà présent dès t = 0.

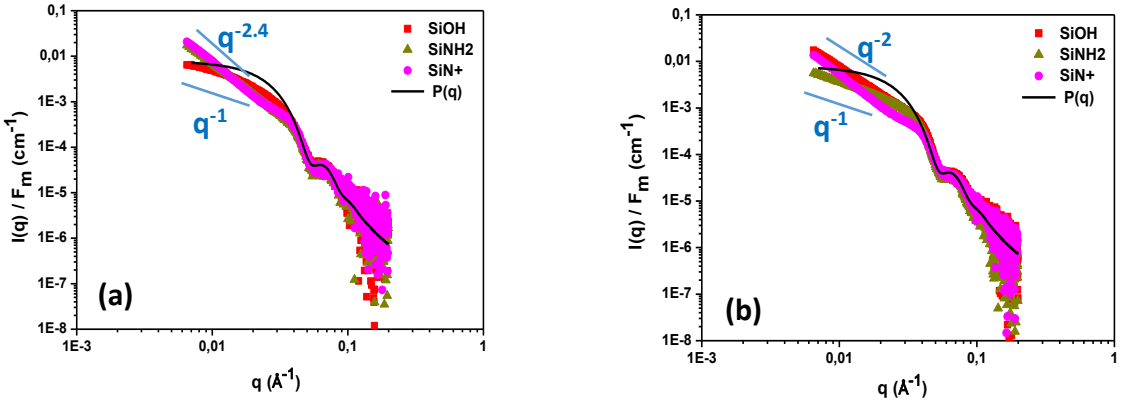

Figure 3.33: (a) Intensités diffusées des états initiaux des trois systèmes étudiés à pH = 6. (b) Intensités diffusées des états finaux des trois systèmes étudiés à pH = 6. Les droites noires correspondent à un ajustement des données d'une solution diluée de nanoparticule de silice.

Système	SiOH	$SiNH_2$	SiN^+
Adsorption du polymère sur le renfort (mg/m^2)	0.1	0.9	1.3
Etat initial	Etat dispersé avec faibles interactions	2.16 ± 0.01	2.34 ± 0.02
q^{-x} *à*	à	à	à
Etat final	1.83 ± 0.01	1.04 ± 0.01	2.14 ± 0.01
D_{p-p} (nm) *Etat final*	14.3 ± 0.3	15.1 ± 0.3	13.2 ± 0.3
Cs (g/L) où S (q) ≠ 1	14.3	*Non déterminable*	*Non déterminable*

Tableau 3.3 : Comparatif du degré d'adsorption du polymère sur la silice, de l'évolution de la loi de puissance aux petits valeurs de q, de la distance particule-particule et de la concentration critique en nanoparticules de silice pour chacun des trois systèmes, à pH = 6. La concentration critique n'est pas déterminable pour les deux derniers systèmes.

3.3.2 Polymère sous conformation pelote très étirée (pH = 9)

Il a été possible de constater à quel point le changement de conformation, d'un stade globulaire lorsque f = 0 à un stade étiré lorsque f = 0.4, a pu induire de grandes différences de

comportement au cours du séchage, et ce pour chacun des trois systèmes étudiés. Ici, l'augmentation supplémentaire du taux de charge à f =1 pourrait ainsi potentiellement mettre en avant de nouvelles structures.

3.3.2.1 PMAA – SiOH

La figure 3.34 (a) présente l'évolution de l'intensité diffusée du système PMAA-SiOH à pH = 9 au cours du séchage. Un comportement très proche à celui rencontré pour les valeurs de pH = 3 est retrouvé ici. Démarrant à un stade plutôt dispersé, les nanoparticules vont ensuite former des agrégats compacts - q^{-4} - et les nanoparticules de silice vont se rapprocher au fur et à mesure que le séchage progresse. La figure 3.34(b) présente l'évolution du facteur de structure au cours du séchage. Ces tendances rappellent celles perçues à pH = 3.

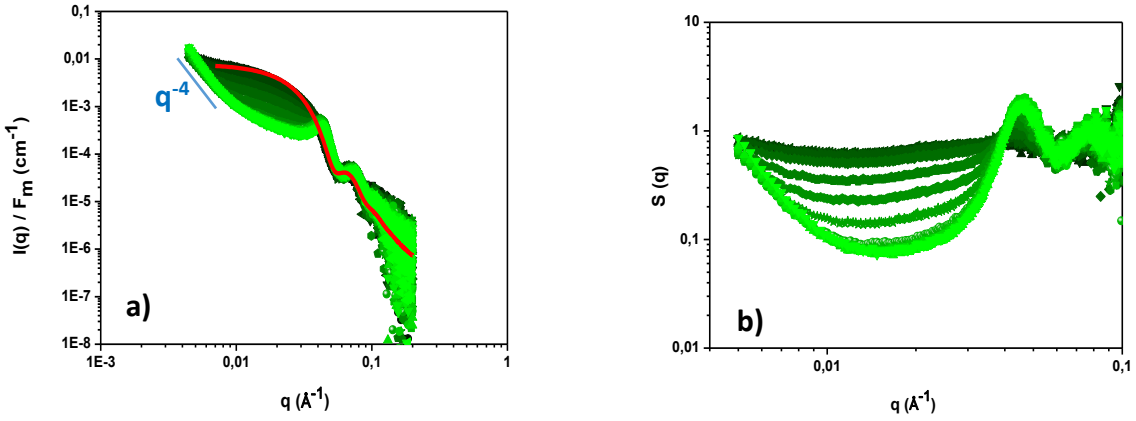

Figure 3.34 : (a) Intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiOH à pH = 9 et à RH = 49 %. (b) Facteur de structure de la courbe (a).

La figure 3.35 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage pour le système PMAA-SiOH à pH = 9. . La distance entre deux particules est estimable à partir de 134 minutes de séchage et est égale à 14.4 ± 0.3 nm puis diminue progressivement à partir de 154 minutes de séchage jusqu'à atteindre une valeur de 13.7 ± 0.3 nm en fin de séchage. La distance minimale à laquelle les particules se rapprochent était de 12.6 ± 0.3 nm à pH = 3 contre 13.7 ± 0.3 nm dans ce cas présent à pH = 9.

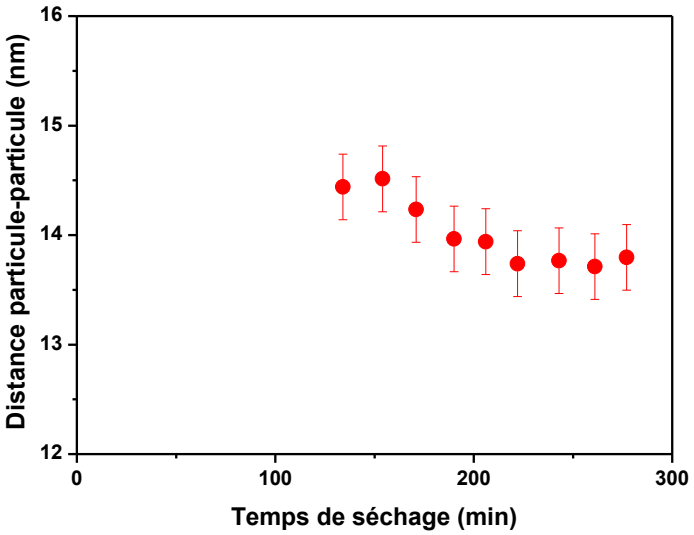

Figure 3.35 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-SiOH à pH = 9 et à RH = 49%.

Ainsi, le schéma présenté en figure 3.36 est proposé : les nanoparticules se trouvent dans un état dispersé au stade initial et forment, à l'état final, des agrégats compacts.

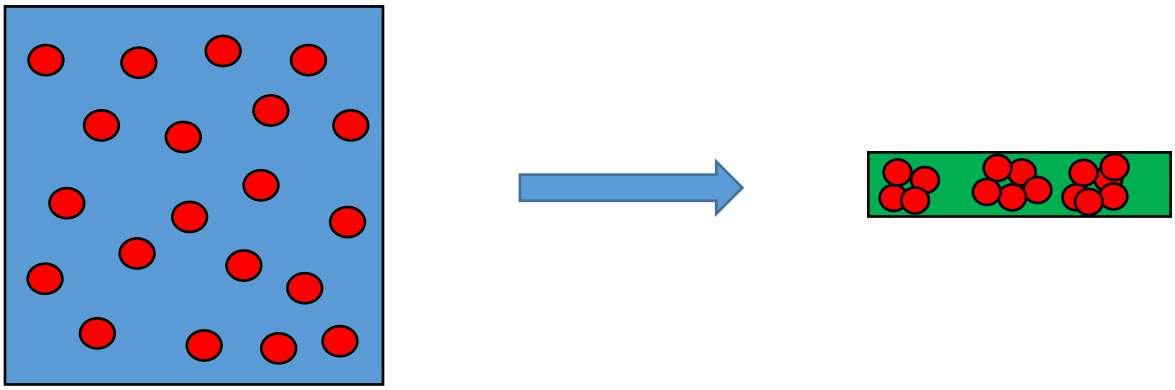

Figure 3.36 : Schéma de l'évolution globale du système PMAA-SiOH à pH = 9 et à RH = 49% : Les nanoparticules de silice forment un état dispersé au stade initial et forment un état agrégé et très compact au stade final de séchage.

La concentration critique à laquelle les nanoparticules de silice interagissent au contact est donc de $C_s \approx 14.3$ g/L, soit $C_p \approx 57$ g/L.

3.3.2.2 PMAA – SiN$^+$

La figure 3.37 (a) présente l'évolution de l'intensité diffusée au cours du séchage du système PMAA-SiN+ à pH = 9. La structure présente un exposant de loi de puissance de $q^{-2.87}$ et atteste la présence d'agrégats de structure assez compacte. Cette structure formée n'évolue pas entre l'état initial et l'état final. La distance entre deux nanoparticules de silice est la même du début à la fin du séchage (Figure 3.37 (b)). Il est possible que la structure ait été, d'une certaine manière, figée dès le début du séchage et menant donc à un état final identique à l'état initial.

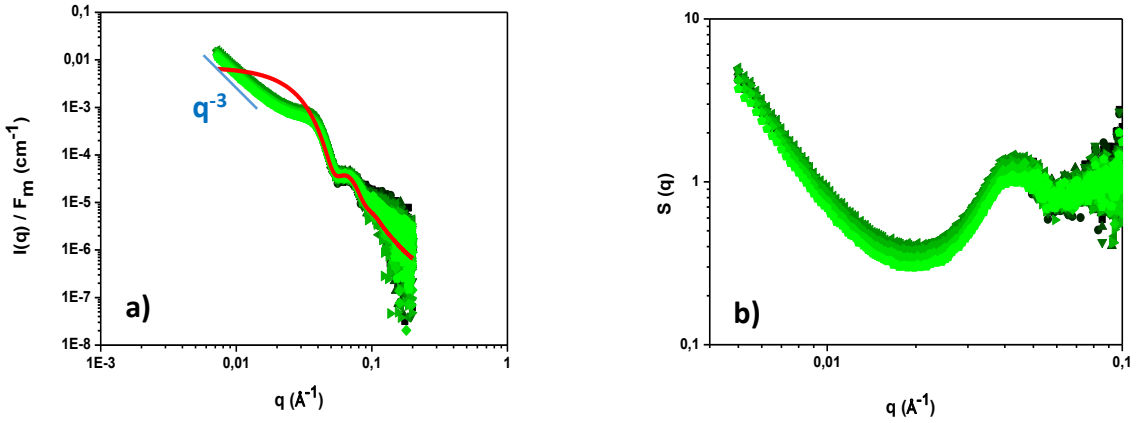

Figure 3.37 : (a) Intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiN$^+$ à pH = 9 et à RH = 32 %. (b) Facteur de structure de la courbe (a).

La figure 3.38 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage pour le système PMAA-SiN$^+$ à pH = 9. La distance entre deux particules est estimable dès le début du séchage puisqu'une structure est déjà formée par les nanoparticules de silice à t = 0. Cette distance initiale est égale à 14.9 ± 0.3 nm et reste constante jusqu'à la fin du séchage.

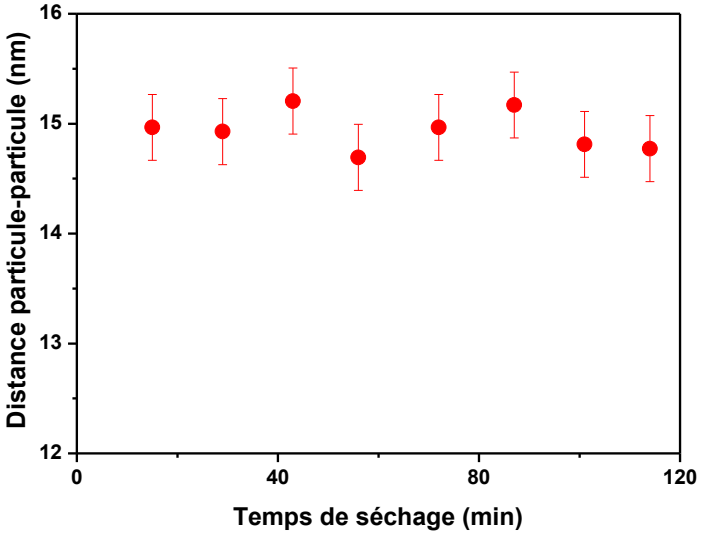

Figure 3.38 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-SiN⁺ à pH = 9 et à RH = 32 %.

Ainsi, le schéma présenté en figure 3.39 est proposé : les nanoparticules forment des agrégats ramifiés au stade initial et cette structure ne changera pas au stade final.

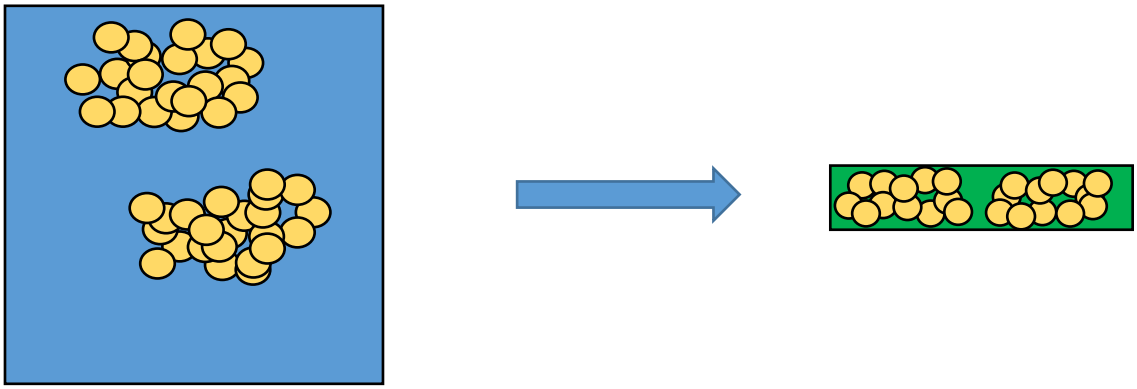

Figure 3.39 : Evolution globale du système PMAA-SiN⁺ à pH = 9 et à RH = 32 % : Les nanoparticules de silice forment des agrégats ramifiés au stade initial et conserve ce type de structure à l'état final.

3.3.2.3 PMAA – $SiNH_2$

Le comportement est très similaire au système PMAA-SiN+. La structure est identique du début à la fin du séchage, avec une distance inter-particule identique sur toute la durée de l'expérience (Figure 3.40). L'impression d'une structure figée est encore une fois une hypothèse envisageable.

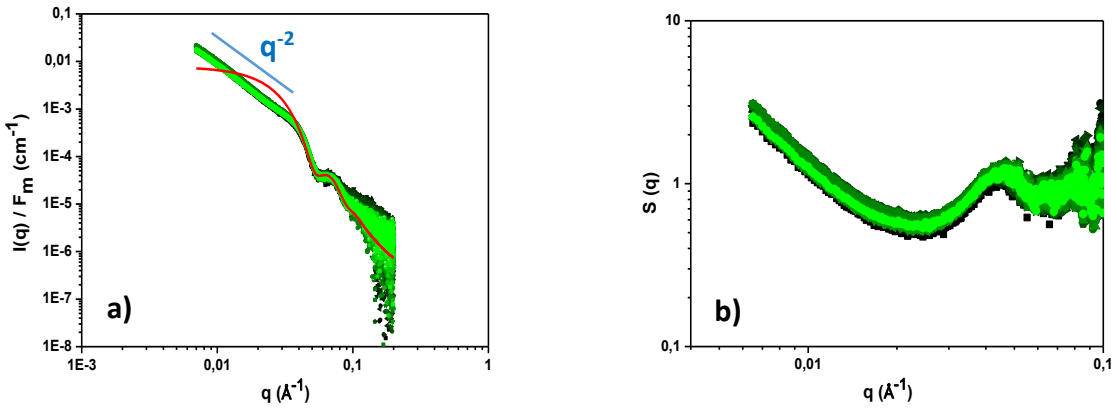

Figure 3.40 : (a) Intensités diffusées de plusieurs mesures successives normalisées par la concentration pour une solution de PMAA-SiNH$_2$ à pH = 9 et à RH = 38 %. (b) Facteur de structure de la courbe (a).

La dimension fractale des agrégats formés est plus faible que pour SiNH$_2$ (Df = 2). La figure 3.41 présente l'évolution de la distance particule – particule au cours du séchage pour le système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 9. La distance entre deux particules est estimable dès le début du séchage puisqu'une structure est déjà formée par les nanoparticules de silice à t = 0. Cette distance initiale est égale à 14.5 ± 0.3 nm et diminue très légèrement jusqu'à la atteindre une valeur de 13.9 nm ± 0.3 nm en fin de séchage.

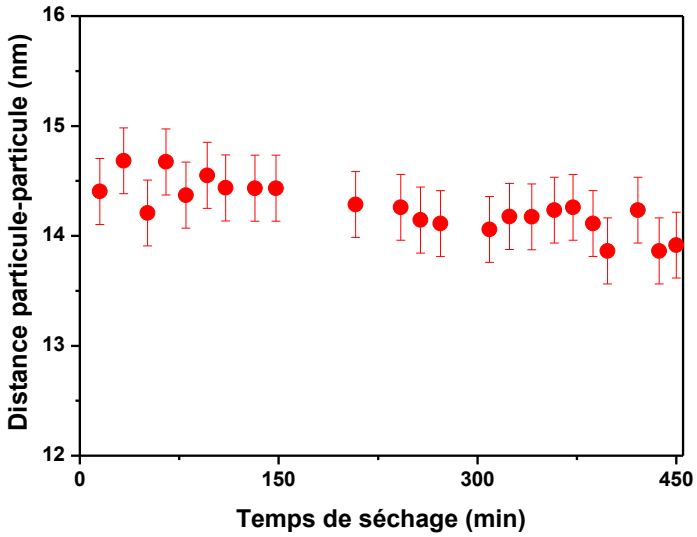

Figure 3.41 : Evolution de la distance particule-particule au cours du séchage. Les données proviennent du séchage du système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 9 et à RH = 38 %.

Le schéma présenté en figure 3.42 est proposé.

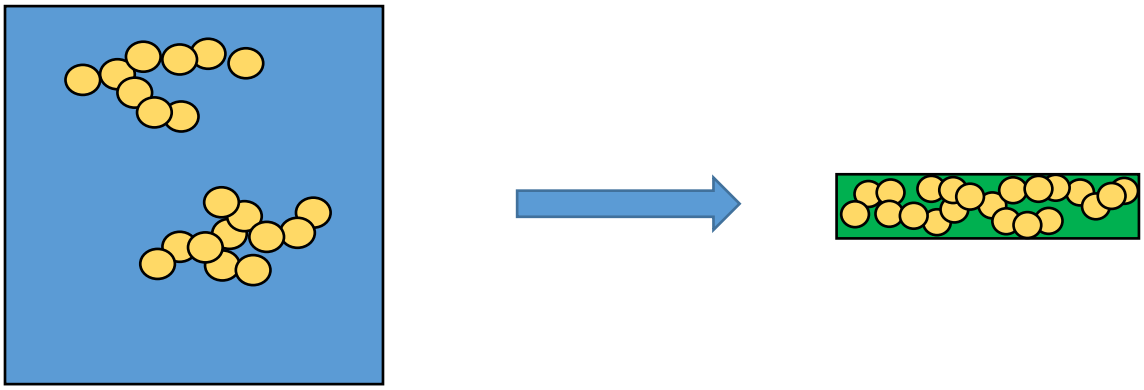

Figure 3.42: Evolution globale du système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 9 et à RH = 38 % : Les nanoparticules de silice forment un agrégat ramifié au stade initial et gardent la même organisation tout au long du séchage.

Conclusion sur le séchage de gouttes des systèmes à pH = 9

Concernant la silice de type SiOH, un comportement quasi-similaire aux résultats obtenus à pH = 3 est présent, ce qui permet de remettre en question la précédente hypothèse selon laquelle la conformation du polymère, globulaire, était un facteur clef pour former ce type de structure. Toutefois, une différence est présente quant à la distance particule-particule qui est plus élevée à pH = 9. Pour les deux autres silices modifiées, un nouveau comportement est présent : la structure est strictement la même du début à la fin de l'expérience.

La figure 3.43 présente l'état initial et l'état final des trois types de silice à pH = 9. Il est bien visible que les silices fonctionnalisées SiN$^+$ et SiNH$_2$ conservent la même structure tandis que la silice de type SiOH possède une structure complètement différente dans ces deux stades de séchage. La table 3.4 récapitule l'adsorption du PMAA sur chaque silice, les exposants de loi de puissance, la distance particule-particule et la concentration C_s à laquelle les particules interagissent au contact.

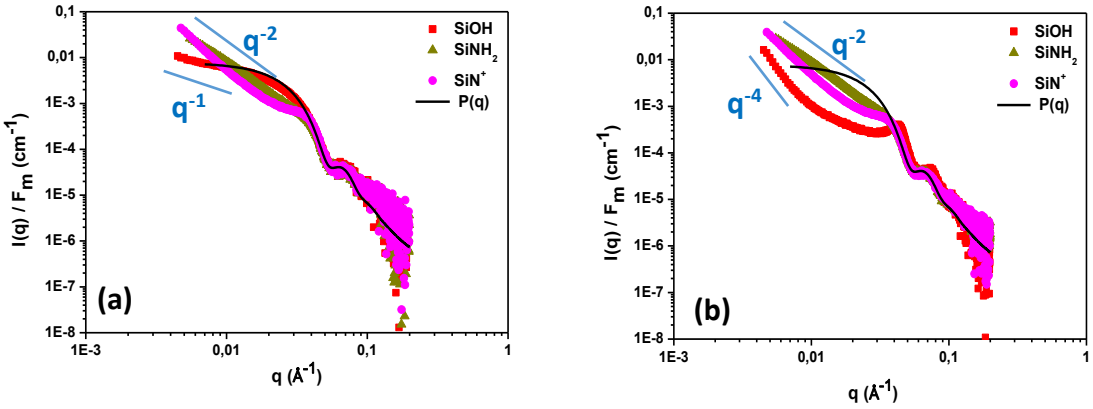

Figure 3.43 : (a) Intensités diffusées des états initiaux des trois systèmes étudiés à pH = 9. (b) Intensités diffusées des états finaux des trois systèmes étudiés à pH = 9. Les droites noires correspondent à un ajustement des données d'une solution diluée de nanoparticule de silice.

Système	SiOH	$SiNH_2$	SiN^+
Adsorption du polymère sur le renfort (mg/m²)	0.11	0.5	0.55
q^{-x} *Etat final*	4.04 ± 0.03	2.02 ± 0.01	2.87 ± 0.01
D_{p-p} (nm) *Etat final*	13.7 ± 0.3	13.9 ± 0.3	14.9 ± 0.3
Cs (g/L) où S (q) ≠ 1	15 g/L	*Non déterminable*	*Non déterminable*

Tableau 3.4 : Comparatif du degré d'adsorption du polymère sur la silice, de l'évolution de la loi de puissance aux petits valeurs de q, de la distance particule-particule et de la concentration critique en nanoparticules de silice pour chacun des trois systèmes, à pH = 9. La concentration critique n'est pas déterminable pour les deux derniers systèmes.

En ce qui concerne la détermination des concentrations critiques en nanoparticules de silice, seule celle du système PMAA-SiOH peut être déterminée puisque les autres possèdent un facteur de structure déjà très prononcé à t = 0. Cette concentration critique, pour le système PMAA-SIOH, se trouve dans la partie de la courbe cohérente et cette concentration est égale à 15 g/L en nanoparticules de silice. En comparant de nouveau cette valeur avec le diagramme de phase correspondant à ce système, aucune structure de grande taille n'est initialement présente en solution à t = 0 (solution translucide) à 12.5g/L en nanoparticules de silice mais, dès 2 heures plus tard, la solution devient de plus en plus opaque, indiquant la formation d'agrégats de plus en plus gros. Le comportement est ainsi cohérent avec ce qui a été observé dans l'expérience de séchage in-situ.

Conclusion sur le séchage de gouttes

Une grande question se pose au vue des résultats obtenus : quel est le facteur clef contrôlant la mise en place des structures? A chaque hypothèse, un contre-exemple est présent.

- Les premiers résultats laissent envisager que les agrégats très compacts sont obtenus seulement dans le cas où le polymère se trouve sous conformation globulaire. Les derniers résultats démontrent que ce n'est peut-être pas le cas avec le système PMAA-SiOH à pH = 9 puisque celle-ci aussi possède des structures de type agrégats compacts. Cependant, les structures obtenues à pH = 9 présentent une distance particule – particule plus importante qu'à pH = 3.

- Les charges portées par les nanoparticules de silice ne semblent pas être responsables de la présence des agrégats très compacts puisque ces charges sont très positives dans le cas des silices SiN^+ et $SiNH_2$ mais proche de 0 dans le cas de la silice SiOH au pH = 3.

- Les résultats pour le système PMAA-SiOH à pH = 3 et à pH = 9 laissent envisager que les agrégats très compacts sont obtenus lorsque l'adsorption du polymère sur la silice est négligeable. Les résultats au pH = 6 de ce même système démontrent que ce n'est pas le cas.

- La structure figée obtenue à pH = 9 pour chacune des deux nanoparticules de silice modifiées laisse penser que la viscosité gouverne ce comportement : une viscosité élevée peut figer la solution et empêcher tout mouvement. Or la silice de type SiOH ne suit pas ce schéma de comportement non plus.

Le tableau 3.5 rappelle la viscosité dynamique en Pa.s des différents systèmes PMAA-silice étudiés aux valeurs de pH = 3, pH = 6 et pH = 9.

Système		**PMAA**	**PMAA-SiOH**	**PMAA-SiN^+**	**PMAA-$SiNH_2$**
Viscosité (Pa.s)	**pH = 3**	**$3.32.10^{-3}$**	**$3.34.10^{-3}$**	**$3.4.10^{-3}$**	**$3.34.10^{-3}$**
	pH = 6	**$2.76.10^{-2}$**	**3.10^{-2}**	**$3.75.10^{-2}$**	**$3.52.10^{-2}$**
	pH = 9	**3.10^{-2}**	**$3.4.10^{-2}$**	**$3.34.10^{-2}$**	**$3.34.10^{-2}$**

Tableau 3.5: Viscosité des différents systèmes pour les valeurs de pH = 3, pH = 6 et pH = 9. Les Toutes les viscosités ont été mesurées pour des solutions à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L.

A partir de l'équation de Stockes-Einstein, le coefficient de diffusion des nanoparticules de silice dans une suspension de polymère peut être estimé et est représenté dans le tableau 3.6, en supposant les suspensions de silice suffisamment diluées pour utiliser la relation de Stokes-Einstein.

Système		PMAA-SiOH	PMAA-SiN$^+$	PMAA-SiNH$_2$
Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)	**pH = 3**	**$8.44.10^{-12}$**	**$8.29.10^{-12}$**	**$8.44.10^{-12}$**
	pH = 6	**$9.39.10^{-13}$**	**$7.51.10^{-13}$**	**$8.01.10^{-13}$**
	pH = 9	**$8.29.10^{-13}$**	**$8.44.10^{-13}$**	**$8.44.10^{-13}$**

Tableau 3.6: Coefficient de diffusion des nanoparticules de silice des différents systèmes pour les valeurs de pH = 3, pH = 6 et pH = 9 pour des solutions à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L.

A pH = 3, toutes les viscosités sont identiques, ce qui signifie que la grande différence d'adsorption n'influe pas la viscosité et que celle-ci a peu de chance de dicter la structure formée par les nanoparticules de silice. A pH = 6, la tendance est différente : la viscosité semble modulée par l'adsorption, passant de $2.76.10^{-2}$ Pa.s à jusqu'à $3.75.10^{-2}$ Pa.s. A pH = 9, les viscosités sont plus élevées en présence de nanoparticules de silice qu'en présence de polymère seul mais la viscosité des systèmes à forte adsorption (SiN$^+$ et SiNH$_2$) est similaire à la viscosité du système à faible adsorption (SiOH). Il était surtout supposé que la viscosité influence les systèmes séchant à pH = 9 puisque les structures n'évoluent pas de la phase initiale à la phase finale. Au vue de l'ordre de grandeur assez faible des valeurs de viscosité, il n'est pas possible que les structures soient gélifiées. Il est cependant possible que cette viscosité évolue rapidement avec le séchage et parvienne, au bout d'un certain temps de séchage, à un stade très gélifié qui immobilise la structure formée par les nanoparticules de silice.

La conclusion que l'on pourrait tirer de ces résultats est qu'il n'y a pas un seul, mais au moins deux facteurs clés qui gouvernent systématiquement les comportements obtenus. Ainsi, il est possible d'imaginer que l'adsorption, la conformation du polymère mais aussi la viscosité de la solution influent simultanément ces comportements. Les deux silices de type SiN$^+$ et SiNH$_2$ possédant des charges semblables présentent ainsi souvent des comportements similaires, notamment à pH = 3 et pH = 9.

La viscosité étant faible dans les trois cas où le polymère est sous conformation globulaire, la structure formée est identique dans les trois cas : de type agrégats très compacts. A pH = 9, une viscosité élevée et une bonne adsorption du polymère sur les nanoparticules de silice modifiées mènent à une structure figée tout au long du séchage tandis que, l'adsorption étant bien plus faible pour la troisième silice, un autre type de structure est formé. Enfin, à pH = 6, les systèmes ayant une viscosité un peu plus faible et le polymère étant étiré pour chacun des trois types de silice utilisés, des structures de type fractal qui évoluent dans le temps sont systématiquement obtenues.

4. Parallèle avec les expériences de séchage de goutte à l'échelle macroscopique

Les résultats obtenus dans les expériences de séchage in-situ sous rayons-X mettent en évidence certains comportements similaires à ceux obtenus dans le chapitre 3 : le séchage de goutte à l'échelle macroscopique. Ces comportements proches seront mis en évidence dans cette partie afin de corréler certains résultats. Toutefois, cette analyse ne s'étend pas à toutes les expériences de séchage réalisées. D'une part, les nanoparticules de silice de type SiN^+ n'ont pu être étudiés par séchage en géométrie confinée à l'échelle macroscopique. Ensuite, à pH = 6 et pH = 9, il est difficile d'effectuer des comparaisons à cause des limites des expériences, notamment sur la détermination des concentrations en nanoparticules de silice sur les expériences de séchage in-situ sous faisceau de rayons-X ou pas manque de précision sur les courbes maitresses du chapitre 2. C'est pourquoi seuls les résultats obtenus à pH = 3 seront comparés.

Tout d'abord, il est important ici de rappeler les points communs et les différences entre ces deux expériences.

Concernant les similarités entre ces deux expériences :

- Le séchage est effectué sous géométrie confinée
- Les concentrations initiales et les pH étudiés sont systématiquement les mêmes

Concernant les différences entre ces deux expériences :

- L'échelle sondée n'est pas la même : elle est macroscopique dans un cas et nanométrique dans l'autre
- Le support extérieur (Plaques de PDMS – Couches de kapton) est fixé de manière différente dans chaque cas : Les plaques de PDMS sont fixes et ne bougent pas tandis que les couches de kapton sont déformables.
- Le suivi visuel est possible pour le séchage à l'échelle macroscopique tandis que seul un suivi par scan est effectué pour le séchage in-situ sous faisceau de rayons-X.
- Les propriétés d'adhésion des suspensions analysées sont différentes sur la surface de kapton et de PDMS. L'échantillon mouille davantage la surface dans le cas du kapton.

Enfin, il faut rappeler que les gouttes sont constituées d'eau et de soluté : polymère ou polymère – silice. Lorsque ces gouttes sèchent, deux régimes majeurs sont analysés : (1) La goutte sèche comme si elle était totalement constituée d'eau, elle sèchera à une vitesse constante et de façon isotrope ; (2) La concentration totale en soluté devient importante et la vitesse de séchage diminue brutalement.

En ce qui concerne les expériences de séchage de goutte à l'échelle macroscopique, les tendances étaient les suivantes pour le pH = 3 :

- La goutte est circulaire à l'état initial, sèche de façon isotrope, une première déformation prend place à une concentration critique en colloïdes, le deuxième

régime semble atteint. Enfin, lorsque les contraintes subies par la goutte deviennent trop importantes, une force s'exerce entre les deux plaques de PDMS afin de diminuer ces contraintes. Enfin, la goutte se décolle ou non d'une des deux surfaces de PDMS.

Pour les expériences réalisées in-situ sous faisceau de rayons-X et à pH = 3, pour le système PMAA-SiOH :

- La goutte est plutôt circulaire à l'état initial comme l'attestent les scans réalisés et la vitesse de séchage est également constante d'après les courbes de transmission. De même que pour les expériences réalisées à l'échelle macroscopique, des contraintes sont subies par la goutte et c'est là que survient la première grande différence : afin de dissiper ces contraintes, la goutte n'a plus besoin de se décoller de la paroi d'une des deux couches de kapton mais, le kapton étant déformable, c'est ce dernier qui se déformera.

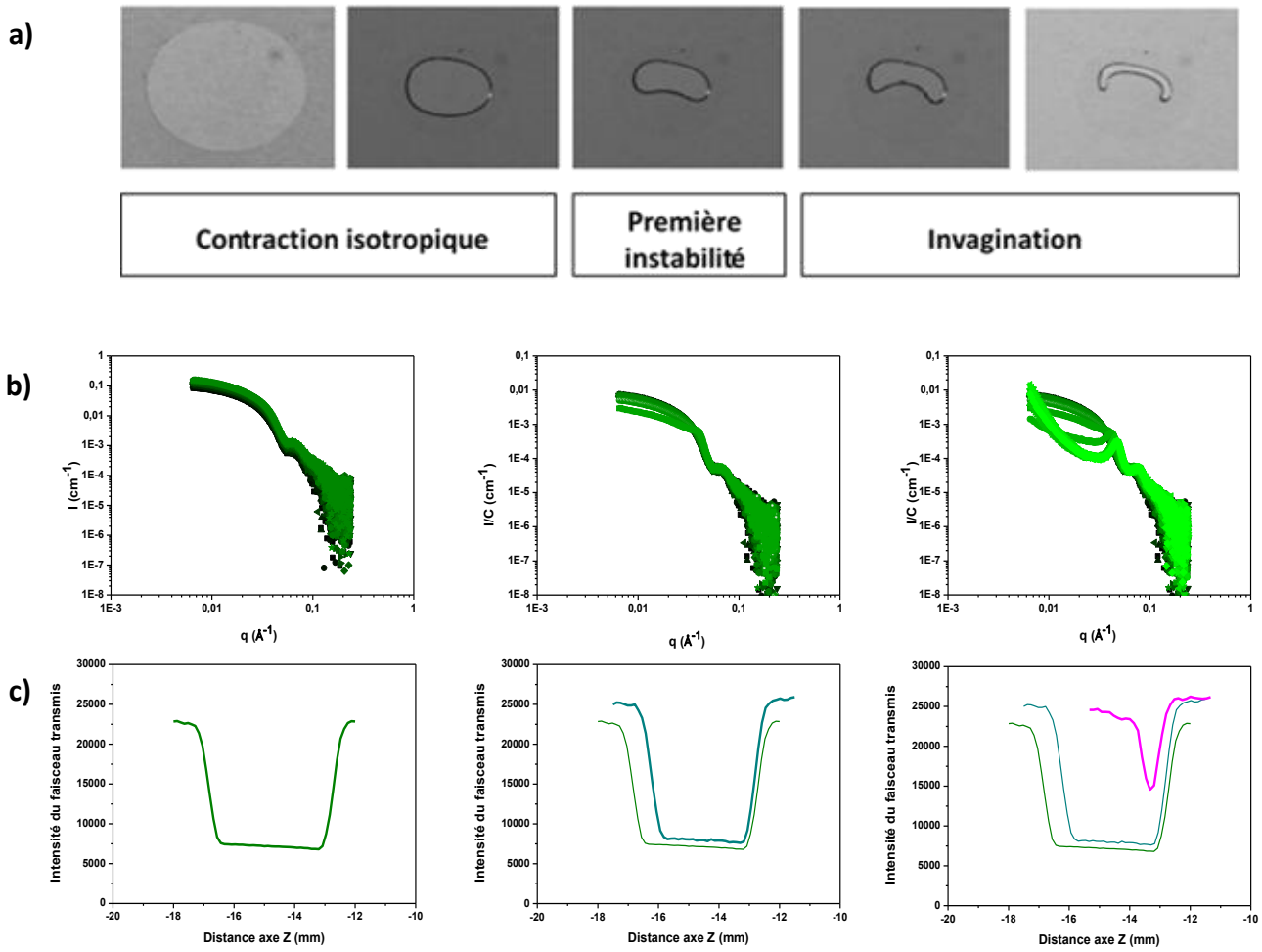

Figure 3.44 : Comparatif sous différents types de données de certains stades de séchage d'une goutte sous géométrie confinée. Exemple du système PMAA-SiOH à pH = 3 : (a) Le suivi morphologique de la goutte qui sèche ; (b) l'intensité diffusée à certains stade de séchage ; (c) la transmission à certains stades de séchage.

