UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie

THÈSE présentée par :

Daphné Berthier

soutenue le : **28 novembre 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**
Discipline/ Spécialité : Génie Mécanique et Productique

Développement, caractérisation et modélisation d'un nanocomposite haute température de type élastomère chargé pour application aéronautique

THÈSE dirigée par :

M. Méo Stéphane	Professeur, Université de Tours
M. Tran-Van François	Professeur, Université de Tours

RAPPORTEURS :

Mme Billon Noëlle	Professeure, Mines ParisTech
Mme Fichet Odile	Professeure, Université Cergy-Pontoise

JURY :

Mme Alloin Fannie	Directrice de recherche, Université Grenoble Alpes
M. Berton Nicolas	Maître de conférences, Université de Tours
Mme Billon Noëlle	Professeure, Mines ParisTech
Mme Deffarges Marie-Pierre	Ingénieure de recherche, Université de Tours
Mme Fichet Odile	Professeure, Université Cergy-Pontoise
M. Fond Christophe	Professeur, Université de Strasbourg
M. Méo Stéphane	Professeur, Université de Tours
M. Tran-Van François	Professeur, Université de Tours
Invités :	
M. Lacroix Florian	Professeur, Université de Tours
M. Schmaltz Bruno	Maître de conférences, Université de Tours
M. Tendron Yohan	Responsable service R&T, Zodiac Aerospace
M. Pestel Eric	Directeur technique, Zodiac Aerospace

A mes parents

« La chance d’avoir du talent ne suffit pas, il faut encore le talent d’avoir de la chance. »

(Hector Berlioz)

« Le succès c’est d’aller d’échec en échec sans perdre son enthousiasme. »

(Winston Churchill)

« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire. »

(Marie Curie)

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de deux laboratoires : le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie et le Laboratoire Gabriel Lamé de l'Université de Tours, et avec la société Zodiac Aerospace à Loches dans le cadre d'une convention CIFRE.
Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, les professeurs Stéphane Méo et François Tran Van, pour leur soutien tout au long de ce travail. Je remercie également Eric Pestel directeur technique du site Zodiac Aerosafety system pour sa confiance et Yohan Tendron responsable du service R&T pour son encadrement au cours de ces travaux de thèse.
Je tiens particulièrement à remercier Marie-Pierre Deffarges, pour m'avoir encadrée depuis mon tutorat. Je ne serais jamais assez reconnaissante du temps passé tant à m'écouter, à m'épauler et me soutenir dans toutes les péripéties de cette thèse. Grâce à sa disponibilité quotidienne, son soutien au plan scientifique et humain, j'ai pu développer ma confiance en moi-même. Elle m'a appris comment garder son sang-froid lorsque des difficultés et problèmes nous traversent. Je n'oublierai jamais tous nos échanges, nos pleurs, nos rires, nos inepties et nos bons moments autour d'un repas dans ton magnifique jardin.

Au même titre, je tiens à remercier Pascal Hugi ingénieur R&T qui m'a offert la possibilité d'effectuer mon tutorat et mon stage de fin d'études d'école d'ingénieurs au sein de Zodiac Aerospace. C'est grâce à lui que j'ai intégré le groupe et que j'ai pu y travailler pendant un an avant de commencer mes travaux de thèse. Au même titre, je remercie Florian Lacroix professeur à l'Université de Tours pour avoir cru en moi et pour m'avoir poussé à faire cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également à l'ensemble des membres du CERMEL (Centre d'Etude et de Recherche sur les Matériaux Elastomères) du Laboratoire Gabriel Lamé avec qui il m'a été très agréable de travailler, de discuter et de partager des moments de détente. Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Mathieu Venin pour ses idées mais aussi pour son aide dans la réalisation de certains essais. Je voudrais remercier tout particulièrement les thésards pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur dévouement tout au long de ces années : Clémence Fradet, Oumaïma Ezzaamari, Saïd Seghar et Yoann Brouard. Je remercie également tous les membres du LaMé que je n'ai pas cités, les doctorants de passages et les stagiaires qui ont participé à l'animation du laboratoire au travers nos nombreuses parties de tarot, nos apéros rillette organisés à la dernière minute, à nos moments partagés autour d'un barbecue et aux hectolitres de café et aux kilos de croissants ingurgités aux cours des années.

Je remercie l'ensemble de l'équipe du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), et particulièrement Nicolas Berton pour son implication dans ma thèse et dans l'encadrement de notre stagiaire. Je remercie Bruno Schmaltz pour ses conseils. Je remercie également tous les doctorants pour m'avoir aidé à me familiariser avec un laboratoire de chimie, pour leur rire lors de mes recherches de matériels dont je ne connaissais pas le nom, pour leur soutien et leurs idées qui m'ont fait gagner un temps précieux.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire des microscopies de l'Université de Tours, pour leur accueil et leur bonne humeur aux pauses café. Je voudrais remercier tout particulièrement Sonia Georgeault pour nos échanges lors de ces journées d'analyses, pour ses retours d'expérience toujours très instructifs, pour nos discussions très variées, pour sa bonne humeur mais aussi et surtout pour m'avoir supportée aux différentes étapes de la thèse.

Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres de l'équipe de la R&T (Mouna Faouza, Yanick Pelletier et Pierre-Olivier Cicci), et du personnel du site Zodiac Aerosafety System pour m'avoir accueillie au sein de l'entreprise, pour leur confiance et les échanges constructifs sur des sujets très variés qui m'ont permis de m'évader de mon sujet de thèse pour mettre mes compétences aux services d'autres projets. Je remercie Alain Pruvot responsable des essais pour sa disponibilité sur mes questions très spécifiques relatives à l'application du produit. Franck Rousseau responsable R&D pour ses questions tant relatives à mon projet, qu'au sien. Je remercie Lionel Rousse et Alexandre Cha, acheteurs dans le groupe pour les conseils et la création de mes nombreuses fiches fournisseur. Je tiens également à remercier mes petites mains, indispensables à la réalisation de ce projet. J'adresse ainsi mes remerciements à mes deux stagiaires embauchés par Zodiac : Mathieu Guiard et Meriem Bouakkaz.

J'adresse mes sincères remerciements à Patrice Meroz, conseiller scientifique auprès du CERMEL, pour son temps et ses idées qui m'ont à chaque fois permis d'avancer tout en enrichissants mes connaissances. Son expérience dans le monde du caoutchouc a toujours été d'un précieux atout.

Je remercie encore une fois Oumaïma, mais aussi tous mes autres amis fidèles, Loïc, Christophe, Armand, Kaoutar, Lucie, Amandine et Lucie (la seconde) pour toutes ces soirées autour d'un repas, pour nos sorties et nos week-ends. Vous êtes des amis formidables !

Je ne saurais terminer sans exprimer tous mes sentiments à mes parents, à ma grand-mère et à ma petite sœur, à qui je dédicace ce travail. Sans leur soutien et leur encouragement à tout instant, je n'aurais jamais pu atteindre ce but.
Je n'oublie pas de remercier le lecteur qui par essence justifie la rédaction de ce document. Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je remercie tous celles et ceux qui me connaissent et à qui ma réussite tient à cœur.

Résumé

L'aéronautique est un domaine en constante évolution en raison des contraintes toujours plus sévérisantes. Le développement de nouveaux matériaux est donc un enjeu incontournable. Dans le cadre de ce type d'application, les élastomères sont généralement sujets à de sévères sollicitations cycliques, mécaniques et thermiques. Ces travaux de thèse s'intègrent dans un projet de recherche globale d'amélioration des performances des élastomères. L'objectif est d'atteindre des durées de vie les plus longues possibles en termes de tenue thermomécanique. Ce besoin se justifie par le développement de moteurs toujours plus puissants et par conséquent susceptibles de générer des températures plus hautes afin de limiter le remplacement des pièces.
Les fluoroélastomères (FKM) sont des matrices largement utilisées pour des applications en température. Dans ces travaux, des nanoparticules sélectionnées pour leur impact connu sur les propriétés thermiques sont intégrées dans une matrice FKM. L'objectif est d'améliorer les tenues thermique et mécanique des nanocomposites ainsi obtenus. Deux types de nanocomposites ont été développés : FKM/POSS et FKM/CNT réticulés. L'état de fabrication a été optimisé sous forme de film mince. L'influence des paramètres de dispersion est un point crucial directement responsable de la qualité des états de surface ainsi que des propriétés thermomécaniques obtenues.

Malgré des propriétés mécaniques améliorées, l'incorporation de CNT n'a pas eu l'effet escompté sur les propriétés thermiques des mélanges FKM/CNT réticulés. Les deux premières raisons sont vraisemblablement l'utilisation d'un taux de charges élevé et un moyen de mise en œuvre non adapté.

Les POSS sont plus prometteurs pour renforcer les fluoroélastomères. Notamment, les POSS-A (à fonction acrylate), en raison d'un greffage sur le réseau FKM qui impacte les propriétés thermiques et mécaniques. A titre indicatif, l'amélioration de la tenue thermique se traduit par une amélioration de 5°C de la température de dégradation lorsque 5phr sont ajoutés dans le réseau FKM. De plus, le module de stockage E' est fortement amélioré, jusqu'à 4,0 MPa à 200°C à 20phr (+ 210% par rapport à la matrice FKM non chargée). L'énergie d'activation apparente en début de dégradation par TGA est plus forte dans le cas de ce composite. Cette donnée se corrèle avec les mesures de Tg estimées par DMA et montre que l'ajout des nanoparticules entrave les mouvements moléculaires propres à la matrice. Ces nanoparticules possèdent un pouvoir inhibiteur sur la dégradation du composite. Des essais de vieillissement thermique ont également montré que les FKM/POSS-A réticulés présentent des caractéristiques mécaniques supérieures à la référence industrielle. Les variations de ces propriétés s'expliquent ainsi par des interactions différentes (chimiques par greffage des POSS sur la chaîne polymère et physique par la création d'un réseau de charges) entre les POSS et la matrice. Le nanocomposite incorporant le POSS-A à 5phr dans un réseau FKM semble le plus adapté pour des applications hautes températures.

Mots-clefs : Fluoroélastomère, FKM, Nanoparticules, CNT, POSS, Dispersion, Réticulation, Greffage, Propriétés thermomécaniques

Resume

Aeronautics is an area in constant evolution because of the ever more severe constraints. The development of new materials is therefore a key issue. In this type of application, elastomers are generally subject to severe cyclic, mechanical and thermal stress. This thesis is part of a global research project to improve the performance of elastomers. The aim is to achieve the longest possible life in terms of thermomechanical behavior. This need is justified by the development of ever more powerful engines and therefore with a prospective to generate higher temperatures. New materials are essential to limit the replacement of parts in these conditions of use.

Fluoroelastomers are matrices widely used in the context of high temperature applications. In these works, nanoparticles selected for their known impact on thermal properties are integrated into a crosslinked FKM matrix. The aim is to improve the thermal and mechanical behavior of the resulting nanocomposites. Two types of nanocomposites have been developed: crosslinked FKM/POSS and FKM/CNT. Nanocomposites are realized in thin film format. Dispersion parameters influence is a crucial point directly responsible for the quality of surface conditions as well as the thermomechanical properties obtained.

Despite improved mechanical properties, the incorporation of CNT did not have the expected effect on the thermal properties of crosslinked FKM/CNT. The first two reasons are probably the use of a high load rate and an unsuitable means of implementation.

POSS are more hopeful for reinforcement of fluoroelastomers properties. In particular POSS-A, due to a grafting on the FKM backbone impacts the thermal and mechanical properties. As an indication, the thermal resistance obtained presents in an improvement of 5°C of the degradation temperature when 5phr are added in the FKM matrix. In addition, the storage module E' is greatly improved, up to 4.0MPa at 200°C to 20phr (+210% compared to the unfilled FKM matrix). The apparent activation energy at the beginning of degradation by TGA is stronger in the case of this nanocomposite. This data correlates with the Tg measurements estimated by DMA and shows that the addition of the nanoparticles hinders the molecular motions proper to the matrix. These nanoparticles have an inhibiting power on the degradation of the nanocomposite. Thermal aging tests have also highlighted that crosslinked FKM/POSS-A have mechanical characteristics superior to the industrial reference. The variations of these properties are explained by different interactions (chemical grafting of POSS on the polymer and physical interactions by the creation of a fillers network) between the POSS and the matrix. The incorporation of POSS-A into a crosslinked FKM matrix for 5phr seems to be the most suitable nanocomposite for high temperature applications.

Key-words: Fluoroelastomer, FKM, Nanoparticles, CNT, POSS, Dispersion, Cross-linking, grafting, thermomechanical properties

Table des matières

Remerciements 7
Résumé 9
Resume 11
Table des matières 13
Liste des tableaux 17
Liste des figures 19
Introduction 27
Chapitre 1 : Etat de l'art sur les fluoroélastomères et sur les nanoparticules pour des applications à haute température 33
1-I. Les Fluoroélastomères 35
1-I.1. Généralité sur les élastomères 35
1-I.2. Présentation des fluoropolymères 37
1-I.3. Les FKM 39
1-I.4. Les FFKM 43
1-I.5. Les Fluorosilicones 46
1-I.6. Bilan et choix de la matrice 48
1-II. Les nanoparticules dans les élastommères 48
1-II.1. Généralités sur les nanoparticules 48
1-II.2. Caractérisation des nanocharges 50
1-II.3. Interactions charges/matrice 50
1-II.4. Comportement mécanique charge-matrice 51
1-II.5. Bilan et choix des nanocharges 53
1-III. Cas particulier : Les CNT 54
1-III.1. Présentation 54
1-III.1.1. Présentation générale 54
1-III.1.2. Propriétés générales des CNT 57
1-III.1.3. Synthèse et purification 59
1-III.2. Les modes de pré-dispersion 59
1-III.2.1. Dispersion dans un solvant 60
1-III.2.2. Dispersion avec surfactant 60
1-III.2.3. Dispersion dans un polymère 62
1-III.3. Les modes de dispersion 63
1-III.3.1. Dispersion dans un solvant 63
1-III.3.2. Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide 64
1-III.3.3. Polymérisation *in-situ* 65
1-III.4. Intégration dans une matrice élastomère 65
1-III.4.1. Nanocomposites FKM/CNT 66
1-III.4.2. Nanocomposites silicone/CNT 70
1-III.4.3. Nanocomposites NR/CNT 73
1-IV. Cas particulier : Les POSS 76
1-IV.1. Présentation 76
1-IV.1.1. Présentation générale 76
1-IV.1.2. Synthèse 79
1-IV.1.3. Fonctionnalisation 79
1-IV.2. Dispersion des POSS 81
1-IV.2.1. Polymérisation *in-situ* 82
1-IV.2.2. Mélange physique 84
1-IV.3. Intégration dans une matrice 84
1-IV.3.1. Nanocomposites NR/POSS 85
1-IV.3.2. Nanocomposites Silicone/POSS 85

1-IV.3.3. Nanocomposites FKM/POSS 87
1-V. Conclusion 88
Chapitre 2 : Techniques expérimentales et validation du format film mince 91
2-I. Présentation générale des précurseurs 93
2-I.1. Matrice : FKM 93
2-I.2. Le système de vulcanisation 94
2-I-3. Les charges classiques 96
2-I.3.1. Le noir de carbone 97
2-I.3.2. La silice 97
2-II. Techniques de mise en œuvre du mélange industriel 98
2-III. Protocole de fabrication des film minces 99
2-III.1. Principe du « Handcoater » 99
2-III.2. Choix du solvant 100
2-III.3. Protocole de dispersion 100
2-III.3.1. Dispersion du masterbatch F10 MC 100
2-III.3.2. Dispersion des ingrédients 100
2-III.3.3. Paramètres de dispersion 101
2-III.3.4. Découpe des éprouvettes 102
2-IV. Description des appareillages et procédures 102
2-IV.1. Analyses microstructurales 102
2-IV.1.1. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X (MEB-EDX) 102
2-IV.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET) 104
2-IV.2. Caractérisation thermique 105
2-IV.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential Scanning Calorimetry, DSC) 105
2-IV.2.2. Analyse thermogravimétrique (ou Thermogravimetric Analysis, TGA) 106
2-IV.3. Caractérisations physico-chimiques 108
2-IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 108
2-IV.3.2. TGA/FTIR couplées 109
2-IV.4. Caractérisations mécaniques 109
2-IV.4.1. Essai de traction 109
2-IV.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) 111
2-V. Caractérisation des matériaux de référence 114
2-V.1. Composition des systèmes de référence étudiés 114
2-V.2. Caractérisation de la matrice FKM 114
2-V.2.1. Caractérisations microstructurales du FKM 114
2-V.2.2. Caractérisations thermiques du FKM 115
2-V.2.3. Caractérisations chimiques du FKM 117
2-V.2.4. Estimation de la répartition en monomère du FKM 121
2-V.3. Caractérisation de la vulcanisation 122
2-V.3.1. Analyses microstructurales du G+R 122
2-V.3.2. Caractérisations thermiques du G+R 124
2-V.3.3. Caractérisations chimiques du G+R 127
2-V.3.4. Comportement mécanique en dynamique du G+R 129
2-V.3.5. Bilan sur la vulcanisation du mélange G+R 130
2-V.4. Validation du format film mince : Comparaison du mélange F10MC sous format plaque et film 131
2-V.4.1. Analyses microstructurales 131
2-V.4.2. Analyses thermiques des F10 MC plaque et film 132
2-V.4.3. Comparaison des résultats mécaniques des F10 MC 135
2-V.4.4. Validation du format film mince 142
2-VI. Conclusion 143
Chapitre 3 : Etudes des nanocomposites FKM/CNT 145
3-I. Présentation et caractérisation des nanotubes de carbone 147
3-I.1. Présentation et observations microstructurales des CNT 147

3-I.2. Caractérisation thermique des CNT 150
3-I.2.1. Caractérisation par DSC 150
3-I.2.2. Caractérisation par TGA 151
3-I-3. Caractérisation par FTIR 152
3-I-4. Bilan des caractérisations des CNT 153
3-II. Mélanges réalisés 153
3-II.1. Nanocomposites G+R+CNT étudiés 153
3-II.2. Protocole de réalisation 153
3-II.2.1. Les enjeux de la dispersion des CNT 153
3-II.2.2. Principe et paramètres de la sonde à ultrason 154
3-II.2.3. Impact de l'ultrason sur les CNT 155
3-II.2.4. Protocoles de dispersion des nanocomposites à base de CNT 157
3-II.3. Optimisation de l'état de dispersion du G+R+CNT 158
3-II.4. Bilan dispersion des CNT 162
3-III. Caractérisation thermiques du G+R+CNT 162
3-III.1. Analyses DSC du G+R+CNT 162
3-III.2. Analyses TGA du G+R+CNT 164
3-IV. Analyse du comportement mécanique du G+R+CNT 166
3-IV.1. Comportement mécanique en statique du G+R+CNT 167
3-IV.2. Comportement mécanique en dynamique du G+R+CNT 170
3-V. Bilan caractérisation des nanocomposites G+R+CNT 172
Chapitre 4 : Etudes des nanocomposites FKM/POSS 175
4-I. Présentation et caractérisation des POSS 177
4-I.1. Présentation et observations microstructurales des POSS sélectionnées 177
4-I.2. Caractérisation thermique des POSS 179
4-I.2.1. Analyses par DSC 179
4-I.2.2. Analyses par TGA 181
4-I.3. Caractérisation Infrarouge 182
4-I-4. Bilan de la caractérisation des charges seules 184
4-II. Mélanges réalisés 185
4-II.1. Nanocomposites G+R+POSS étudiés 185
4-II.2. Protocole de réalisation 185
4-II.2.1. Premier protocole de dispersion (dispersion classique) 185
4-II.2.2. Second protocole de dispersion (dispersion aux ultrasons) 186
4-II.2.3. Comparaison mode de dispersion POSS étape 1 186
4-II.3. Caractérisation de l'état de dispersion 189
4-II.3.1. Etat de dispersion obtenue avec le premier protocole 189
4-II.3.2. Etat de dispersion obtenu avec le protocole aux ultrasons 190
4-II.4. Bilan de la dispersion des POSS 192
4-III. Analyses thermiques et chimiques du G+R+POSS 192
4-III.1. Analyses DSC 192
4-III.2. Analyses TGA 195
4-III.3. Analyses FTIR 199
4-III.4. Analyses TGA couplée FTIR 203
4-III.5. Cinétique de dégradation et Energie d'activation 204
4-III.5.1. Modèle cinétique – Présentation générale 204
4-III.5.2. Modèles existants pour estimer les paramètres cinétiques 206
4-III.5.3. Estimation des énergies d'activation - Comparaison des modèles et discussion 209
4-III.6. Bilan de l'analyse thermique 211
4-IV. Comportement mécanique du G+R+POSS 212
4-IV.1. Analyses en statique 212
4-IV.2. Analyses dynamique 215
4-IV.3. Modélisation du comportement mécanique 217