La figure 3.44 présente l'évolution morphologique (3.44 (a)), de l'intensité diffusée (3.44 (b)) et différents stades (3.44 (c)) de scanning d'une goutte qui sèche provenant des deux types d'expérience. Il serait possible que toute la phase de contraction isotrope de la goutte corresponde aux mesures de diffusion de rayons-X aux petits angles pour lesquels le facteur de structure reste proche de 1. Le scan quant à lui affiche une aire de goutte qui semble assez large et bien définie au début du séchage. L'apparition de la première instabilité peut être corrélée à la modification du facteur de structure. Concernant le stade final du séchage, chacune des données, tant visuellement, en SAXS ou par scans, une différence majeure est présente. Morphologiquement, la goutte est totalement déformée. Au niveau de l'intensité diffusée, c'est une toute autre structure qui est représentée. Enfin, au niveau du scan de la dernière mesure, une goutte étroite et mal définie peut en être déduite.

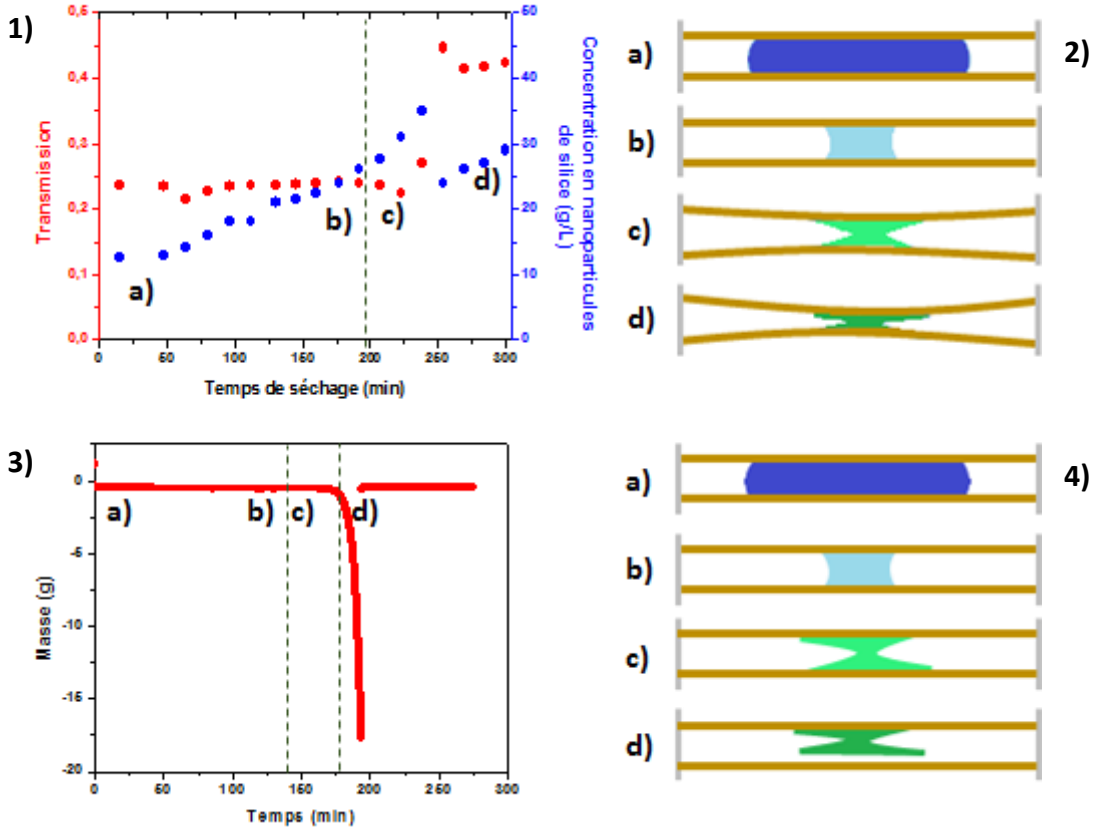

Figure 3.45 : Comparatif des résultats issus des différents types d'expériences. Les figures 1) et 2) sont issues du séchage in-situ sous RX et les figures 3) et 4) sont issues des études portant sur le suivi macroscopique du séchage de gouttes. Les résultats proviennent de séchage du système PMAA-SiOH à pH = 3. Chacune des deux figures 1) et 3) sont comparées aux figures 2) et 4) vis-à-vis des différents stades de séchage. Une certaine corrélation semble possible quant aux différents régimes de séchage.

Il est possible de s'intéresser à la courbe représentant la transmission et la concentration en nanoparticules de silice en fonction du temps de séchage et la courbe de la masse en fonction du temps de séchage (Figure 3.45). En comparant ces deux informations, et en prenant en compte le type de support extérieur utilisé, il est encore une fois possible de

faire un parallèle : chacune de ces deux courbes présente une grande rupture de pente associé à la contrainte subie par la goutte qui sèche. Pour l'une, le support extérieur devrait se déformer pour limiter cette contrainte tandis que pour la deuxième, le support extérieur ne pouvant pas se déformer, c'est la goutte qui se décolle de ce support. Enfin, la première instabilité, ainsi que la modification du facteur de structure, ont toutes les deux eu lieu entre les stades a) et b) des figures 1) et 3).

Toutes ces informations semblent montrer que, pour le pH = 3, de nombreux faits semblent être liés pour ces deux types d'expérience. La conclusion peut alors être la suivante :

- Au stade initial, la goutte est parfaitement sphérique et les nanoparticules de silice sont bien dispersées au sein du système.
- La goutte sèche de façon isotrope, le facteur de structure ne varie pas.
- La goutte présente une première déformation morphologique tandis que les résultats en SAXS indiquent une modification du facteur de structure, les nanoparticules entrent en interaction. Il est possible ici de se référer aux travaux de Leng. J. où il démontre dans des expériences de séchage de colloïdes sous géométrie confinée que ces particules vont s'accumuler au bord de la goutte pour former une croûte et qu'une instabilité morphologique prend place. Pour former ces croûtes, les nanoparticules de silices entrent obligatoirement en contact. Ces informations semblent être en adéquation avec les résultats présentés
- La goutte subit des contraintes de plus en plus fortes, une certaine force va alors s'exercer sur les supports extérieurs afin de diminuer cette contrainte. Si le support extérieur est déformable, celui-ci se déformera. S'il ne l'est pas, la goutte s'adapte en se déformant puis en se décollant.
- Au stade final, la goutte est totalement déformée et la structure formée est totalement différente de l'état initial, le SAXS présente une structure totalement compacte.

Pour les expériences réalisées à pH = 3 du système PMAA-$SiNH_2$:

Ce sont globalement les mêmes observations qui sont faites pour les expériences de séchages à l'échelle macroscopique et in-situ sous faisceaux de rayons-X. A l'échelle macroscopique, celui-ci aura exactement la même évolution morphologique que pour le système PMAA-SiOH, c'est-à-dire une forme cylindrique à l'état initiale donnant une forme d'altère à l'état final, en passant par une invagination. La première déformation a lieu à une gamme de concentration identique que pour le système PMAA-SiOH, soit près de 130 g/L. Pour le séchage sous faisceaux de rayons-X, des comportements similaires sont également observés quant à l'évolution des scans au cours du séchage. Cependant, la concentration critique lorsque $S(q) \neq 1$ est bien plus faible dans le cas du système PMAA-$SiNH_2$, de 54 g/L en polymère contre 110 g/L pour le système PMAA-SiOH, ce qui commence à être assez loin des ≈ 130 g/L recueillies pour les expériences du chapitre précédent. La piste la plus plausible serait que la concentration en nanoparticules de silice soit sous-estimée dans le cas du séchage in-situ sous faisceaux de rayons-X.

5. Conclusion du chapitre 3

Des expériences de séchage in-situ sous faisceau de rayons-X ont permis de mettre en avant le fait qu'en partant d'une solution initiale composée des mêmes matériaux bruts, et en variant certains paramètres, les interactions à l'interface du PMAA et de la silice diffèrent. De ce fait, de nombreuses structures différentes sont obtenues, tant à l'état initial en solution qu'à l'état final et solide.

Il a été possible de suivre l'évolution avec le temps de ces structures formées par ces nanoparticules de silice. Certaines d'entre elles évoluent de sorte à donner une structure totalement différente à l'état final qu'à l'état initial tandis que d'autres ne vont pas du tout évoluer. Il est difficile de mettre en place un schéma précis de prévision quant aux relations interactions-structures formées mais certains paramètres semblent essentiels : la conformation du polymère (globulaire ou pelote plus ou moins étirée) et la quantité de polymère adsorbé sur les nanoparticules.

Enfin, il a été possible de mettre en évidence des comportements similaires avec les expériences de séchage à l'échelle macroscopique réalisées dans le chapitre précédent. La structure formée par les nanoparticules de silice est la même tant que la goutte sèche de façon isotrope. Dès lors qu'une modification du facteur de structure prend place, il semblerait que cela coïncide avec le fait que la goutte commence à se déformer morphologiquement, signe que les particules interagissent entres elles. Toutefois, ces comparaisons sont effectuées seulement au taux de charge f = 0, lorsque le polymère possède un comportement colloïdal.

6. Références

[1]Kim, S., Hyun, K., Kim, Y. S., Struth, B., Clasen, C., & Ahn, K. H. (2013). Drying of a Charge-Stabilized Colloidal Suspension in Situ Monitored by Vertical Small-Angle X-ray Scattering. Langmuir, 29(32), 10059–10065.

[2]Adachi, M., Nakagawa, K., Sago, K., Murata, Y., & Nishikawa, Y. (2005). Formation of GeO2 nanosheets using water thin layers in lamellar phase as a confined reaction field—in situ measurement of SAXS by synchrotron radiation. Chemical Communications, (18), 2381.

[3]Sanyal, M., Schmidt-Hansberg, B., Klein, M. F. G., Colsmann, A., Munuera, C., Vorobiev, A., Barrena, E. (2011). In Situ X-Ray Study of Drying-Temperature Influence on the Structural Evolution of Bulk-Heterojunction Polymer-Fullerene Solar Cells Processed by Doctor-Blading. Advanced Energy Materials, 1(3), 363–367.

[4]Michaux, F., Baccile, N., Impéror-Clerc, M., Malfatti, L., Folliet, N., Gervais, C., … Babonneau, F. (2012). *In Situ Time-Resolved SAXS Study of the Formation of Mesostructured Organically Modified Silica through Modeling of Micelles Evolution during Surfactant-Templated Self-Assembly. Langmuir, 28(50), 17477–17493.*

[5]Loubat, A., Impéror-Clerc, M., Pansu, B., Meneau, F., Raquet, B., Viau, G., & Lacroix, L.-M. (2014). *Growth and Self-Assembly of Ultrathin Au Nanowires into Expanded Hexagonal Superlattice Studied by in Situ SAXS. Langmuir, 30(14), 4005–4012.*

[6]Czakkel, O., Nagy, B., Geissler, E., & László, K. (2013). In situ SAXS investigation of structural changes in soft resorcinol-formaldehyde polymer gels during CO_2-drying. *Journal of Supercritical Fluids*, *75*, 112-119.

[7]Léang, M., Lairez, D., Cousin, F., Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., & Lee, L.-T. (2019). *Structuration of the Surface Layer during Drying of Colloidal Dispersions. Langmuir.*

[8]Moro, S., Parneix, C., Cabane, B., Sanson, N., & d'Espinose de Lacaillerie, J.-B. (2017). *Hydrophobization of Silica Nanoparticles in Water: Nanostructure and Response to Drying Stress. Langmuir, 33(19), 4709–4719.*

[9]Dahmouche, K., Santilli, C. V., Chaker, J. A., Pulcinelli, S. H., & Craievich, A. F. (1999). SAXS Study of Gelation, Aging and Drying of Silica-Polypropyleneglycol Hybrid Materials. Japanese Journal of Applied Physics, 38(S1), 172.

Chapitre 4 : Relation structures – propriétés structurelles et mécaniques de matériaux en phase solide

Chapitre 4

1. INTRODUCTION 174

1.1 LES COMPOSITES 174

1.1.1 Matrice polymère 174

1.1.2 Les différents types de renfort 175

1.1.3 Dispersion des charges 175

1.1.4 Du micro au nanocomposite : Notion de surface spécifique 177

1.2 PREPARATION DES NANOCOMPOSITES 178

1.2.1 Séchage horizontal 179

1.2.2 Séchage vertical 179

1.2.2.1 Modèles théoriques et simulation de la stratification 181

1.2.2.2 La stratification vue expérimentalement 182

1.2.3 Les fractures et l'aspect visuel 183

1.3 CARACTERISATION DES FILMS MINCES 185

1.3.1 SAXS 185

1.3.2 Microindentation 186

1.3.3 Microscope à Force Atomique 187

2. ETUDE DE FILM EN PHASE SOLIDE 193

2.1 METHODOLOGIE DE SECHAGE 193

2.1.1 Schéma du dispositif 193

2.1.2 Les différents sels utilisés 193

2.2 ETUDES PRELIMINAIRES 194

2.2.1 Observation macroscopique des solides obtenus et structures associées 194

2.2.1.1 Observation à l'œil nu 194

2.2.1.2 Comparaison des structures formées par les nanoparticules de silice selon la méthode de préparation 196

2.2.1.2.1 Homogénéité des nanoparticules de silice sur le plan horizontal des matériaux élaborés 197

2.2.1.2.2 Etude des structures formées par les nanoparticules de silice pour différents systèmes 200

2.2.1.2.2.1 Dans le cas où le polymère est sous conformation globulaire (pH = 3) 201

2.2.1.2.2.2 Dans le cas où le polymère est sous conformation pelote complètement étirée (pH = 9) 207

2.3 RELATION STRUCTURES – PROPRIETES STRUCTURELLES ET MECANIQUES 211

2.3.1 Structure compacte 212

2.3.1.1 Analyse de la structure formée par la silice 212

2.3.1.1.1 Par diffusion de rayons X 212

2.3.1.1.2 Par microscopie électronique à transmission 213

2.3.1.1.3 Topologie de surface obtenue par Microscopie à Force Atomique 214

2.3.1.2 Modules réduit à différentes échelles 217

2.3.1.2.1 Nanométrique par AFM 218

2.3.1.2.2 Module élastique à l'échelle micrométrique par microindentation 220

2.3.2 Structure de type fractal 225

2.3.2.1 Analyse de la structure formée par les nanoparticules de silice 225

2.3.2.1.1 Par diffusion de rayons X 225

2.3.2.1.2 Par microscopie électronique à transmission 226

2.3.2.1.3 Topologie observé par AFM 226

2.3.2.2 Modules élastiques et réduits à différentes échelles 229

2.3.2.2.1 Nanométrique par AFM 229

2.3.2.2.2 Analyse mécanique à l'échelle micrométrique par microindentation 232

3. CONCLUSION DU CHAPITRE 4 239

4. RÉFÉRENCES 240

1. Introduction

Le chapitre 1 s'est focalisé sur les études en solution du système modèle PMAA-silice-eau tandis que les chapitres 2 et 3 portent sur le séchage de ces mêmes solutions en géométrie confinée. Il a été possible de suivre les structures formées en solution par les nanoparticules de silice ainsi que l'évolution de ces structures au cours du séchage à l'échelle nanométrique. En parallèle, la variation, au cours du séchage, de la morphologie à l'échelle macroscopique a été étudiée. L'utilisation de différentes nanoparticules de silice a permis de moduler les interactions à l'interface PMAA-silice, ce qui a permis d'obtenir des structures différentes à l'état solide. Dans ce chapitre, les matériaux seront élaborés et séchés en masse, c'est-à-dire à une plus grande échelle que précédemment, 3 cm de diamètre contre 3 mm de diamètre. L'objectif sera d'étudier le matériau final après séchage sous plusieurs aspects. Tout d'abord, il est intéressant de connaître l'organisation finale des nanoparticules de silice puisque la méthode de séchage utilisée diffère de celle employée lors des chapitres précédents. Dans un second temps, des études mécaniques sur différentes structures permettront de mieux comprendre la relation structure – comportement mécanique. Ce chapitre débutera par un rappel de quelques notions sur les composites, leur élaboration et leur caractérisation permettant une compréhension facilité de ce chapitre.

1.1. Les composites

Un composite est un système composé d'au moins deux éléments non miscibles, à savoir une matrice et un renfort. La matrice dicte les propriétés macroscopiques initiales du matériau. Ces propriétés macroscopiques, qui sont multiples, peuvent être modifiées par l'ajout de renfort, mais également par d'autres constituants tels que des stabilisants, des additifs ou des colorants.

1.1.1 Matrice polymère

La matrice est le constituant principal du composite. C'est l'élément qui assure une certaine cohésion au sein du système entre les différents constituants du matériau mais permet aussi de répartir les efforts subis à l'ensemble du matériau. Enfin, c'est également elle qui fournira les propriétés macroscopiques initiales du matériau. Les polymères font partis d'une grande famille de matrice utilisée dans le domaine des composites. Parmi les matrices polymères les plus connues, il est possible de trouver le polypropylène (PP) ou polyéthylène (PE), souvent utilisés en raison de la performance qu'ils proposent couplé au bas prix. Ces matrices sont souvent renforcées par des fibres de verres[1] ou encore des résines époxy renforcées par du graphite dont le module peut être comparé à celui de l'acier ou de l'aluminium[2]. Des ouvrages proposent des informations très complètes et détaillées sur le sujet pour qui souhaite en savoir plus sur les matrices polymères[3-6].

1.1.2 Les différents types de renfort

Le renfort est le nom donné à une particule qui a pour but de modifier les propriétés macroscopiques d'un composite, et ce en l'ajoutant à la matrice. Celui-ci possède alors le rôle d'assurer la tenue mécanique du matériau. Les renforts peuvent être classés de différentes manières. On s'intéresse tout d'abord à la chimie du renfort. Ce dernier joue un rôle essentiel dans l'interaction entre la matrice et le renfort, on peut ici citer des interactions de type Van der Waals ou encore de type liaison covalente. C'est l'intensité de ces interactions qui dicte la morphologie du matériau. Ensuite, les tailles de ces renforts sont le plus souvent des particules de l'ordre du micromètre et plus petit encore. Enfin, comme illustré sur la figure 4.1, vient la forme du renfort, qui peut être sphérique (silice), sous forme de fibres (carbone, verre) ou encore de plaquettes (argile).

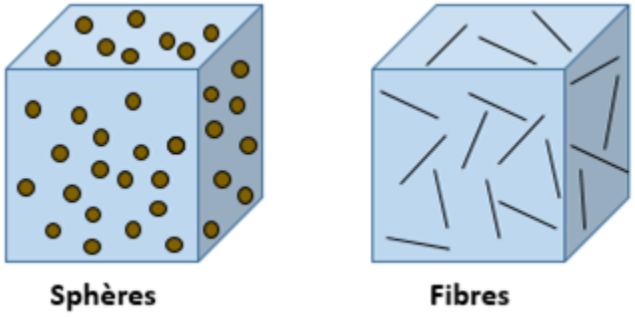

Figure 4.1 : Quelques exemples de géométrie de renforts utilisés au sein d'une matrice.

Le choix du renfort va se faire en fonction de la propriété que l'on souhaite modifier mais également selon les compatibilités avec la matrice. Il n'est pas possible d'employer un renfort quelconque avec toutes les matrices existantes, une bonne cohésion entre ces deux éléments est requise. Il est possible d'employer les fibres de carbones afin de modifier les propriétés conductrices[7] ou thermiques[8] d'un matériau. La fibre de verre peut être sélectionnée lorsque l'on voudra améliorer les propriétés thermiques du matériau[9]. Ce choix peut également se faire en fonction du sujet d'étude. Si l'on souhaite se placer dans le contexte du développement durable, on préfèrera un renfort biodégradable tel que le lin[10].

1.1.3 Dispersion des charges

Un paramètre important à prendre en compte lors de l'élaboration de composites concerne la dispersion du renfort au sein de la matrice. Pour une amélioration optimale des propriétés macroscopiques, il est essentiel d'obtenir une répartition du renfort homogène au sein de la matrice. Cependant, élaborer un matériau dont la dispersion des charges est optimale est difficile[11]. La review de Karasek et al[12] sur l'exemple de la dispersion de carbone au sein d'une matrice caoutchouc conclue justement sur le fait que la qualité de ces matériaux composites dépend directement de cet état de dispersion. De même dans les travaux de Vasileiou et al[13], une meilleure dispersion de graphène au sein d'une matrice de polyéthylène

permet une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques. Dans le cas où la dispersion du renfort est différente d'un bout à l'autre du matériau, celui-ci sera alors nettement fragilisé et bien moins efficace.

La dispersion des charges peut être décrite différemment selon le type de renfort utilisé. Pour l'argile, trois états de dispersions sont possibles (figure 4.2): une structure ségrégée, une deuxième appelée intercalée et enfin la dernière nommée exfoliée.

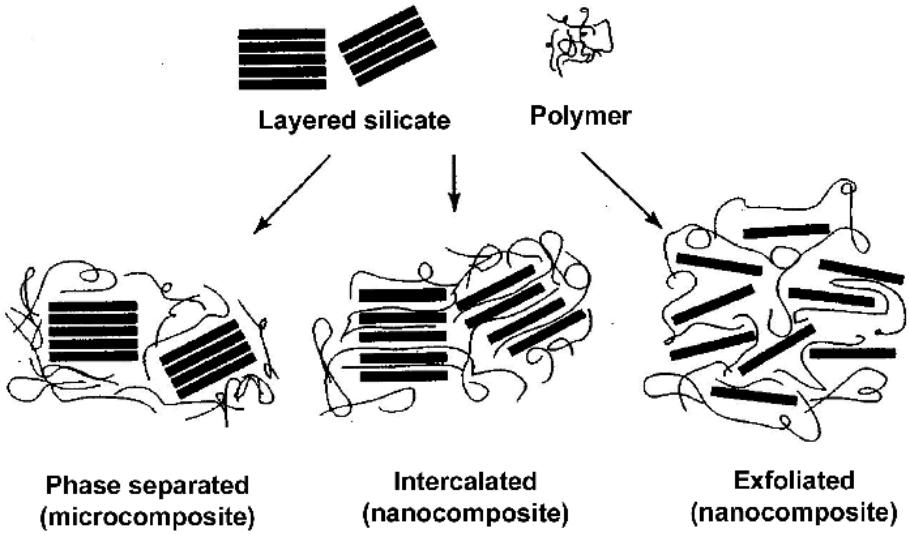

Figure 4.2 : Différents états de dispersion de lamelles d'argile. Figure issue de la référence 14.

Les différentes dispersions ci-dessus aboutiront à des propriétés macroscopiques variables du composite. K. Stoeffler et al[15] ont conclu que la structure exfoliée présentait le plus d'amélioration des propriétés mécaniques pour des composites à base de polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) et de montmorillonite. Kinjah J. Shah et al[16] démontrent également que la structure exfoliée présente de meilleures propriétés mécaniques pour des composites de polyester renforcés par de l'argile. Ces différences de propriétés s'expliquent à la fois par l'homogénéité au sein du matériau qui ne sera pas la même selon les cas mais aussi par la surface totale d'interface renfort-matrice, qui sera plus importante dans le cas de la structure exfoliée que dans celle de la structure ségrégée. Lorsque l'on s'intéressera à la dispersion de particules sphériques, les termes employés diffèrent comme illustré sur la figure 4.3.

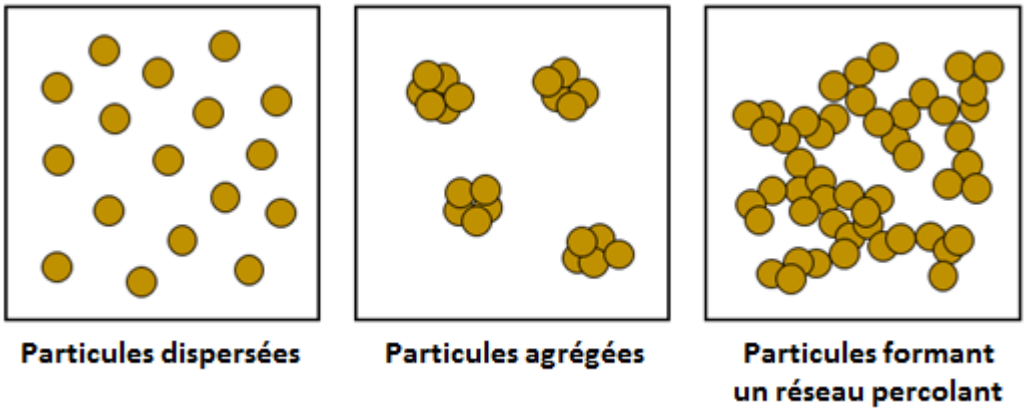

Figure 4.3 : Différents états de dispersion pour les particules sphériques

De même que pour les lamelles d'argiles, chacun de ces différents états de dispersions mènent à des propriétés macroscopiques différentes. Ces différentes qualités de dispersions vont dépendre de plusieurs facteurs, notamment la présence ou non de charges de surface. La présence de ces charges, mais également leur nature, pourront favoriser les interactions des particules sphériques avec la matrice mais aussi avec d'autres particules sphériques.

1.1.4 Du micro au nanocomposite : Notion de surface spécifique

Ces composites peuvent être encore plus performants lorsque des renforts possédant une dimension de l'ordre du nanomètre sont utilisés. Cela s'explique par la surface d'interaction plus importante entre la matrice et le renfort.

Lorsque l'on veut quantifier l'interaction entre une matrice et un renfort, on analyse la masse et la surface totale du renfort. On parle de surface spécifique, exprimée en cm^2/g. Toute la surface de chaque particule individuelle est alors prise en compte, y compris si la particule possède des pores. Pour des particules élémentaires non poreuses, la surface spécifique croît lorsque la taille des particules décroît. Les interactions matrice-renfort sont alors accrues induisant une modification des propriétés macroscopiques quand les renforts sont de plus petite taille. La figure 4.4 présente bien ce principe. A titre d'exemple, une particule de sable d'un volume total de 1 mm^3 possède une surface d'interaction de 6 mm^2 tandis que 10^{12} particules d'argile d'un volume identique de 1 mm^3 possèdent une surface d'interaction de 6000 mm^2. Contrairement à des particules de taille micrométriques, l'utilisation de nanoparticules peut également influencer le module de Young de certains composites, mais aussi modifier sa résistance à la traction[15].

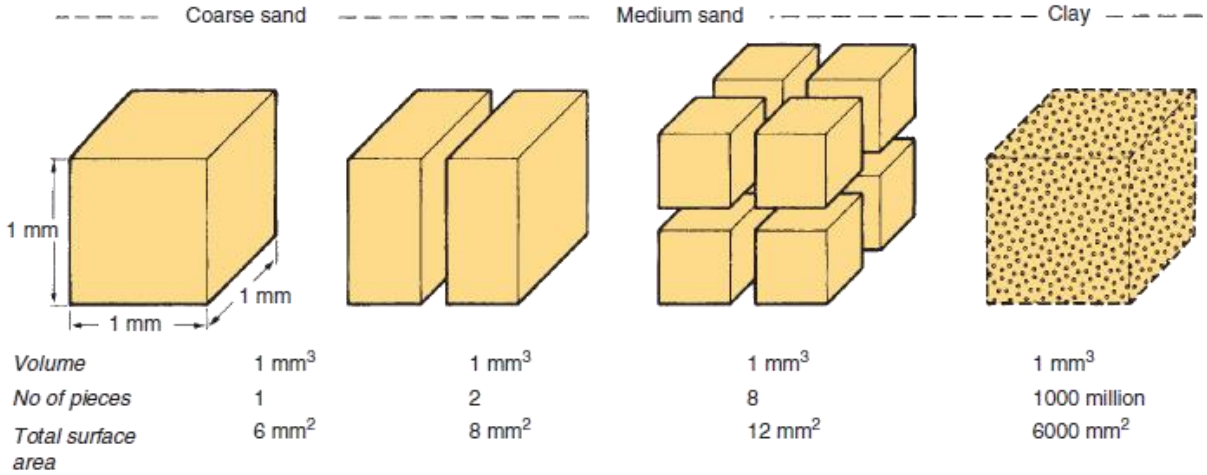

Figure 4.4 : Evolution de la surface totale pour un volume identique dans l'exemple d'un cube solide pour illustrer le principe de surface spécifique. Figure issue de la référence 18.

1.2. Préparation des Nanocomposites

Il existe plusieurs méthodes permettant d'élaborer des matériaux composites. L'objectif est de trouver les meilleures conditions favorisant les interactions entre les différents éléments du mélange, soit principalement entre la matrice et le renfort, afin d'optimiser au mieux les propriétés macroscopiques du matériau final. Le choix de cette méthode d'élaboration du matériau se fait donc en fonction de différents paramètres. Le choix du polymère est déjà un paramètre important, la nature du polymère limite dans un premier temps le choix des techniques utilisables. Ainsi, un polymère thermodurcissable ne sera pas traité de la même façon qu'un polymère thermoplastique. De même en ce qui concerne le renfort, ses propriétés, forme – taille, peuvent influencer quant au choix du procédé d'élaboration à utiliser. La taille du renfort souhaitée est un autre paramètre influençant cette préparation. Il sera possible d'utiliser le procédé sol-gel pour obtenir des renforts de taille nanométrique tandis que l'on ajoutera directement des particules de l'ordre du micromètre si besoin est d'utiliser des plus grosses particules.

Parmi les différents moyens d'élaboration de nanocomposites, il est possible de retrouver l'extrusion, le moulage ou encore l'évaporation de solvant. Le choix de la technique dépend du type de matériau que l'on veut obtenir, mais aussi des matières premières utilisées. Il a été décidé d'utiliser le principe de l'évaporation de solvant au cours de cette thèse. Cette technique est présente dans différentes applications telle que la peinture, où des films minces sont justement obtenus.

L'élaboration de matériaux par évaporation de solvant est très complexe. La présence de nombreux phénomènes nécessite d'avoir un contrôle parfait du processus de séchage, sans quoi le matériau obtenu peut présenter des défauts à plusieurs niveaux. Parmi ces défauts, il

est possible de citer l'homogénéité du matériau, aussi bien sur l'axe horizontal que sur l'axe vertical du film, mais aussi de la présence de craquelures apparaissant lors des derniers stades de séchage.

1.2.1 Séchage horizontal

Le séchage horizontal est important lors du processus du séchage car c'est celui-ci qui peut gouverner la morphologie finale du matériau. Dans le cas du séchage de goutte, l'anneau de café en est un exemple parfait : un dépôt de particules se forme seulement en bordure de gouttes. Les paramètres qui influencent ce séchage horizontal sont divers, la diffusion des solutés en est un premier exemple, l'adhésion de l'échantillon au substrat également. Dans l'exemple d'une solution déposée dans un moule, deux cas de figures existent. Le mouillage est fort et la solution mouille parfaitement l'espace disponible au sein du moule, ou bien le mouillage est faible et la solution vise à minimiser les interactions avec celle-ci. Ainsi :

- Mouillage fort : dans ce cas de figure, l'aire du matériau sec est égal à l'aire de la solution déposée.

- Mouillage faible : l'aire du matériau sec est inférieure à l'aire de la solution déposée. Des morphologies complexes peuvent prendre place.

1.2.2 Séchage vertical

A l'inverse du séchage horizontal, le séchage vertical est difficilement observable à l'œil nu dans le cas de l'élaboration de films minces. Lors du séchage, un film peut présenter un front vertical de séchage. L'important ici est de savoir si le film présente une distribution uniforme des particules au sein du film ou bien si, au contraire, des inhomogénéités sont présentes au sein du matériau formé. Sheetz et al[19] ont mis en évidence qu'une peau se formait lors du séchage de films de peinture. Ce film, formé en surface, provoque un ralentissement de l'évaporation de l'eau. Reyes et al[20] ont justement montré par des simulations qu'un faible taux d'évaporation permet aux particules de cristalliser tandis qu'un haut taux d'évaporation mène à un empilement aléatoire (« random packing » en anglais).

Dans le cas d'une suspension composé seulement d'une espèce de particule, la concentration verticale de cette particule dans le film sec dépend de son coefficient de diffusion D. Le temps t_d que met cette particule à diffuser à travers la hauteur de la solution initiale est égal à :

$$t_d = \frac{h^2}{D} \qquad \textit{Eq. 4.1}$$

où h = la hauteur initiale de la solution à t_0.

Durant l'évaporation de solvant, la surface supérieure se déplace à une vitesse Vs. Le temps de séchage complet t_s est égal à :

$$t_s = \frac{h}{V_s} \qquad \textit{Eq. 4.2}$$

Ainsi, durant l'évaporation de solvant, une compétition entre ces facteurs existe et est défini par le nombre de Péclet Pe peut être défini par l'équation suivante :

$$P_e = \frac{t_d}{t_s} \qquad \textit{Eq. 4.3}$$

Deux cas globaux existent :

- Pe < 1 : La diffusion des colloïdes influence d'avantage le système que la vitesse d'évaporation, la concentration à la verticale est homogène et n'est pas perturbée par le séchage.

- Pe > 1 : La vitesse d'évaporation influence d'avantage le système que la diffusion des colloïdes qui ne peuvent pas rester dispersées au sein de la solution. L'interface solvant-air, dont la hauteur diminue avec le séchage, voit les particules s'y accumuler. C'est là qu'une stratification peut avoir lieu.

Lorsqu'un film est composé d'un mélange de particules colloïdales de différentes tailles, mais aussi de différentes charges, de la stratification est présente mais de façon plus complexe. Le coefficient de diffusion des deux espèces de colloïdes est maintenant à prendre en compte. De plus, l'interaction entre ces deux espèces de colloïdes est un facteur supplémentaire qui influe sur la concentration verticale du film. Des structures ordonnées prennent places. Ces différentes possibilités de structures sont présentées sur la figure 4.5.

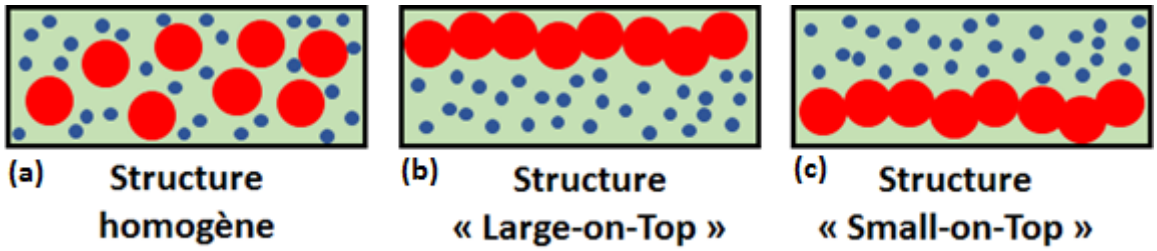

Figure 4.5 : Représentation schématique des trois structures les plus rencontrées dans la littérature dans le cas de mélange de particules colloïdales de différentes tailles. (a) Structure homogène, (b) structure « Large-on-Top » et (c) structure « Small-on-Top ».

La partie suivante traite sur la bibliographie concernant la stratification d'un mélange de deux espèces de particules, ou d'une particule et d'un polymère. La première partie traite

de la théorie et des simulations effectués sur ce phénomène, puis une seconde partie présente des résultats expérimentaux.

1.2.2.1 Modèles théoriques et simulation de la stratification

Deux espèces de colloïdes (ou colloïde + polymère) sont pris en compte, deux nombres de Péclet sont définis. Pe_1 pour le plus petit et Pe_2 pour le plus gros des deux espèces de colloïdes utilisés. Dans le cas de sphères dures, les nombres de Péclet sont proportionnels au rayon des colloïdes. Les deux nombres de Péclet sont donc liés de la façon suivante :

$$\frac{P_{e1}}{P_{e2}} = \frac{R_1}{R_2} \qquad \textit{Eq. 4.4}$$

Lorsque $Pe_1 < 1$ et $Pe_2 > 1$, les grosses particules devraient migrer en surface tandis que les petites particules devraient être réparties de façon homogène, donnant lieu à la structure nommée Big-on-top. Ce type de structure est souvent observé comme dans la publication de Trueman et al[21].