4-IV.3.1. Modèles existants 217
4-IV.3.2. Modèles sélectionnés pour l'étude 221
4-IV.3.3. Hypothèses et choix de modélisation 223
4-IV.3.4. Loi de comportement - Première approche et validation des paramètres de modélisation avec le mélange F10 MC 224
4-IV.3.5. Caractéristiques du modèle numérique de la gaine 225
4-IV.3.6. Résultats et discussion 228
4-IV.4. Bilan de l'analyse mécanique 230
4-V. Essais de vieillissement thermique du G+R+POSS-A 231
4-V.1. Procédure expérimentale 231
4-V.1.1. Mélanges sélectionnés 231
4-V.1.2. Conditions de vieillissement 232
4-V.2. Caractérisation mécanique des échantillons vieillis 233
4-V.3. Caractérisation thermique des échantillons vieillis 237
4-V.4. Bilan du vieillissement thermique 238
4-VI. Conclusion 240
Conclusion générale 243
Bibliographie 247
Annexes 261
Annexe 1 : Pré-étude bibliographique : Nanoparticules « haute température » 262
Annexe 2 : Synthèse et purification des CNT 266
Annexe 3 : Synthèse des POSS 269
Annexe 4 : Définition de la viscosité Mooney 272
Annexe 5 : Présentation de la préparation des piluliers et du Handcoater 273
Annexe 6 : Choix de la vitesse des essais de traction 274
Annexe 7 : La stéréo-corrélation d'images 275
Annexe 8 : Chromatographie D'exclusion stérique (ou GPC, Gel Permeation Chromatography) 277
Annexe 9 : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 279
Annexe 10 : Analyses RMN du FKM 281
Annexe 11 : Essai de cisaillement pur sur F10 MC Film 286
Annexe 12 : Coefficient de Poisson du F10 MC Film 287
Annexe 13 : Méthode de tri des courbes des essais mécaniques 290
Annexe 14 : Calcul du module à l'origine du F10 MC 294
Annexe 15 : Principe de la sonde à ultrasons 295
Annexe 16 : Montage pour la réalisation des nanocomposites FKM/CNT 298
Annexe 17 : Courbes DTG TGA du G+R+CNT 299
Annexe 18 : Formes commerciales des POSS 300
Annexe 19 : Courbes DSC des POSS-A en creuset fermé 301
Annexe 20 : Evolution de la dispersion des charges POSS en fonction de la technique et de la durée de dispersion 302
Annexe 21 : Analyses thermomécaniques des mélanges obtenus avec dispersion aux ultrasons 303
Annexe 22 : Résultats FTIR du G+R+POSS-A avant et après étuvage 306
Annexe 23 : Essais d'effet Payne réalisés sur les mélanges G+R+POSS 307
Annexe 24 : Communication scientifique 308

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux critères du cahier des charges de la qualification de tube 29
Tableau 2 : Etape du développement des polymères fluorés [7][6]. 37
Tableau 3 : Température d'utilisation suivant la quantité de fluor et d'hydrogène de certains fluoroélastomères [7]. 39
Tableau 4 : Propriétés mécaniques de différents fluoroélastomères [7]. 39
Tableau 5 : FKM commerciaux [7]. 40
Tableau 6 : Températures de transition vitreuse déterminées par DSC en fonction du taux de fluor et sa composition en monomères [20]. 42
Tableau 7 : Influence du système de vulcanisation sur certaines propriétés des FKM [9]. 42
Tableau 8 : Température de dégradation de quelques chaînes (T_{onset}, point d'inflexion par TGA) [31]. 44
Tableau 9 : Tenue thermique de différents polymères fluorés [17]. 45
Tableau 10 : Propriétés thermiques de différents fluorosilicones "Hybrides"[11]. 47
Tableau 11 : Avantages et inconvénients de l'incorporation de nanoparticules dans un polymère [61][62]. 49
Tableau 12 : Présentation des nanoparticules les plus courantes dans les nanocomposites [58] [62]. 50
Tableau 13 : Nombre d'articles trouvés (au moment de la recherche 2015-2016) dans la littérature. Matrices en fonction des nanocharges sélectionnées. 53
Tableau 14 : Propriétés expérimentales et théoriques des CNT [81] [86][82][95][96][66]. 58
Tableau 15 : Formule du mélange industriel de référence F10 MC. 98
Tableau 16 : Format et temps de vulcanisation du mélange industriel de référence F10 MC. 98
Tableau 17 : Présentation des désignations et du protocole d'intégration des ingrédients. 100
Tableau 18 : Protocoles de température DSC. 106
Tableau 19 : Protocoles de température TGA. 107
Tableau 20 : Mélanges de référence. 114
Tableau 21 : Résultats de l'analyse TGA à 20°C.min^{-1} pour le FKM au format film mince. 117
Tableau 22 : Résultats de l'analyse GCP en équivalent polystyrène (éluant THF). 119
Tableau 23 : Températures de transition vitreuse en fonction du taux de fluor et de la part de VF_2 (VDF) [20]. 121
Tableau 24 : Résultats de l'analyse TGA pour le film G+R réticulé. 126
Tableau 25 : Résultats de l'analyse TGA pour le F10 MC paque et film réticulés. 134
Tableau 26 : Comparaison des données des essais de traction uniaxiale pour les deux formats film et plaque réticulés. 138
Tableau 27 : Résultats des essais de balayage en température pour le F10 MC plaque et film réticulés. 141
Tableau 28 : Comparaison des propriétés obtenues entre plaque et film mince du mélange industriel F10 MC réticulé. 142
Tableau 29 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur les références au format film mince 143
Tableau 30 : Spécificités techniques des CNT sélectionnés [219][220] [221]. 147
Tableau 31 : Résultats des analyses TGA pour les CNT. 151
Tableau 32 : Mélanges des nanocomposites FKM/CNT réalisés. 153
Tableau 33 : Paramètres de dispersion des nanocomposites à base de CNT réalisés 158
Tableau 34 : Résultats des analyses DSC pour le nanocomposite G+R+CNT cru et réticulé. (ΔH_{Total} : mesure de la masse totale de l'échantillon et $\Delta H_{Théorique}$: mesure rapportée à la masse réelle de G+R) 162
Tableau 35 : Résultats des analyses TGA pour les nanocomposites G+R+CNT réticulés. 164
Tableau 36 : Résultats des essais de traction uniaxiale pour G+R+CNT. 167
Tableau 37 : Résultats des essais de balayage en température pour les Films G+R+CNT. 170
Tableau 38 : Spécificités techniques des POSS sélectionnés. 177
Tableau 39 : Résultats des analyses TGA pour les POSS. 181
Tableau 40 : Bandes de vibrations des POSS 183
Tableau 41 : Mélanges des nanocomposites FKM/POSS réalisés. 185
Tableau 42 : Clichés MET des POSS-A et POSS-P après dispersion et évaporation du solvant. Mise en évidence de l'impact des ultrasons sur la taille des cristaux de POSS. 188

Tableau 43 : Clichés MET de G+R+POSS _5phr réticulé. Mis en évidence de l'impact de l'ultrason. 191
Tableau 44 : Clichés MEB de G+R+POSS _5phr réticulé. Mis en évidence de l'impact de l'ultrason. 191
Tableau 45 : Résultats des analyses DSC. Présentation des Tg et des ΔH des mélanges G+R+POSS. (ΔH_{Total} : mesure de la masse totale de l'échantillon et $\Delta H_{Théorique}$: mesure rapportée à la masse réelle de G+R) ... 193
Tableau 46 : Résultats des analyses TGA pour G+R+POSS réticulés. 196
Tableau 47 : E_a ($kJ.mol^{-1}$déterminés par les différentes méthodes d'estimation pour différents mélanges. 211
Tableau 48 : Résultats des essais de traction à rupture réalisés à température ambiante. 213
Tableau 49 : Résultats des analyses DMA des mélanges G+R+POSS réticulés (3°C/min, 1Hz). 216
Tableau 50 : Evaluation et comparaison des performances (*i.e.* domaine de stabilité en déformation) de chaque modèle. 225
Tableau 51 : Paramètres de la loi hyperélastique d'Arruda Boyce. 228
Tableau 52 : Formulation des mélanges réticulés sélectionnés pour le vieillissement thermique. 232
Tableau 53 : Temps de vieillissement et répétabilité des essais pour le mélange F10 MC réticulé. 233
Tableau 54 : Temps de vieillissement et répétabilité des essais pour les mélanges G+R réticulé et G+R+POSS réticulé. 233
Tableau 55 : Evolution de la température de la Tg (°C) au cours du vieillissement thermique. 237
Tableau 56 : Evolution de la température de la T_{onset} (°C) au cours du vieillissement thermique. 237
Tableau 57 : Evolution de la température de la $T_{50\%}$ (°C) au cours du vieillissement thermique. 238
Tableau 58 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus et comparaisons aux références 241
Tableau 59 : Déplacement chimique du polymère 285
Tableau 60 : Résultats des essais DSC des mélanges G+R+POSS-A, comparaison des modes de dispersion. .. 303
Tableau 61 : Résultats des essais TGA pour G+R+POSS, comparaison des modes de dispersion. 303
Tableau 62 : Propriétés mécaniques obtenues à partir des essais de traction à rupture réalisé à température ambiante. 304
Tableau 63 : Valeurs de E' dans la zone linéaire. 307