Lorsque $Pe_1 > 1$ et $Pe_2 > 2$, et que le rapport de taille est > 7, une structure de type Small-on-top, le cas inverse du Big-on-top (voire Figure 4.5), peut être formée d'après les simulations effectués par Fortini et al[22]. Il est aussi supposé que ce comportement est dut aux interactions entre les différentes particules lorsque le rapport de taille > 3. Zhou et al[23] présentent également des travaux qui montrent que les structures Small-on-top peuvent être formées pour des grands ratios de taille et à partir de solutions diluées. Makepeace and al[24] reprennent le modèle de Zhou et al[25] et trouvent des similitudes mais aussi des différences pour les solutions concentrées. Ils y démontrent que pour éviter les stratifications à haute concentration, une diminution du ratio de taille des particules ou bien des nombres de Péclet est nécessaire. Tatsumi et al[26] montrent aussi que la structure de type Small-on-top est favorisé pour de grands nombres de Péclets.

Cheng et al[27], par le biais de simulations, montrent que de faibles interactions particule-polymère ou de fortes interactions particule-polymère peuvent mener à des structures différentes comme présentées dans la figure 4.6.

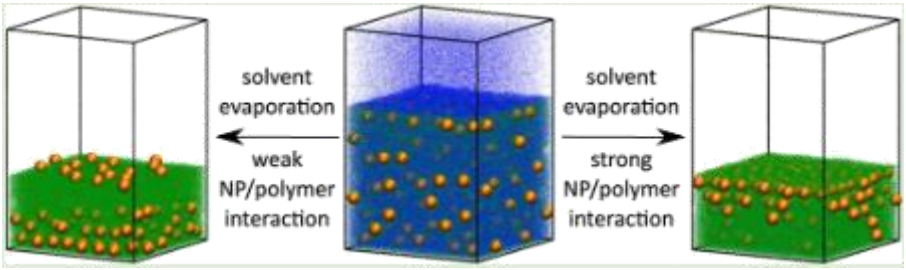

Figure 4.6 : Evolution de la formation de fractures en fonction de différents degrés d'humidité relative, de la quantité de glycérol et de la quantité de particules molles. Figure issue de la référence 27.

1.2.2.2 La stratification vue expérimentalement

Nikiforow et al[29] ont étudiés la formation de film par une dispersion de polymère contenant des particules chargées et non chargées. Des gradients de concentration sont présents verticalement dans le film. Les particules chargées vont provoquer des répulsions électrostatiques entre elles et ainsi certaines particules vont s'éloigner de la surface. Les particules non chargées ne subissent pas ce phénomène de répulsion électrostatique aussi fortement et ne s'éloigneront pas de la surface. Ainsi, la concentration en particules non chargées est plus importante en surface qu'en particules chargées. Trueman et al[31] ont étudiés la formation de films d'un mélange de deux particules de latex de tailles différentes. Une stratification plus importante est observée lorsque le séchage est amorcé à faible fraction volumique en particules, mais aussi lorsque le composant qui s'agrège est présent à faible concentration. Ils concluent sur le fait que, pour qu'une stratification ait lieu, la différence de taille entre les deux particules doit être assez importante pour qu'une grande différence de diffusivité existe sans qu'une séparation de phase n'ait lieu, que la fraction volumique totale des particules doit être assez faible pour que celles-ci puissent diffuser et, enfin, que les nombres de Péclets des deux particules doivent être d'une part supérieur à 1 et d'une autre inférieur à 1. Liu et al[32] ont étudiés la stratification dans le cas de mélanges polymère – nanoparticules de silice. Ils trouvent que la fraction volumique de grosses particules maximale présente à la surface supérieure du film a lieu pour $Pe_1 < 1$ et $Pe_2 > 2$, en affirmant donc les observations de Trueman et al[31]. Ils observent que plus le ratio Pe_2/Pe_1 évolue et moins la présence de stratification est importante, en accord cette fois-ci avec les observations de Zhou et al[25]. Ils s'attendent à retrouver, en augmentant le ratio $Pe_2/Pe_1 > 5$, à une formation d'agrégats induits par déplétion entre les grosses particules. De nombreux travaux supplémentaires existent encore pour étudier ce phénomène[28, 30, 33].

Pour résumer ici, la diffusion des solutés mais également les interactions entre les solutés présents en solutions peuvent tous les deux être responsable de la présence de stratification, voire de gradient de concentration.

1.2.3 Les fractures et l'aspect visuel

Un film composé de colloïdes, et-ou de polymère, présente des contraintes lors de l'évaporation de solvant. Lorsque ces contraintes sont trop importantes, elles doivent être relaxées et cela produit la formation de fractures. Ces premières fractures peuvent se propager et amener la formation d'autres fractures. Ces phénomènes ont beaucoup été étudiés dans la littérature[34,35]. D'une part, ces fractures peuvent survenir avec une grande majorité des types de particules, que ce soit la silice, la laponite[36] ou encore la bentonite. Certains auteurs ont essayé de comprendre l'origine de la formation de ces fractures. Chiu et al[37] ont démontré dans leurs travaux que la pression capillaire est à l'origine de la formation de ces fractures. Les études de Dufresne et al[39] vont dans ce même sens, ils montrent que les films étaient toujours mouillés lors de la formation des fractures, impliquant que la pression capillaire soit liée à de ce phénomène. Tirumkudulu et al[40] en parlent également dans leurs travaux.

D'autres auteurs ont décidé de s'intéresser à la façon dont ces fractures prenaient forme, mais aussi sur un moyen d'influencer leur formation ou même de les supprimer.

D'après les théories développées par Griffith et al[41], les fractures devraient se propager dans la direction où le maximum d'énergie peut être relâché. D'autres théories avancent le principe de la symétrie locale pour prédire comment les fractures peuvent survenir. La littérature reporte un nombre important de morphologies de fractures, montrant donc que les fractures peuvent se propager de différentes façons. Certaines sont de formes spiralées[42], d'autres oscillatoires[43] ou encore circulaire[44]. Quelques exemples de morphologies de fractures sont illustrés sur la figure 4.7. Certains auteurs montrent également que plusieurs morphologies peuvent être obtenues pour un même système rien qu'en augmentant l'épaisseur du film utilisé[45].

Giorgiutti-Dauphiné et al[46] ont étudié la formation de fractures pendant le séchage dans le cas d'une goutte composé de nanoparticules de silice. Ils expliquent que ces fractures surviennent avec une certaine périodicité dans le temps mais aussi dans l'espace. Ces périodicités dépendent de certains paramètres que sont le substrat, les conditions de séchage, tel que l'humidité relative, ou encore l'aspect physico-chimique du système. Singh et al[47] sont parvenus à démontrer qu'une certaine épaisseur de film est nécessaire pour que des fractures prennent places. Boulogne et al[48] expliquent également que les instabilités sont plus importantes lorsque l'épaisseur du film augmente. Par la suite, Sibrant et al[49] parviennent à augmenter le temps entre l'apparition de fractures, mais aussi la distance entre deux fractures, en augmentant la salinité des suspensions étudiées.

Kanai et al[50] ont pu obtenir des matériaux sans aucune fracture en incorporant des réseaux de gels de polymères au sein du film. La matrice, molle, fournis une matière déformable pouvant absorber toute contrainte. Boulogne et al[51] ont étudié d'autres moyens

leur permettant de réduire la présence de fractures au sein de matériaux colloïdaux. La nature du solvant, l'augmentation de la proportion de particules molles et l'humidité relative sont des paramètres qui influencent la présence des fractures (Figure 4.8). L'ajout d'un co-solvant leur permet d'obtenir un matériau sans fracture, et ce lorsque sa concentration, ici en glycérol, atteint les 10 %. De même en présence de glucose, la quantité de fractures est plus faible lorsque la concentration en co-solvant augmente. Il se peut que des effets liaisons hydrogène entre les fonctions polyols et les fonctions silanoles apportent un effet stabilisant. Enfin, l'utilisation de particules molles permet un relâchement des contraintes, dans le même esprit que lors de l'incorporation d'une matrice polymère. Ces particules vont se déformer afin de refermer les pores formés durant l'évaporation du solvant. Ces déformations sont impossibles dans le cas de particules dures et des fractures surviennent donc. Concernant l'humidité relative, plus celle-ci est élevée, plus le taux d'évaporation est faible et moins les fractures se forment. Dans leur expérience, un environnement à 95 % d'humidité relative leur permet d'obtenir un film sans fractures. D'autres auteurs en viennent à la même conclusion, notamment Piroird et al[52]. Boulogne et al[48] présentent également dans d'autres travaux que l'ajout de polymère au sein de suspensions de colloïdes permet de supprimer certains effets d'instabilités, ce qui pourrait être dû à l'augmentation du module élastique du matériau.

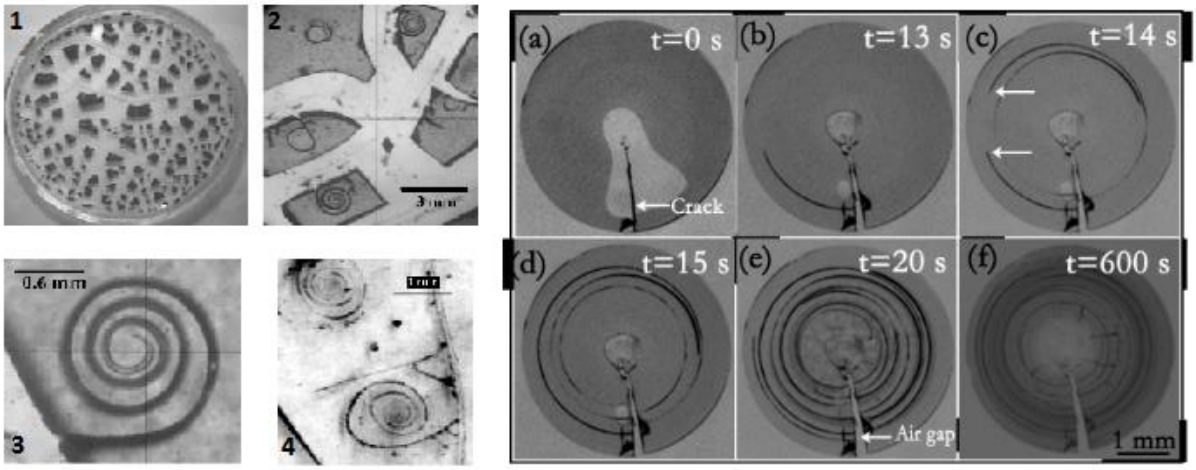

Figure 4.7 : Différentes morphologies de fractures. La première série de photos présente l'exemple de fractures spiralées d'un même échantillon à différentes échelles (1 = fragmentation typique de phosphate de nickel dans une boîte de pétri 2-3-4 = Zooms successifs effectués à partir de la photo 1). Figure issue de la référence 42. La deuxième série de photos présente la formation de fractures circulaires au cours du séchage (de (a) à (f), il est possible de voir la formation graduelle de fractures circulaires. Figure issue de la référence 44.

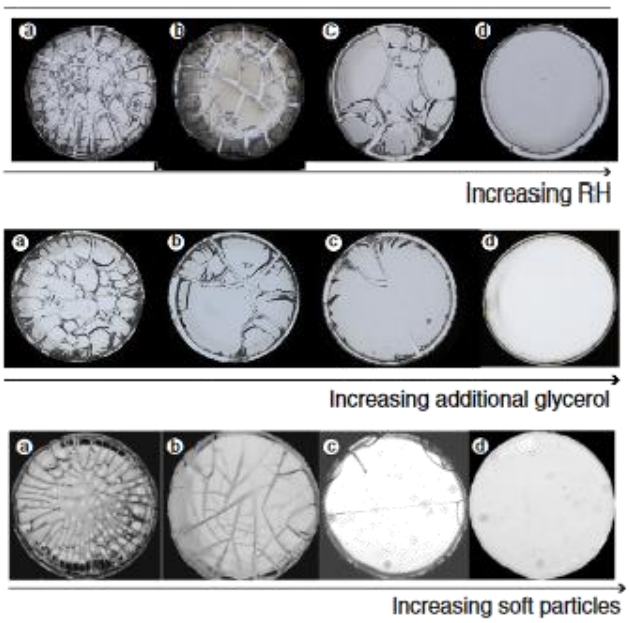

Figure 4.8 : Evolution de la formation de fractures en fonction de différents degrés d'humidité relative, de la quantité de glycérol et de la quantité de particules molles. Figure issue de la référence 50.

1.3. Caractérisation des films minces

Une fois l'élaboration des films minces effectuée, il est nécessaire de les caractériser structurellement et mécaniquement. Un des premiers paramètres à étudier concerne la structure formée par les particules, puisque souvent, ces structures gouvernent les propriétés mécaniques et ainsi, une première idée peut être obtenue quant aux caractéristiques du matériau. Par la suite, ce sont les propriétés mécaniques qui sont analysées. Cette partie présente les techniques utilisées pour caractériser les matériaux en phase solide au cours de cette thèse.

1.3.1 SAXS

La diffusion de rayon-X aux petits angles est une technique envisageable pour obtenir des informations sur la structure formée dans des matériaux de type film mince. Comme expliqué lors des chapitres précédents, cette technique présente également des avantages lors de l'étude de ce type de matériau. En plus d'obtenir des informations sur la structure, elle peut également fournir des informations quant à l'homogénéité du matériau, à la fois structurellement qu'au niveau de la concentration en soluté. En effet, si le matériau est assez grand, il est possible d'effectuer plusieurs mesures à différents endroits, sur le plan horizontal mais aussi vertical si le matériau est assez épais. Les travaux de Carr et al[33] mettent justement cet aspect en avant en effectuant des mesures à différentes profondeurs d'un film, révélant parfois des structures différentes.

1.3.2 Microindentation

Un matériau peut supporter un certain degré de déformation. Un matériau peut ainsi être mou et déformable ou bien rigide et donc peu déformable, voire pas du tout déformable. Ces caractéristiques sont reflétées par une grandeur appelé module élastique. Ce module élastique exprime une force nécessaire par unité de surface afin qu'une déformation soit possible. L'application d'une force normale sur une surface permet de déterminer ce module élastique. La technique d'indentation consiste à enfoncer un indenteur, avec une pointe de forme précise et rigide, dans un matériau en contrôlant la charge portée par cet indenteur. A partir de là, une courbe de charge-décharge est obtenue, comme illustré en figure 4.9. Certains paramètres peuvent être directement déterminée, tel que la profondeur élastique, la profondeur résiduelle ou encore la profondeur maximale.

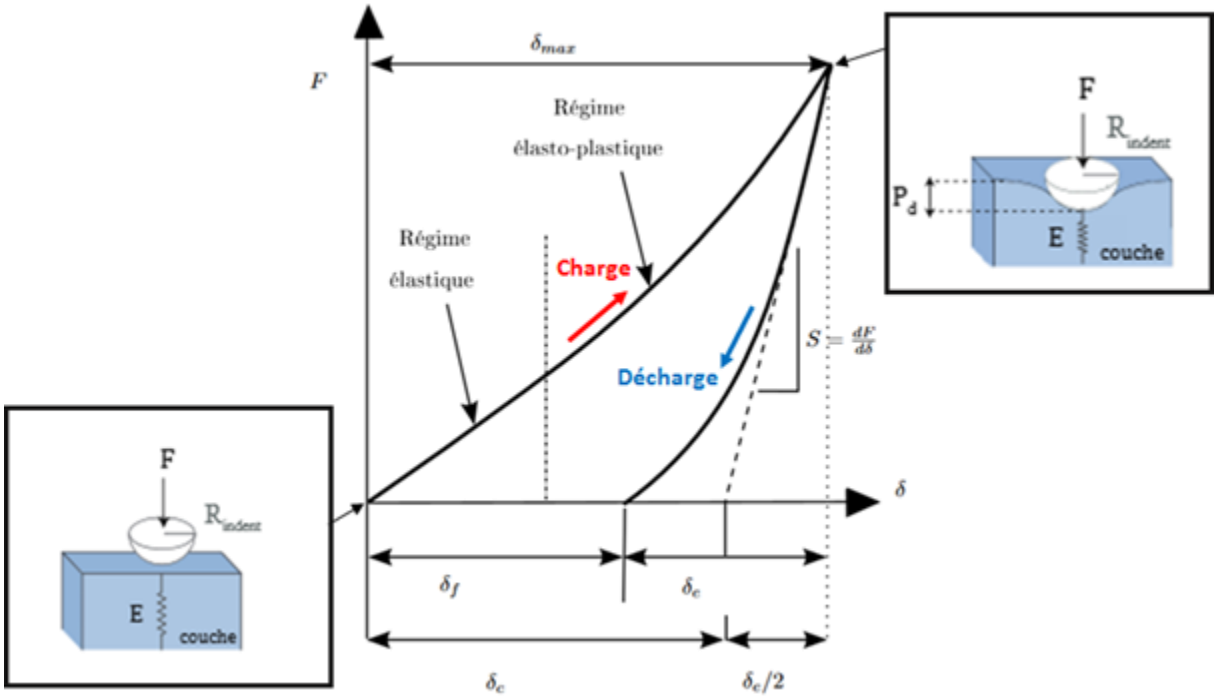

Figure 4.9 : Courbe de charge-décharge typique en microindentation pour un matériau plastique. Une hystérèse est présente.

Il est cependant nécessaire d'employer un modèle de contact afin de déterminer un module élastique. De nombreux modèles existent, notamment le modèle de Hertz[53] ou encore le modèle d'Oliver et Pharr[54]. Seul le modèle de Hertz sera présenté puisque c'est celui-ci qui a été utilisé au cours de cette thèse. Ce modèle décrit le contact entre un indenteur sphérique et un plan selon l'équation :

$$F = \frac{4\sqrt{R}}{3(1-\nu^2)} E p^{3/2} \qquad \textit{Eq. 4.5}$$

où F représente la charge portée par l'indenteur en mN, R le rayon de l'indenteur en µm, v le coefficient de poisson, E le module élastique en GPa et p pour la profondeur d'indentation en µm. Ainsi, à partir d'une courbe charge-décharge, et en connaissant le rayon d'indenteur R de

la pointe et le coefficient de poisson v, il est possible de remonter au module élastique du matériau analysé. Les expériences d'indentation ont été réalisées au laboratoire FAST (Université Paris-Sud, contact Ludovic Pauchard) sur un MHT-CSM Instruments Micro Indentation Testing, de Anton Paar.

1.3.3 Microscope à Force Atomique

La structure et le module élastique peuvent ainsi être déterminés à partir des deux techniques précédemment énoncées : le SAXS et la microindentation. Il est cependant possible de compléter ces données en utilisant la microcopie à force atomique afin d'effectuer une cartographie (« mapping » en anglais) de la surface de matériaux allant jusqu'à l'échelle du nanomètre. Ces cartographies peuvent représenter plusieurs aspects. Certaines d'entre elles représenteront la rugosité de surface, d'autres l'adhésion du matériau sur la pointe utilisé ou encore un module réduit du matériau.

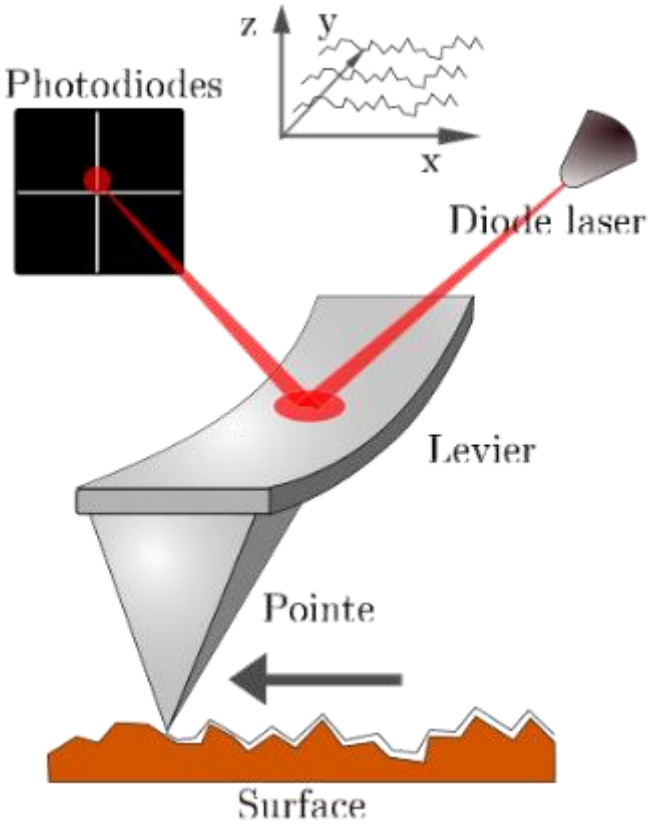

Figure 4.10 : Schéma représentant le principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique. Figure issue de la référence 55.

La figure 4.10 présente un schéma qui expose les composants de base d'un microscope à force atomique. Cet appareil est constitué d'un levier muni d'une pointe. Cette pointe sera différente en fonction des matériaux à analyser. L'ensemble Levier + Pointe va effectuer des

mouvements plus ou moins fortement en fonction de la surface sondée. Le laser émanant de la diode sera réfléchi par le levier sur un détecteur qui sera sensible aux les fluctuations relevées sur la surface analysée.

Différents modes existent pour cette technique. Ainsi, il est possible de choisir le mode le plus adapté selon le type de matériau à étudier. Les différents modes existants sont au nombre de quatre et sont les suivants :

- **Mode Contact**

La pointe et la surface analysée restent proches tout au long de l'analyse. Des forces répulsives s'appliquent entre la pointe et la surface, ce qui repousse la pointe vers le haut. Là, le système ajuste la hauteur du levier pour que la déflection reste constante, et ainsi rapproche de nouveau la pointe vers la surface.

- **Mode Non-Contact**

Des oscillations sont appliquées en continue. La pointe reste au-dessus de la surface sans la toucher. Des forces attractives, notamment de Van der Waals, existent entre la pointe et la surface.

- **Mode Tapping**

Des oscillations sont appliqués en continues. Au plus bas de l'oscillation, des interactions répulsives ont lieu entre la pointe et la surface. De là, les oscillations diminuent mais sont corrigés par le système et l'oscillation redevient aussi forte que précédemment. La pointe n'adhère pas à la surface car lorsque la pointe s'approche de la surface, l'amplitude de l'oscillation est suffisamment élevée pour empêcher la pointe de se bloquer sur la surface en raison des forces d'adhésion.

- **Mode Peak Force**

C'est également un mode utilisant des oscillations, à la différence qu'une force constante est appliquée sur la pointe.

Suite à plusieurs essais, les résultats les plus concluants ont été obtenus avec le Mode Peak Force. C'est donc ce mode qui est exclusivement utilisé au cours de cette thèse.

Dans la littérature, la microscopie à force atomique est une technique très utilisée. Il est possible d'utiliser l'AFM pour effectuer des mesures d'indentation comme le ferait la microindentation. Jiang et al[56] ont utilisé cette technique pour mesurer des modules élastiques de plusieurs matériaux de différentes épaisseurs mais composés des mêmes polymères, de PMAA et de PS. Ils démontrent que le module élastique de la surface de leur matériau est plus important que le module élastique en profondeur de ce même matériau. Ils

obtiennent des valeurs de 2.3 GPa à 2 nm de profondeur et 2.8 GPa à 5 nm de profondeur. Miyake et al[57] obtiennent des résultats similaires.

Concernant les cartographies, Kocun et al[58] présentent les avantages d'utilisation de l'AFM pour obtenir des cartographies nanomécaniques. Des cartographies de plusieurs systèmes (PS/PCL, PS/PP, Sn/Pb, Ti/Si) sont présentés et exposent ainsi le fait qu'une mesure de module est possible, d'après cet exemple, sur trois ordres de grandeurs (de 0.1 à 100 GPa). De même, Smolyakov et al[59] utilisent l'AFM pour obtenir une cartographie de la topologie et du module de leur système composé d'un mélange de chitine et de silice.

Wang et al[60] ont étudié les relations structures – propriétés mécaniques de mélanges caoutchouc de nitrile /poly (chlorure de vinyle) (NBR/PVS), à différentes proportions. Il leur a été possible de montrer, par AFM, que l'augmentation de la proportion en PVC avait pour conséquence de réduire le module d'Young, passant de 67 MPa à 32 MPa pour des proportions en NBR/PVC de 60/40 et 80/20, respectivement. Ils ont également pu visualiser une coexistence de trois phases au sein de leur matériau : l'une seulement composé de NBR, une autre de microcrystallites de PVC et la dernière du mélange NBR/PVC. Ils ont été en mesure de comparer le module d'Young de différentes phases : il est 6 fois plus important pour la phase du mélange NBR/PVC que pour le cas de la phase seulement composé de NBR. Des travaux plus anciens[61] traitent justement de mélanges NBR/PVC et de l'existence de ces trois phases. Seulement, les modules de Young ne pouvaient pas être déterminés pour chacune de ces phases comme il a été possible de le faire dans l'équipe de Wang. L'amélioration de l'AFM au cours de ces dernières année a donc permis une analyse plus complète de ces systèmes.

Certains aspects de l'AFM rendent l'analyse des matériaux encore plus intéressants. En plus du fait d'effectuer des cartographies, il est possible d'analyser de façon plus précise les zones d'intérêts. Lorsqu'une cartographie est effectuée à une certaine échelle, il est possible d'effectuer une nouvelle cartographie en zoomant au sein de la première cartographie effectué. Cet exemple est illustré en figure 4.11 : les deux photos du bas correspondent à une nouvelle mesure effectuée correspondant aux carrés rouges des deux photos du haut[62]. De cette façon, il est possible d'obtenir des résultats présentant de meilleures résolutions d'image, et ainsi, des résultats plus précis.

Un autre aspect pratique concerne le fait d'effectuer des coupes de ces cartographies et de représenter les données sous forme de courbe. Les travaux de Tian et al[63] illustrent très bien cet aspect, que présente la figure 4.12. Il est possible de représenter la hauteur, l'adhésion ou encore le module en fonction de la coupe tracée et ainsi obtenir des valeurs précises à des endroits précis de la cartographie. Il est ainsi possible de récupérer la valeur du module exact à une position précise où une nanoparticule - *ou matrice* - est présente, mais également aux interphases nanoparticules-silice.

Ainsi la combinaison de la diffusion de rayons-X à petits angles, l'indentation et la microscopie à force atomique permet de caractériser de façon efficace et complète la structure formée mais aussi les propriétés mécaniques de matériaux de type films minces.

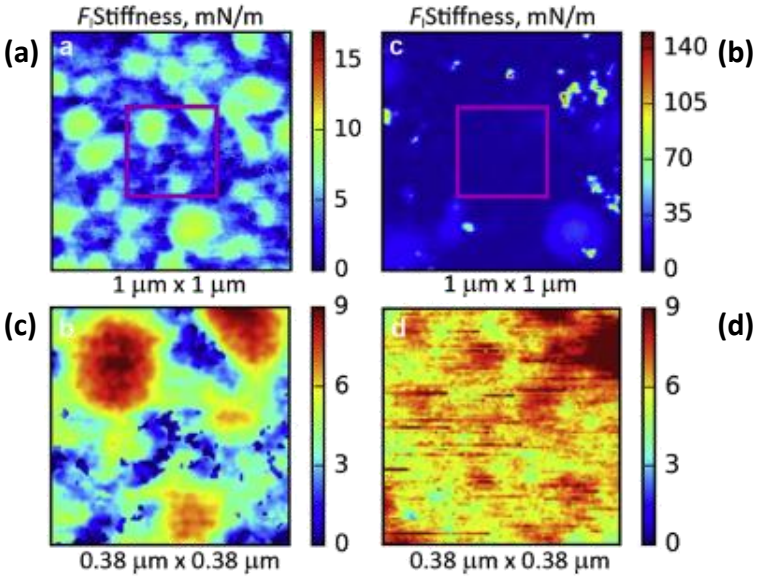

Figure 4.11 : Cartographie de la rigidité dans le cas de PDMS pur (a) et dans le cas de mélange PDMS – nanoparticules de silice (b). Les photos (c) et (d) correspondant à la cartographie de la rigidité dans une plus petite zone des zones (a) et (b), respectivement, représentées par les carrés rouges. Figure issue de la référence 62.

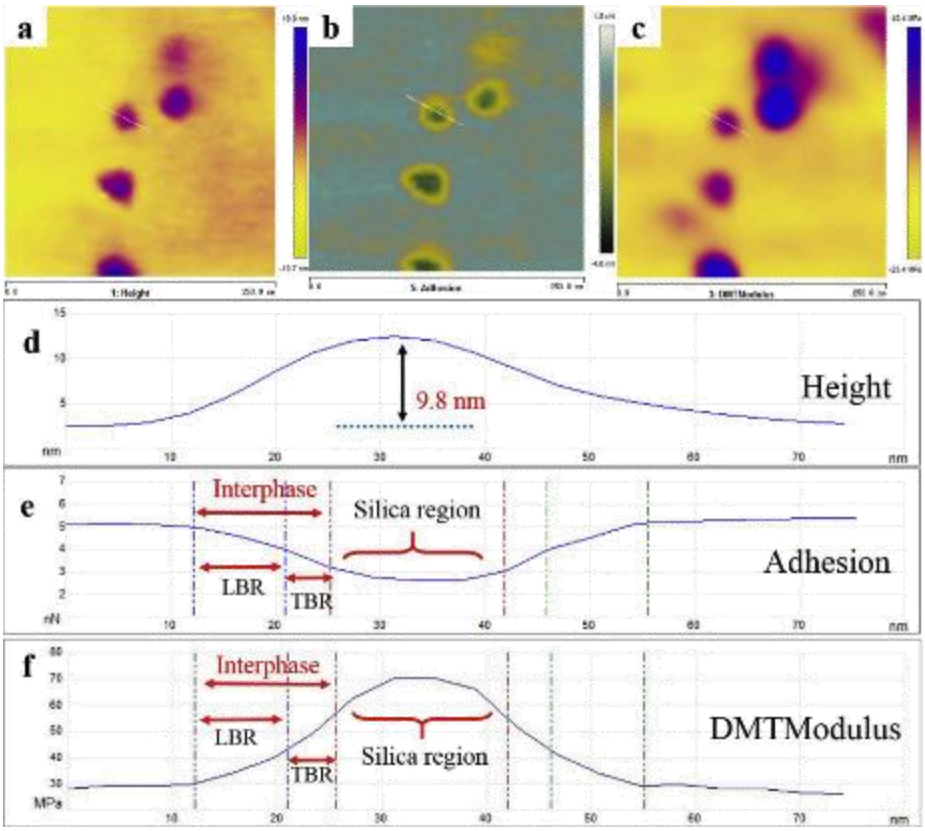

Figure 4.12 : Cartographie de la topologie (a), de l'adhésion (b) et du module (c) de systèmes PDMS-nanoparticules de silice avec la courbe de la coupe correspondant à chacun d'eux (d-f, respectivement). Figure issue de la référence 63.

Les expériences de microscopie à force électronique ont été réalisées au SPEC (CEA Saclay, contact Cindy Rountree) sur un Dimension Icon, de Bruker. Le logiciel de traitement de données de l'AFM, Nanoscope Analysis 1.5, permet de traiter directement, à l'aide de fonctions intégrées, les images de diverses manières. Les rugosités des échantillons analysés peuvent, par exemple, être directement calculées de manière automatisée par ce logiciel. La figure 4.13 représente le profil d'une surface rugueuse et la façon dont ces valeurs sont calculées.

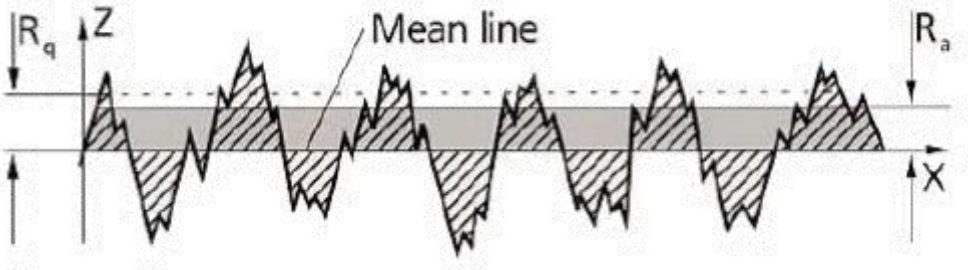

Figure 4.13 : Représentation des valeurs R_a et R_q sur le profil de longueur L d'une surface Z. Figure issue de la référence 64.

Le terme « Image Ra » représente la rugosité moyenne définie par[64] :

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |Z(x)|dx \qquad \textit{Eq. 4.6}$$

où Z(x) est la fonction qui décrit le profil de la surface en hauteur Z et de position x de l'échantillon sur une longueur L.

Le terme « Image Rq » représente la racine de la rugosité moyenne :

$$R_b = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L |Z(x)|dx} \qquad \textit{Eq. 4.7}$$

Enfin, le terme « Image R_T » représente la distance verticale entre le point le plus haut et le plus bas du profil L d'un échantillon, illustré sur la figure 4.14.

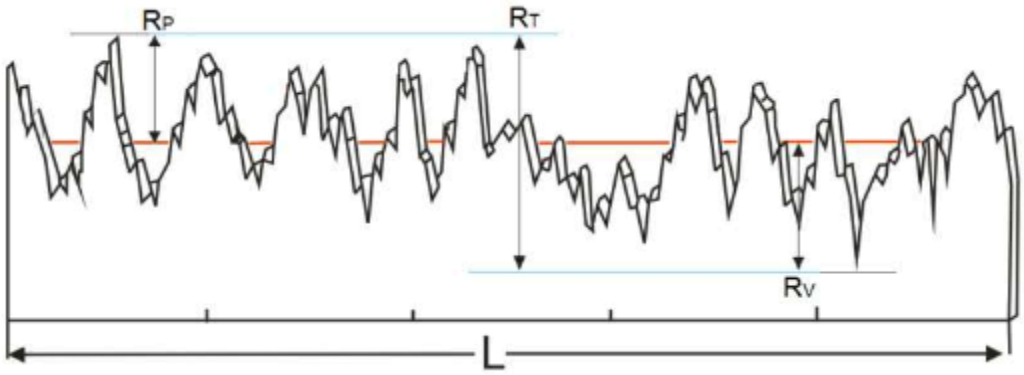

Figure 4.14 : Représentation de la distance verticale R_T la plus grande au sein du profil d'un échantillon. Figure issue de la référence 64.

2. Etude de film en phase solide

2.1. Méthodologie de séchage

2.1.1 Schéma du dispositif

Un dessicateur scellé est utilisé pour le séchage des systèmes PMAA-silice-eau en humidité contrôlée (Figure 4.15). Une solution saturée en sel est déposée au fond de ce dessicateur afin d'imposer une humidité relative constante dont la nature sera précisée par la suite. Différents sels sont utilisés afin de varier la valeur de cette humidité relative. Des moules en silicone, de forme circulaire, de 3 cm de diamètre sont utilisés. Ces moules sont à fond plat pour une hauteur de 1.7 cm et possèdent des parois inclinés à près de 60° par rapport à la base. Une fois les moules remplis de 2 mL solution à C_p = 50 g/L et C_s = 12/5 g/L, aux valeurs de pH voulues (3, 6 et 9). Ils sont aussitôt pesés puis placés dans un dessicateur scellé. La hauteur de la solution à t = 0 au sein du moule est de 3 mm. Une fois à l'équilibre, par vérification avec un hygromètre, les moules sont pesés et les solides conservés dans des petites boîtes fermées et entourées de parafilm.

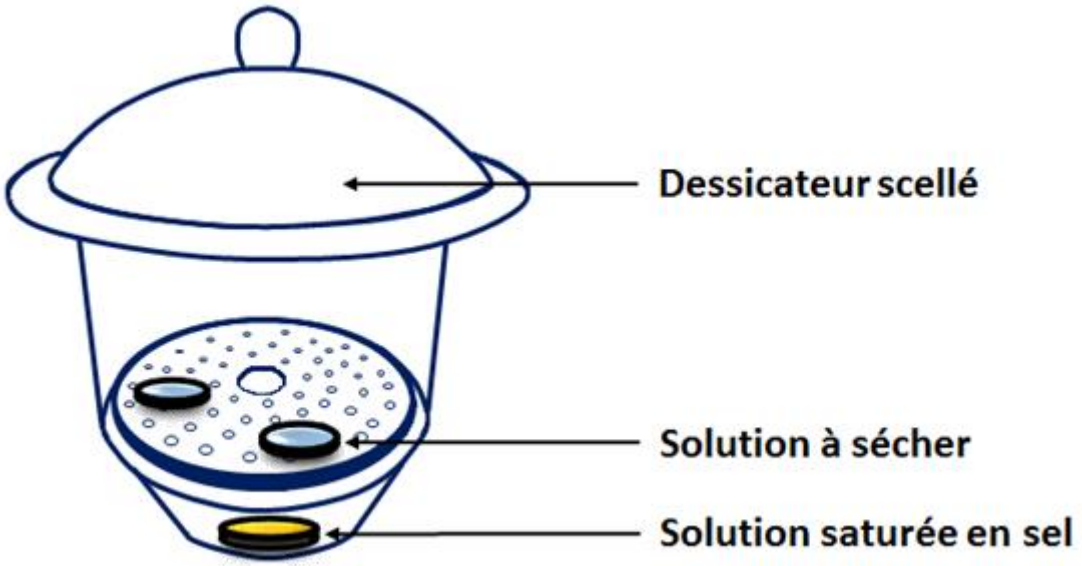

Figure 4.15 : Dispositif utilisé pour le séchage des solutions. Un moule contenant la solution à sécher et une solution saturée en sel sont déposés au sein d'un dessicateur scellé.

2.1.2 Les différents sels utilisés

L'utilisation d'un sel permet de contrôler la valeur de l'humidité relative. Rappelons que celle-ci correspond au rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau contenu dans l'air sur la pression de vapeur saturante (eq 4.8), toutes deux exprimées en g/m^3, à une température donnée. Ainsi, plus l'humidité relative sera basse et plus la vitesse de séchage

sera rapide. Le tableau 4.1 présente les différents sels utilisés au cours de ces expériences et la valeur de l'humidité relative associée.

$$H.R.[\%] = \frac{P_{vap}}{P_{sat}} 100 \qquad \textit{Eq. 4.8}$$

Sel	Humidité Relative associée (%)
Chlorure de Lithium	11.3
Chlorure de Magnésium	32.8
Nitrate de Magnésium	52.9

Tableau 4.1 : Liste des sels utilisés dans les dessiccateurs et leur humidité relative associée pour une température de 25 °C.

Un hygromètre est placé au sein du dessicateur afin de contrôler l'humidité relative, de même qu'un thermomètre pour la température.

Les matériaux obtenus présentent des caractéristiques différentes selon les conditions initiales (pH, HR, fonction de surface des nanoparticules de silice). Une première analyse des propriétés macroscopiques et de la structure locale formée par les nanoparticules de silice est faite. La section suivante présentera une analyse par imagerie (microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique) et du comportement mécanique (microscopie à force atomique et microindentation) pour deux cas: un matériau possédant des arrangements de nanoparticules de silice de type compacte ou de type plus relâchée.

2.2. Etudes préliminaires

2.2.1 Observation macroscopique des solides obtenus et structures associées

2.2.1.1 Observation à l'œil nu

Les différents solides obtenus par séchage sont premièrement observés à l'œil nu. Ici, cinq caractéristiques seront mises en avant : la transparence, la forme, et enfin la présence ou non de fractures.

- **Transparence**

La figure 4.16 présente les trois niveaux de transparence qui ont été mis en avant sur l'ensemble des échantillons. Ces niveaux de transparence ont été identifiés comme étant (a) totalement transparent, (b) légèrement opaque et (c) opaque. Cette différence de transparence résulte de la diffusion de la lumière à travers l'échantillon. Plus les nanoparticules de silice sont dispersées ou forment des structures de taille inférieure à 100

nm et moins ces elles diffuseront la lumière. L'opacité des matériaux augmente avec la taille des agrégats formés.

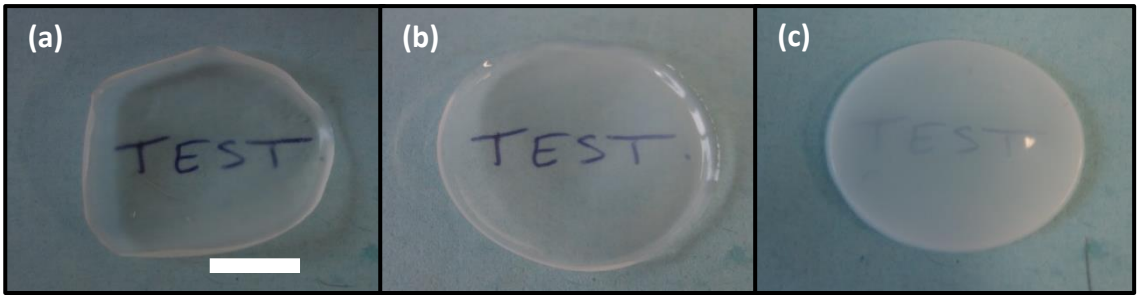

Figure 4.16 : Différents degrés de transparence obtenus : (a) totalement transparent (système PMAA-SiOH à pH = 3 et RH = 53 %); (b) légèrement opaque (système PMAA-SiN⁺ à pH = 3 et RH = 53 %) et (c) opaque (système PMAA-SiNH₂ à pH = 3 et RH = 53 %). La barre d'échelle représente 1 cm.

- **Forme**

La figure 4.17 présente différentes formes obtenues. Deux types de formes principales ont été observés : (a) forme circulaire occupant tout l'espace disponible au sein du moule ou bien une (b et c) forme non circulaire, occupant seulement une partie de l'espace disponible. Ce dernier cas peut présenter des (b) formes ovales ou des (c) formes plus complexes. L'adhérence de la solution au substrat peut en être une cause : plus l'adhérence sera bonne et plus la forme sera sphérique. Au contraire, une mauvaise adhérence favorisera un recul du front de séchage. Dans ce cas de figure, le coefficient de diffusion des solutés peut également être un facteur important. Comme expliqué dans le chapitre 2, plus celui-ci est élevé et plus la concentration en polymère est homogène au sein du matériau. Dans le cas contraire, un faible coefficient de diffusion entraînera une accumulation des solutés au niveau du front de migration et des déformations peuvent survenir.

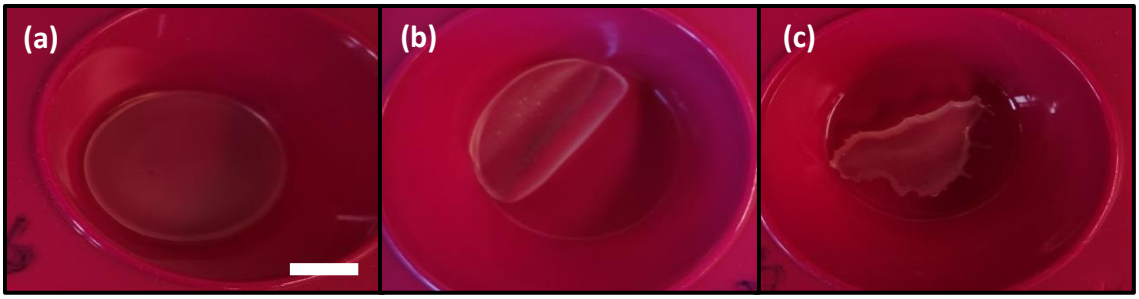

Figure 4.17 : Différents formes obtenues : (a) circulaire (système PMAA-SiN⁺ à pH = 9 et RH = 11 %); (b) non circulaire à forme simple (système PMAA-SiN⁺ à pH = 6 et RH = 11 %) (c) non circulaire à forme complexe (système PMAA-SiOH à pH = 3 et RH = 33 %). La barre d'échelle représente 1 cm.

- **Fracture**

La figure 4.18 présente un matériau (a) sans fracture et un matériau (b) avec fractures. La présence de fractures est liée à l'apparition de contraintes souvent associée à l'adhérence de la solution au substrat d'une part et à la perte de solvant d'autre part. L'humidité relative est également un paramètre clef : plus sa valeur est grande et moins les fractures sont présentes.

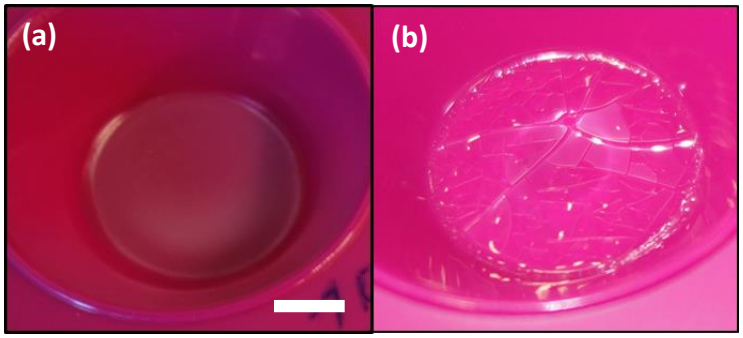

Figure 4.18 : Solides en (a) absence de fracture (système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et RH = 11 %) et en (b) présence de fractures (Système $SiNH_2$ sans polymère à pH = 9 et RH ≈ 50 %).

Certains échantillons sont très fragiles, cassant à la moindre contrainte imposée sur ceux-ci, tandis que d'autres sont très malléables. Les causes sont ici multiples. La présence d'eau dans certains matériaux peut diminuer la température de transition vitreuse et donc plastifier ce dernier, ce qui le rend plus plastique. Le type de structure formée par les nanoparticules de silice est également un facteur important. Une structure compacte aura plutôt tendance à casser tandis qu'un réseau percolant le sera moins.

2.2.1.2 Comparaison des structures formées par les nanoparticules de silice selon la méthode de préparation

Dans cette section, des informations sur les différentes structures formées par les nanoparticules de silice, selon la méthode de préparation (humidité relative, pH, fonction de surface des nanoparticules de silice) sont obtenues aux moyens de la diffusion de rayons-X aux petits angles. Une première analyse sur le séchage horizontal est effectuée afin de savoir si le matériau est homogène sur ce plan puis les caractéristiques de chaque matériau solide obtenu (type de structure formé par les particules de silice, distance particule-particule, observation à l'œil nu) sont données.

2.2.1.2.1 Homogénéité des nanoparticules de silice sur le plan horizontal des matériaux élaborés

La taille du faisceau SAXS au niveau de l'échantillon de 0.5 mm x 0.5 mm permet donc d'effectuer des mesures sur plusieurs points distincts d'un matériau de taille centimétrique afin de les comparer par la suite, et savoir si les structures formées par les nanoparticules de silice sont réparties de façon homogène au sein du matériau. Pour ce faire, deux axes sur le matériau initial sont choisis et plusieurs mesures, jusqu'à 10 mesures par axe, sont effectuées sur chacun de ces axes. Cette analyse a été effectuée sur plusieurs types de matériau : des matériaux de forme circulaire, de forme non-circulaire et enfin de différentes opacités.

- **Dans le cas d'un matériau opaque et de forme circulaire**

La figure 4.19 (a) présente l'intensité diffusée pour le matériau présenté en figure 4.19 (b). Ce sont 18 courbes correspondant à un balayage sur la surface du matériau qui sont superposés en une seule qui sont représentés ici, sans aucune normalisation. Il est possible de confirmer que les structures formées par les nanoparticules de silice dans le matériau, mais aussi leur concentration, sont identiques en tout point du matériau. L'exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q, de $q^{-3.6}$, indique qu'une structure de type agrégat compact est présent au sein du matériau. L'opacité prononcée du matériau indique que des structures suffisamment grandes pour diffuser la lumière sont présentes au sein du solide. Ainsi, il est possible de confirmer que de larges agrégats compacts sont présents de manière homogène dans le matériau, à l'échelle nanométrique.

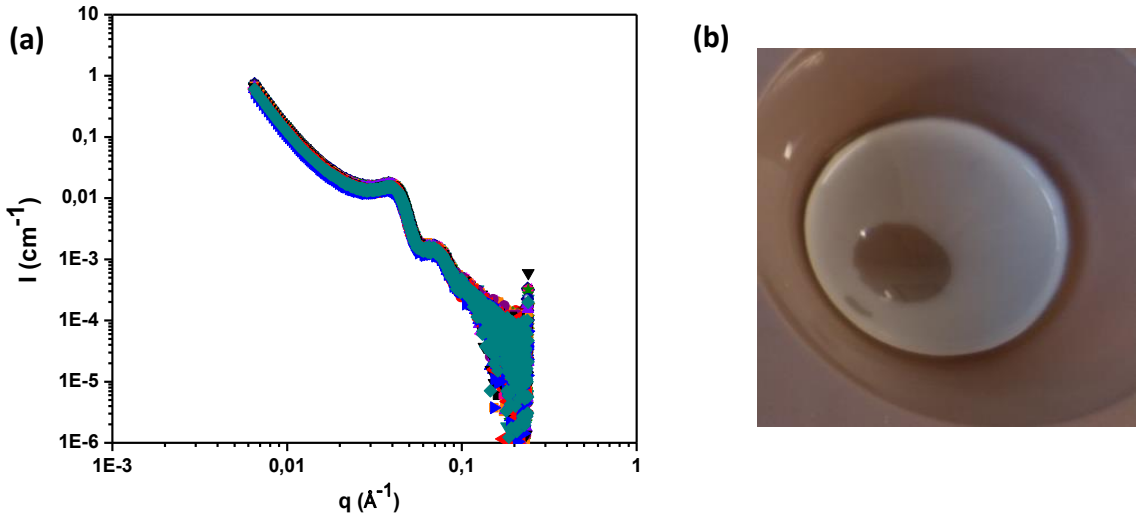

Figure 4.19 : (a) Intensité diffusée sur différents points du matériau de la photo (b) ; (b) Matériau obtenu pour le système PMAA – SiN^+ à pH = 3 et à HR = 11 %.

- **Dans le cas d'un matériau transparent et de forme circulaire**

La même analyse est effectuée dans le cas d'un matériau de forme circulaire également, mais cette fois-ci d'une faible opacité et est présenté en figure 4.20. 21 courbes se superposent parfaitement en une seule indiquant que, à nouveau, une structure similaire est présente en tout point du matériau à une concentration identique. L'exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q de q^{-2}, indique qu'une structure de type fractal est formée par les nanoparticules de silice. Le matériau étant transparent, celui-ci diffuse ainsi peu la lumière, les structures formées ici sont de taille plus faible que dans le cas précédent.

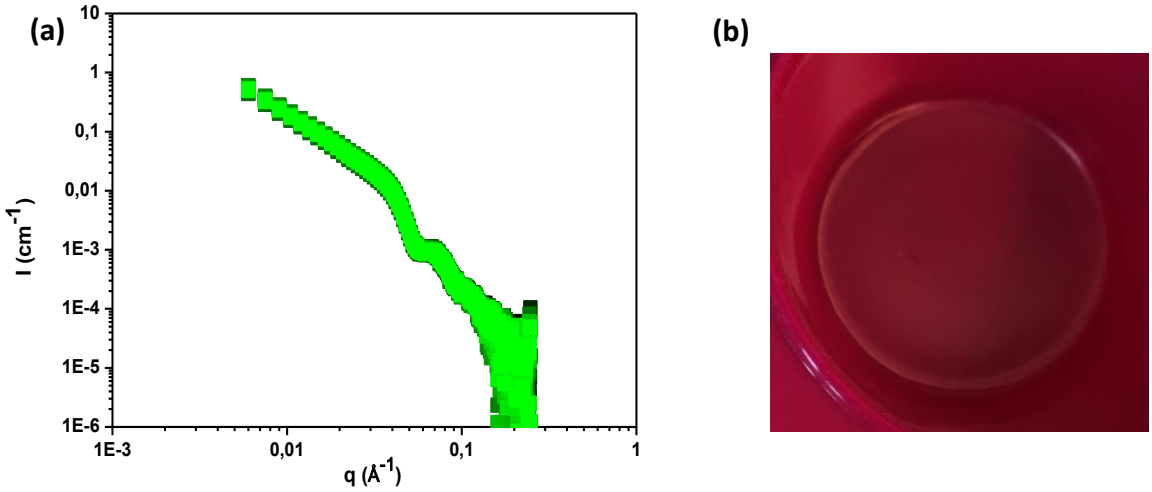

Figure 4.20 (a) Intensité diffusée sur différents points du matériau de la photo (b) ; (b) Matériau obtenu pour le système PMAA – $SiNH_2$ à pH = 9 et à HR = 11 %

- **Cas de matériaux à forme non circulaire**

Des matériaux de forme non circulaire sont cette fois-ci analysés. L'un présente une opacité assez forte tandis que le deuxième est transparent. La figure 4.21 présente la photo de ces deux matériaux mais aussi les intensités diffusées pour chacun d'eux.

Dans ce cas présent, à la fois pour le matériau opaque et le matériau transparent, les courbes, respectivement au nombre de 8 et de 12, ne se superposent pas parfaitement. Deux hypothèses peuvent être formulées : soit les structures formées par les nanoparticules ne sont pas exactement les mêmes, soit elles sont identiques mais ne sont pas réparties de façon homogène au sein du matériau, menant ainsi à une concentration en nanoparticules de silice inhomogène au sein du matériau, et donc à la non-superposition des courbes de diffusion de rayons-X aux petits angles.

Ces données ont été normalisées par la concentration en silice locale et les figures 4.22 (a) et (b) sont obtenues. Les différences entre les courbes sont bien moins marquées dans les

deux cas, voire totalement identiques pour le cas de la figure 4.22 (b). Ainsi, il est possible de conclure que, dans le cas de ces deux exemples de matériaux de forme non circulaire, les concentrations en nanoparticules de silice sont fortement hétérogènes et les structures formées sont légèrement différentes sur certains points des matériaux étudiés.

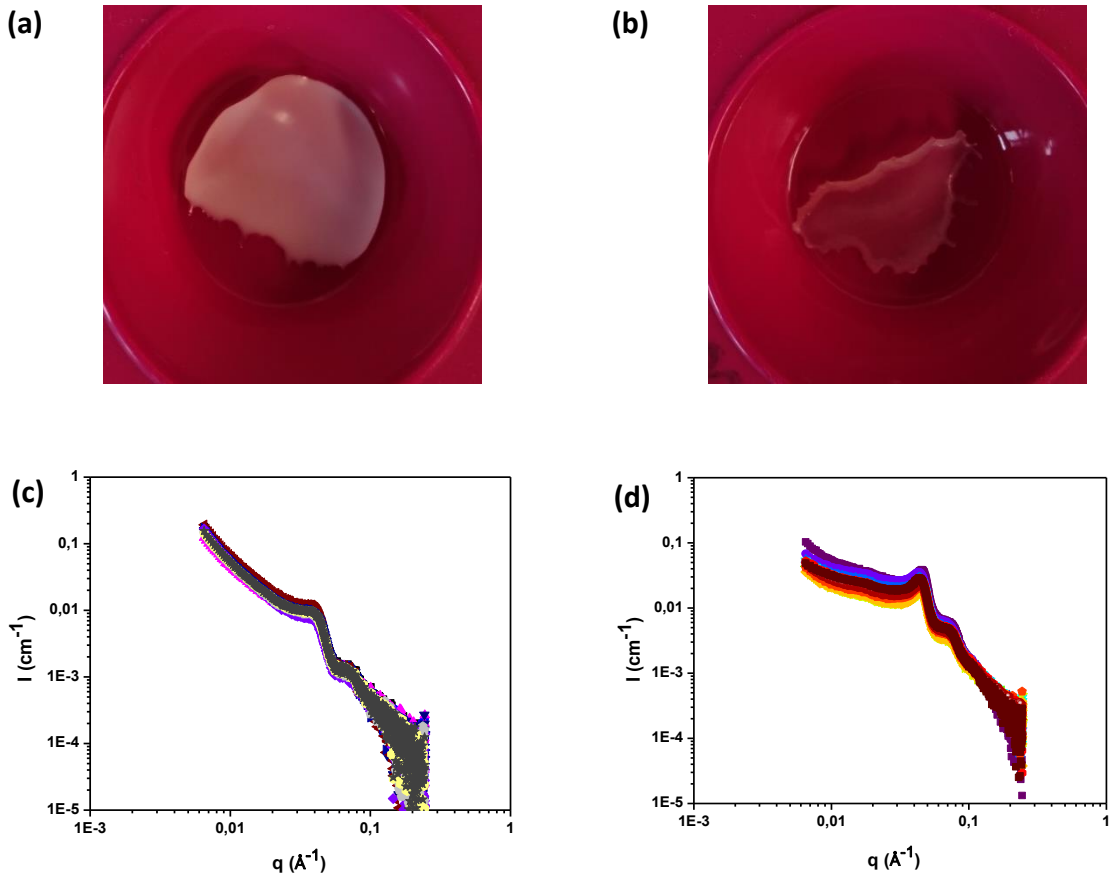

Figure 4.21 : (a) Matériau obtenu pour le système PMAA – SiOH à pH = 6 et à HR = 11 % ; (b) Matériau obtenu pour le système PMAA – SiOH à pH = 3 et à HR = 33 % ;(c) Intensité diffusée sur différents points du matériau de la photo (a) ; (d) Intensité diffusée sur différents points du matériau de la photo (b)

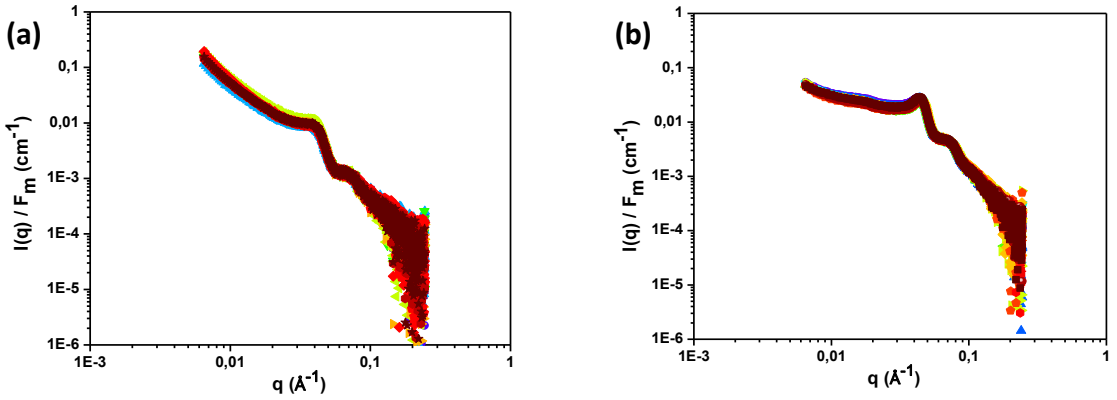

Figure 4.22 : (a) Matériau obtenu;(c) Intensité diffusée normalisée par la concentration en silice locale pour le système PMAA – SiOH à pH = 6 et à HR = 11 % ; (b) Intensité diffusée normalisée par la concentration pour le système PMAA – SiOH à pH = 3 et à HR = 33 %

Conclusion sur la caractérisation du plan horizontal du matériau par SAXS

Ainsi, il a été possible de démontrer que la diffusion de rayons-X aux petits angles est un excellent moyen d'analyser l'homogénéité sur le plan horizontal à l'échelle du nanomètre d'un matériau de type film, à la fois au niveau de la concentration en nanoparticules de silice que sur le type de structure formé par celles-ci. Lorsque les courbes présentent des exposants différents aux petites valeurs de q, les structures formées par les particules de silice sont différentes. Lorsque les courbes présentent des exposants de loi de puissance identiques mais ne se superposent qu'après normalisation par la concentration locale en silice, la concentration en silice n'est pas homogène au sein du matériau. Ces analyses ont permis de mettre en avant le fait qu'un matériau de forme circulaire a tendance à avoir une concentration en nanoparticules de silice homogène au sein du matériau mais aussi que les structures formées par les particules de silice sont exactement les mêmes en tout point du matériau.

2.2.1.2.2 Etude des structures formées par les nanoparticules de silice pour différents systèmes

Le but n'étant pas d'effectuer des analyses à toutes les valeurs de pH et d'humidités relatives possibles, seuls deux cas extrêmes vont être étudiés au cours de la suite de ce chapitre de thèse. Le premier concerne les systèmes PMAA-silice à pH = 3 et le second sur les systèmes PMAA-silice à pH = 9. De ce fait, il va être possible de comparer directement les différents comportements dans le cas où le polymère est sous conformation globulaire et dans le cas où le polymère est sous conformation pelote complètement étirée, et ce toujours sur les trois systèmes PMAA-silice. De plus, la structure finale du matériau obtenu par le séchage

in-situ sous faisceau de rayons-X du chapitre 3 est également représenté systématiquement afin d'effectuer une comparaison des structures formées, et ainsi montrer en plus à quel point la méthode d'élaboration influe sur le système.

2.2.1.2.2.1 Dans le cas où le polymère est sous conformation globulaire (pH = 3)

- **Système PMAA-SiOH**

La figure 4.23 (a) présente les intensités diffusées de matériaux élaborés en fonction de la méthode de préparation utilisée, en dessicateur ou en géométrie confinée (du chapitre 3), issues du système PMAA-SiOH à pH = 3 et à différentes humidités relatives. Les matériaux obtenus en dessicateur possèdent une structure très similaire entre elles, mais toutefois très différentes de celle obtenue en géométrie confinée. Les exposants de lois de puissance affichées aux petites valeurs de q sont très différents selon la méthode d'élaboration choisie, de $q^{-3.8}$ dans le cas de la géométrie confinée et proche d'un régime de Guinier pour les trois matériaux élaborés dans le dessicateur.

La figure 4.23 (c) présente le facteur de structure des données présentées en figure 4.23 (a). Un pic de structure, correspondant à une distance caractéristique de près de 13.2 nm, représente l'interaction au contact des nanoparticules de silice. Ce pic de structure est situé au même endroit pour les trois matériaux obtenus en dessicateur, et est déplacé sur la droite pour le cas du matériau obtenu en géométrie confinée traduisant une distance particule-particule plus faible encore de 12.6 nm. Ainsi chaque type de structure obtenu possède une distance particule-particule qui lui est propre.

Le tableau 4.2 présente la distance particule-particule et les propriétés macroscopiques des matériaux obtenus en fonction de l'environnement de séchage, c'est-à-dire en géométrie confinée ou en dessicateur et aux différents degrés d'hygrométrie pour le cas du système PMAA-SiOH à pH = 3. Les pourcentages indiqués sous le terme Géométrie confinée correspondent à l'humidité relative en début et en fin du séchage in-situ sous faisceau de rayons-X. Les propriétés macroscopiques ne sont pas données dans le cas de la géométrie confinée au vu de la très faible taille du matériau sec. Une certaine tendance est présente concernant les propriétés macroscopiques des matériaux obtenus en dessicateur : plus la valeur de l'humidité relative est haute et plus le matériau sera circulaire, transparent, plastique et sans fracture. Plus l'HR est élevé, plus la quantité d'eau restant dans le matériau est importante. L'eau plastifie probablement le matériau. Il est intéressant de vérifier si cette tendance s'applique à tous les cas rencontrés.

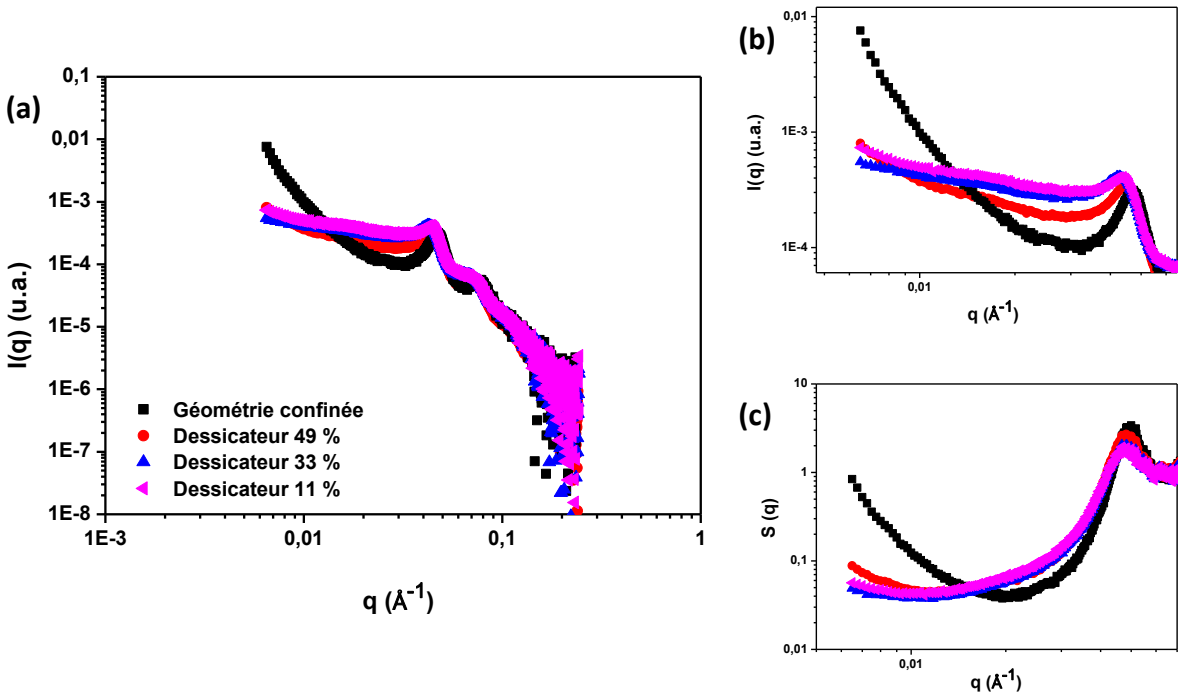

Figure 4.23 : (a) Intensité diffusée du matériau élaboré en fonction de la méthode utilisée et de l'humidité relative pour le système PMAA-SiOH à pH = 3 ; (b) zoom de l'intensité diffusée aux petites valeurs de q ; (c) facteur de structure de la figure 4.23 (a).

Environnement	Géométrie confinée 49 % - 47 %	Dessicateur 11 %	Dessicateur 33 %	Dessicateur 53 %
Distance particule-particule (nm)	12.6	13.3	13.2	13.1
Forme		Non circulaire	Non circulaire	Circulaire
Opacité		Peu opaque	Peu opaque	Transparent
Fractures		Avec fractures & cassant	Avec fractures & cassant	Sans fracture & plastique

Tableau 4.2 : Représentation de la distance à cœur particule-particule mais aussi de certaines propriétés macroscopiques selon l'environnement de séchage pour le système PMAA-SiOH à pH = 3.

- **Système PMAA – SiN⁺**

La figure 4.24 (a) présente les intensités diffusées de matériaux élaborés en fonction de la méthode de préparation utilisée issues du système PMAA-SiN⁺ à pH = 3 et à différentes humidités relatives. A la différence du système PMAA-SiOH à pH = 3, tous les matériaux obtenus présentent une structure similaire, tant en géométrie confinée qu'en dessicateur, malgré un épaulement légèrement plus prononcé dans le cas des matériaux élaborés en dessicateur à 11 % et 33 % d'humidité relative. Le pic de structure, visible sur la figure 4.24 (c) présentant le facteur de structure des données en figure 4.24 (a) est situé au même endroit pour les trois matériaux obtenus présentés : la distance particule-particule est identique pour tous, de ≈ 13.4 nm. Les exposants de la loi de puissance sont situés entre $q^{-3.2}$ et $q^{-3.5}$ et sont exposés dans le tableau 4.3. En accord avec les exposants de la loi de puissance aux petites valeurs de q, tous les matériaux élaborés pour ce système présentent des structures compactes. La forme est circulaire dans tous les cas. Une différence est présente au niveau de l'opacité et des fractures. Le matériau à 53 % ne présente pas de fracture et est plastique et transparent tandis que les matériaux à 33 % et 11 % présentent des fractures, sont cassants et ont une opacité assez prononcée. La tendance est ainsi la même que celle rencontré pour le système PMAA-SiOH à pH = 3. L'hypothèse selon laquelle la quantité plus importante en eau dans le matériau qui plastifie le système reste valide.

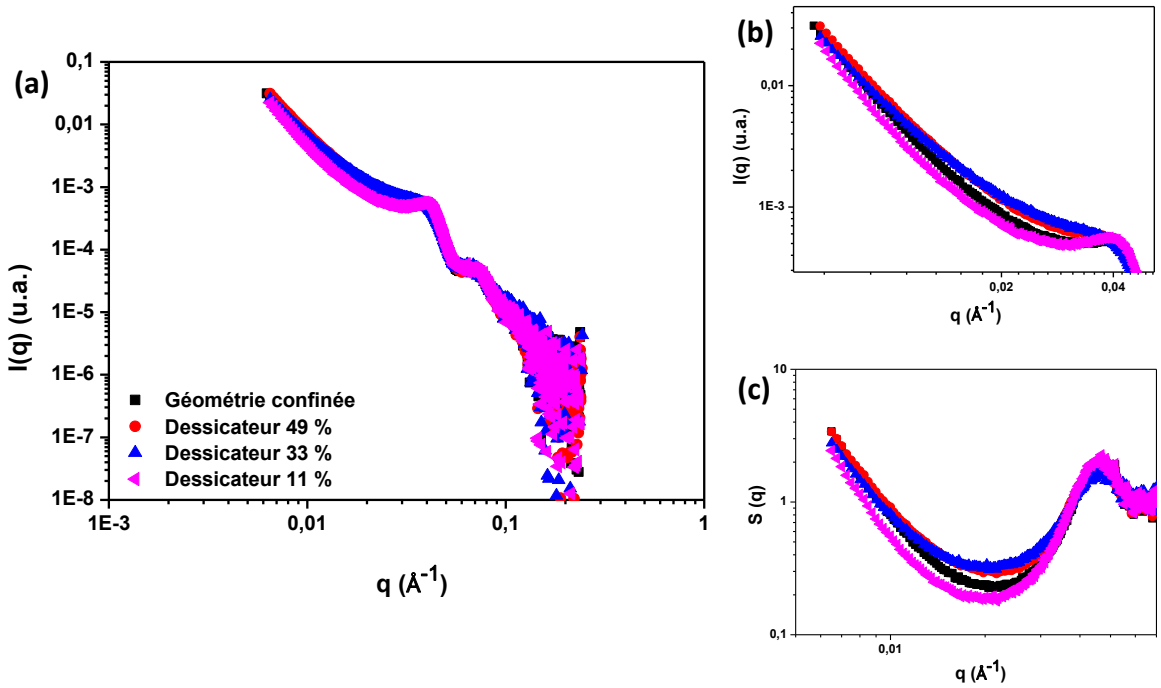

Figure 4.24 :(a) Intensité diffusée du matériau élaboré en fonction de la méthode utilisée et de l'humidité relative pour le système PMAA-SiN⁺ à pH = 3 ; (b) zoom de l'intensité diffusée aux petites valeurs de q ; (c) facteur de structure de la figure 4.24 (a).

Environnement	Géométrie confinée 47 % - 44 %	Dessicateur 11 %	Dessicateur 33 %	Dessicateur 53 %
Distance particule-particule (nm)	13.4	13.4	13.3	13.4
Forme		Circulaire	Circulaire	Circulaire
Opacité		Peu opaque	Peu opaque	Transparent
Fractures		Avec fractures & cassant	Avec fractures & cassant	Sans fracture & plastique

Tableau 4.3 : Représentation de la distance à cœur particule-particule mais aussi de certaines propriétés macroscopiques selon l'environnement de séchage pour le système PMAA-SiN$^+$ à pH = 3.

- **Système PMAA-SiNH$_2$**

Un comportement presque similaire au cas du système PMAA-SiOH à pH = 3 est obtenu ici (figure 4.25 (a) à (c)). Les deux structures différentes obtenues sont les mêmes mais, cette fois-ci, un des matériaux élaborés en dessicateur, celui à 53 % d'humidité relative, possède la même structure que celui obtenu en géométrie confinée dont le séchage a été effectué entre 47 % et 45 % d'humidité relative et possèdent un exposant de loi de puissance aux petites valeurs de q identique de $q^{-3.7}$, représentatif de structures compacts, tandis que les deux matériaux élaborés à 11 % et 33 % d'humidité relative présentent une structure différente. Les pics de structures sont situés au même endroit pour les deux premiers cas, à 13 nm, et varient un peu pour les deux autres cas pour des valeurs de 13.7 nm et 13.4 nm lorsque le matériau est élaboré à, respectivement, 11 % et 33 % d'humidité relative. La distance entre deux particules de silice diminue avec l'augmentation de l'HR.

Du côté des propriétés macroscopiques, dont les résultats sont exposés dans le tableau 4.4, deux comportements distincts sont présents. Celui obtenu en dessicateur à 53 % est de forme circulaire, transparent, plastique et sans fracture. Les deux autres ne sont pas de forme circulaire, sont opaques, cassants et présentent des fractures. La tendance est ainsi, encore une fois, la même que pour les cas précédents.