Liste des figures

Figure 1 : Gamme de produits de Zodiac Interconnect. 28
Figure 2 : Tube FKM utilisé pour la protection de faisceaux..... 29
Figure 3 : Organisation inter-chaînes des polymères, (a) structure amorphe, (b) structure semi cristalline [2]. ... 35
Figure 4 : Principaux monomères utilisés dans les fluoropolymères (Fluoroalcanes) [13]..... 38
Figure 5 : Résistance à la température en fonction des heures de fonctionnement d'un FKM basées sur une rétention de 50 % de l'allongement à la rupture [18][14]..... 41
Figure 6 : Evolution des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la température, sur FKM. Essais de traction à rupture à 20°C et 50°C [19]. 41
Figure 7 : Comportement du terpolymère VF_2/HFP/TFE en fonction de la proportion de chaque monomère [20]. 42
Figure 8 : Exemple d'un perfluoroélastomère à base de tétrafluoroéthylène, de perfluoro-méthyle-vinyl-éther et d'un site de vulcanisation. 43
Figure 9 : (a) Structure d'un FFKM à base de triazine [29]. (b) structure du poly(2,4-perfluoroalkylène-6-perfluoroalkyltriazine) [28]. 44
Figure 10 : Structure du monomère polyéther [30]. 44
Figure 11 : Structure des benzoxazoles lié par du fluorocarbone [31]. 45
Figure 12 : Exemple de fluorosilicone, avec une unité de trifluoropropyle. 46
Figure 13 : Effet de la présence d'impuretés sur la résistance thermique de deux types de fluorosilicones (différence entre A et B non spécifiée dans la référence), essais TGA [17]. 47
Figure 14 : Les différentes formes de nanoparticules [58]. 49
Figure 15 : Différence entre un polymère occlus et un polymère lié [64]. 51
Figure 16 : Comparaison du niveau de renforcement conféré au NR par différents types de charges [66]. 52
Figure 17 : Premières images MET de nanotubes de carbone. Les lignes sombres correspondent aux feuillets graphitiques. a) b) c) Tubes de respectivement 5, 2 et 7 feuillets de graphites [77]. 54
Figure 18 : Le graphène, bloc de construction de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les buckyballs 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, ou empilé pour former le graphite 3-D [78]. 55
Figure 19 : Les trois formes allotropiques du carbone : (a) le graphite, (b) le diamant et (c) le C60 (buckminsterfullerène) [82]. 55
Figure 20 : Type de nanotube de carbone : (a) Monoparoi et (b) Multiparois avec leur dimensions standards [83] 55
Figure 21 : Représentation du vecteur chiral $\boldsymbol{Ch}$ [82]. 56
Figure 22 : Illustration des structures atomiques d'un nanotube de carbone [85]. 56
Figure 23 : Formation de Stone-Wales lors d'une tension uniaxiale pour la structure atomique dite "armchair" [86]. 57
Figure 24 : Montage d'un nanotube fixé entre deux pointes d'AFM pour effectuer une courbe de traction contrainte/déformation à l'échelle « nano » [94]. 58
Figure 25 : Etat de la dispersion pour différents solvants en fonction des paramètres de solubilité. a) composante dispersive. b) composante polaire et d'établissement de liaison H [95]. 60
Figure 26 : Mécanisme de dispersion du noir de carbone avec un agent tensioactif [66]. 61
Figure 27 : Représentation possible de l'organisation des surfactants à la surface des CNT a) Organisation en cylindre, b) Organisation en hemimicelles, c) Couche adsorbée aléatoire non organisée [95][81]. 61
Figure 28 : Structuration possible des polymères à la surface des CNT : a) Structuration de chaînes aléatoires b) Structuration hélicoïdale [95]. 62
Figure 29 : Techniques de dépôt pour obtention de films minces des nanocomposites en solution avant évaporation [104]. 64
Figure 30 : Les différents mélangeurs mécaniques a) mélangeur à haut cisaillement, b) mélangeur interne, c) extrudeuse [66]. 64
Figure 31 : C) Courbes de contrainte déformation du silicone et du nouveau matériau développé ; B) Photographie du matériau en nanotubes de carbone [136]. 66

Figure 32 : Mise en évidence d'un retard à la dégradation après ajout des CNT. Courbes TGA sous diazote des CNT seuls, fonctionnalisés à l'acide carboxylique (MCNT), du FKM seul (FE), du composite avec particules fonctionnalisées (MCNT/FE) et du composite avec particules non fonctionnalisées (CNT/FE). (a) Zoom sur l'onset à 420°C et (b) Plage de température complète [110]. 67
Figure 33 : Variation du taux de nanotube de carbone. Impact sur l'évolution de la contrainte à rupture, de l'allongement à rupture et de la résistance au déchirement d'un composite FKM/CNT [111]. 68
Figure 34 : MEB microphotographie de la surface de rupture d'un MWCNT(4,5phr)/FKM [111]. 68
Figure 35 : Evolution du module de stockage et du tanδ en fonction du taux de MWNT dans une matrice FKM [113]. 68
Figure 36 : (a) et (d) Mesures DMA sous N_2 montrant l'effet de la concentration de MWNT sur les propriétés mécaniques d'un MWNT/FKM. (b) et (c) Clichés MET d'échantillons obtenus par cryotomie à -100°C [114]. 69
Figure 37 : a) Schémas descriptifs de la régénération cellulaire et des propriétés physiques correspondantes d'un nanocomposites CNT/FKM. b, c) Images MET présentant la répartition de longs MWNT uniformément répartis et l'absence de vides entre les nanotubes et la matrice FKM (monomètres non spécifiés) [115]. .. 70
Figure 38 : Evolution de la conductivité thermique dans une matrice en silicone pour deux CNT [116]..... 71
Figure 39 : Synthèses de Silicone-g-MWNT par réaction nitruration [117]. 71
Figure 40 : L'intensité Raman polarisée pour des SWNT noyées dans un silicone en fonction de l'angle entre l'axe de l'échantillon (l'axe de la contrainte de traction) et l'axe du polariseur [119]. 72
Figure 41 : Effet d'un agent de couplage de type silane sur les propriétés mécaniques d'un PDMS/ MWNT (2,5wt.%) [122]. 72
Figure 42 : (a) Evolution de l'effet Payne en fonction du taux de charges. (b) Dépendance du module de stockage à la température pour 3phr de MWNT [123]. 73
Figure 43 : Composite (NR/CNT_3phr) déformé à 200%, puis relâché et re-déformé jusqu'à la rupture de l'échantillon [123]. 74
Figure 44 : Courbes TGA d'un NR non chargé, chargé avec des CNT et chargé avec des noirs de carbone (CB) [126]. 74
Figure 45 : Evolution de module de Young du composite NR/CNT en fonction du taux de charges [127] 75
Figure 46 : (a) Courbes TGA et DTG sous air (b) du caoutchouc naturel ; et du MWNT fonctionnalisés au SDS (dodécylsulfate de sodium) (c) du NR/MWNT-5phr (d) de NR/MWNT-10phr ; et de MWNT pur (e) du NR/MWNT-5phr, (f) du NR/MWNT-10phr [128]. 75
Figure 47 : Structure cage d'un oligosilsesquioxane [61]. 76
Figure 48 : Structures possibles de POSS [129]..... 77
Figure 49 : Structure chimique d'un $Vinyle_8T_8$ (à gauche) et d'un $phényle_{12}T_{12}$ (à droite) [61]..... 78
Figure 50 : Préparation du POSS par hydrolyse du trichlorosilane [141]. 79
Figure 51 : Interactions possibles entre la matrice et les POSS en fonction de la fonctionnalité des POSS [142].80
Figure 52 : Quelques-unes des fonctions qui peuvent être préparées à partir de précurseurs POSS [132]. 80
Figure 53 : Etude de la dégradation thermique par TGA sous air de différentes fonctionnalisations de POSS [144]. 81
Figure 54 : Synthèse d'un POSS pour utilisation comme agent de réticulation dans une matrice PDMS [146]. .. 81
Figure 55 : POSS introduit dans un polymère. POSS comme : (a) charge inerte (b) groupe pendant, (c) monomère dans la chaîne polymère et (d) agent de réticulation [141]. 82
Figure 56 : Préparation de copolymères d'acrylate-octafluoropentyle POSS (AIBN=(2,20-azobis(2-methylpropionitrile))) (POSS à un groupe fonctionnel = groupe pendant)[147]. 83
Figure 57 : Représentation schématisée des architectures moléculaires de chaînes polymères linéaires incorporant des cages POSS. (a) aléatoire; (b) en bloc aléatoire; (c) tri- bloc; (d) di-bloc; (e) téléchélique; (f) hémi-téléchélique et (g) téléchélique centré. La ligne droite représente la chaîne de polymère et les points représentent les POSS [137][134]. 83
Figure 58 : Préparation du mélange POSS-REC/NR [152]..... 85
Figure 59 : Schéma des réseaux de réticulation PDMS/Vi-POSS [148]. 86
Figure 60 : a) Résultats TGA à différents taux de perte de masse d'un PDMS/CNT, après la décomposition thermique dans l'air. b) divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS [155]. 87

Figure 61 : Représentation de la réticulation de POSS dans un FKM. Le noyau de silice octaédrique entouré par des molécules organiques avec un groupe OH a été représenté par un octogone plan avec deux groupes hydroxyles pour expliquer l'action de réticulation du POSS. Le mécanisme est similaire à la réaction de vulcanisation du FKM avec du bisphénol [156]. 88
Figure 62 : Présentation de la matrice en FKM et des monomères utilisés dans notre étude [13]. 93
Figure 63 : Formule générale des peroxydes de diacyles. 94
Figure 64 : Mécanisme général de la réticulation au peroxyde [158]. 95
Figure 65 : Mécanismes physiques de l'effet des coagents sur la réticulation [158]. 96
Figure 66 : Peroxyde 2,5-Bis-(terc.butylperoxy)-2,5-dimethylhexane. 96
Figure 67 : Structure chimique de l'isocynurate de triallyl (triallylisocyanurate) [164]. 96
Figure 68 : Illustration des notions de surface et de structure [165]. 97
Figure 69 : Principe de la création de films minces avec l'équipement du Doctor Blading (Handcoater) [166]... 99
Figure 70 : Vue de côté d'une création de film mince [167]. 101
Figure 71 : Réémissions induites par une interaction faisceau électronique/matière et poire de diffusion correspondante [168]. 103
Figure 72 : Présentation de la découpe avec un ultramicrotome. (a) Découpe et récupération du film sur le couteau, (b) Vue d'ensemble de la découpe à sec et (c) Vue de profil de la découpe. (Source : http://temsamprep.in2p3.fr). 104
Figure 73 : Courbe classique de la décomposition d'un polymère [174]. 106
Figure 74 : (a) Eprouvette HC et (b) comparaison éprouvette HC et éprouvette H4. 110
Figure 75 : Dispositif de mesure par stéréo-corrélation – Caméra 3D Aramis (GOM). 110
Figure 76 : Eprouvettes HC peintes en blanc avec mouchetis noir. 111
Figure 77 : (a) Représentation des mesures d'essais : courbe bleue sollicitation imposée, courbe rouge réponse du matériau. (b) Mors de tension film [179]. 112
Figure 78 : (a) Eprouvette rectangulaire après préparation. (b) Mise en place d'un film sur les mors de traction de la DMA/TA. 113
Figure 79 : Clichés MET du FKM en format film mince. 114
Figure 80 : Observations du FKM en format film mince. (a) Cliché MEB et (b) spectre EDX. 115
Figure 81 : Thermogramme DSC à 20°C.min^{-1} du FKM suivant le programme 2. 115
Figure 82 : Décomposition classique des FKM. Kc sans résidu et Kf avec résidu [186]. 116
Figure 83 : Courbes thermogravimétriques à 20°C.min^{-1} du FKM sous deux atmosphères différentes. 117
Figure 84 : Spectre infrarouge réalisé sur un film mince de FKM. 118
Figure 85 : Intégration des pics GPC-SEC obtenue pour l'analyse du FKM. 119
Figure 86 : (a) Assignation des pics RMN du ^{19}F du FKM selon Ibester et al. [39] (b) Séquences possibles de 3 à 5 atomes de carbone du terpolymère (HFP-TFE-VF_2) [193]. 120
Figure 87 : Températures de transition vitreuse en fonction du taux de VF_2 dans différente composition de FKM [20]. 122
Figure 88 : Clichés MEB du film mince G+R réticulé. 122
Figure 89 : Clichés MET du film mince G+R réticulé. 123
Figure 90 : Observations MET de nanoparticules de $CaCO_3$ seules par coloration négative [195]. 123
Figure 91 : Représentation des agrégats de silice [196]. 123
Figure 92 : Clichés MET des charges seules (noir de carbone + silice). 124
Figure 93 : (a) Thermogramme DSC à 20°C.min^{-1} du film G+R vulcanisé et cru sous N_2, (b) Vue zoomée du thermogramme. 125
Figure 94 : Courbes thermogravimétriques à 20°C/min du film G+R réticulé sous deux atmosphères différentes. 126
Figure 95 : Spectres FTIR des films G+R cru et G+R réticulé. 127
Figure 96 : Spectres FTIR des films G+P et G+R réticulés. 128
Figure 97 : Réseau idéalisé dérivé d'un coagent. (A) domaines de coagents greffés en réseau, (B) coagent formant une réticulation efficace, (C) greffon de coagent ne formant pas de réticulation efficace [205]. 128
Figure 98 : Caractéristiques mécaniques des caoutchoucs en fonction du taux de réticulation [206]. 129
Figure 99 : Effet Payne des films FKM, G+P (réticulé) et G+R (cru et réticulé) ; et valeurs des E' dans la zone linéaire. 129

Figure 100 : Variation du module de cisaillement en phase G avec un travail d'oscillation de déformation pour un composé de bande de roulement de pneu NR vulcanisé et non vulcanisé [209]. 130
Figure 101 : Clichés MEB du F10 MC réticulé sous format film mince et plaque. 131
Figure 102 : Clichés MET du F10 MC réticulé sous format filme mince et plaque. 132
Figure 103 : Thermogramme DSC du F10 MC Plaque et Film vulcanisés et du F10 MC non vulcanisé. 133
Figure 104 : Perte de masse d'un polypropylène en fonction de l'épaisseur en mm de l'échantillon analysé. (1) 0,05mm ; (2) 0,127mm ; (3) 0,254mm et (4) 0,508mm. Pour une montée en température de 50°c à 850°C à 10°C.min^{-1} [17]. 134
Figure 105 : Courbes thermogravimétriques à 20°C.min^{-1} du F10 MC plaque et film réticulés sous deux atmosphères différentes. 134
Figure 106 : Eprouvette (a) avec h=20mm et w=9mm ; et (b) avec h=20mm et w=40mm. Facteur de forme=h/w [214]. 135
Figure 107 : Représentation du champs de contrainte en présence ou non de cisaillement (a) Eprouvette sans cisaillement, (b) éprouvette avec cisaillement [214]. 136
Figure 108 : Tracé de I_2 en fonction de I_1 pour un essai sur F10 MC réticulé avec éprouvette rectangulaire w=9 mm (cf. Figure 106). 137
Figure 109 : Vérification par la stéréo-corrélation de la mesure des déplacements de la machine de traction Zwick. Essai de traction uniaxiale. Comparaison des déformations enregistrées par la traverse et obtenu par stéréo-corrélation. Eprouvette HC plaque de F10 MC. 137
Figure 110 : Courbes des essais de traction à rupture à 1mm/min à température ambiante sur plaque et film de F10 MC réticulés. (Allongement mesuré avec le déplacement de la traverse). 138
Figure 111 : Forme idéalisée d'une courbe de module élastique classique [215]. 139
Figure 112 : Dépendance en amplitude du module de conservation des échantillons Br/N330 (matrice butyle chargée en particules de noir de carbone) [207]. 140
Figure 113 : Effet Payne du F10 MC plaque et film réticulés. 140
Figure 114 : Balayage en température F10 MC Plaque et F10 Film mince réticulés, f= 1Hz, déformation = 0,05%. 141
Figure 115 : Amas de CNT_NP, clichés MET (ZEISS 100kV). 148
Figure 116 : Amas de CNT_NP, clichés MET (JOEL1230 120kV). 148
Figure 117 : Lien entre le diamètre d'un SWNT et (a) le module de Young et (b) le coefficient de poisson [223]. Par application de calculs de mécanique moléculaire avec les fonctions potentiels de REBO (Reactive Empirical Bond Order), de Morse modifié et d'UFF (Universal Force Field). 148
Figure 118 : Lien entre le nombre de paroi d'un MWNT et (a) le module de Young et (b) le coefficient de poisson [223]. 149
Figure 119 : Effet de la longueur des CNT sur (a) la diffusivité thermique et la conductivité thermique correspondante et (b) la résistance électrique et la conductivité des composites CNT(35wt.%)/BMI [224]. 149
Figure 120 : Vue schématique de la morphologie des agrégats de charges dans trois régimes de concentration. Pour $\Phi<\Phi^*$ le renforcement est dû à l'amplification hydrodynamique par des particules ($\Phi <\Phi^+$) ou des groupes ($\Phi> \Phi^+$) avec $\Phi_{eff} = \Phi$ ou $\Phi_{eff} = \Phi / \Phi_A$ (Φ_A : fraction solide locale), respectivement. Pour $\Phi> \Phi^*$ le renforcement est dû à la déformation d'un réseau de charges plus flexible [207]. 150
Figure 121 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} sous N_2 des CNT seuls. 150
Figure 122 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du CNT-NP et CNT-CO sous air. 151
Figure 123 : Spectres FTIR des CNT-NP et CNT-CO. 152
Figure 124 : Interaction par unité de longueur entre deux SWNT de 1µm de long, en fonction de la distance entre les deux tubes [233] [234]. 154
Figure 125 : Présentation du processus de cavitation [239]. 155
Figure 126 : Clichés MET pour un temps de dispersion de 30min à 360W, (mélange acétone/CNT). 156
Figure 127 : Clichés MET pour un temps de dispersion de 2h30 à 360W, (mélange acétone/CNT). 156
Figure 128 : Protocole de dispersion des nanotubes de carbone. 157
Figure 129 : Clichés MET de G+CNT-NP_5phr après exposition à trois temps d'ultrasons : 1h, 1h30 et 2h. 158
Figure 130 : Clichés MET de G+CNT-NP_10phr après exposition à trois temps d'ultrasons : 1h, 1h30 et 2h. 159
Figure 131 : Clichés MET de G+CNT-NP_15phr (après exposition à trois temps d'ultrasons : 1h, 1h30 et 2h. 159