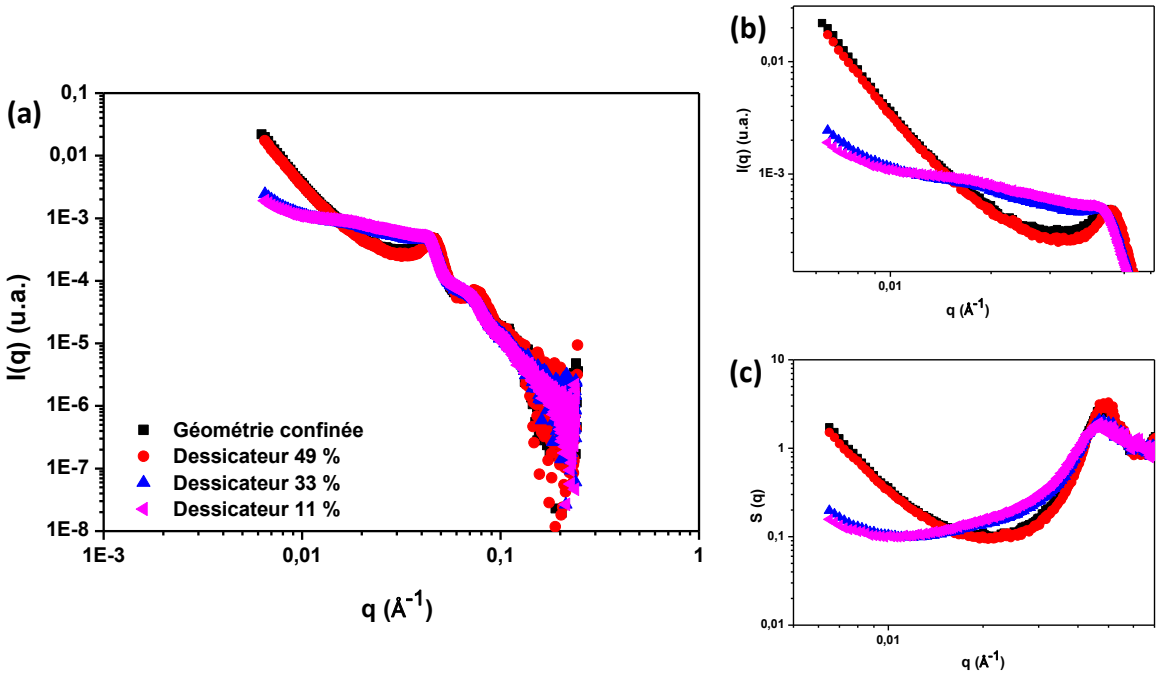

Figure 4.25 : (a) Intensité diffusée du matériau élaboré en fonction de la méthode utilisée et de l'humidité relative pour le système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3 ; (b) zoom de l'intensité diffusée aux petites valeurs de q ; (c) facteur de structure de la figure 4.25 (a).

Environnement	Géométrie confinée 47 % - 45 %	Dessicateur 11 %	Dessicateur 33 %	Dessicateur 53 %
Distance particule-particule (nm)	13	13.7	13.4	13
Forme		Non circulaire	Non circulaire	Circulaire
Opacité		opaque	opaque	Transparent
Fractures		Avec fracture & cassant	Avec fractures & cassant	Sans fracture & plastique

Tableau 4.4 : Représentation de la distance à cœur particule-particule mais aussi de certaines propriétés macroscopiques selon l'environnement de séchage pour le système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3.

Conclusion sur les matériaux obtenus pour les différents systèmes lorsque le polymère est sous conformation globulaire

Plus l'humidité relative est élevée, et plus le matériau a tendance à être de forme circulaire, à être transparent, sans fracture et à être plastique. La quantité d'eau étant plus importante à haute HR, celle-ci semble gouverner les propriétés macroscopiques qui ont été analysés : la présence d'eau plastifie le matériau. Il n'est cependant pas aisé d'effectuer des corrélations à propos de la distance particule-particule en fonction des humidités relatives. La seule constatation est que, comme vu dans le chapitre précédent, les structures de type agrégats compacts présentent des distances particules-particules plus petites que les autres types de structures formées. Enfin, seuls les systèmes possédant des nanoparticules de silice sur lesquelles le polymère s'adsorbe fortement, PMAA-SiN^+ et PMAA-$SiNH_2$, sont en mesure d'obtenir des structures compactes en élaborant un matériau dans un dessicateur. Pour le système PMAA-SiN^+, ce sont tous les matériaux qui présentent une structure compacte formée par les nanoparticules de silice. Pour le cas du système PMAA-$SiNH_2$, seul le dessicateur placé à une valeur d'humidité relative de 53 % est en mesure de produire un matériau identique à celui obtenu en géométrie confinée, qui lui avait une humidité relative de 47 % à 45 %. Il reste surprenant que le système PMAA-SiOH ne forme pas de structures similaires en géométrie confinée et en dessicateur lorsque les valeurs d'HR sont très proches tandis que les deux autres systèmes le font.

2.2.1.2.2.2 Dans le cas où le polymère est sous conformation pelote complètement étirée (pH = 9)

- **Système PMAA-SiOH**

La figure 4.26 (a) présente les intensités diffusées de matériaux élaborés en fonction de la méthode de préparation utilisée issues du système PMAA-SiOH à pH = 9 et à différentes humidités relatives. Le pic de structure, visible sur la figure 4.26 (c) présentant le facteur de structure des données en figure 4.26 (a) sont proches pour les trois matériaux obtenus présentés. Les exposants de la loi de puissance aux petites valeurs de q, de q^{-3} à q^{-4}, indiquent que des structures compactes sont formées par les nanoparticules de silice.

Le tableau 4.5 présente la distance particule-particule et les propriétés macroscopiques des matériaux obtenus en fonction de l'environnement de séchage pour le cas du système PMAA-SiOH à pH = 9. La tendance est quelque peu différente du cas à pH = 3. Ici, la forme des matériaux obtenue est circulaire tant à faible qu'à haute humidité relative. Les deux matériaux montrent une absence de fracture et une certaine plasticité. L'opacité est tout de même différente, peu opaque et transparent à 11 % et 53 % d'humidité relative, respectivement. La quantité d'eau présente dans les matériaux élaborés est bien supérieure à pH = 9 qu'à pH = 3, et ce peu importe l'HR exploité. C'est pourquoi le matériau élaboré à 11% présente pour la première fois aucune fracture et pas de caractère cassant : le matériau est plastifié par l'eau.

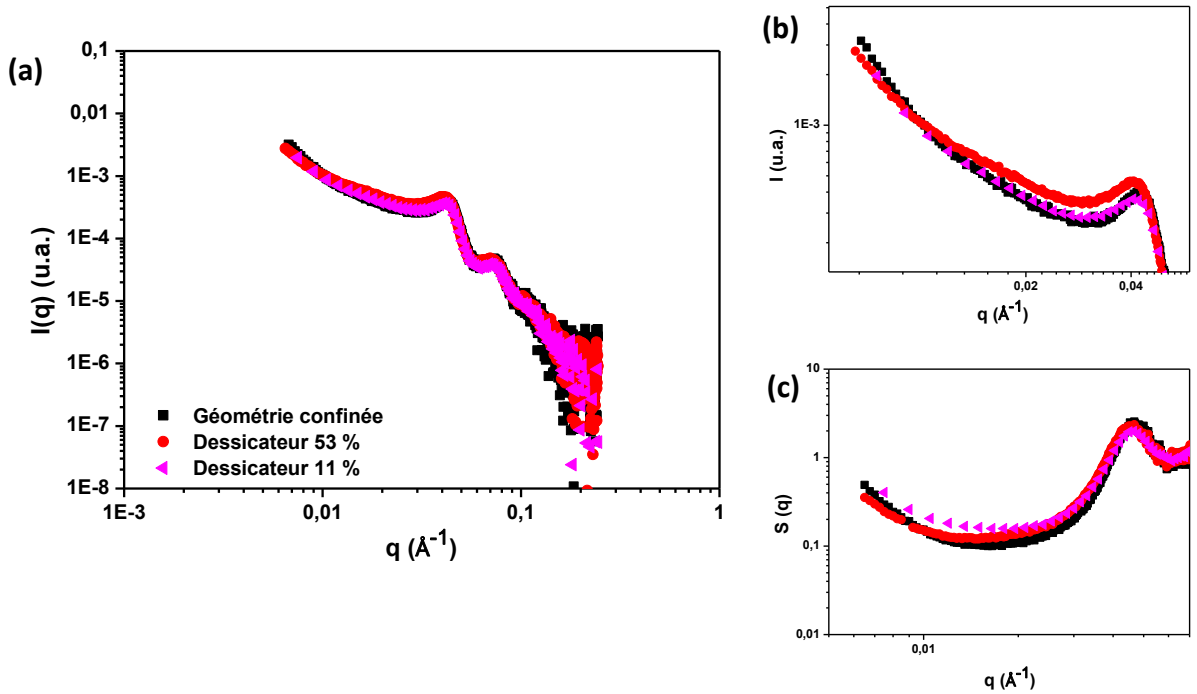

Figure 4.26 : (a) Intensité diffusée du matériau élaboré en fonction de la méthode utilisée et de l'humidité relative pour le système PMAA-SiOH à pH = 9 ; (b) zoom de l'intensité diffusée aux petites valeurs de q ; (c) facteur de structure de la figure 4.26 (a).

Environnement	Géométrie confinée 49 % - 47 %	Dessicateur 53 %	Dessicateur 11 %
Distance particule-particule (nm)	13.5	13.8	13.6
Forme		Circulaire	Circulaire
Opacité		Transparent	Peu opaque
Fractures		Sans fracture & plastique	Sans fractures & plastique

Tableau 4.5 : Représentation de la distance à cœur particule-particule mais aussi de certaines propriétés macroscopiques selon l'environnement de séchage pour le système PMAA-SiOH à pH = 9.

- **Système PMAA-SiN$^+$**

La figure 4.27 (a) présente les intensités diffusées de matériaux élaborés en fonction de la méthode de préparation utilisée issue du système PMAA-SiN$^+$ à pH = 9 et à différentes humidités relatives. La structure obtenue dans le cas de la géométrie confinée, dont le RH ≈ 33 %, est très proche de celle obtenue dans le dessicateur placé à 49 % avec un exposant de loi de puissance identique et égal à $q^{-2.7}$ contre $q^{-2.2}$ pour celui placé à 11 %.

Le tableau 4.6 présente la distance particule-particule et les propriétés macroscopiques des matériaux obtenus en fonction de l'environnement de séchage pour le cas du système PMAA-SiN$^+$ à pH = 9. Tous les matériaux présentent des caractéristiques identiques, soit circulaire, transparent et plastique sans fracture. Les distances particules-particules sont cependant totalement différentes, allant de 13.9 nm à 14.8 nm. Il est possible d'établir la même conclusion quant à la présence d'eau qui plastifie le système.

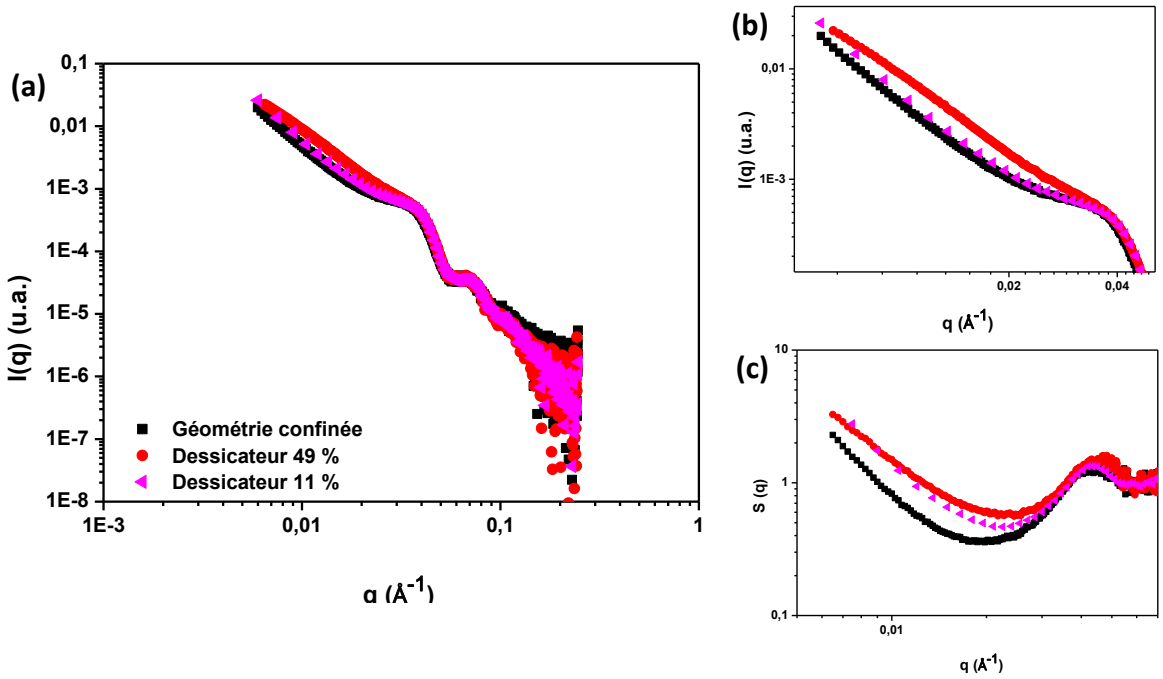

Figure 4.27 : (a) Intensité diffusée du matériau élaboré en fonction de la méthode utilisée et de l'humidité relative pour le système PMAA-SiN⁺ à pH = 9 ; (b) zoom de l'intensité diffusée aux petites valeurs de q ; (c) facteur de structure de la figure 4.27 (a).

Environnement	Géométrie confinée 34 % - 32 %	Dessicateur 11 %	Dessicateur 53 %
Distance particule-particule (nm)	14.8	14.4	13.9
Forme		Circulaire	Circulaire
Opacité		Transparent	Transparent
Fractures		Sans fracture & plastique	Sans fracture & plastique

Tableau 4.6 : Représentation de la distance à cœur particule-particule mais aussi de certaines propriétés macroscopiques selon l'environnement de séchage pour le système PMAA-SiN⁺ à pH = 9.

- **Système PMAA-SiNH$_2$**

La figure 4.28 (a)-(c)) présente l'intensité diffusée, le zoom de cette intensité diffusée aux petites valeurs de q et le facteur de structure associé. Les distances particules-particules sont identiques dans tous les cas mais les exposants de loi de puissance toutes différentes : de $q^{-2.8}$ et $q^{-1.7}$ pour les matériaux obtenus dans le dessicateur placé à 53 % et 11 %, respectivement. Le matériau obtenu dans la géométrie confinée a un exposant de q^{-2}. Il est contre-intuitif d'observer que le matériau obtenu en géométrie confinée à ≈ 40 % soit plus proche en terme de structure que celui obtenu dans le dessicateur placé à 11 % qu'à 53 %.

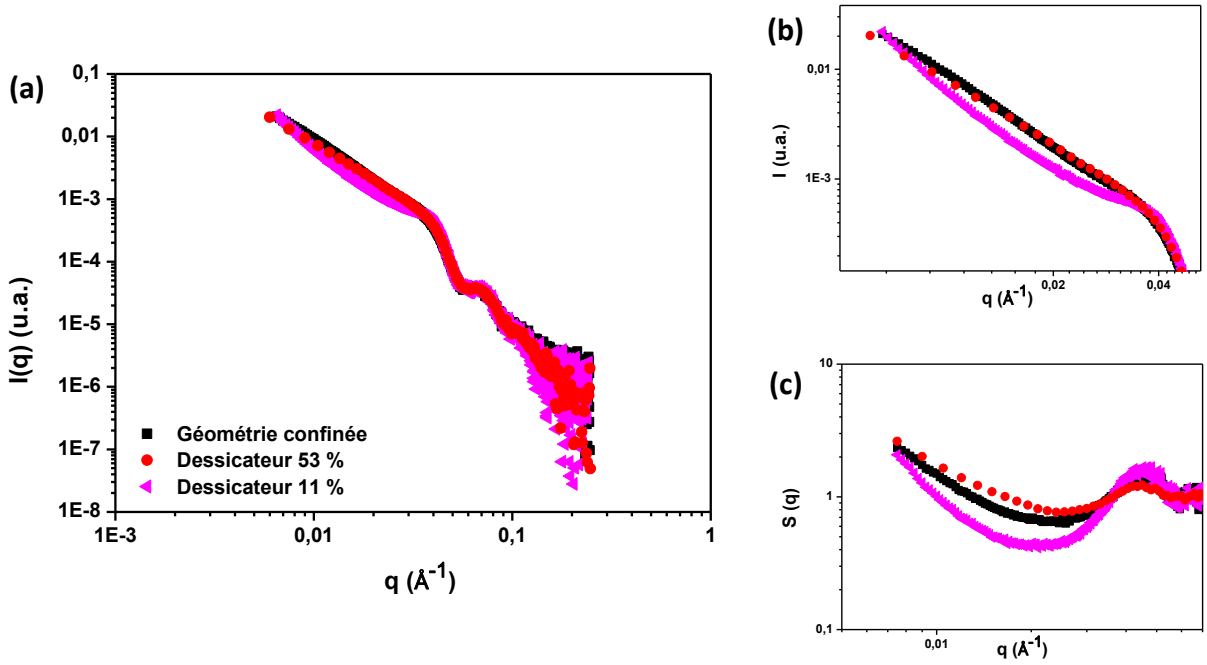

Figure 4.28 : (a) Intensité diffusée du matériau élaboré en fonction de la méthode utilisée et de l'humidité relative pour le système PMAA-SiNH$_2$ à pH = 9 ; (b) zoom de l'intensité diffusée aux petites valeurs de q ; (c) facteur de structure de la figure 4.28 (a).

Environnement	Géométrie confinée 42 % - 38 %	Dessicateur 11 %	Dessicateur 53 %
Distance particule-particule (nm)	14.3	14.3	14.3
Forme		Circulaire	Circulaire
Opacité		Transparent	Transparent
Fractures		Sans fracture & plastique	Sans fracture & plastique

Tableau 4.7 : Représentation de la distance à cœur particule-particule mais aussi de certaines propriétés macroscopiques selon l'environnement de séchage pour le système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9.

Conclusion sur les matériaux obtenus pour les différents systèmes lorsque le polymère est sous conformation pelote complètement étirée (pH = 9)

La tendance est complètement différente de celle observée lorsque le polymère est sous conformation globulaire. Ici, la quasi-totalité des matériaux élaborés présentent des propriétés macroscopiques identiques : ils ont une forme circulaire, sont transparents, plastiques et ne possèdent pas de fractures. Seuls le cas du système PMAA-SiOH à HR = 11 % présente un matériau légèrement opaque, mais tout de même de forme circulaire, plastique et sans fractures. Ces résultats sont la conséquence de la quantité d'eau importante au sein du matériau qui le plastifie. Pas de réelles conclusions ne sont possibles vis-à-vis des distances particules-particules : celles-ci peuvent être toutes identiques ou toutes différentes selon le système et l'humidité relative étudiée, plus de mesures sont nécessaires ici pour trouver une corrélation avec ces paramètres : à davantage de valeurs de pH et d'HR. Cependant, il est certain que la distance moyenne particule-particule est plus élevée à pH = 9 qu'à pH = 3. Concernant les structures formées par les nanoparticules de silice, elles ont tendance à être moins compactes qu'à pH = 3. C'est pourquoi les matériaux sont le plus souvent transparents à cette valeur de pH.

2.3. Relation structures – propriétés structurelles et mécaniques

Il a été vu dans la partie précédente, que plusieurs structures différentes au niveau nanométrique peuvent être obtenues à partir du même système initial. Certaines structures

sont toutefois identiques à l'échelle nanométrique alors que les matériaux présentent des comportements macroscopiques différents. Le cas du mélange PMAA-SiN^+ à pH = 3 en est un bon exemple. Que l'on se place à 33% ou à 53% d'humidité relative, les structures obtenues par diffusion de rayons-X aux petits angles sont très proches. Cependant, le matériau élaboré à 33% d'HR est très cassant tandis que celui élaboré à 53% d'HR est souple. La quantité d'eau, plus importante au sein du matériau lorsque l'humidité relative est égale à 53 %, semble en être la cause. L'eau plastifie le matériau et celui-ci est ainsi plus malléable. Cette quantité d'eau est de 7.5 % en masse pour HR = 33% et est de 13 % en masse pour HR = 53 %.

Dans cette partie, deux structures distinctes sélectionnées sont étudiées plus en profondeur. De l'imagerie, notamment par microscope électronique à transmission et par microscopie à force atomique, et des caractérisations mécaniques seront effectuées, ce qui permettra de mettre en avant des relations structures – comportements mécaniques. Deux structures distinctes formées par les nanoparticules de silice ont été choisies : une structure compacte et une structure lâche, tous deux dans le cas d'une matrice polymère renforcée par des nanoparticules de silice $SiNH_2$.

2.3.1 Structure compacte

Ce matériau a été réalisé à partir d'une solution d'un mélange PMAA-$SiNH_2$ à pH = 3 et à HR = 53 %. Le polymère est donc globulaire et neutre tandis que les nanoparticules de silice sont fortement chargées positivement.

2.3.1.1 Analyse de la structure formée par la silice

L'organisation des nanoparticules de silice au sein de la matrice de PMAA peut se faire de différentes manières. Elles peuvent former des agrégats compacts ou un réseau percolant, moins compact mais pouvant permettre un renfort plus important du module de Young. Ici, il va être question, dans un premier temps, de caractériser plus précisément le matériau solide dans le cas où la structure est assez compacte. Les résultats de la diffusion de rayons-X aux petits angles seront d'abord rappelés rapidement. Ensuite, de la microscopie électronique à transmission permettra de visualiser ces structures. Enfin, la microscopie à force atomique permettra d'obtenir des informations quant aux structures qui sont présentes en surface des matériaux vis-à-vis de leur module réduit.

2.3.1.1.1 Par diffusion de rayons X

La figure 4.29 rappelle les résultats déjà présenté sur la figure 4.25 : l'exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q évolue en $q^{-3.8}$. La petite gamme de mesure, allant ici

jusqu'à 96 nm, ne nous permet pas d'obtenir la taille des agrégats formés. La distance entre deux nanoparticules de silice est égale à 13 nm.

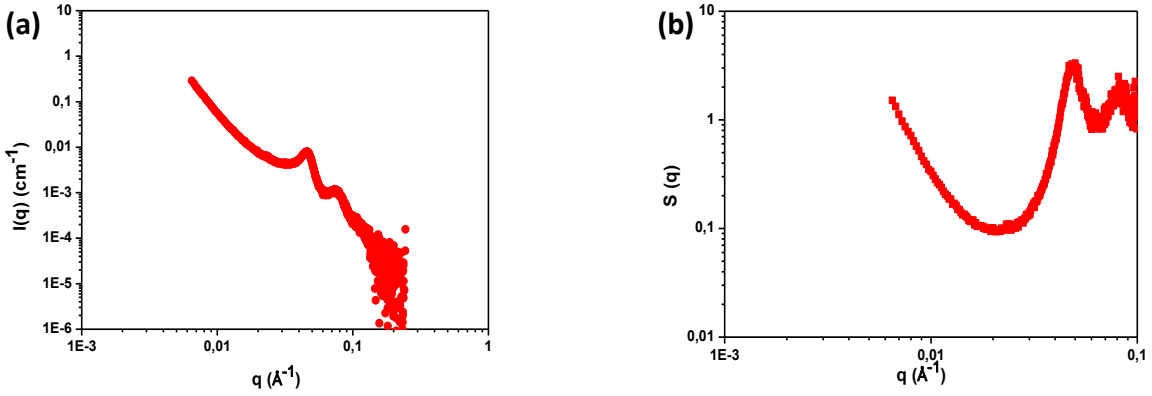

Figure 4.29 : (a) L'intensité diffusée par des nanoparticules de silice dans le cas du système PMAA-SiNH$_2$ à 50 g/L et 12.5 g/L, à pH = 3 et à HR = 53 % ; (b) et son facteur de structure.

2.3.1.1.2 Par microscopie électronique à transmission

Cette technique de microscopie met en jeu un faisceau d'électrons à travers l'échantillon déposé. Les interactions entre les électrons et l'échantillon sont à l'origine de l'image formée. L'appareil utilisé est un microscope électronique Tecnai F20 ST, de FEI (ICMPE, Eric Leroy). De la même façon que pour la diffusion de rayons-X aux petits angles, un effet de contraste est présent dans le système PMAA-silice. Ainsi, il sera possible de différencier sur les clichés obtenus les nanoparticules de silice de la matrice polymère. La figure 4.30 présente des clichés de microscopie électronique à transmission pour un échantillon PMAA-SiNH$_2$ obtenu à partir d'une solution à pH = 3 et RH = 53%.

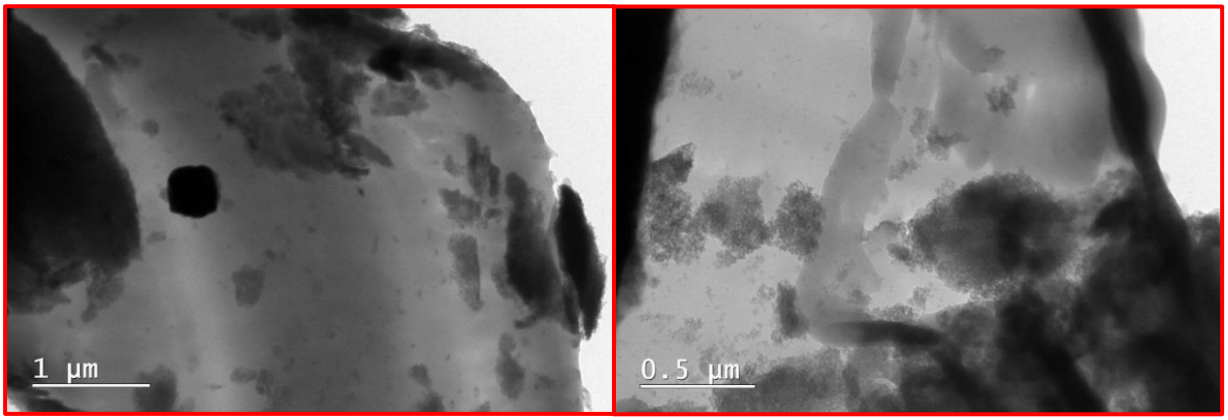

Figure 4.30 : Clichés obtenus par microscopie électronique à transmission sur deux zones distinctes d'un même échantillon - PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3 et RH = 53% - à deux grossissements différents.

Plusieurs informations peuvent être obtenues ici. Au niveau de l'homogénéité, il est possible d'affirmer que les deux zones inspectées présentent de fortes hétérogénéités à l'échelle du micron. Des zones entières semblent uniquement constituées de matrice polymère (zone gris claire) tandis que d'autres présentent une forte concentration en nanoparticules de silice (zone foncée où des formes circulaires sont visibles). Il est possible d'affirmer que des structures de type agrégats compacts et constituées de nanoparticules de silice sont présents. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par diffusion de rayons-X aux petits angles. Il est possible de compléter ces informations en obtenant le diamètre des agrégats formés, jusqu'à maintenant impossible à obtenir à la vue de la gamme limitée en diffusion de rayons-X aux petits angles. La figure 4.30 permet également d'obtenir une idée de l'ordre de grandeur de la taille des agrégats : entre ≈ 0.25 µm et ≈ 0.75 µm pour ces clichés.

2.3.1.1.3 Topologie de surface obtenue par Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique permet d'obtenir une topologie de surface de l'échantillon analysé mais aussi un module réduit, des informations quant à la déformation de l'échantillon ou encore l'adhésion de l'échantillon sur la pointe. Il a été vu dans le chapitre 1 que des séparations de phase interviennent pour une solution d'un système PMAA-$SiNH_2$ à l'équilibre. Le séchage en dessicateur étant un séchage lent, une séparation de phase ou un gradient de concentration pourraient avoir lieu et mener à des inhomogénéités sur le plan vertical du film. C'est pour cette raison que les faces inférieures et supérieures de chaque film seront systématiquement analysées. Dans cette partie, seule la topologie de surface est présentée. Le mode opératoire de l'AFM utilisé est le Peak Force Mode. Les matériaux sont collés à une plaque de métal afin qu'ils soient immobilisés durant les expériences.

- **Face inférieure du film**

La figure 4.31 présente la topologie de surface obtenue par microscopie à force atomique pour le même échantillon que précédemment, PMAA-$SiNH_2$ à pH = 3 et RH = 53% à différentes échelles : de 10 µm à 0.5 µm. Les clichés à petites échelles correspondent à des nouvelles mesures effectuées à des zooms du cliché pris à l'échelle supérieure. Les barres verticales situées sur la droite des images correspondent à la hauteur locale de l'échantillon, en nm. Plus c'est blanchâtre et moins c'est profond, en opposition à la couleur noire qui représente les zones les plus profondes de la zone sondée.

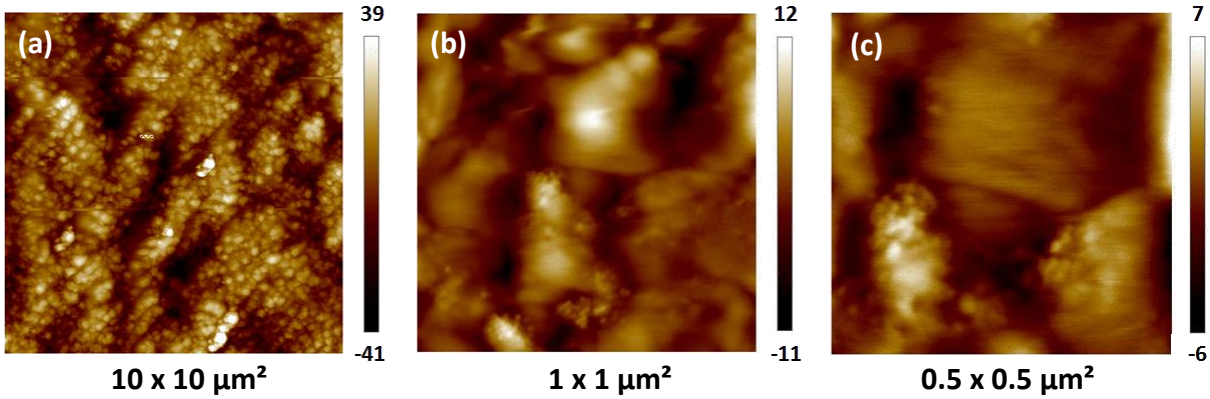

Figure 4.31 : Topologie de surface de l'échantillon PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3 et RH = 53 % à différentes échelles sur la face inférieure du film: (a) 10 x 10 µm², (b) 1 x 1 µm² et (c) 0.5 x 0.5 µm². Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent les hauteurs locales en nm.

A la plus grande échelle, à 10 µm, des agrégats de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre est présent (diamètres obtenus par le logiciel de traitement de données AFM NanoScope Analysis 1.5). Pour les deux autres clichés à petites échelles, malgré la faible résolution, il est possible d'apercevoir ce qui semble être des nanoparticules de silice former ces sphères de plusieurs centaines de nanomètre de diamètre (les points blancs). Les analyses de ces images confirment que ce sont des nanoparticules de silice qui sont présentes : le diamètre des sphères (points blancs) visibles ici est proche à celles des nanoparticules de silice : ≈ 18 nm (également obtenu par le logiciel NanoScope Analysis 1.5).

- **Face supérieure du film**

La figure 4.32 présente la topologie de surface obtenue sur la face opposée, à différentes échelles : de 10 µm à 0.5 µm. Les clichés à petites échelles correspondent systématiquement à des zooms du cliché obtenus à l'échelle supérieure.

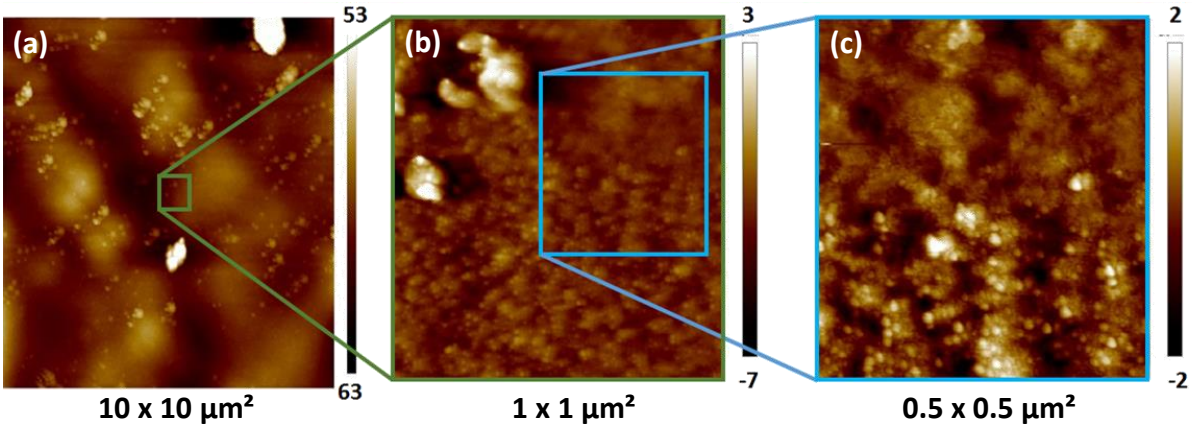

Figure 4.32 : Topologie de surface l'échantillon PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3 et RH = 53 % à différentes échelles sur la face supérieure du film : (a) 10 x 10 µm², (b) 1 x 1 µm² et (c) 0.5 x 0.5 µm². Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent les hauteurs locales en nm.

Il est possible d'affirmer que la structure formée est différente de celle observée sur la face inférieure du film. La structure formée dans ce cas-là ne semble être de type agrégats compacts, et est présent de façon assez homogène au sein de cet échantillon (photo c).

Conclusion sur la structure formée par les nanoparticules de silice pour un matériau présentant une structure compacte

La diffusion de rayons-X, la microscopie électronique à transmission et la microscopie à force atomique présentent des résultats en accord les uns avec les autres. Ainsi, il est possible d'affirmer que des agrégats compacts plutôt sphériques sont formés par les nanoparticules de silice. En se basant sur les clichés obtenus par les techniques de microscopie électronique, bien qu'ils soient localisés de façon aléatoire sur l'échantillon, il est possible de confirmer que les agrégats font entre 250 nm et 750 nm de diamètre. Enfin, le matériau élaboré est fortement hétérogène à ces échelles de mesure : des zones sont très riche en agrégats tandis que d'autres le seront en matrice polymère. Cependant, l'AFM apporte une information supplémentaire : les nanoparticules de silice sont également sur la face supérieure du film et forment une structure différente, notamment moins compacte, que sur la face inférieure du matériau.

Les solutions à pH = 3 du diagramme de phase du système PMAA-$SiNH_2$ étudiées dans le chapitre 1 ne présentent aucune séparation de phase dans les gammes de concentration étudiées. Pour rappels, les résultats en SAXS de ces mêmes solutions présentaient des nanoparticules de silice assez dispersées et interagissant légèrement en solution. Dans le chapitre 3, au cours du séchage sous faisceau de rayons-X, des structures de type agrégats compacts sont formés lorsqu'une concentration critique en nanoparticules de silice est atteinte. On sait, par les résultats obtenus en AFM, que la face inférieure est riche et dense en nanoparticules de silice. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que des agrégats se forment au cours du séchage de la solution PMAA-$SiNH_2$ et que ceuxà-ci sédimentent. De ce fait, deux comportements sont possibles et sont présentés sur la figure 4.33 :

- (a) Le matériau présente un gradient de concentration en nanoparticules de silice sur toute sa hauteur : la face inférieure est très riche en nanoparticules de silice et cette concentration décroît lorsque l'on se déplace vers la face supérieure. Les agrégats sont donc plus compacts sur la face inférieure que sur la face supérieure car leur sédimentation est plus rapide.

- (b) Le matériau présente trois phases : une phase inférieure riche en nanoparticules de silice, une phase intermédiaire riche en matrice polymère et une phase supérieure très fine constituée de nanoparticules de silice : il y a stratification du matériau.

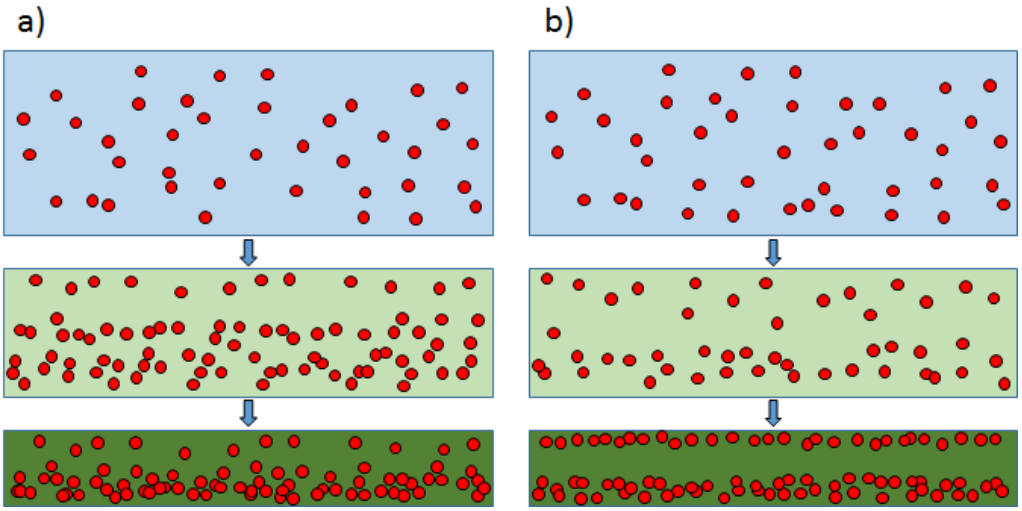

Figure 4.33 : Structures potentiellement formées par les nanoparticules de silice : (a) Matériau présentant un gradient de concentration; (b) et matériau possédant trois phases du à de la stratification.