Figure 132 : Etat de surface des films obtenus. (a) en cas de mauvaise dispersion (b) dans les conditions optimisées. 160
Figure 133 : Clichés MEB de la surface d'un film G+R+CNT-CO_5phr réticulé. 160
Figure 134 : Clichés MEB de la surface d'un film G+R+CNT-NP_5phr réticulé. 161
Figure 135 : Images MEB montrant des MWCNT dispersés sur une coupe transversale de nanocomposite PDMS/CNT. Le nanocomposite contient environ 7phr de nanotubes de carbone fonctionnalisés répartis dans toute sa matrice. L'observation a été faite sur la même zone de surface avec le grossissement croissant suivant: (a) x160 ; (b) x1000 ; (c) x3000 ; et (d) x10 000 [232]. 161
Figure 136 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} du (a) G+R+CNT-NP et (b) G+R+CNT-CO, cru (courbes pointillées) et réticulé (traits pleins). 163
Figure 137 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-NP réticulé sous air. 164
Figure 138 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-NP réticulé sous diazote. 165
Figure 139 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-CO réticulé sous air. 166
Figure 140 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-CO réticulé sous diazote. 166
Figure 141 : Courbes des essais de traction à rupture à 1mm/min sur film de G+R+CNT réticulé à température ambiante. (Allongement mesuré avec le déplacement de la traverse). 167
Figure 142 : (a) Courbes moyennes des essais de traction à rupture à 1mm/min sur film de G+R+CNT réticulé à température ambiante. (b) zoom sur les courbes. 168
Figure 143 : Clichés MEB des faciès de rupture d'une éprouvette HC des mélanges G+R+CNT. 169
Figure 144 : Balayage en température des films de G+R+CNT-NP réticulé, f= 1Hz, déformation = 0,05% 171
Figure 145 : Balayage en température des films de G+R+CNT-CO réticulé, f= 1Hz, déformation = 0,05% 171
Figure 146 : Représentation de l'enchevêtrement conduisant à un contact entre deux fibres et un simple contact fibre/fibre [82]. 172
Figure 147 : Structure chimique des POSS sélectionnés (a) POSS-A, (b) POSS-P et (c) POSS-F. 178
Figure 148 : Clichés MET du POSS-A 178
Figure 149 : Clichés MET du POSS-P 178
Figure 150 : Clichés MET du POSS-F. 179
Figure 151 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} sous atmosphère d'azote réalisés sur : (a) POSS A, (b) POSS-P (c) et POSS-F. 180
Figure 152 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des POSS étudiés (a) sous air et (b) sous azote. 182
Figure 153 : Spectres infrarouges réalisés sur les poudres de POSS. 184
Figure 154 : Protocole de dispersion « classique » des POSS. 186
Figure 155 : Dispersion de POSS-A dans l'acétone pendant 30min. 187
Figure 156 : Aspect des poudres de POSS-A après évaporation de l'acétone après (a) dispersion par agitateur magnétique et (b) dispersion aux ultrasons. 187
Figure 157 : Aspect des poudres de POSS-P après évaporation de l'acétone après (a) dispersion par agitateur magnétique et (b) dispersion aux ultrasons. 187
Figure 158 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} sous atmosphère diazote réalisées sur : (a) POSS A et (b) POSS-P. Les courbes rouges, noires et bleues correspondent respectivement aux poudres non dispersées, dispersées dans l'acétone 10 min par agitateur magnétique et dispersées dans l'acétone 30 min aux ultrasons. 188
Figure 159 : Clichés MEB de G+R+POSS_20phr réticulé : (a et b) POSSA, (c et d) POSS-P et (e et f) POSS-F. 190
Figure 160 : Clichés MET de G+R+POSS_10phr réticulé : (a et b) POSSA, (c et d) POSS-P et (e et f) POSS-F. 190
Figure 161 : Courbes DSC à 20°C.min^{-1} des nanocomposites (a) G+R+POSS-A, (b) G+R+POSS-P et (c) G+R+POSS-F. 194
Figure 162 : Schéma du FKM réticulé: (a) sans charge et (b) avec POSS-A en tant que groupes pendants 195
Figure 163 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-A réticulé sous air. 197
Figure 164 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-A réticulé sous azote 197
Figure 165 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-P réticulés sous air. 198
Figure 166 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-P réticulés sous azote. 198
Figure 167 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-F réticulés sous azote. 199
Figure 168 : Spectres infrarouge réalisés sur les POSS-A et les films G+R+POSSA à 5, 10 et 20phr. 200

Figure 169 : Spectres infrarouge réalisés sur les POSS-A et les films G+R+POSSA_20phr cru et cuit. 201
Figure 170 : Spectres infrarouge réalisés sur G+R et les films G+R+POSSA à 5, 10 et 20phr. 201
Figure 171 : Spectres infrarouge réalisés sur les POSS-P et les films G+R+POSSP à 5, 10 et 20phr. 202
Figure 172 : Spectres infrarouge réalisés sur G+R et les films G+R+POSSP à 5, 10 et 20phr. 202
Figure 173 : Spectres FTIR obtenus par analyses des gaz de décomposition des différents mélanges à 20°C.min^{-1} sous diazote. 203
Figure 174 : Calcul des énergies d'activation par la méthode de Kissinger pour un degré d'avancement fixé (Tmax). 209
Figure 175 : Calcul des énergies d'activation par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa pour différents degrés d'avancement fixés du G+R+POSSA_5phr. 210
Figure 176 : Calcul des énergies d'activation par la méthode de Friedmann pour différents degrés d'avancement fixés du G+R+POSSA_5phr. 210
Figure 177 : Comparaison des propriétés à rupture des G+R+POSS réticulés. (a) Courbes des essais de traction à rupture. (b) Courbes moyennes des nanocomposites. 213
Figure 178 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R réticulé. 214
Figure 179 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSA-10phr réticulé.. 214
Figure 180 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSP-10phr réticulé. . 215
Figure 181 : Courbes DMA des mélanges G+R+POSS-A réticulés avec variation du taux de charges. 216
Figure 182 : Courbes DMA des mélanges G+R+POSS-P réticulés avec variation du taux de charges. 216
Figure 183 : (a) Evolution des modules de stockage en températures (b) Evolution des modules de stockage en températures normé par rapport à la référence G+R. 217
Figure 184 : Système de configuration [288]. 218
Figure 185 : Quelques modèles hyperélastiques. 220
Figure 186 : Représentation d'une chaîne de polymère. 220
Figure 187 : Représentation schématique du faisceau électrique. 225
Figure 188 : Eprouvette normalisée Zodiac pour les essais de VRT 225
Figure 189 : Géométrie du mandrin. 226
Figure 190 : Conditions en déplacement appliquées à la gaine et à l'outil. 227
Figure 191 : Déformation en fin de déploiement obtenue lors de l'étape1 du déploiement de la gaine (avant positionnement sur l'outil). (a) Modélisation obtenu pour le mélange F10 MC, (b) Modélisation obtenue pour le mélange G+R+POSS-A_5phr. 229
Figure 192 : Vue d'ensemble de la modélisation de la gaine. Observation de la première déformation principale (Déformation Nominale ABAQUS) en fin de retour élastique pour le mélange F10 MC (Gaine positionnée sur l'outil). 229
Figure 193 : Zoom sur la section avec variation de diamètre. Observation de la première déformation principale (Déformation Nominale ABAQUS) en fin de retour élastique (Gaine positionnée sur l'outil). (a) Modélisation obtenu pour le mélange F10 MC, (b) Modélisation obtenue pour le mélange G+R+POSS-A_5phr. 230
Figure 194 : Eprouvettes F10 MC réticulées après exposition 84 jours à 250°C. 233
Figure 195 : Comparaison des propriétés à rupture des G+R réticulés en fonction du temps d'exposition à 250°C en étuve. 234
Figure 196 : Comparaison des propriétés à rupture des mélanges G+R+POSS-A réticulés à différent durées d'exposition à 250°C en étuve. 234
Figure 197 : Comparaison des propriétés à rupture des mélanges G+R+POSS-P réticulés à différent durées d'exposition à 250°C en étuve. 234
Figure 198 : Evolution du module à 10 et 100 %, de la contrainte et de la déformation à rupture en fonction du nombre de jours à 250°C en étuve. 235
Figure 199 : Comparaison des propriétés à rupture des F10 MC réticulé en fonction du temps d'exposition à 250°C en étuve. 235
Figure 200 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R réticulé après une exposition de 56 jours à 250°C. 236
Figure 201 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSA-10phr réticulé après une exposition de 56 jours à 250°C. 236

Figure 202 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSP-10phr réticulé après une exposition de 56 jours à 250°C. 237
Figure 203 : Evolution de (a) T_{onset} et (b) $T_{50\%}$ en fonction du nombre de jours vieilli à 250°C. 238
Figure 204 : a) Schéma illustrant la méthode d'arc électrique, b) Schéma du procédé d'ablation laser, c) Schéma de la méthode de décomposition chimique en phase vapeur sur un catalyseur fixe [81]. 266
Figure 205 : Défauts usuels des SWNT [81] A : Cycles à 5 ou 7 carbones dans la structure conduisant à un coude. B : site hybridé sp3 (R = H ou OH). C : Endommagement par des conditions oxydantes laissant un trou dans la structure et des fonctions acides. D : Ouverture d'un SWNT à une extrémité et terminé par des fonctions acides. En plus des terminaisons -COOH, des terminaisons -NO2, -OH, -H et C=0 sont possibles. 267
Figure 206 : Préparation du POSS par hydrolyse du trichlorosilane [141]. 269
Figure 207 : Principales voies de synthèses des POSS T_8 [134]. 269
Figure 208 : Synthèse par conversion des groupes fonctionnels [141]. 270
Figure 209 : Synthèse par réaction de clivage de la cage de POSS [141]. 270
Figure 210 : Synthèse par la réaction dite "corner-capping" [141]. 271
Figure 211 : Exemple de courbe obtenue à l'issu d'un essai de consistance Mooney [310] 272
Figure 212: Préparation des piluliers. 273
Figure 213 : Elcometer 4340, utilisé pour la création de films minces. 273
Figure 214 : Essais de traction uniaxiale pour valider le choix de la vitesse sur F10MC 274
Figure 215 : Schéma de tamisage moléculaire [http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/ancien_site/CHIM/Chromato01/chromato1.htm]. 277
Figure 216 : Représentation schématique d'une expérience RMN [192]. 279
Figure 217 : Répartition de la population de spins en l'absence et en présence d'un champ magnétique externe (B0) En présence d'un champ, la répartition des spins entre les différents états d'énergie conduit à l'apparition d'une aimantation macroscopiques M0 alignée sur B0 [3]. 279
Figure 218 : Spectre RMN ^{1}H du FKM. 281
Figure 219 : Spectre RMN^{19}F du FKM. 281
Figure 220 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S1. 282
Figure 221 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S2. 282
Figure 222 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S3. 283
Figure 223 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S4. 283
Figure 224 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S5. 284
Figure 225 : Champs de déformation obtenus sur les éprouvettes rectangulaire 9 mm X 10 mm. 289
Figure 226 : Résultats bruts des essais de cisaillement pur sans vieillissement – F10 MC film. 290
Figure 227 : Présélection des résultats des essais de cisaillement pur sur le F10 MC film. 291
Figure 228 : Sélection des résultats des essais de cisaillement pur sur le F10 MC film. 292
Figure 229 : Résultats bruts des essais de cisaillement pur sans vieillissement - éprouvettes rectangulaires 9mm X 10mm - F10 MC film. 292
Figure 230 : Résultats bruts des essais de traction à rupture pur sans vieillissement - éprouvettes HC - F10 MC film. 293
Figure 231 : Schéma du montage expérimental d'homogénéisation des dispersions par les ultrasons [315]. 296
Figure 232 : Présentation du processus de cavitation [239]. 296
Figure 233 : Energie fournie par l'ultrason en fonction de la profondeur d'immersion de la sonde, pour différentes sélections d'amplitude d'onde. [103]. 297
Figure 234 : Montage avec bain de glace pour la réalisation des nanocomposites à base de CNT. 298
Figure 235 : Thermogrammes TGA, DTG du G+R+CNT sous azote. 299
Figure 236 : Thermogrammes TGA, DTG du G+R+CNT sous air. 299
Figure 237 : Les trois formes commerciales des POSS [133]. 300
Figure 238 : Thermogrammes DSC du POSS-A poudre en creuset ouvert et creuset fermé. 301
Figure 239 : Comparaison des propriétés à rupture en fonction de la technique de dispersion. 304
Figure 240 : Spectres infrarouges réalisés sur le G+R+POSSA-20phr réticulé, avant et après étuvage d'1h à 80°C. 306
Figure 241 : Effet Payne des mélanges G+R et G+R+POSS. 307

Introduction

Les élastomères sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications industrielles, notamment dans l'automobile (amortissement, étanchéité...) et l'aéronautique (isolation thermique et chimique, vibration...). Ils ont des propriétés mécaniques qui en font des matériaux à part. En particulier, ils ont une capacité de déformabilité de l'ordre de quelques centaines de pourcent associée à un comportement quasi-réversible.