Le nombre de Péclet est calculé afin de savoir si l'hypothèse de la stratification est valide. Dans ce système, des agrégats sont formés et ceux-ci sont de diverses tailles : plutôt imposante dans la face du bas et plus petite dans la face du haut. Il est alors possible de considérer deux populations distinctes de nanoparticules de silice : « particules de silice agrégées » et « particules de silice isolées ».

Rappelons que le coefficient de diffusion d'une nanoparticule de silice a été déterminé, dans le chapitre 2, et que celui-ci est égal à $1.4.10^{-11}$ m²/s. Pour une suspension concentrée de nanoparticules de silice, le coefficient de diffusion de 2.10^{-10} m².s est utilisé (Bouchaudy et al[65]). Avec une hauteur de solution initiale de 0.003 m et une vitesse de séchage estimée à ≈ 2.10^{-12} m/s, les nombres de Péclet calculés sont de $4.3.10^{-2}$ pour les « particules de silice isolées » et de 3.10^{-3} pour les « suspensions de silices agrégées ». Ainsi ces deux nombres de Péclet sont très inférieurs à 1, ce qui indique, théoriquement, qu'aucune stratification n'a lieu. L'hypothèse d'un gradient de concentration en raison d'une séparation de phase incomplète reste valable. Il faudrait pouvoir effectuer des coupes successives du matériau et, par exemple, les analyser par AFM pour valider ou non les hypothèses proposées. Le matériau présente toutefois, quel que soit le mécanisme réel, des structures formées par les nanoparticules de silice fortement hétérogènes.

2.3.1.2 Modules réduit à différentes échelles

Un matériau ne fournit pas nécessairement une réponse mécanique (par exemple une déformation) identique si l'on se place à une échelle nanométrique, micrométrique ou encore macroscopique. Un matériau composite à l'échelle nanométrique peut présenter de fortes inhomogénéités : des zones riches en matrice polymère et d'autres riches en nanoparticules de silice tandis que ce même matériau, à l'échelle macroscopique, peut présenter une

distribution homogène résultante d'une composante matrice polymère + nanoparticules de silice. Ainsi, connaître le comportement mécanique à l'échelle nanométrique, puis micrométrique peut permettre de mieux comprendre le comportement mécanique du matériau composite à l'échelle macroscopique. Cette partie présente des analyses mécaniques effectuées à deux échelles différentes : l'une nanométrique, et la seconde, micrométrique.

2.3.1.2.1 Nanométrique par AFM

La microscopie à force atomique permet d'obtenir une cartographie sous forme de module réduit au sein de l'échantillon. Ce module dit « réduit » n'est pas comparable au module élastique mais permet tout de même d'obtenir certaines informations à propos de l'échantillon, notamment au niveau de l'homogénéité. Le Peak Force Mode est de nouveau utilisé.

- **Face inférieure du film**

La figure 4.34 présente la topologie (a) obtenue pour le système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 3 et à RH = 53%, sur une zone de 50 x 50 µm², et la cartographie du module réduit (b) correspondant à celle-ci. Le graphe (c) de la figure 4.34 présente l'évolution du module réduit sur deux sections à travers l'échantillon, visible par les droites rouge et bleu sur la photo (b) de la figure 4.34.

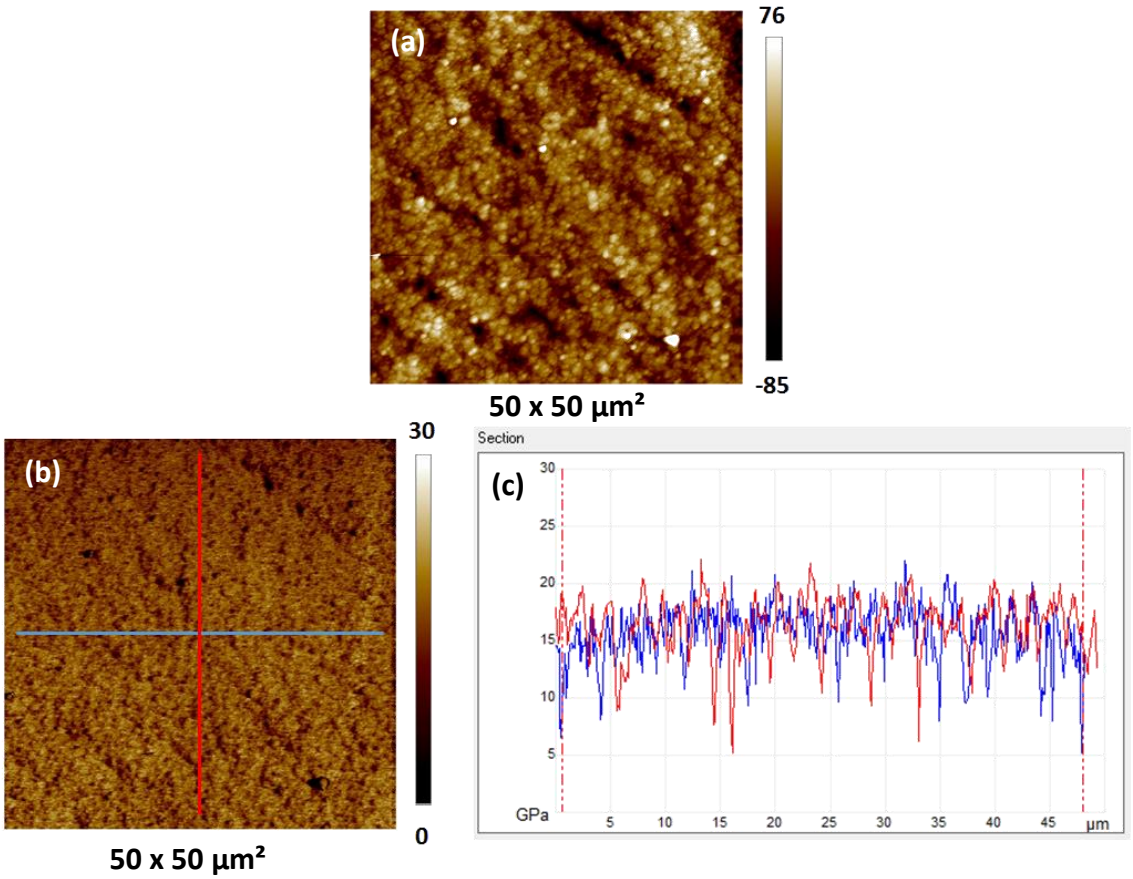

Figure 4.34: (a) Topologie de surface de l'échantillon PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3 et RH = 53 % à une de échelle de 50 x 50 µm²; (b) cartographie du module réduit sur cette même zone et (c) profils du module réduit selon les deux sections présentées sur la photo (b). Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent les hauteurs locales en nm pour la figure (a) et le module réduit en GPa pour la figure (b).

La structure est semblable à celle analysée sur la figure 4.31 (a). Concernant le module réduit, celui-ci est assez inhomogène au sein de l'échantillon, de fortes fluctuations sont présentes, variant de ≈ 5 GPa à ≈ 22 GPa. Les valeurs hautes correspondent aux zones riches en nanoparticules de silice tandis que les valeurs basses correspondent aux zones pauvres en nanoparticules de silice, et donc riches en PMAA.

- **Face supérieure du film**

La cartographie du module réduit n'a pas pu être obtenue par microscopie à force atomique pour la face supérieure du film. Néanmoins, à une échelle identique, la face supérieure (figure 4.32) semble présenter de moins forte hétérogénéité que la face inférieure (figure 4.31). Cela suggère que le module réduit soit moins hétérogène que sur la face inférieure du film.

2.3.1.2.2 Module élastique à l'échelle micrométrique par microindentation

Les expériences effectuées en microindentation permettent d'obtenir une valeur absolue du module élastique. Cette technique consiste à appliquer, à travers une pointe ici sphérique, une contrainte en surface du matériau. Selon la contrainte appliquée et la nature du matériau, la pointe s'enfoncera plus ou moins fortement. De là, à partir de la force appliquée et de la profondeur de pénétration, le modèle de Hertz (Eq. 4.5) est utilisé pour calculer le module élastique. Un indenteur sphérique de 410 µm de diamètre est utilisé.

Pour connaître la gamme de valeurs sur laquelle effectuer l'ajustement des données, la force est d'abord représentée en fonction de $p^{3/2}$ où p représente de nouveau la profondeur de pénétration. Le modèle de Hertz peut ensuite être utilisé sur toute la première partie linéaire des données (Figure 4.35 (a)) qui correspond à une réponse élastique du matériau. Au-delà de ce point, la réponse du matériau est plastique. Le point de séparation de ces deux régimes est appelé seuil de pénétration critique. Cette représentation a été faite pour toutes les mesures expérimentales effectuées en microindentation avant ajustement des données. La figure 4.35 (b) présente la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration pour la matrice polymère en absence de nanoparticules de silice, matériaux obtenus par séchage de solutions à pH = 3 et RH = 53 %. Seule la face supérieure a pu être étudiée. La face inférieure n'a pas pu être analysée malgré les nombreuses tentatives, l'appareil a eu du mal à repérer la surface du matériau tandis que celui-ci était plat. Le module élastique de la matrice PMAA seule est ainsi déterminé par le modèle de Hertz et est de 0.54 ± 0.04 MPa. La profondeur de pénétration maximale est ici égale à 2.35 ± 0.15 µm. Une hystérèse est présente : une fois que la charge est terminée, la décharge a lieu et le matériau revient presque à sa forme initiale, traduisant le fait que ce matériau présente une certaine élasticité.

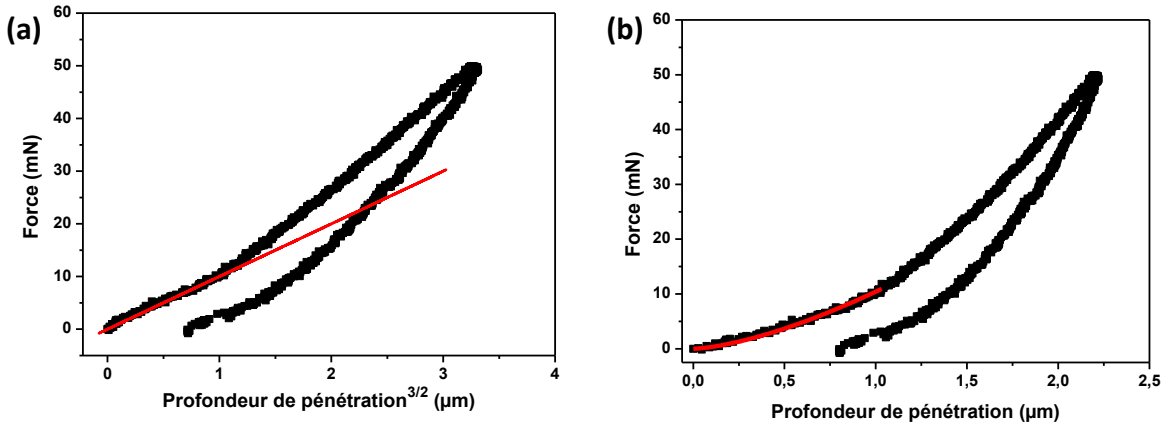

Figure 4.35 : (a) Représentation de $F = f(p^{3/2})$ pour le matériau constitué de PMAA seule, la droite rouge permet de se rendre compte de la linéarité des données et donne ainsi la plage données pouvant être ajusté par le modèle de Hertz; (b) Représentation de la force imposée en fonction de la profondeur de pénétration de la courbe (a). La courbe rouge correspond à l'ajustement des données par le modèle de Hertz.

La figure 4.36 présente la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration pour la matrice polymère en présence de nanoparticules de silice, matériaux obtenus par séchage de solutions à pH = 3 et RH = 53 %. Le module élastique et la profondeur de pénétration du matériau composé de la matrice PMAA en présence de particules de silice sont déterminés et sont exposés dans le tableau 4.8.

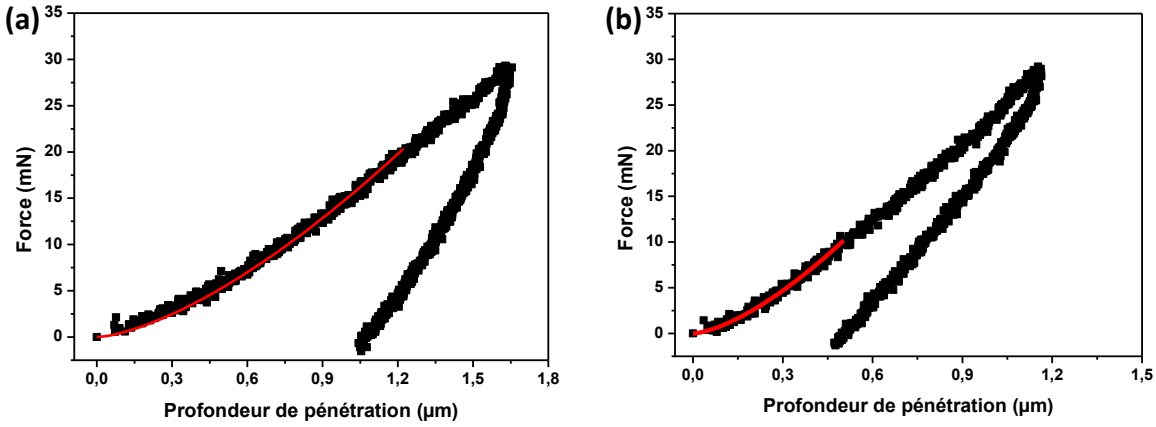

Figure 4.36 : Représentation de la force imposée en fonction de la profondeur de pénétration pour le matériau constitué de PMAA en présence de nanoparticules de silice $SiNH_2$. Les deux graphes correspondent à deux mesures effectuées sur deux zones distinctes d'un même matériau.

Matériau	Matrice polymère	Matrice polymère + nanoparticules de silice Mesure 1	Matrice polymère + nanoparticules de silice Mesure 2
Module élastique (GPa)	0.54 ± 0.04	0.70 ± 0.01	1.40 ± 0.04
Profondeur de pénétration (µm)	2.35 ± 0.15	1.60 ± 0.02	1.05 ± 0.04

Tableau 4.8 : Modules élastiques et profondeurs de pénétrations déterminés pour chacune des mesures présentées en figure 4.33 et figure 4.34.

L'information essentielle concerne l'évolution du module élastique, passant d'une valeur de 0.54 ± 0.04 GPa à 0.7 ± 0.01 GPa et 1.4 ± 0.04 GPa en présence de renfort. L'ajout de nanoparticules de silice augmente donc le module élastique du matériau. Le facteur de renforcement est ≈ 1.27 dans le cas de la première mesure et de ≈ 2.45 pour la deuxième mesure. Cela conforte l'idée selon laquelle le matériau présente de fortes hétérogénéités d'un point de vue module élastique. On aurait tendance à attribuer le domaine « mou » de 0.7 GPa aux zones riches de PMAA (et donc peu renforcée par les nanoparticules de silice, d'où le faible

facteur de renforcement) et le domaine « dur » aux zones riches en silice (et donc fortement renforcée par les nanoparticules de silice, d'où le facteur de renforcement plus élevé) [revoir les résultats en MET de la figure 4.30 (a)]. Au vue du diamètre de la pointe utilisée (410 µm), les hétérogénéités visibles sur cette dernière figure ne peuvent expliquer à elles seules ces deux comportements différents puisque le grossissement est seulement de quelques µm (≈ 2 µm à 4 µm selon la photo et le côté), la pointe englobe donc ces deux domaines à la fois. Il est possible d'émettre l'hypothèse que de plus grandes hétérogénéités existent au sein du matériau. Jusqu'à présent, les matériaux ont été analysés à des emplacements aléatoires des matériaux. Il est possible que de plus fortes hétérogénéités soient présentes et que deux types de domaines dans le matériau coexistent : un domaine pauvre en particules et un domaine riche en particules. Concernant la profondeur de pénétration, celle-ci sera moins élevée lorsque le module élastique est élevé puisque la pointe aura davantage de difficultés à s'y enfoncer.

Lorsque les figures représentant la force en fonction de la profondeur d'indentation sont normalisées par la profondeur d'indentation maximum, les figures 4.37 sont obtenues. Cette normalisation, menant à une aire identique pour chaque mesure identique, traduit la reproductibilité des expériences et les hystérésis peuvent être comparées d'une expérience à l'autre pour le même système. Les courbes du graphe (a) obtenues pour la matrice polymère seule, se superposent totalement après normalisation (voir graphe (b)). Pour les graphes (c) et (d) concernant le PMAA en présence de nanoparticules de silice : les figures pleines et vides correspondent aux domaines de riches en particules et pauvres en particules du matériau composite, respectivement. Ceux-ci se superposaient déjà avant normalisation.

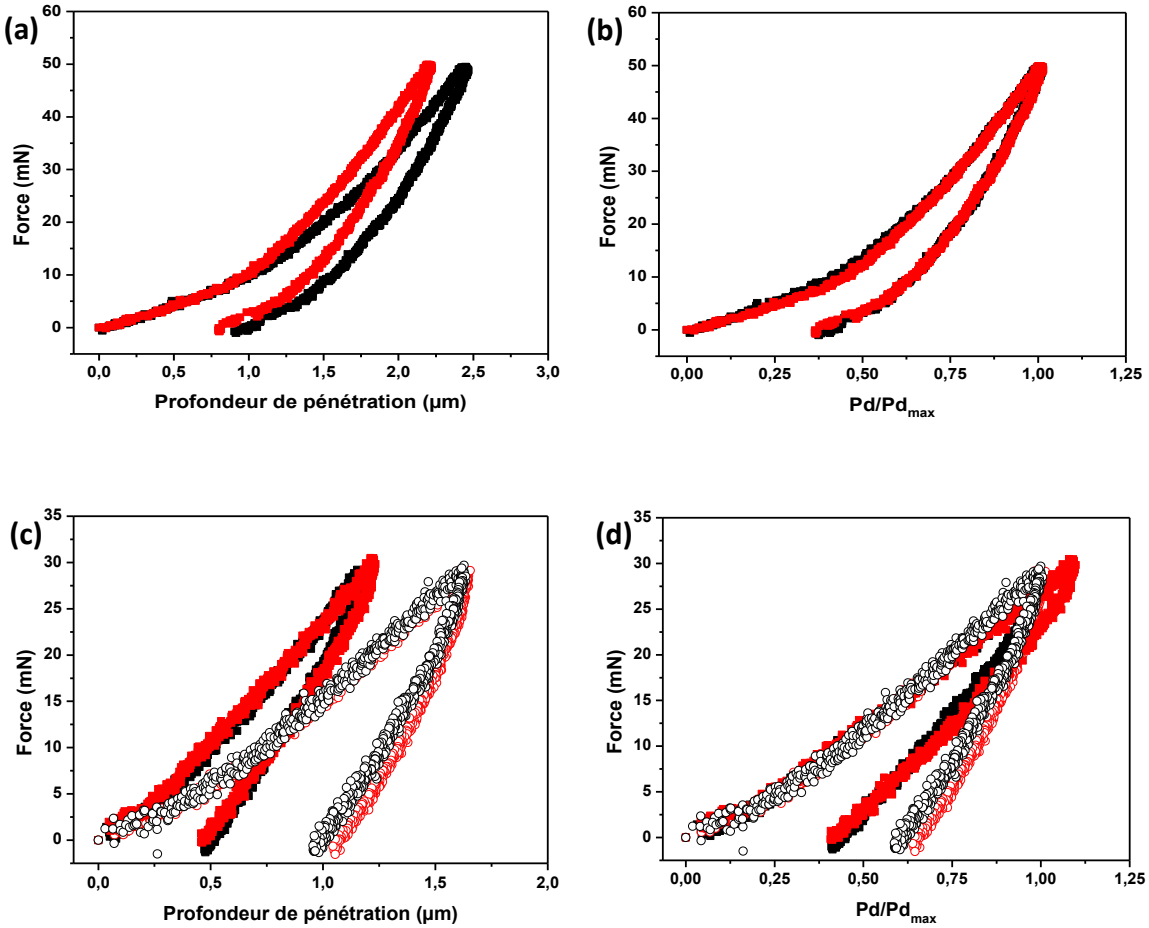

Figure 4.37 : Représentation de la force imposée en fonction de la profondeur de pénétration pour le matériau composé de matrice polymère en absence de renfort à pH = 3 et à RH = 53% (a) avant et (b) après normalisation. Le même matériau en présence de renfort est représenté dans le cas d'un domaine pauvre en particules (symbole vide) et d'un domaine riche en particules (symbole plein), (c) avant et (d) après normalisation par la profondeur d'indentation maximale.

Conclusion sur la caractérisation mécanique d'un matériau présentant une structure compacte formée par les nanoparticules de silice.

La microscopie à force atomique et la microindentation ont permis d'obtenir des informations quant aux comportements mécaniques d'un matériau présentant des structures compactes. La présence de nanoparticules de silice permet de renforcer le matériau initial par un facteur de renforcement du module élastique allant jusqu'à 2.45, passant de 0.54 ± 0.04 GPa à 1.4 ± 0.04 GPa à l'échelle micrométrique pour le domaine riche en particules et de 1.27 pour les domaines pauvre en particules, passant de 0.54 ± 0.04 GPa à 0.7 ± 0.01 GPa. Concernant l'homogénéité du comportement mécanique au sein de l'échantillon à l'échelle nanométrique, il a été vu que celui-ci est assez hétérogène, l'AFM a permis d'observer directement des zones riches, ou non, en nanoparticules de silice . La microindentation semble

mener à des résultats similaires puisque des domaines riches en particules et pauvres en particules semblent coexister au sein du même matériau au vu des deux comportements distincts.

Conclusion sur l'analyse du premier matériau choisi : Structure de type compact.

Les différentes techniques utilisées mettent en évidence des résultats clairs : des agrégats compacts sont formés par les nanoparticules de silice au sein du matériau et celui-ci est très hétérogène : des zones riches et pauvres en nanoparticules coexistent. Du point de vue du séchage horizontal, le matériau est homogène. Du point de vu séchage vertical, le matériau est hétérogène, il présente une certaine stratification ou un gradient de concentration entre la face supérieure et la face inférieure du film : la face inférieure expose une structure plus dense et compacte que la face supérieure. Bien que le PMAA s'adsorbe assez fortement sur les nanoparticules de silice $SiNH_2$ (1.2 mg/m²), ce fait n'est pas responsable à lui seul de ce comportement. Il a été vu dans le chapitre 3, lors des séchages in-situ sous faisceau de rayons-X qu'à la fois les nanoparticules de silice de type SiOH, SiN^+ et $SiNH_2$ présentent des structures compactes formées au cours du séchage. Deux hypothèses étaient proposées.

- Pour la première, le séchage du matériau étant un phénomène assez long, une séparation de phase pourrait prendre place et être responsable d'un gradient de concentration. Les diagrammes de phases du premier chapitre ne montent pas assez haut en concentration (C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L maximum) pour confirmer qu'une séparation de phase prend place au cours du séchage. Le mécanisme suivant est proposé : à partir d'une certaine concentration C_p et C_s, des agrégats se forment. Ces agrégats étant volumineux, une séparation de phase commence. Simultanément à la concentration qui augmente au cours du séchage, la viscosité globale de la solution augmente aussi. L'hypothèse est que la viscosité, devenue très élevée au cours du séchage, induise une gélification du système durant la séparation de phase et bloque ce mécanisme. Les plus gros agrégats ont pu sédimenter contrairement aux petits agrégats et particules seules. Cela expliquerait pourquoi la face inférieure du film présente une phase plus dense et plus compacte que la face supérieure du film.

- L'hypothèse de la stratification n'est pas vérifiée théoriquement par le nombre de Péclet. Cependant, les valeurs de coefficient de diffusion utilisées peuvent ne pas être correctes. Il a été supposé que seules deux populations de nanoparticules de silice coexistent (agrégats et isolées) mais les résultats d'imagerie par microscopie électronique à transmission confirment que plusieurs tailles d'agrégats sont formées. Il a déjà été vérifié, au moyen de simulations[16], que des interactions particules-polymère pouvaient mener à de la stratification. De même expérimentalement[18], une

dispersion de polymère en présence de particules chargées et non chargées a déjà menés à de la stratification. Les interactions des particules avec les nanoparticules de silice pourraient donc être prédominantes sur la diffusion des particules sur la présence de stratifications.

2.3.2 Structure de type fractal

Ce matériau a été réalisé à partir d'une solution d'un mélange PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à HR = 53 %. Le polymère est donc de conformation étendu et fortement chargé négativement tandis que les nanoparticules de silice sont faiblement chargées négativement. La même procédure d'analyse que pour le cas du matériau présentant une structure compacte a été utilisé dans le cas des structures lâches. Une analyse plus précise est effectuée vis-à-vis des structures formées par la silice puis une étude mécanique est menée.

2.3.2.1 Analyse de la structure formée par les nanoparticules de silice

2.3.2.1.1 Par diffusion de rayons X

La figure 4.36 représente l'intensité diffusée accompagné de son facteur de structure pour le mélange PMAA-$SiNH_2$, ce dernier a été obtenu par séchage d'une solution à pH = 9 pour une humidité relative de 11 %. L'exposant de la loi de puissance aux petites valeurs de q (de 0.006 $Å^{-1}$ à 0.02 $Å^{-1}$) évolue en q^{-2}. Cette valeur correspond à une structure de type fractale. La plus grande échelle de taille sondée étant de 96 nm, nous ne pouvons pas obtenir la taille des structures formées. Le facteur de structure indique toutefois que la distance entre deux nanoparticules de silice est égale à 14.1 ± 0.3 nm.

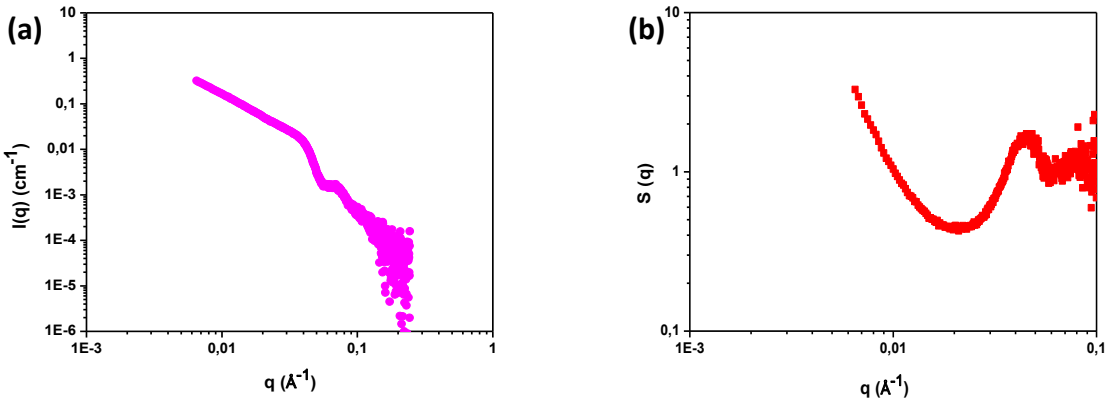

Figure 4.38 : Intensité diffusée par les nanoparticules de silice du système PMAA-$SiNH_2$ préparé à des C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L, à pH = 9 et à HR = 53 % (a) et son facteur de structure (b).

2.3.2.1.2 Par microscopie électronique à transmission

La figure 4.39 présente des clichés de microscopie électronique à transmission pour un échantillon PMAA-$SiNH_2$ obtenu par séchage d'une solution à pH = 9 et RH = 53%. Plusieurs informations peuvent être déduites de ces observations. La zone sondée ne semble pas entièrement homogène mais les contrastes observés peuvent être dus à la découpe et/ou à des variations de l'épaisseur de l'échantillon. Il est possible d'affirmer que les structures formées par les nanoparticules de silice sont totalement différentes de ce qui a pu être observé dans le cas du premier matériau étudié. Ici, les agrégats ont une structure plus diffuse et sont réparties de façon plus homogène. Cette technique est en accord avec les résultats obtenus par diffusion de rayons-X aux petits angles qui montrent la formation d'agrégats de taille > 96 nm, de structure fractale. Il n'est cependant pas possible de compléter, avec les données dont nous disposons, ces informations en obtenant la taille caractéristique des agrégats formés.

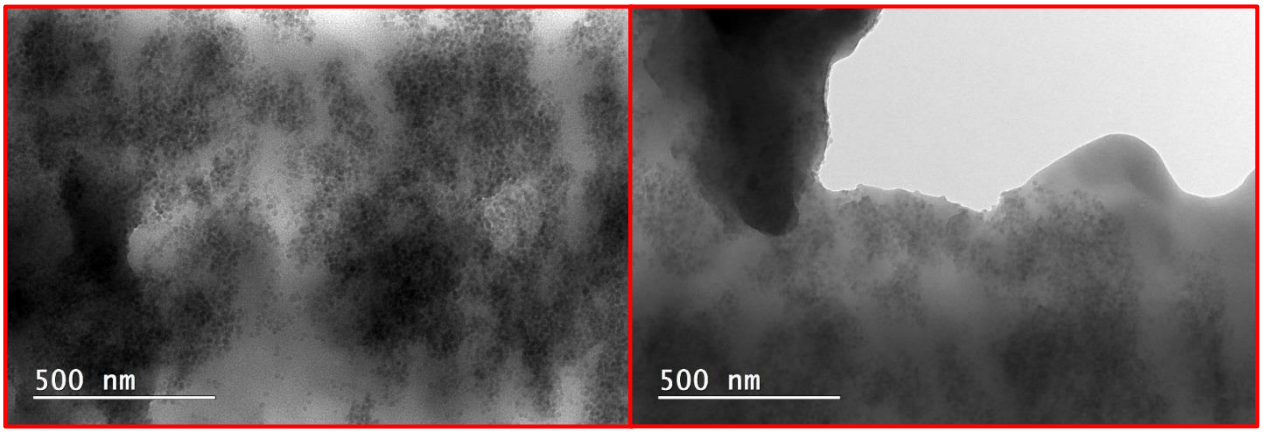

Figure 4.39 : Clichés obtenus par microscopie électronique à transmission de deux zones distinctes d'un même échantillon - PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et RH = 53% - à l'échelle de 1.7 µm x 1.15 µm.

2.3.2.1.3 Topologie observé par AFM

- **Face inférieure du film**

La figure 4.40 présente la topologie obtenue par microscopie à force atomique pour le même échantillon que précédemment, PMAA-$SiNH_2$ obtenu par séchage d'une solution à pH = 9 et RH = 53% à différentes échelles : de 10 µm à 0.5 µm. Le cliché à petite échelle correspond à un zoom du cliché pris à l'échelle supérieure.

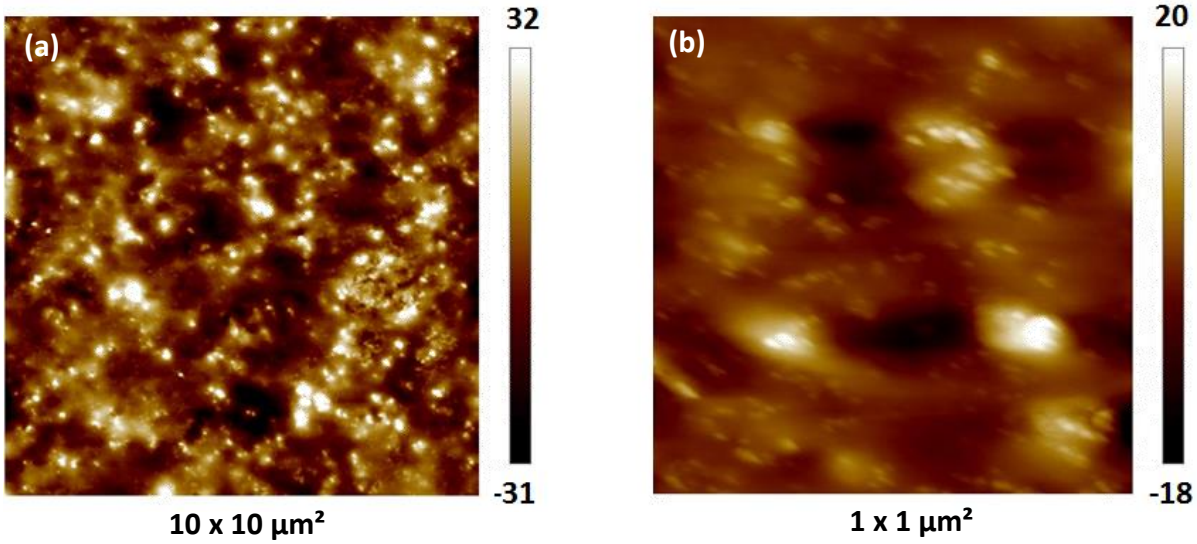

Figure 4.40 : Topologie de surface de la face inférieure du film de l'échantillon PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et RH = 53 % et observé à différentes échelles : (a) 10 x 10 µm² et (b) 1 x 1 µm². Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent les hauteurs locales en nm.

A la plus grande échelle, à 10 µm, les résultats indiquent une forte hétérogénéité de composition. Pour le cliché à plus petite échelle, il possible d'apercevoir des petites taches blanches de forme circulaire. Leur taille est du même ordre de grandeur qu'une nanoparticule de silice (≈ 16 – 18 nm) d'après le logiciel de traitement de données. Nous confirmons donc que des nanoparticules isolées sont présentes. Les taches blanchâtres plus grosses sont donc probablement des petits agrégats de nanoparticules de silice. La répartition des agrégats de nanoparticules de silice sur la face supérieure ne permet pas de déduire la formation d'un réseau. Cependant, il est possible que ces agrégats soient connectés entre eux dans l'espace 3D et qu'un réseau percolant soit formé. Ces informations, complétées par celles obtenus par diffusion de rayons-X, semblent aller dans le sens où un réseau est formé par les nanoparticules de silice.

- **Face supérieure du film**

La figure 4.41 présente la topologie obtenue sur la face opposée, c'est-à-dire la face supérieure du film, à deux échelles différentes: 10 µm et 0.5 µm. Le cliché à petite échelle correspond à un zoom du cliché pris à 10 µm.

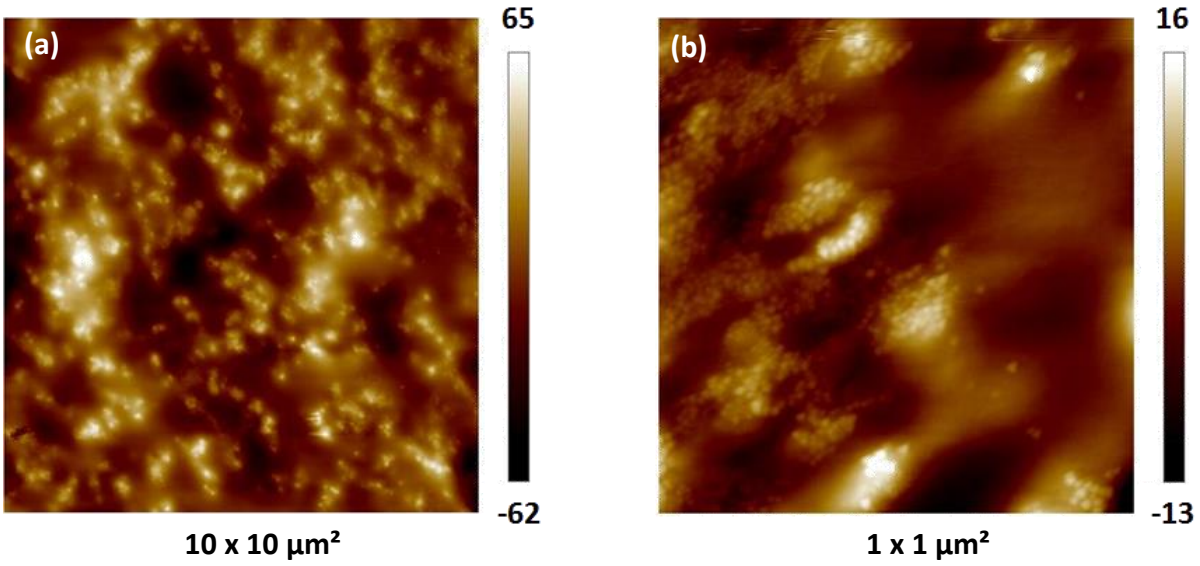

Figure 4.41 : Topologie de surface de la face supérieure de l'échantillon PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à RH = 53 % observé à différentes échelles : (a) 10 x 10 µm² et (b) 1 x 1 µm². Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent les hauteurs locales en nm.