L'aéronautique est un domaine en constante évolution pour faire face à des contraintes toujours plus sévérisantes et donc le développement de nouveaux matériaux est un enjeu incontournable. Cela peut s'expliquer par le besoin d'avoir des pièces toujours plus performantes et toujours plus légères pour des enjeux tant environnementaux que financiers. Les élastomères ainsi utilisés sont généralement sujets à de sévères chargements cycliques, chimiques, mécaniques et thermiques. Tous ces effets entraînent dans certaines situations, une dégradation des performances du matériau pouvant aller jusqu'à l'apparition de fissures et finalement à la rupture de la pièce.

Zodiac Aerospace est un équipementier aéronautique français spécialisé dans les systèmes embarqués, les systèmes de sécurité et l'aménagement des cabines d'avion et un des leaders mondiaux des équipements et des systèmes aéronautiques. Les savoir-faire technologiques de Zodiac Aerospace sont organisés autour de deux activités principales : Aircraft Interiors et Systèmes. Des solutions sont développées pour le confort et la vie à bord des aéronefs ainsi que des systèmes embarqués pour la sécurité en vol et au sol.



(a) Système de protection de câble, conduit tressé et plat, gaine flexible



(b) Manchon métallique et composite



(c) Harnais de train d'atterrissage, harnais de réservoir à carburant, harnais spéciaux

Figure 1 : Gamme de produits de Zodiac Interconnect.

Zodiac Interconnect est spécialisé dans la conception, la fabrication et l'entretien de composants et de systèmes de connexion tels que des solutions de protection de câblage, des gaines, des connecteurs, des tuyaux, des harnais électriques et des boitiers, pour les marchés aéronautiques civils et militaires (Figure 1). Il est également transformateur de matériaux élastomères et fabriquant de tubes extrudés. Plus

particulièrement, des faisceaux d'interconnexion électrique destinés à évoluer en milieux sévères sont conçus et produits sur ce site.
Son service R&T est chargé du développement de nouveaux systèmes destinés notamment à des nouvelles générations de moteur d'avion. Ceci englobe les problématiques de systèmes de protection élastomère à partir de leur formulation jusqu'au procédé de mise en forme et de mise en place des gaines sur les faisceaux électriques. Les objectifs du besoin industriel sont essentiellement axés sur les contraintes thermomécaniques du produit liées à son environnement d'utilisation sévère.
L'objectif de la thèse est de développer une nouvelle formulation d'élastomères destinée à la fabrication de gaines de protection de faisceaux électriques (Figure 2) pour les moteurs d'avion
L'élastomère historiquement utilisé est un élastomère fluoré, plus particulièrement un FKM.

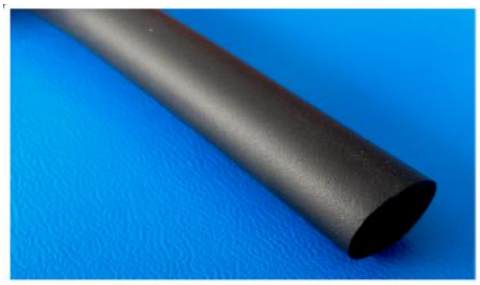


Figure 2 : Tube FKM utilisé pour la protection de faisceaux

Tableau 1 : Principaux critères du cahier des charges de la qualification de tube

Propriétés	Conditions et normes	Exigences
Contrainte à rupture	ISO 37	>10,5 MPa
Module à 100%	ISO 37	<2,9 MPa
Allongement à rupture	ISO 37	>300%
Dureté (Shore A)	NFL 17-106	<85
Résistance au déchirement	NFL 17-106	>20 kN/m
Endurance en température	Durée : 168h Température : 260°C	Variation de contrainte à rupture <25% Variation allongement à rupture <15% Variation résistance au déchirement <20% Variation dureté (Shore A) <10

La nouvelle formulation développée doit respecter un cahier des charges spécifique à cette application. Ce matériau devra ensuite être qualifié et breveté par Zodiac Aerospace. Depuis le début de la collaboration entre le Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé sur la plateforme du CERMEL (Centre d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux Elastomères) et Zodiac Interconnect (2012), plusieurs formulations ont été proposées par le CERMEL et le fournisseur de caoutchoucs de Zodiac Interconnect afin de trouver un matériau correspondant à tous les critères du cahier des charges.
Dans le cadre de cette thèse, après pré-études en amont et suite à une veille technologique, le FKM est resté l'une des matrices répondant au mieux à toutes les contraintes technologiques (imposées par un cahier des charges « aéronautique » drastique), scientifiques et économiques. Il appartient à une famille de caoutchoucs présentant les meilleures caractéristiques pour répondre aux conditions de l'application, tant au niveau de ses propriétés que du coût.
Les propriétés mécaniques avec et sans influence de la température constituent la première priorité de l'entreprise. Les principales qualifications du produit sélectionné sous le format de tube extrudé sont présentées dans le tableau 1. Une formule imposée (F10 MC) respectant ce cahier des charges a servi de référence au développement des nanocomposites de cette étude.

Pour anticiper les futurs besoins, il est indispensable de développer un matériau innovant capable de tenir des performances mécaniques à une température supérieure à celle actuellement homologuée et confidentielle.

Une voie originale pour améliorer certaines propriétés et s'intégrant dans les enjeux de recherche actuels, consiste à concevoir de nouveaux matériaux type nanocomposite incluant des charges plus ou moins spécifiques, telles que des nanofibres ou des nanoparticules.
Dans le domaine des élastomères, l'incorporation de nanocharges classiques (noir de carbone, silice) génère des agrégats et implique souvent des compromis dans le choix des propriétés physiques à améliorer.
Les nanocomposites sont des composés dans lesquels les particules nanométriques (1-100nm) sont dispersées dans la matrice hôte. Ces nanoparticules peuvent procurer des propriétés fonctionnelles (thermique, électrique, mécanique, …) et structurales (renforcement, cohésion, greffage, …) désirées sans compromettre celles de la matrice. Cependant, l'utilisation de nanoparticules n'est pas sans obstacle. Plusieurs paramètres tels que la dimension, l'énergie de surface et le type de liaison crées avec la matrice sont à prendre en considération. De plus, l'étape de dispersion dans la matrice est souvent la plus problématique, et sa qualité est largement fonction de la technique d'élaboration choisie.
Il est également important de préciser que si les nanoparticules sont particulièrement intéressantes pour les améliorations du module, de la résistance mécanique, de la résistance à la chaleur, de la porosité (propriété de barrière) et de l'inflammabilité, ces améliorations sont souvent également dépendantes de la matrice utilisée.
Chaque couplage nanoparticules/matrice est spécifique et conduit à des propriétés associées quasi uniques. L'investigation d'un type de nanocomposite nanoparticules/matrice est difficilement généralisable à d'autres types de matrices.

Deux familles de nanoparticules tenant à hautes températures sont sélectionnées ; les nanotubes de carbone (CNT) pour leur conductivité thermique et leur dimensions (1D micron et 2D nano) et les polyhedral oligomeric silesquioxanes (POSS) pour leur grande compatibilité, leur taille nanométrique (3D nano) et leur facilité d'emploi.
L'originalité de cette thèse réside dans le développement et dans l'étude thermomécanique de nouveaux nanocomposites FKM/CNT et FKM/POSS avec des couplages charges/matrice non étudiés encore dans la littérature à notre connaissance.
Une étude expérimentale sur charges seules et sur nanocomposites est ainsi réalisée avec deux types de CNT et trois types de POSS pour différents taux de charges chacun. Pour compléter l'analyse, la matrice FKM avec et sans agent réticulant ainsi que la référence F10 MC (FKM, système de réticulation au peroxyde, noir de carbone et silice) ont également été investiguées.
Afin de mener à bien ce projet, il a été indispensable de modifier la mise en forme du mélange industriel (classiquement mis en œuvre sous forme de tubes extrudés ou de plaques) à une configuration de films minces, plus facile à utiliser et à préparer en laboratoire. Les exigences du cahier des charges (Tableau 1) ont donc été ajustées en fonction des particularités inhérentes à ce format, et seront présentées dans ce manuscrit.

Ce mémoire est composé de quatre parties. La première fait état des connaissances actuelles en matière de matrices haute température et de nanoparticules susceptibles d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques d'élastomères. Puis dans un second chapitre, la présentation des matériaux, des méthodes expérimentales et la caractérisation des mélanges de référence sont réalisées. Avant d'introduire des nanoparticules dans la matrice, il est indispensable d'étudier les propriétés mécaniques, thermiques et

chimiques de la matrice seule (FKM), de la matrice réticulée (FKM + agent de réticulation) et enfin de la référence industrielle (F10 MC). Les chapitres 3 et 4 traitent de l'étude des nanocomposites respectivement à base de CNT et de POSS pour la matrice FKM réticulée. Les résultats obtenus sont complétés par une étude sur la cinétique de dégradation, sur la modélisation numérique de la gaine lors de son utilisation et d'un vieillissement thermique. Les conclusions et perspectives de ce travail sont exposées lors d'un dernier chapitre.