La structure formée à grande échelle est très proche de celle observée sur la face inférieure du film (figure 4.40 (a)). La formation d'un réseau est d'ailleurs, cette fois-ci, bien visible sur la photo (b) de la figure 4.41 : le diamètre des sphères observées est identique à celle de nos nanoparticules de silice, il est possible d'émettre l'hypothèse qu'un réseau de nanoparticules de silice puisse être formé au sein du matériau. Le fond de couleur marron-noir correspond à des zones « profondes » en surface. Ces zones peuvent potentiellement correspondre à du PMAA renforcé par des nanoparticules de silice dont la partie « non visible » du réseau peut se trouver plus en profondeur, dont la présence importante de polymère empêche une visualisation claire des nanoparticules de silice.

Conclusion sur la structure formée par les nanoparticules de silice pour un matériau présentant une structure de type fractal

La diffusion de rayons-X, la microscopie électronique à transmission et la microscopie à force atomique conduisent, une fois encore, à des résultats qui concordent les uns avec les autres : une structure de type fractal est formée au sein du matériau par les nanoparticules de silice. Les deux faces du matériau, inférieur et supérieur, présentent des structures très similaires. Il n'est pas possible de confirmer, contrairement à pH = 3, qu'un gradient de concentration ou qu'une stratification a eu lieu.

Cependant, il a été confirmé dans le chapitre 3 que, pour le système PMAA-$SiNH_2$ et à pH = 9, la structure ne varie pas du tout entre l'état initial liquide avant séchage et l'état solide après séchage. L'exposant de la loi de puissance était alors de q^{-2} également.

En se référant au diagramme d'état du premier chapitre sur le système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9, la solution statique à initialement à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L présente une séparation de phase de plus en plus marquée avec le temps (figure 4.42). La solution débute tout juste à séparer de phase à t = 24 heures et est bien définie seulement après 160 heures. Seulement, la longue durée nécessaire à cette séparation de phase bien définie est grande devant la durée de séchage d'un matériau.

A partir de t = 0, une séparation de phase très lente se met en place en même temps que la solution sèche. Pendant que la solution sèche, la concentration en polymère et en nanoparticules de silice augmente : la viscosité augmente donc avec le temps. Une viscosité élevée induit une séparation de phase plus lente.

Ainsi, plus la solution sèche, plus la viscosité augmente, et moins la séparation de phase pourra s'effectuer. De plus, à pH = 9, les chaînes de polymère sont très étendues et sont déjà enchevêtrés à C_p = 50 g/L (c* = 27 g/L), ce qui favorise la formation d'un réseau gélifié.

Figure 4.42 : Evolution visuelle avec le temps d'une solution de PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à C_p = 50 g/L et C_s = 12.5 g/L pour t = 0, 2 heures, 24 heures et 160 heures. Une séparation de phase est visible à partir de t = 24 heures et s'est accentuée à t = 160 heures.

2.3.2.2 Modules élastiques et réduits à différentes échelles

Différentes échelles de ce matériau à structures de type fractal sont également analysées par microscope à force atomique et par microindentation.

2.3.2.2.1 Nanométrique par AFM

De même que dans la partie précédente, une cartographie du module dit réduit va être élaborée. Les deux faces, inférieure et supérieure, ont pu être analysées cette fois-ci.

- **Face inférieure du film**

La figure 4.43 présente la topologie (a) obtenue pour le système PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à RH = 53 %, sur une échelle de longueur de 50 µm, et la cartographie du module réduit (b) correspondant à celle-ci. Le graphe (c) de la figure 4.43 présente l'évolution du module réduit

selon deux sections à travers l'échantillon, indiquées par les droites rouge et bleu sur la photo (b) de la figure 4.43.

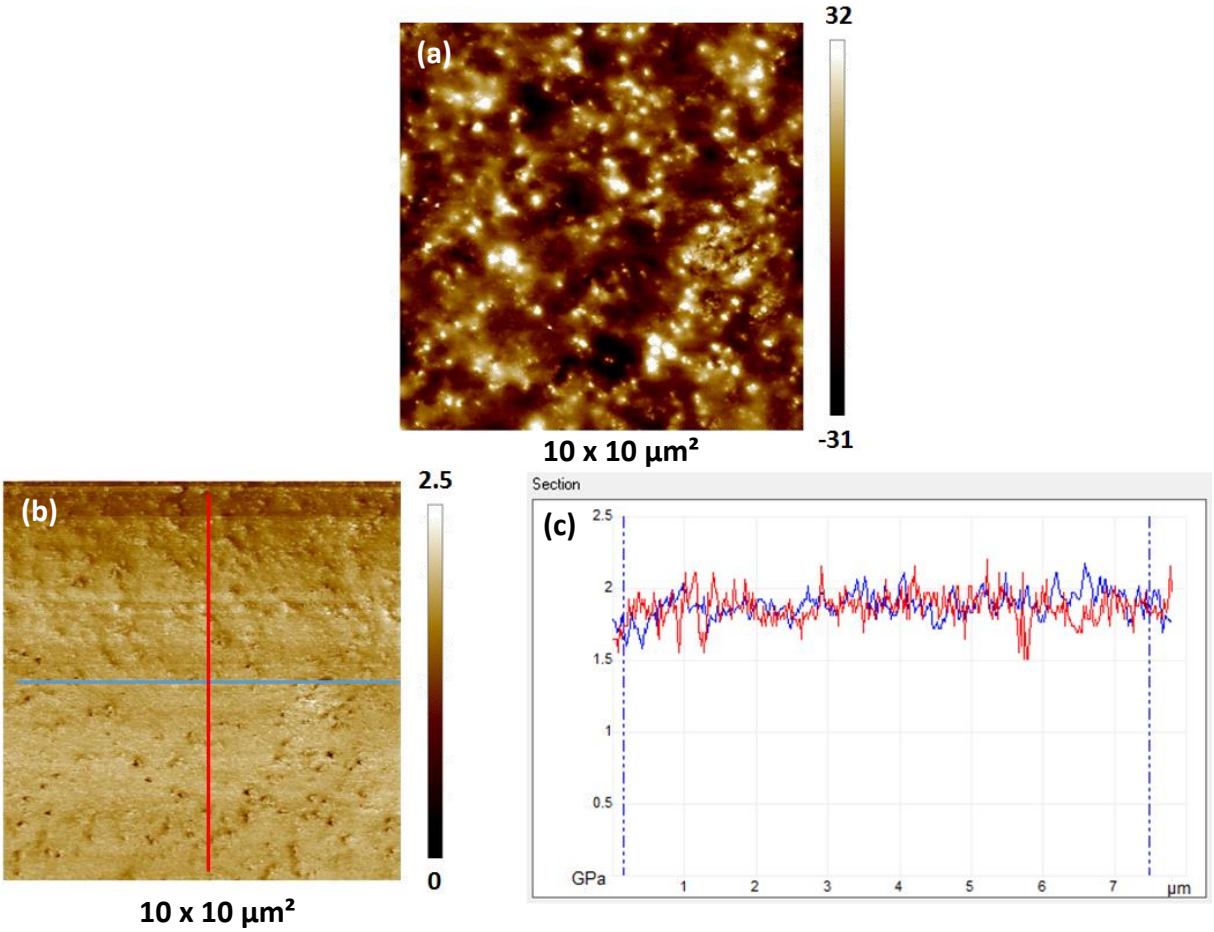

Figure 4.43 : (a) Topologie de surface de l'échantillon PMAA-SiNH₂ obtenu à pH = 9 et à RH = 53 % et observée à une échelle de 10 x 10 µm², (b) représentation de l'image 1 sous forme de module réduit et (c) profils du module réduit selon deux sections indiquées sur la photo (b). Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent les hauteurs locales en nm pour la figure (a) et le module réduit en GPa pour la figure (b).

.

Les deux sections présentes sur la figure 4.43 (c) ne présentent que peu de variations contrairement au cas des structures dites compactes. Ce résultat indique qu'il y a moins de zones riches en matrice polymère ou en nanoparticules de silice, la dispersion des différents composants semble être assez homogène à l'échelle du micron. Le module réduit ne fluctue qu'entre 1.5 GPa et 2.2 GPa contre 5 GPa et 22 GPa dans le cas des structures compactes.

- **Face supérieure du film**

La figure 4.44 présente les mêmes informations pour la face supérieure du film. Les variations du module réduit sont d'amplitudes plus fortes que précédemment ce qui indique que l'hétérogénéité semble plus forte ici. Le module réduit varie de 0.7 GPa à 1.9 GPa.

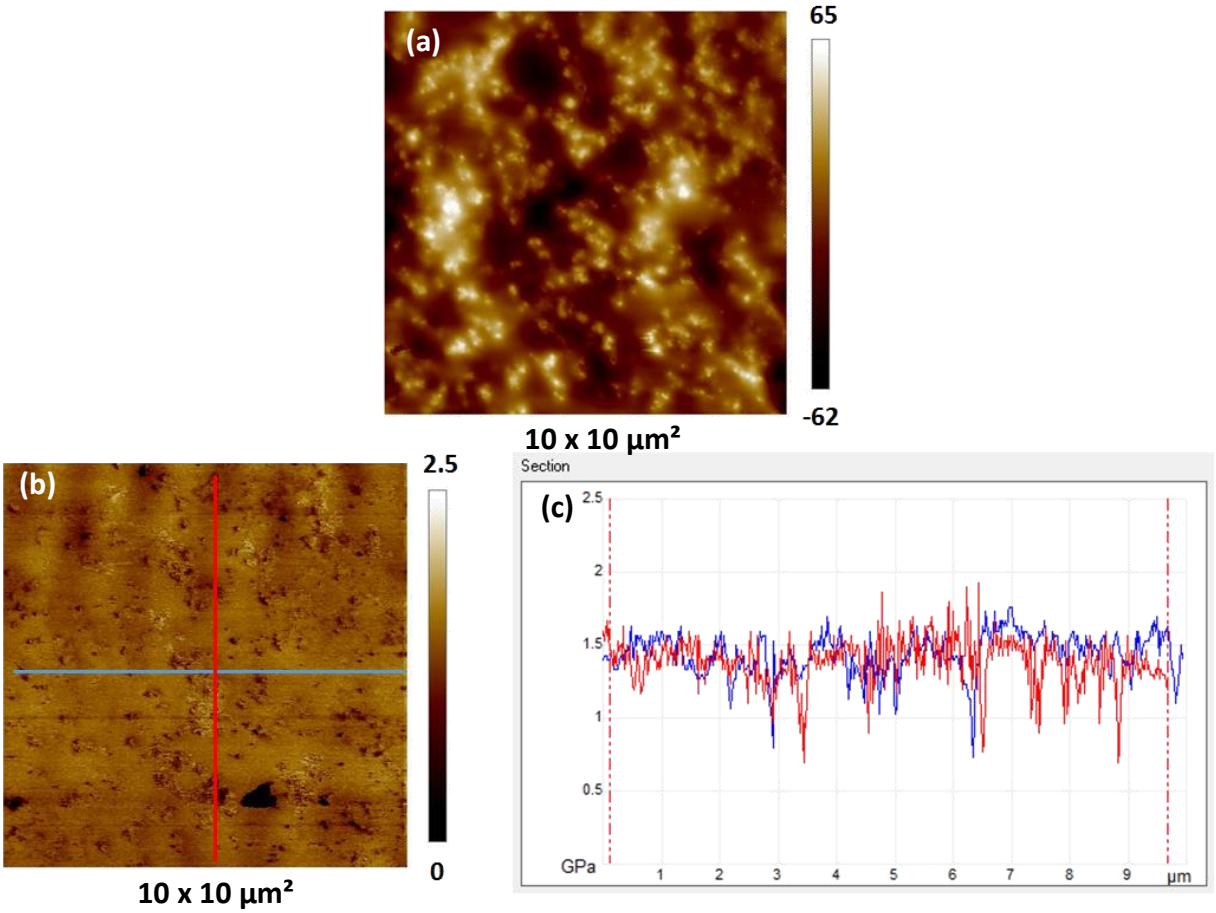

Figure 4.44 : (a) Topologie de surface de l'échantillon PMAA-SiNH$_2$ préparé à pH = 9 et à RH = 53 % observé à une de échelle de 10 x 10 µm², (b) représentation de l'image 1 sous forme de module réduit et (c) profils du module réduit selon deux sections illustrées au niveau de la photo (b). Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent les hauteurs locales en nm pour la figure (a) et le module réduit en GPa pour la figure (b).

La même analyse est effectuée à plus petite échelle, sur 1 µm. Une petite section de droite de 500 nm est représentée sur l'image (a) de la figure 4.45 : cette droite commence sur un agrégat de silice et finit sur une zone présentant davantage de matrice polymère. La chute brutale du module réduit est bien visible et correspondant au moment où la section de droite ne se trouve plus sur l'agrégat de silice (voir pointillés). Les variations présentes à plus grandes échelles de longueur correspondent ainsi à des zones où l'on passe systématiquement d'une zone riche en nanoparticules de silice à une zone riche en matrice polymère.

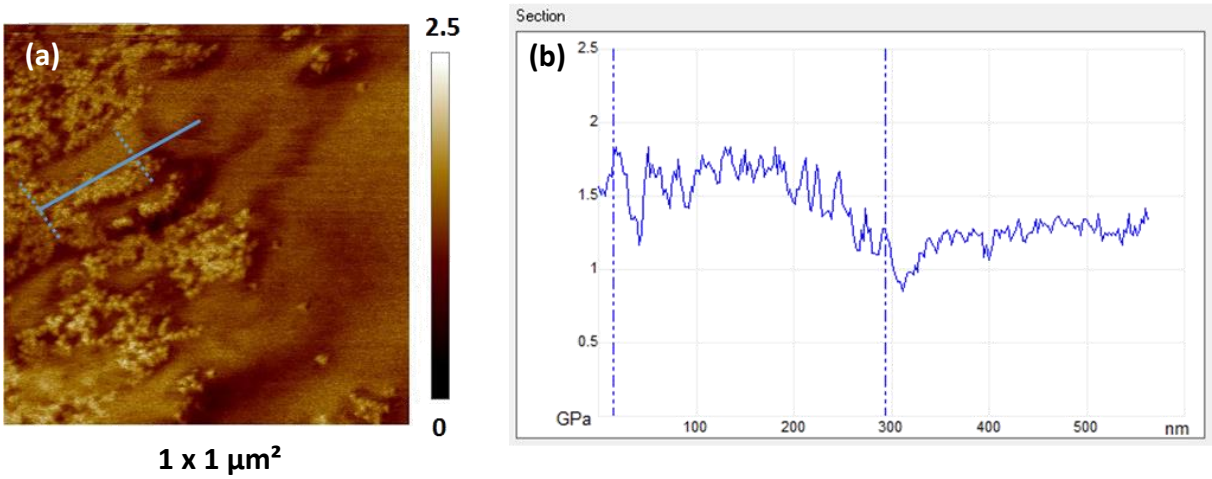

Figure 4.45 : (a) Module réduit de l'échantillon PMAA-SiNH$_2$ préparé à pH = 9 et à RH = 53 % et observé à une échelle de 1 x 1 µm² et (b) profil du module réduit selon la une section à l'interface du réseau formé par les nanoparticules de silice. Les codes de couleurs sur la droite des figures représentent le module réduit en GPa.

.

2.3.2.2.2 Analyse mécanique à l'échelle micrométrique par microindentation

La microindentation est présentée et analysée de la même façon que pour le matériau à pH = 3, les ajustements sont donc également fait à partir de la loi de Hertz et plusieurs mesures sont systématiquement effectuées pour chaque système et chaque face du matériau. La figure 4.46 présente le profil d'indentation typique mesuré pour un échantillon obtenu à partir d'une solution de PMAA seul à pH = 9 et à RH = 53 %. L'allure de la courbe est totalement différente de ce qui a pu être obtenu pour le matériau obtenu à partir d'une solution de PMAA-SiNH$_2$ à pH = 3 et à RH = 53 %. Ici, aucune hystérèse n'est présente et, à partir de la décharge, le matériau semble conserver la déformation obtenue à la fin de la charge.

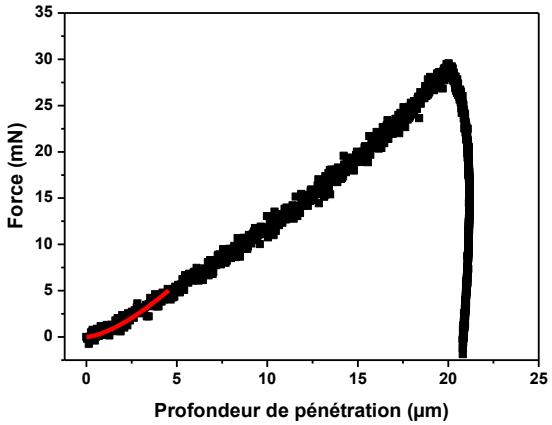

Figure 4.46: Représentation de la force imposée en fonction de la profondeur de pénétration pour le matériau constitué de PMAA seul.

De plus, c'est une profondeur de pénétration bien supérieure à ce qui a pu être obtenu à pH = 3, de 27.1 ± 4.7 µm contre 2.35 ± 0.15 µm, indiquant que le matériau seulement constitué de PMAA présente une dureté plus faible qu'à pH = 3.

La figure 4.47 présente le profil d'indentation typique mesuré pour le matériau obtenu par séchage d'une solution de PMAA-$SiNH_2$ à pH = 9 et à RH = 53 %. La figure 4.47 (a) correspond à la mesure effectuée sur la face inférieure et la figure 4.47 (b) à celle de la face supérieure.

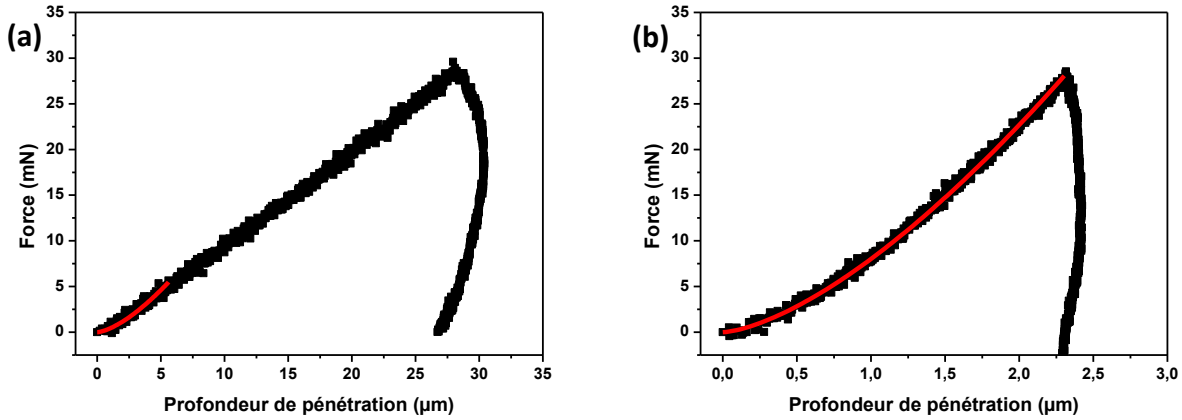

Figure 4.47 : Représentation de la force imposée en fonction de la profondeur de pénétration pour le matériau constitué de PMAA en présence de nanoparticules de silice $SiNH_2$. Les deux graphes, (a) et (b) correspondent à des mesures effectuées sur la face inférieure (a) et supérieure (b) du film.

Le tableau 4.9 a été construit à partir de toutes les mesures effectuées sur ces systèmes (4 chacune). Celui-ci présente la valeur du module élastique obtenue pour chacun des matériaux étudiés, mais également la profondeur de pénétration. Le module élastique du matériau sans silice vaut 0.022 ± 0.003 GPa. Cette valeur augmente jusqu'à 0.44 ± 0.06 GPa en présence de silice pour la face supérieure du matériau. L'ajout de nanoparticules de silice renforce donc bien le matériau par un facteur de renfort de 20 pour la face supérieure. Cependant, pour la face inférieure du matériau, le module élastique ne varie pas. Aucun renfort n'est présent dans ce cas de figure malgré la forte présence de nanoparticules de silice. Pourtant, la silice s'organise sous forme de réseau, ce qui d'après la littérature, est une forme de renfort assez efficace en terme de module élastique. De plus, des nanoparticules de silice sont observées sur cette face inférieure par AFM.

Matériau	Matrice polymère	Matrice polymère + nanoparticules de silice (face inférieure)	Matrice polymère + nanoparticules de silice (face supérieure)
Module élastique (GPa)	**0.022 ± 0.003**	**0.021 ± 0.002**	**0.44 ± 0.06**
Profondeur de pénétration (µm)	**27.1 ± 4.7**	**30 ± 3.4**	**2.97 ± 0.88**

Tableau 4.9: Module élastique et profondeurs de pénétration déterminés pour chacune des mesures présentées en figure 4.48.

Les courbes d'indentation sont normalisées par la profondeur maximum d'indentation et représentées sur la figure 4.48. De même que pour le matériau à structure dite « compacte », le matériau avec un réseau de nanoparticules de silice semble avoir un comportement reproductible une fois que les courbes d'indentation soient normalisées par la profondeur maximale d'indentation, malgré une légère différence sur la figure 4.48 (d) (courbe cyan).

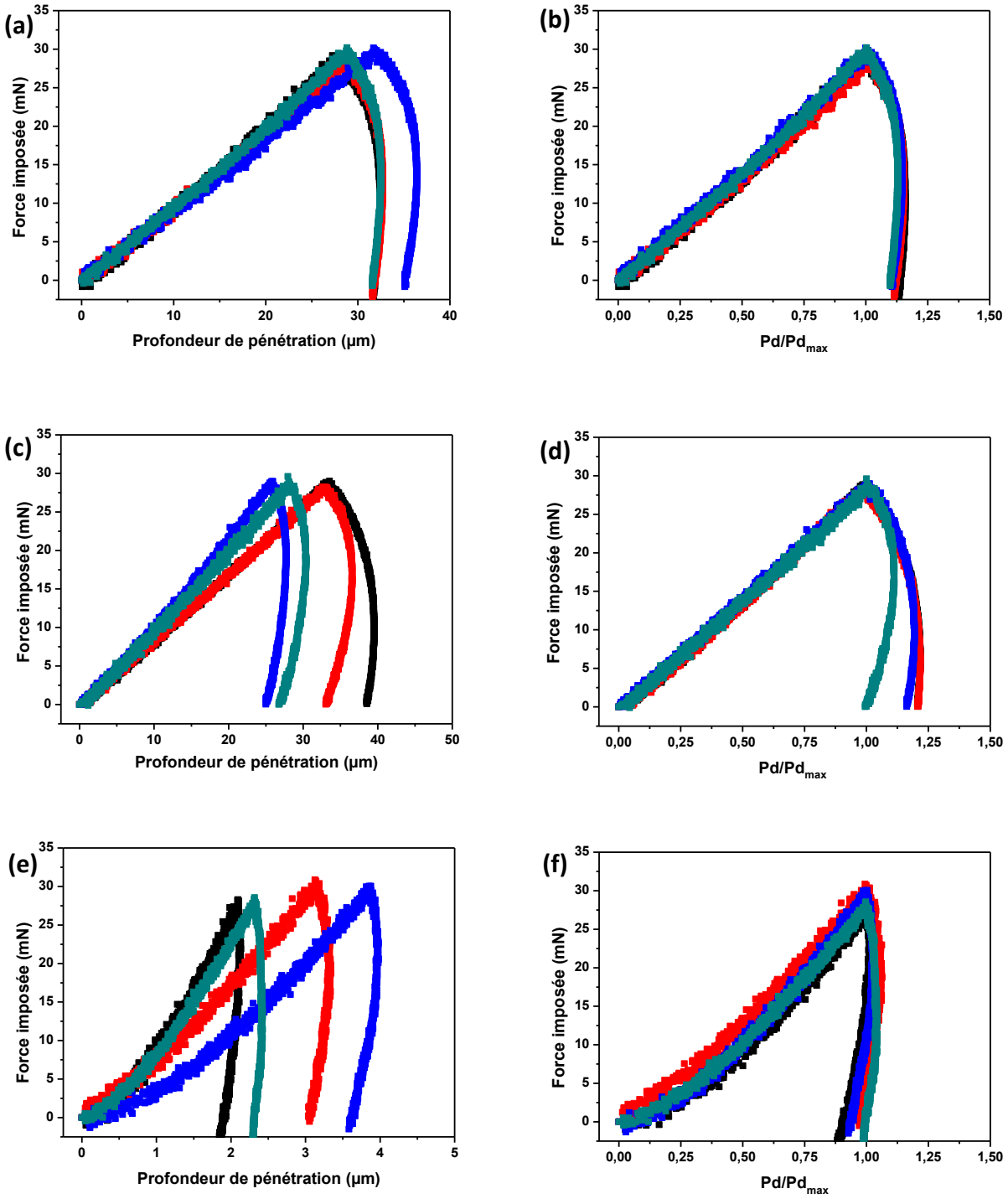

Figure 4.48 : Représentation de la force imposée en fonction de la profondeur de pénétration pour le matériau correspondant au PMAA seul à pH = 9 et à RH = 53% (a) avant et (b) après normalisation par la profondeur d'indentation maximale. Le résultat des mêmes expériences, effectuées avec le composite PMAA-silice, est représenté pour (c) la face inférieure et (e) la face supérieure (d) avant normalisation et (f) après normalisation par la profondeur d'indentation maximale.

Conclusion sur la caractérisation mécanique de la structure de type fractal.

La microscopie à force atomique et la microindentation ont permis d'obtenir des informations quant aux comportements mécaniques des matériaux dans lesquels les nanoparticules de silice forment des structures fractales. La présence de nanoparticules de silice permet de renforcer le matériau initial avec un facteur de renfort du module élastique allant jusqu'à 20, passant de 0.022 GPa à 0.44 GPa à l'échelle micrométrique. Concernant l'homogénéité à l'échelle nanométrique du comportement mécanique au sein de l'échantillon, il apparaît homogène au vu des très faibles fluctuations du module réduit à cette échelle. Néanmoins, la face supérieure présente davantage de fluctuations que la face inférieure, suggérant que la face inférieure est plus homogène que la face supérieure

Conclusion sur l'analyse du deuxième matériau choisi : structure de type fractal.

Les différentes techniques utilisées mettent en évidence des résultats clairs : des agrégats peu compacts sous forme d'un réseau sont formés par les nanoparticules de silice au sein du matériau. Du point de vue du séchage horizontal, le matériau est complètement homogène tant en termes de structure qu'en termes de concentration. Du point de vu séchage vertical, le matériau est difficile à juger. Les structures présentes sur la face inférieure et sur la face supérieure sont très similaires mais il n'est pas possible de certifier qu'un gradient de concentration ou qu'une stratification est présente. La figure 4.49 présente des topologies de surface vues en 3-dimensions de faces supérieures et inférieures sur des zones aléatoires de l'échantillon.

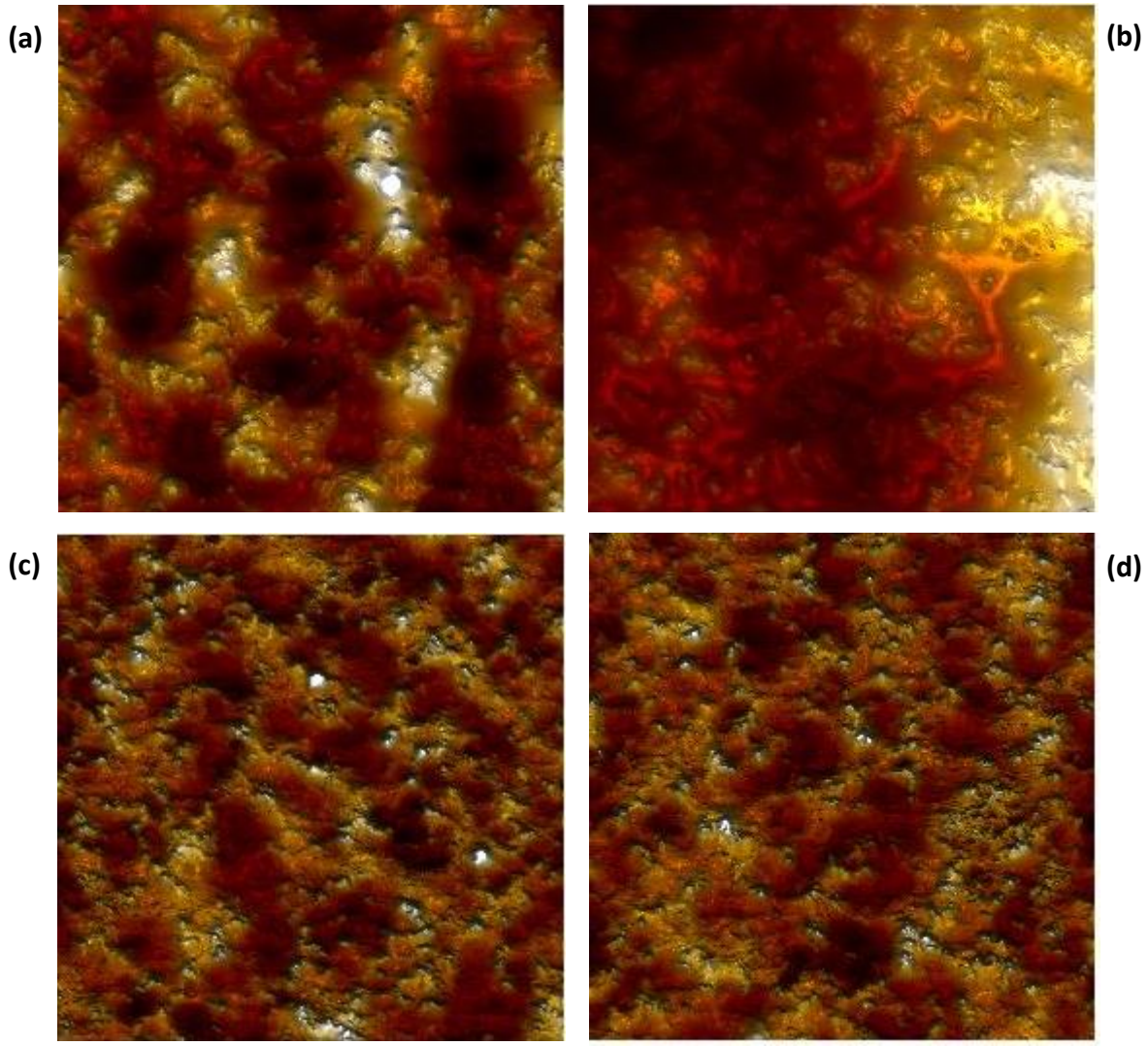

Figure 4.49 : Représentation en 3-Dimensions de la topologie de surface sur différentes zones du matériau dit « fractal » : (a) face supérieure 1 ; (b) face supérieure 2 ; (c) faces inférieure 1 et (d) face inférieure 2. L'échelle est de 10 x 10 µm²;

Il est possible de confirmer, sous cette représentation, que la différence de rugosité est très grande entre les deux faces du matériau. Cela est confirmé par le tableau 4.10 qui expose les différentes rugosités R_q, R_a et R_T (obtenues par le logiciel d'analyse de l'AFM, Nanoscope Analysis 1.5) pour les différentes photos de la figure 4.49. Les faces inférieures 1 et 2 présentent de faibles rugosités tandis que les faces supérieures en ont des plus importantes.

Zone étudiée	Image R_q (nm)	Image R_a (nm)	Image R_T (nm)
Face supérieure 1	26.1	20.3	197
Face supérieure 2	40.9	33.5	216
Face inférieure 1	11.9	9.15	125
Face inférieure 2	10.9	8.4	114

Tableau 4.10: Image Rq, Ra et Rmax des zones représentées sur la figure 4.49.

La distribution des topologies de surface des photos de la figure 4.49 sont représentée sur la figure 4.50. La face inférieure (a) démontre une surface bien plus homogène que la face supérieure (b). Il est possible de proposer l'hypothèse selon laquelle le moule dans lequel ont été élaborés les matériaux a permis d'obtenir une surface plane. Ainsi, l'utilisation du moule donne l'aspect plus dense à la face inférieure du film.

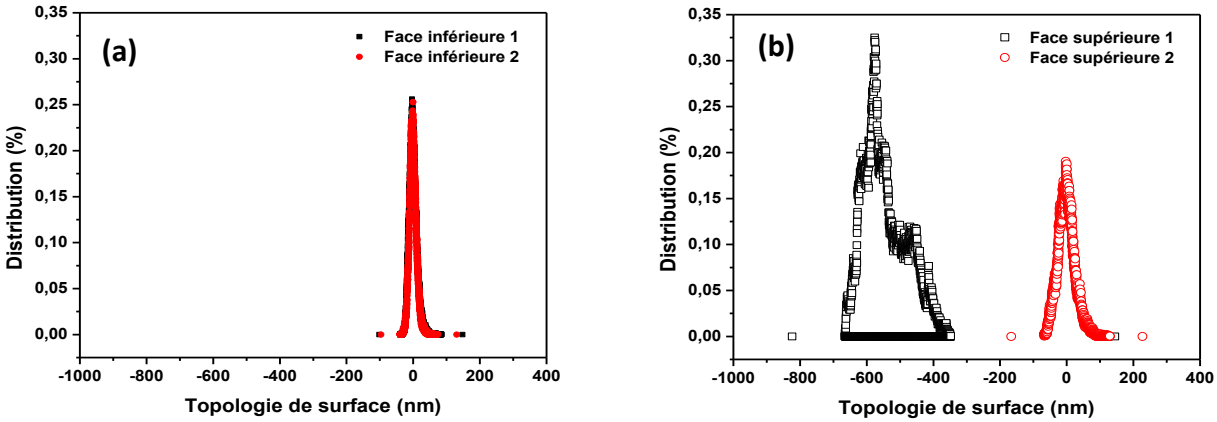

Figure 4.50 : Distribution de la topologie de surface des zones représentées sur la figure 4.49 : (a) faces inférieures 1 et 2 ; (b) faces supérieures 1 et 2.

3. Conclusion du chapitre 4

Des matériaux élaborés à partir de solutions de différents systèmes (PMAA-SiOH, PMAA-SiN^+, PMAA-$SiNH_2$) ont été préparés à différentes valeurs de pH (3, 6, 9) et à différentes valeurs d'humidité relative (11 %, 33 %, 53 %). Des matériaux présentant des différentes propriétés macroscopiques ont été obtenus, tant au niveau de la forme, de la transparence du matériau ou encore sur la présence de fractures. Il a pu être remarqué que plus l'humidité relative et la valeur du pH sont élevées, plus les matériaux élaborés sont transparents, de formes circulaires, flexibles et dépourvus de fractures. Plus le pH est élevé, plus de l'eau est présente dans le matériau en raison des fonctions $–COO^-$ présentes sur les chaînes de PMAA, et plus le matériau est plastifié. De même pour la valeur de l'humidité relative, plus elle sera grande et plus la quantité d'eau restant dans le matériau élaboré est élevée. La présence d'eau, et sa quantité, sont donc des facteurs importants à prendre en compte lors de l'élaboration de ces matériaux.

Deux de ces matériaux élaborés issus d'un système identique (PMAA-$SiNH_2$) et à une valeur d'humidité relative égale (53 %) ont été étudiées de manière plus approfondis par SAXS, microindentation et AFM. La seule différence de préparation est la valeur du pH, qui à elle seule, a permis d'obtenir un matériau où les nanoparticules de silice forment une structure compacte (pH = 3) ou une structure de type fractal (pH = 9).

Il a été constaté que les matériaux élaborés ne présentent pas toujours des structures identiques selon la face supérieure ou inférieure du matériau, portant à croire qu'un gradient de concentration ou qu'une stratification a lieu. Il a été démontré que c'est le cas pour le matériau élaboré à pH = 3, où les deux faces présentent des structures formées par les nanoparticules de silice totalement différentes tandis qu'une structure très similaire est formée par ces particules à pH = 9. La seule différence notable à pH = 9, pour ces deux faces, concerne la rugosité bien plus importante sur la face supérieure du matériau, laissant envisager l'hypothèse que le moule en est responsable.

D'un point de vue comportement mécanique, le module élastique est initialement plus élevé à pH = 3 (jusqu'à 1.4 GPa) qu'à pH = 9 (jusqu'à 0.44 GPa). Cependant le facteur de renfort est bien plus important à pH = 9 (x20) qu'à pH = 3 (x 2.35). Il est possible de confirmer que la structure formée de type fractal à pH = 9 conduit à un meilleur renforcement des propriétés mécaniques que dans le cas de la structure de type compact formée à pH = 3. La valeur de ce module élastique reste néanmoins plus élevée à pH = 3 en raison de l'absence d'eau qui ne plastifie pas le système.

Un point reste à éclaircir concernant la microindentation. Il n'a pas été possible de comprendre pourquoi les deux faces du matériau à pH = 9 présentent des comportements mécaniques aussi différents.

4. Références

[1]Irving, P.; Soutis, C. *Polymer Composites in the Aerospace Industry*, Woodhead, London. 2014.

[2]Kaw, A. Mechanics of Composite Material, Taylor & Francis Group, New York, 2006.

[3]Koncar, V. *Smart Textiles for In Situ Monitoring of Composites,* Elsevier, 2018.

[4]Starr, T.F. *Data Book of Thermoset Resins for Composites,* Elsevier, 1993.

[5]Richard Pemberton John Summerscales Jasper Graham-Jones Marine Composites 2018 elsevier

[6]Niska, K.O.; Sain, M. Wood-Polymer Composites, Elsevier, 2008.

[7]Ramasubramaniam, R., Chen, J., & Liu, H. (2003). *Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. Applied Physics Letters, 83(14), 2928–2930.*

[8]Biercuk, M. J., Llaguno, M. C., Radosavljevic, M., Hyun, J. K., Johnson, A. T., & Fischer, J. E. (2002). *Carbon nanotube composites for thermal management. Applied Physics Letters, 80(15), 2767–2769.*

[9]Panthapulakkal, S., & Sain, M. (2006). *Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites—Mechanical, water absorption and thermal properties. Journal of Applied Polymer Science, 103(4), 2432–2441.*

[10]M., R., Bansal, S., & Raichurkar, P. (2016). *Experimental study of bamboo using banana and linen fibre reinforced polymeric composites. Perspectives in Science, 8, 313–316.*

[11]Judeinstein, P.; & Sanchez, C. (1996). *Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinarity. J. Mater. Chem., 6(4), 511–525.*

[12]Karasek, L., & Sumita, M. (1996). *Characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber-carbon black composites. Journal of Materials Science, 31(2), 281–289.*

[13]Vasileiou, A. A., Kontopoulou, M., & Docoslis, A. (2014). *A Noncovalent Compatibilization Approach to Improve the Filler Dispersion and Properties of Polyethylene/Graphene Composites. ACS Applied Materials & Interfaces, 6(3), 1916–1925.*

[14]Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering: R: Reports, 28(1-2), 1–63.*

[15]Stoeffler, K., Lafleur, P. G., & Denault, J. (2008). *The effect of clay dispersion on the properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. Polymer Engineering & Science, 48(12), 2459–2473.*

[16]Shah, K. J., Shukla, A. D., Shah, D. O., & Imae, T. (2016). *Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. Polymer, 97, 525–532.*

[18]Cho, J.; Joshi, M.S.; Sun, C.T. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nanoparticles. Composites Science and Technology 66 (2006) 1941–1952

[19]Sheetz, D. P. (1965). *Formation of films by drying of latex. Journal of Applied Polymer Science, 9(11), 3759–3773.*

[20]Reyes, Y., Campos-Terán, J., Vázquez, F., & Duda, Y. (2007). *Properties of films obtained from aqueous polymer dispersions: study of drying rate and particle polydispersity effects. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 15(3), 355–368.*

[21]Trueman, R. E., Lago Domingues, E., Emmett, S. N., Murray, M. W., & Routh, A. F. (2012). *Auto-stratification in drying colloidal dispersions: A diffusive model. Journal of Colloid and Interface Science, 377(1), 207–212.*

[22]Fortini, A., Martín-Fabiani, I., De La Haye, J. L., Dugas, P.-Y., Lansalot, M., D'Agosto, F., … Sear, R. P. (2016). *Dynamic Stratification in Drying Films of Colloidal Mixtures. Physical Review Letters, 116(11).*

[23]Zhou, J., Jiang, Y., & Doi, M. (2017). *Structure Formation in Soft-Matter Solutions Induced by Solvent Evaporation, Adv. Mater. 1703769..*

[24]Makepeace, D. K., Fortini, A., Markov, A., Locatelli, P., Lindsay, C., Moorhouse, S., Keddie, J. L. (2017). *Stratification in binary colloidal polymer films: experiment and simulations. Soft Matter, 13(39), 6969–6980.*

[25]Zhou, J., Jiang, Y., & Doi, M. (2017). *Cross Interaction Drives Stratification in Drying Film of Binary Colloidal Mixtures. Physical Review Letters, 118(10).*

[26]Tatsumi, R., Iwao, T., Koike, O., Yamaguchi, Y., & Tsuji, Y. (2018). *Effects of the evaporation rate on the segregation in drying bimodal colloidal suspensions. Applied Physics Letters, 112(5), 053702.*

[27]Cheng, S., & Grest, G. S. (2016). *Dispersing Nanoparticles in a Polymer Film via Solvent Evaporation. ACS Macro Letters, 5(6), 694–698.*

[28]Nikiforow, I., Adams, J., König, A. M., Langhoff, A., Pohl, K., Turshatov, A., & Johannsmann, D. (2010). *Self-Stratification During Film Formation from Latex Blends Driven by Differences in Collective Diffusivity. Langmuir, 26(16), 13162–13167.*

[29]Trueman, R. E., Lago Domingues, E., Emmett, S. N., Murray, M. W., Keddie, J. L., & Routh, A. F. (2012). Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Experimental Investigations. Langmuir, 28(7), 3420–3428.

[30]Liu, X., Liu, W., Carr, A. J., Santiago Vazquez, D., Nykypanchuk, D., Majewski, P. W., … Bhatia, S. R. (2018). *Stratification during evaporative assembly of multicomponent nanoparticle films. Journal of Colloid and Interface Science, 515, 70–77.*

[31]Atmuri, A. K., Bhatia, S. R., & Routh, A. F. (2012). *Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Effect of Particle Interactions. Langmuir, 28(5), 2652–2658.*

[32]Goehring, L., Clegg, W. J., & Routh, A. F. (2010). *Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion. Langmuir, 26(12), 9269–9275.*

[33]Carr, A. J., Liu, W., Yager, K. G., Routh, A. F., & Bhatia, S. R. (2018). *Evidence of Stratification in Binary Colloidal Films from Microbeam X-ray Scattering: Toward Optimizing the Evaporative Assembly Processes for Coatings. ACS Applied Nano Materials.*

[34]Tirumkudulu, M. S., & Russel, W. B. (2004). *Role of Capillary Stresses in Film Formation. Langmuir, 20(7), 2947–2961.*

[35]Bohn, S., Platkiewicz, J., Andreotti, B., Adda-Bedia, M., & Couder, Y. (2005). *Hierarchical crack pattern as formed by successive domain divisions. II. From disordered to deterministic behavior. Physical Review E, 71(4).*

[36]Tarafdar, S., & Sinha, S. (2008). *Crack Formation in Drying Laponite. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(17), 6459–6464.*

[37]Goehring, L., Clegg, W. J., & Routh, A. F. (2010). *Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion. Langmuir, 26(12), 9269–9275.*

[38]Chiu, R. C., & Cima, M. J. (1993). *Drying of Granular Ceramic Films: II, Drying Stress and Saturation Uniformity. Journal of the American Ceramic Society, 76(11), 2769–2777.*

[39]Dufresne, E. R., Corwin, E. I., Greenblatt, N. A., Ashmore, J., Wang, D. Y., Dinsmore, A. D., Weitz, D. A. (2003). *Flow and Fracture in Drying Nanoparticle Suspensions. Physical Review Letters, 91(22).*

[40]Tirumkudulu, M. S., & Russel, W. B. (2005). *Cracking in Drying Latex Films. Langmuir, 21(11), 4938–4948.*

[41]Griffith, A. A. Phil. Trans. R. Soc. A221, 163 (1920).

[42]Néda, Z., Leung, K. -t., Józsa, L., & Ravasz, M. (2002). *Spiral Cracks in Drying Precipitates. Physical Review Letters, 88(9).*

[43]Goehring, L., Clegg, W. J., & Routh, A. F. (2011). *Wavy cracks in drying colloidal films. Soft Matter, 7(18), 7984.*

[44]Jing, G., & Ma, J. (2012). *Formation of Circular Crack Pattern in Deposition Self-Assembled by Drying Nanoparticle Suspension. The Journal of Physical Chemistry B, 116(21), 6225–6231.*

[45]Lazarus, V., & Pauchard, L. (2011). *From craquelures to spiral crack patterns: influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation. Soft Matter, 7(6), 2552.*

[46]Giorgiutti-Dauphiné, F., & Pauchard, L. (2018). *Drying drops. The European Physical Journal E, 41(3).*

[47]Singh, K. B., & Tirumkudulu, M. S. (2007). *Cracking in Drying Colloidal Films. Physical Review Letters, 98(21).*

[48]Boulogne, F., Giorgiutti-Dauphiné, F., & Pauchard, L. (2015). *Surface patterns in drying films of silica colloidal dispersions. Soft Matter, 11(1), 102–108.*

[49]Sibrant, A. L. R., & Pauchard, L. (2016). *Effect of the particle interactions on the structuration and mechanical strength of particulate materials. EPL (Europhysics Letters), 116(4), 49002.*

[50]Kanai, T., & Sawada, T. (2009). *New Route to Produce Dry Colloidal Crystals without Cracks. Langmuir, 25(23), 13315–13317.*

[51]Boulogne, F., Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L. (2013). How to reduce the crack density in Drying Colloidal Material? Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 69 (2014), No. 3, pp. 397-404.

[52]Piroird, K., Lazarus, V., Gauthier, G., Lesaine, A., Bonamy, D., & Rountree, C. L. (2016). *Role of evaporation rate on the particle organization and crack patterns obtained by drying a colloidal layer. EPL (Europhysics Letters), 113(3), 38002.*

[53]Heinrich Rudolf Hertz. Ueber die Beruehrung elastischer Koerper (On Contact Between Elastic Bodies), volume 1 of Gesammelte Werke (Collected Works). Leipzig, Germany, 1895.

[54]W.C. Oliverand, G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, 7(06):1564-1583, June 1992.

[55]Thèse de Baptiste Sarrazin. Propriétés mécaniques de bicouches et de capsules polymers résolues à l'échelle nanométrique. Etude par microscopie à force atomique. 2017.

[56]Jiang, G., & Xie, S. (2019). *Comparison of AFM Nanoindentation and Gold Nanoparticle Embedding Techniques for Measuring the Properties of Polymer Thin Films. Polymers, 11(4), 617.*

[57]Miyake, K., Satomi, N., & Sasaki, S. (2006). *Elastic modulus of polystyrene film from near surface to bulk measured by nanoindentation using atomic force microscopy. Applied Physics Letters, 89(3), 031925.*

[58]Kocun, M., Labuda, A., Meinhold, W., Revenko, I., & Proksch, R. (2017). *Fast, High Resolution, and Wide Modulus Range Nanomechanical Mapping with Bimodal Tapping Mode. ACS Nano, 11(10), 10097–10105.*

[59]Smolyakov, G., Pruvost, S., Cardoso, L., Alonso, B., Belamie, E., & Duchet-Rumeau, J. (2016). *AFM PeakForce QNM mode: Evidencing nanometre-scale mechanical properties of chitin-silica hybrid nanocomposites. Carbohydrate Polymers, 151, 373–380.*

[60]Wang, W., Yao, Q., Song, J., Yao, B., Wang, H., & Li, Z. (2019). *Direct visualization of the nanoscopic three-phase structure and stiffness of NBR/PVC blends by AFM nanomechanical mapping. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*

[61]Kwak, S.-Y., & Nakajima, N. (1996). *Monitoring of Homogenization and Analysis of Nanoscale Structure in a Butadiene−Acrylonitrile Copolymer/Poly(vinyl chloride) Blend†. Macromolecules, 29(16), 5446–5452.*

[62]Huang, H., Dobryden, I., Thorén, P.-A., Ejenstam, L., Pan, J., Fielden, M. L., Claesson, P. M. (2017). *Local surface mechanical properties of PDMS-silica nanocomposite probed with Intermodulation AFM. Composites Science and Technology, 150, 111–119.*

[63]Tian, C., Chu, G., Feng, Y., Lu, Y., Miao, C., Ning, N., Tian, M. (2019). *Quantitatively identify and understand the interphase of SiO2/rubber nanocomposites by using nanomechanical mapping technique of AFM. Composites Science and Technology, 170, 1–6.*

[64]R. R. L., Albuquerque, D. A. C., Cruz, T. G. S., Yamaji, F. M., & Leite, F. L. (2012). *Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale.*

[65]Bouchaudy, A., Salmon, J-B. Drying-induced stresses before solidification in colloidal dispersions: in situ measurements, Soft Matter, 2019, 15, 2768.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'utiliser un système à base de poly(acide méthacrylique) et de nanoparticules de silice pour élaborer des nanocomposites, de la solution au matériau en phase solide, et de comprendre l'impact des interactions présentes en solution sur les structures formées à l'état final. Ce travail s'est organisé en trois axes : l'étude en solution pour connaître et comprendre les interactions présentes en solution, le séchage afin de suivre cette structuration dans le temps et enfin, des études sur les matériaux élaborés dans le but d'en connaître la structuration et le comportement mécanique.

L'étude en solution sur les systèmes PMAA-SiOH, PMAA-SiN^+ et PMAA-$SiNH_2$ a permis de mettre en avant différentes interactions. Des interactions de type déplétion sont présentes en raison de la quantité élevée de PMAA non adsorbé en solution, pour toutes les valeurs de pH et pour tous les systèmes considérés. Ces déplétions sont en constante compétition avec des interactions électrostatiques à la fois répulsives et attractives selon les charges de surface des nanoparticules de silice et du PMAA, qui varient avec le pH. Les agrégats sont formés lentement dans le cas de la silice SiOH mais rapidement dans le cas des deux autres silices. Une grande majorité des solutions exposent une séparation de phase, à l'exception de toutes les solutions à pH = 3 où les interactions électrostatiques répulsives entre les nanoparticules de silice stabilisent le système. Enfin, différents modes d'agrégation ont pu être identifiés : des mécanismes de Diffusion-Limited Cluster Aggregation et de Reaction-Limited Cluster Aggregation pour les silices fonctionnalisées selon la valeur de pH considéré.

Dans le cas de séchage de gouttes à l'échelle macroscopique, le séchage a permis, encore une fois, de confirmer que le PMAA a tendance à se comporter comme un colloïde en termes de morphologie de séchage lorsque celui-ci est sous conformation globulaire. A pH = 3, que l'on soit en présence ou non de nanoparticules de silice : les gouttes ont tendance à former des morphologies identiques, de type haltère, après formation d'invaginations. A pH = 9, la morphologie finale de la goutte séchée diffère selon la présence ou non de nanoparticules : de géométrie haltère ou cylindrique, respectivement.

Concernant le séchage de gouttes sous faisceau de rayon-X, les résultats montrent que plusieurs structures différentes à l'échelle nanométrique sont obtenues lorsque les interactions en solution sont modulées, par le biais du pH et de la fonction de surface des nanoparticules de silice. A pH = 3, dans tous les systèmes PMAA-silice les silices sont plutôt dispersées solution puis forment des agrégats compacts à l'état final. Pour les autres pH, les structures en solutions diffèrent et mènent donc à des structures en phase solide différentes. Parfois, certaines structures formées en solution ne changent pas du tout jusqu'à l'état final. Finalement, ce ne sont pas moins de 7 structures distinctes qui ont pu être élaborés en faisant varier le type de silice et de pH.

Des matériaux plus volumineux en masse ont ensuite été élaborés pour être étudiés macroscopiquement, structurellement et mécaniquement. D'un point de vue macroscopique,

il est difficile de dégager une tendance en fonction de l'interaction PMAA-silice. Il est cependant certain que la quantité d'eau, plus importante à haute HR et à haut pH, est le paramètre influençant le plus les matériaux formés : ils sont plastifiés par la présence de l'eau. Une étude approfondie a été réalisée sur deux matériaux : l'un présentant une structure formée par les nanoparticules de type compacte, et l'autre une structure de type fractal. Les matériaux étant élaborés dans des moules, ce sont systématiquement les faces supérieures et inférieures qui ont été analysées. Le matériau à structure compacte présente une face supérieure et inférieure très différente : un gradient de concentration ou une stratification a lieu. Le module élastique est élevé en raison de la faible quantité d'eau mais le facteur de renfort est faible. Le matériau à structure de type fractal possède une structure sur les deux faces très similaires contrairement à la structure de type compacte. Du côté des propriétés mécaniques, le module élastique est faible en raison de la plastification du matériau par l'eau mais le facteur de renfort est bien plus important que dans le premier cas : les structures de type fractal renforcent davantage les matériaux nanocomposites que des structures de type compact.

Il est possible de remarquer que globalement tous les résultats sont proches, voire identiques, lorsque le polymère est sous conformation globulaire et neutre, et ce en présence de n'importe quelle nanoparticule de silice. Macroscopiquement, toutes les solutions sont transparentes et présentent des nanoparticules dispersées après analyse par SAXS. Au cours du séchage de gouttes, l'aspect visuel des gouttes qui sèchent est similaire et ce indépendamment de la quantité de polymère adsorbé sur les nanoparticules de silice. Au cours du séchage sous faisceau de rayon-X, une structure compacte est formée pour les trois systèmes PMAA-silice. Tout semble indiquer que les interactions PMAA-silice, malgré les grandes différences d'adsorption, ne gouvernent pas les comportements observés à cette valeur de pH. Cette observation n'est valable qu'à pH = 3.

Lorsque le PMAA est chargé (pH > 3), tous les comportements diffèrent. Dans cette gamme de pH, les différentes interactions entre le polymère et les nanoparticules de silice influencent les structures formées en solution, et donc celles du matériau final.

Perspectives

Une analyse mécanique des matériaux issus des solutions de PMAA-SiOH à pH = 9, voire à pH = 6, permettrait de mieux comprendre l'influence des interactions PMAA-silice sur le renfort mécanique puisqu'il a été vu qu'elles n'influencent que peu le système à pH = 3.

Deux autres perspectives consisteraient à préparer ces matériaux en variant un paramètre supplémentaire. Pour la première, il a été expliqué plus tôt que le PMAA possède un comportement rhéoépaississant à faible taux de charge et qu'un gel est formé sous cisaillement. Il serait intéressant d'élaborer des matériaux à partir des mêmes solutions que celles utilisées dans cette thèse, mais en les pré-cisaillant avant le séchage. Une organisation

PMAA-silice différente, gélifiée, serait obtenue dès l'état initial et conduirait potentiellement à des nouvelles structures et donc à de nouvelles propriétés mécaniques.

Enfin, tous les matériaux ont été élaborés à température ambiante au cours de cette thèse. Le PMAA ayant une LCST, il peut être intéressant d'en préparer en variant la température et voir de voir son impact sur les propriétés tant structurelles que mécaniques des matériaux.

Annexe : La diffusion de rayon-X aux petits angles

La diffusion de rayons-X aux petits angles est une technique permettant de sonder la matière, qu'elle soit sous forme liquide, sous forme de poudre ou même solide. Des informations d'ordre géométrique peuvent être obtenues : taille, forme mais également les interactions, et ce à l'échelle nanométrique. Cette technique met en jeu l'interaction entre un faisceau et un échantillon, plus précisément les électrons. Ainsi, un échantillon possédant une densité électronique peut être caractérisé par cette technique. Les références 1 et 2 sont conseillées à tout curieux concernant la diffusion.

1. Principe du SAXS

1.1. Notion d'ondes

Le faisceau est composé d'ondes monochromatiques d'une longueur d'onde λ et de fréquence ν qui se propagent dans une direction $\vec{k}$ et considérés comme une onde plane, définie par[3] :

$$\vec{E}(x,t) = \overrightarrow{E_0} e^{i(\vec{k}x-\omega t)} \qquad \textit{Eq. A.1}$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique à la position r et à l'instant t, ω est la pulsation de l'onde avec ω = 2πν.

Lorsqu'une onde plane incidente de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_i}$ rencontre un objet, cette onde interagit et diffuse dans toutes les directions sous la forme d'une onde de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_d}$ (Figure A.1)

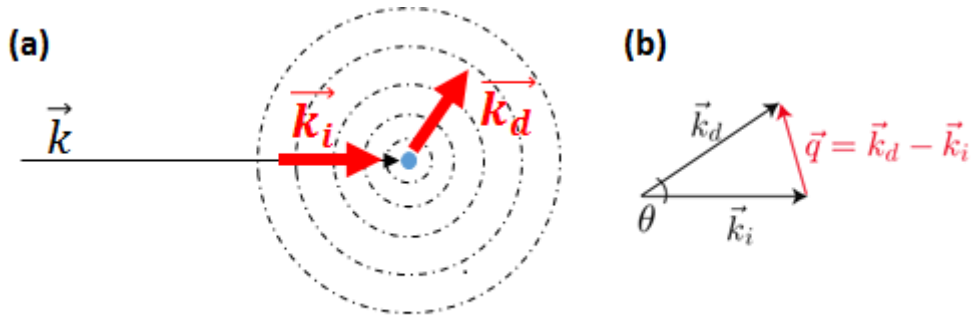

Figure A.2 : (a) Représentation d'une onde plane incidente qui rencontre un objet: formation d'une onde sphérique ; (b) mesure du vecteur d'onde $\vec{q}$ selon $\overrightarrow{k_d}$ et $\overrightarrow{k_i}$

Le vecteur de diffusion q peut alors être défini à partir de ces deux vecteurs d'onde selon l'équation:

$$\vec{q} = \overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_\iota} \qquad \textit{Eq. A.2}$$

Ce vecteur d'onde q, homogène à l'inverse d'une longueur (cm^{-1}), est une façon de représenter l'espace. Les petites et grandes valeurs de q correspondent ainsi, respectivement, à de grandes et à de petites distances dans l'espace. Celui-ci va s'exprimer selon l'équation suivante :

$$|q| = \frac{2\pi}{\lambda} sin \frac{\theta}{2} \qquad \textit{Eq. A.3}$$

où θ est l'angle du faisceau diffusée.

1.2. L'intensité diffusée

Ces expériences de diffusion fournissent une intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde. Cette intensité diffusée résulte d'une transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la densité électronique de l'objet diffusant. Cette intensité diffusée I(q) est fonction de :

$$I(q) \sim P(q)S(q)C(\Delta\rho)^2 \qquad \textit{Eq. A.4}$$

où P(q) est le facteur de forme, S(q) le facteur de structure, C la concentration de l'objet diffusant et$(\Delta\rho)^2$ le contraste.

1.3. Le facteur de forme

Le facteur de forme P(q) donne des informations sur la taille et la forme des objets en solution. Il faut donc que les objets étudiés soit assez loin les uns des autres de sorte que les interférences des ondes diffusées n'interfèrent pas dans la mesure, c'est-à-dire qu'un échantillon dilué est nécessaire. Le facteur de forme d'une sphère de rayon R est :

$$P(q) = \left(3\frac{\sin(\mathrm{qR}) - \mathrm{qR}\cos(qR)}{(qR)^2}\right)^2 \qquad \textit{Eq. A.5}$$

1.4. Le facteur de structure

Le facteur de structure S(q) fourni des informations sur les interactions ayant lieu entre les objets en solution. Il est possible de l'obtenir lorsque des interférences ont lieu entre les ondes diffusées. Les échantillons présentant un facteur de structure ne sont donc pas dans le

régime dilué. Le facteur de structure peut être obtenu à partir du rapport de l'intensité diffusée sur le facteur de forme P(q) :

$$S(q) = \frac{I(q)}{P(q)} \qquad \textit{Eq. A.6}$$

Ainsi, S(q) ≈ 1 en solution diluée et S(q) ≠ 1 lorsque des interactions prennent place en solution.

1.5. Les pics de structure

Un pic de structure est lié à une distance caractéristique du système. Cette distance peut se rapporter à la distance entre deux particules, deux agrégats ou encore à la taille d'un agrégat. Ces pics de structure sont généralement analysés sur la représentation du facteur de structure sur lesquels ils sont mieux définis. La distance caractéristique d est calculé par :

$$d = \frac{2\pi}{q*} \qquad \textit{Eq. A.7}$$

où q* correspond à la position du pic de structure.

1.6. Le contraste

Le contraste électronique dépend de la densité électronique des différents objets présents dans l'échantillon. Dans le cas d'un mélange binaire composé d'un objet de densité de longueur de diffusion ρ_1 dans un solvant de densité de longueur de diffusion ρ_2, le contraste électronique Δρ vaut :

$$\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2 \qquad \textit{Eq. A.8}$$

Plus cet écart est élevé et plus le signal recueilli est important. Lorsque Δρ ≈ 0, le temps de mesure devient important et le signal sera très faible. C'est pour cette raison qu'il faut choisir le solvant adapté à son système.

2. Montage expérimental

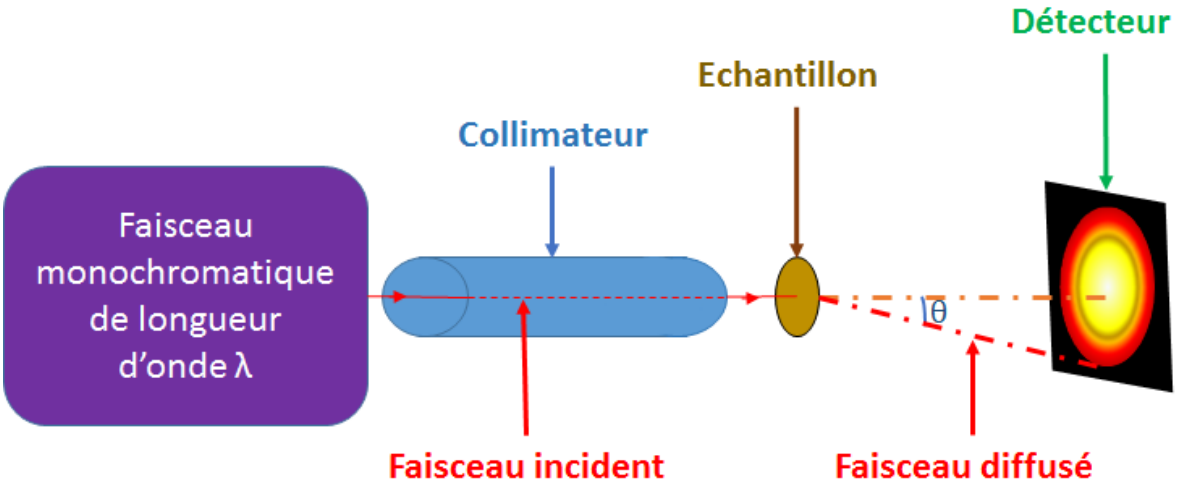

Figure A.2 : Schéma du montage d'un appareil de diffusion de rayons-X aux petits angles.

2.1. La source

Le faisceau émanant de la source est monochromatique et d'une longueur d'onde λ. C'est un rayonnement électromagnétique de très haute énergie et composés de photons. Plus la quantité de photons émise est importante et plus la mesure est rapide. Le flux à la source de l'appareil ZEUSS 2.0 utilisé est supérieur à 107 MPh/s (photons/seconde/pixel).

2.2. Collimateur

Raccordé à la source, c'est un tube qui définit le diamètre du faisceau de rayons-X. Généralement de quelques dixièmes de mm, il est sous vide et permet l'acheminement du faisceau de rayons-X directement sur l'échantillon.

2.3. Détecteur

Le détecteur, bidimensionnel, recueille l'intensité diffusée. C'est la distribution des intensités diffusée sur celui-ci qui permet de constituer une courbe après transformation de Fourier. La qualité du détecteur influe fortement sur la durée des mesures et est donc un élément décisif pour les appareils de diffusion de rayons-X aux petits angles. L'appareil utilisé, le ZEUSS 2.0, possède un détecteur PILATUS3 1M de Dectris. Plus un détecteur peut « compter » les photons qui parviennent à elle rapidement et plus la mesure est rapide. Cependant, il n'est pas utile de posséder une source fournissant un flux important couplé à un détecteur « comptant » lentement.

2.4. Distance échantillon – Détecteur

La distance échantillon – détecteur peut être variée afin de moduler la gamme de mesure. Plus cette distance sera petite et plus la gamme de mesure sondée sera grande. La gamme de mesure de l'appareil ZEUSS 2.0 utilisée permet de sonder des échelles allant de $2{,}2.10^{-3}$ Å^{-1} à 3 Å^{-1}

3. Vue d'ensemble des courbes obtenue en RX

Une courbe de diffusion de rayons-X aux petits angles présente trois régimes différents.

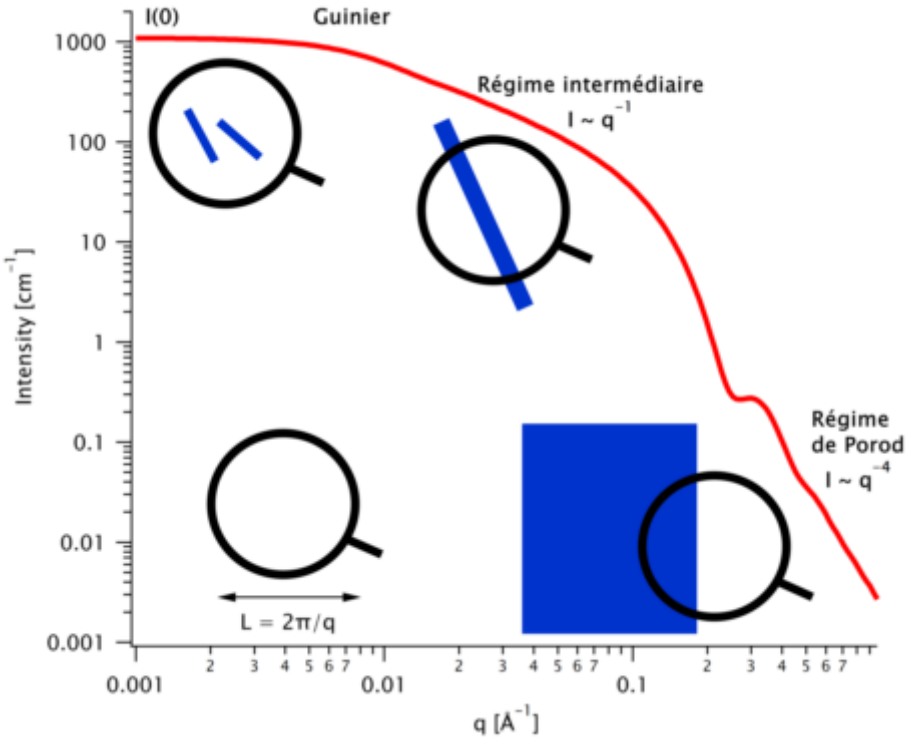

Figure A.2 : Représentation des différents régimes : Guinier à petites valeurs de q, régime intermédiaire et le régime de Porod aux grandes valeurs de q. Provenant de la référence 4.

3.1. Régime de Guinier

Aux petites valeurs de vecteur d'onde (q < 0.01 Å^{-1} sur la figure A.3), le domaine de Guinier est présent. Celui-ci est défini lorsque $qR \ll 1$, où R est le rayon de l'objet diffusant. Il est ainsi possible de calculer le rayon des objets par la relation suivante :

$$P(Q) \sim 1 - \frac{q^2R^2}{3} \qquad \textit{Eq. A.9}$$

3.2. Régime intermédiaire

Aux valeurs de vecteur d'onde compris entre ≈ 0.01 $Å^{-1}$ et ≈ 0.1 $Å^{-1}$ sur l'exemple de la figure A.3), on y retrouve le régime intermédiaire. Ce régime est défini lorsque $qR < 1$. La forme de l'objet diffusant est déterminée par la présence de la pente qui est liée à la dimension fractale D_f :

$$P(Q) = \frac{1}{q^{D_f}} \qquad \textit{Eq. A.10}$$

3.3. Régime de Porod

Pour les plus grandes valeurs de vecteur d'onde (q < 0.2 $Å^{-1}$ sur la figure A.3), le régime de Porod est présent, généralement pour q $> {}^{1}/_{R}$. Ce régime permet d'obtenir des informations à l'interface des objets.

$$I(q \to \infty) \sim \frac{2\pi\Delta\rho^2 S_v}{q^4} \qquad \textit{Eq. A.11}$$

où S_v est la surface spécifique.

4. Le traitement des données

Les courbes de diffusion obtenues doivent être corrigées avant de pouvoir être analysées. Dans l'exemple d'une solution contenant des solutés contenu dans un capillaire durant l'expérience, il faut soustraire l'intensité diffusée de l'eau et du capillaire.

5. Références

[1]R. J. Roe, *"Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science"*, Oxford, Oxford University Press, 2000.

[2]P. Lindner, Th. Zemb, Ed. *"Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter"*, North-Holland, Elsevier, 2002.

[3]Cours de Le Cœur, C. ; *Techniques de diffusion et de diffraction pour la caractérisation des polymères*, UPEC, France, 2015.

[4]Cours de Doru, C.; *Diffusion aux petits angles*, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France, 2018.

Résumé

La dispersion de charges inorganiques nanométriques dans une matrice polymère permet de moduler les propriétés mécaniques d'un matériau. L'une des voies d'élaboration de ces matériaux nanocomposites est basée sur l'évaporation de solvant. L'objectif est d'aborder le séchage de ces matériaux et leur passage de la solution semi-diluée à l'état solide. Il s'agit en particulier de comprendre les mécanismes intervenant lors du séchage, leur impact sur la structuration des charges et, de fait, sur le comportement mécanique du nanocomposite final. Pour ce faire, un système stimulable composé d'une matrice polymère et d'un renfort est utilisé afin de moduler les interactions à l'interface matrice-renfort. Un polyélectrolyte, le poly(acide méthacrylique est utilisé: son taux de charge et sa conformation varient, neutre et globulaire à pH3, totalement chargé négativement et conformation expansée à pH9. Des nanoparticules de silice avec trois états de surface différentes sont choisies.

Un premier travail est réalisé en solutions aqueuses afin d'obtenir des informations sur la structuration de ces systèmes dans le régime semi-dilué et dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Les diagrammes d'états de chaque système sont analysés par diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS): des informations sur la distribution des deux composants sont obtenus lorsqu'une séparation de phase a lieu mais aussi sur les structures formées par les nanoparticules de silice.

Afin de comprendre les processus de structuration au cours du séchage, deux types d'expériences de séchage en géométrie confinée sont réalisées. La première est un suivi à l'échelle macroscopique du séchage d'une goutte qui permet de suivre la morphologie mais aussi la concentration en polymère à différents stades de séchage identifiés. La deuxième est un séchage in-situ sous faisceau de SAXS qui suit la formation et l'évolution des structures formées par les nanoparticules de silice à l'échelle nanométrique: le séchage sur trois types de silice et à trois valeurs de pH est effectué et diverses structurations sont obtenues.

Des matériaux plus volumineux en masse sont élaborés puis caractérisés structurellement et mécaniquement en combinant des techniques de SAXS, de microscopie à force atomique (AFM) et de microindentation. Les propriétés mécaniques sur plusieurs échelles de tailles (nanométriques et micrométriques) sont comparées pour deux matériaux préparés à pH3 et pH9. Le degré de renforcement du module élastique est corrélé à la structuration des nanoparticules: agrégats compacts à pH3 pour un faible renfort et agrégats fractales à pH9 pour un renfort d'un ordre de grandeur plus important.

Mots clés : nanocomposite, séchage, polymère, polyélectrolyte, solution semi-diluée, silice, structuration, propriétés mécaniques, SAXS

Abstract

The dispersion of nanoscale inorganic fillers within a polymer allows to modulate the mechanical properties of a material. One of the ways used to prepare these nanocomposite materials relies on solvent evaporation. The purpose is to monitor the drying of these materials and to study their evolution from the semi-dilute solution towards the solid state. The results obtained should help understanding the mechanisms involved during drying, their impact on the charge organization and on the mechanical behavior of the final nanocomposites. For this aim, a stimulable system composed of a polymer matrix and a filler is used to modulate the interactions at the matrix-filler interface. A polyelectrolyte, poly (methacrylic acid), is used: its charge rate and conformation vary, neutral and globular at pH3, fully negatively charged and conformation expanded at pH9. Silica nanoparticles with three different surface condition are chosen.

A first work is carried out in aqueous solutions to obtain information on the structuring of these systems in the semi-diluted regime and under conditions close to thermodynamic equilibrium. State diagrams of each system are analyzed by small angle X-ray scattering (SAXS): information on the distribution of the two components is obtained when a phase separation occurs but also on the structures formed by silica nanoparticles.

In order to understand structuring processes during drying, two drying experiments in confined geometry are performed. The first is at the macroscopic length scale and concerns the drying of a drop that allows the follow of the morphology but also of the polymer concentration at different stages of drying. The second is at the nanoscale where in-situ structural characterizations are carried out by SAXS during the drying process which follows the formation and evolution of structures formed by silica nanoparticles: drying on three types of silica and at three pH values is carried out and various structures are obtained.

Larger bulk materials are developed and then structurally and mechanically characterized by combining SAXS, Atomic Force Microscopy (AFM) and microindentation techniques. The mechanical properties on several size scales (nanometric and micrometric) are compared for two materials prepared at pH3 and pH9. The degree of reinforcement of the elastic modulus is correlated with the structure formed by silica nanoparticles: compact aggregates at pH3 for a weak reinforcement and fractal aggregates at pH9 for a larger reinforcement.

Keywords: nanocomposite, drying, polymer, polyelectrolytes, semi-dilute solution, silica, structuration, mechanicals properties, SAXS