Chapitre 1 :
Etat de l'art sur les fluoroélastomères et sur les nanoparticules pour des applications à haute température

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les fluoroélastomères et sur les nanoparticules pour des applications à haute température 33
1-I. Les Fluoroélastomères 35
1-I.1. Généralité sur les élastomères 35
1-I.2. Présentation des fluoropolymères 37
1-I.3. Les FKM 39
1-I.4. Les FFKM 43
1-I.5. Les Fluorosilicones 46
1-I.6. Bilan et choix de la matrice 48
1-II. Les nanoparticules dans les élastomères 48
1-II.1. Généralités sur les nanoparticules 48
1-II.2. Caractérisation des nanocharges 50
1-II.3. Interactions charges/matrice 50
1-II.4. Comportement mécanique charge-matrice 51
1-II.5. Bilan et choix des nanocharges 53
1-III. Cas particulier : Les CNT 54
1-III.1. Présentation 54
1-III.1.1. Présentation générale 54
1-III.1.2. Propriétés générales des CNT 57
1-III.1.3. Synthèse et purification 59
1-III.2. Les modes de pré-dispersion 59
1-III.2.1. Dispersion dans un solvant 60
1-III.2.2. Dispersion avec surfactant 60
1-III.2.3. Dispersion dans un polymère 62
1-III.3. Les modes de dispersion 63
1-III.3.1. Dispersion dans un solvant 63
1-III.3.2. Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide 64
1-III.3.3. Polymérisation *in-situ* 65
1-III.4. Intégration dans une matrice élastomère 65
1-III.4.1. Nanocomposites FKM/CNT 66
1-III.4.2. Nanocomposites silicone/CNT 70
1-III.4.3. Nanocomposites NR/CNT 73
1-IV. Cas particulier : Les POSS 76
1-IV.1. Présentation 76
1-IV.1.1. Présentation générale 76
1-IV.1.2. Synthèse 79
1-IV.1.3. Fonctionnalisation 79
1-IV.2. Dispersion des POSS 81
1-IV.2.1. Polymérisation *in-situ* 82
1-IV.2.2. Mélange physique 84
1-IV.3. Intégration dans une matrice 84
1-IV.3.1. Nanocomposites NR/POSS 85
1-IV.3.2. Nanocomposites Silicone/POSS 85
1-IV.3.3. Nanocomposites FKM/POSS 87
1-V. Conclusion 88

L'étude s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux nanocomposites aux propriétés thermiques et mécaniques élevées. Le couplage : matrice haute performance – nanoparticules est un choix décisif dépendant de chacun des deux constituants principaux (propriétés relativement thermiques stables) ainsi que le mode de fabrication afin d'améliorer les propriétés recherchées.
Avant d'introduire des nanoparticules dans la matrice, il est paru indispensable d'étudier, dans un premier temps, les matrices existantes pour s'assurer du choix le plus pertinent en termes de propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Il existe plusieurs matrices "haute performance". Seules celles respectant les critères de résistances chimiques indispensables pour l'application industrielle ont été retenues, ce sont celles appartenant à la famille des fluoroélastomères.
Dans un second temps, une analyse des propriétés des nanoparticules sélectionnées pour leur capacité de haute tenue en température est réalisée. Après une présentation générale, deux cas particuliers ont été privilégiés : les CNT et les POSS, en les associant à trois matrices différentes (FKM, silicone et NR (Natural rubber)) pour mettre en exergue le potentiel de chacune et la difficulté de généraliser les phénomènes mis en jeu.

1-I. Les Fluoroélastomères

1-I.1. Généralité sur les élastomères

Les polymères sont composés de longues chaînes d'atomes de carbone, sur lesquelles sont fixées des éléments propres à la chimie organique (carbone, hydrogène, oxygène, azote), plus quelques autres éléments tels que le chlore, le fluor et le soufre. Ces longues chaînes moléculaires sont appelées macromolécules. Plusieurs types d'arrangement sont possibles, les chaînes peuvent adopter une structure dite amorphe ou cristalline. Pour la structure amorphe, elles se replient et se déploient dans l'espace pour adopter une configuration de pelote statistique correspondant à un état de désordre à l'échelle moléculaire. Pour une structure cristalline, les chaînes suivent un arrangement ordonné avec une conformation régulière (sous forme de zigzag plan ou en hélice par exemple). La formation de cristaux nécessite une énergie importante lors de la synthèse [1]. En réalité, un polymère n'est jamais 100% cristallin, il possède aussi une phase amorphe : c'est alors un matériau semi-cristallin (Figure 3).

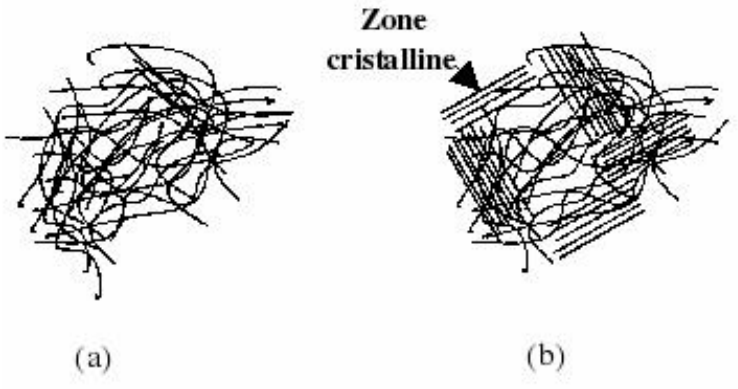


Figure 3 : Organisation inter-chaînes des polymères, (a) structure amorphe, (b) structure semi cristalline [2].

Les élastomères sont obtenus à partir de chaînes linéaires ou ramifiées. Ils sont principalement amorphes et constitués de longues chaînes macromoléculaires comptant de 10 000 à 50 000 unités répétitives [3]. Les élastomères sont issus soit de l'hévéaculture, pour les élastomères naturels ; soit de l'industrie pétrochimique, pour les élastomères synthétiques. Les élastomères naturels sont des polyisoprènes issus

de la photosynthèse et les synthétiques sont obtenus par polyaddition ou polycondensation d'un seul ou de plusieurs monomères.
A l'état cru, c'est-à-dire sans vulcanisation (ou non réticulé), le matériau est comparable à un fluide très visqueux constitué de chaînes macromoléculaires chimiquement indépendantes. La cohésion de l'ensemble est assurée par des interactions secondaires de type Van der Waals et par des nœuds d'enchevêtrement (on parle de pelote statistique). Sous l'application d'une contrainte extérieure, elles glissent irréversiblement les unes sur les autres et se relâchent, créant ainsi du fluage et une déformation permanente, en cas de réorganisation irréversible. Pour pallier cette plasticité qui exclut toute stabilité dimensionnelle ainsi que toute possibilité d'utilisation mécanique classique, l'élastomère est réticulé. L'élastomère, ingrédient de base (souvent appelé « gomme ») en présence d'un agent réticulant (ou de vulcanisation) peut réticuler. Le procédé de réticulation confère à l'élastomère une structure tridimensionnelle grâce à la création de liaisons covalentes entre les chaînes, les liant ainsi chimiquement les unes aux autres. L'élastomère devient alors réticulé, le nombre de liaisons interchaînes étant assez limité permet encore des déplacements importants entre les chaînes. Les caoutchoucs ont en effet la meilleure capacité à se déformer dans toutes les directions par rapport aux autres matériaux. Leur quasi-réversibilité des déformations peut s'appliquer pour des déformations allant jusqu'à 800%. Une autre propriété caractéristique des élastomères concerne leur température de transition vitreuse (Tg) toujours inférieure à la température ambiante. La transition vitreuse est la zone où l'élastomère va passer d'un état vitreux (rigide et fragile) à un état caoutchoutique. En-dessous de la Tg, la mobilité moléculaire est d'autant plus faible que la température baisse, conférant au matériau une forte rigidité et une faible capacité de déformation. L'élasticité est alors d'origine enthalpique avec de faibles déplacements. Au-dessus de la Tg, le matériau est à l'état caoutchoutique, la mobilité des molécules croît avec l'augmentation de la température : le comportement est viscoélastique. Cette mobilité permet un déploiement des chaînes dans le sens de la contrainte entraînant une déformation réversible (élasticité entropique).
A la différence des thermoplastiques, les élastomères ne fondent pas mais se décomposent à haute température. La réticulation est une réaction irréversible qui ne permet pas la remise en forme du matériau par une simple fusion.

En plus du ou des ingrédients de base (gomme(s) + agent(s) réticulant(s)), un caoutchouc peut être formulé, c'est-à-dire que plusieurs ingrédients supplémentaires entrent alors dans sa composition. Les formules industrielles sont complexes et très souvent tenues secrètes. La formulation consiste à mélanger l'élastomère avec des additifs, jouant chacun un rôle particulier [4][5] :

- Les gommes sont classées et codifiées en fonction de la composition chimique de la chaîne polymère suivant la norme ISO 1629.
- Le système de réticulation est principalement composé d'un agent réticulant, le plus souvent du soufre ou une structure moléculaire possédant une fonction peroxyde ; et plus rarement d'oxydes métalliques. Mais ils sont rarement utilisés seuls. Des additifs tels que des accélérateurs, des retardateurs ou des activateurs sont incorporés pour gérer au mieux la vitesse, le taux et la qualité de la vulcanisation.
  Le terme « réticulation » est général tandis que le terme « vulcanisation » est plus généralement réservé à l'ajout de soufre qu'à celui de fonction peroxyde.
- Les charges sont ajoutées à la matrice afin d'améliorer certaines performances comme la rigidité et la résistance à rupture d'un mélange réticulé. C'est le cas du noir de carbone ou de la silice. Mais elles peuvent aussi être ajoutées pour réduire le coût du caoutchouc, c'est le cas du kaolin (argiles) et des craies (roches sédimentaires).

- Les agents de protection, dérivés aminés, phénoliques ou des cires (hydrocarbures saturés) sont destinés à améliorer une performance bien spécifique comme la tenue à l'ozone, à l'oxygène, à la lumière ou enfin à certains agents chimiques.
- Les agents divers, principalement des colorants (pigments), des agents gonflants, des agents de mise en œuvre et des agents ignifugeants sont employés pour des applications très spécifiques.

La composition d'un mélange devient alors complexe. L'influence de l'ajout, de l'ordre d'incorporation de chaque additif et de la méthode d'élaboration (type de mélangeage,..) sur le comportement mécanique global rend l'étude tout aussi complexe. Cependant, certaines propriétés ont été identifiées et sont systématiques de certains comportements mécaniques.

1-I.2. Présentation des fluoropolymères

Les fluoropolymères sont des polymères contenant des atomes de fluor dans leurs structures chimiques. Ils forment à eux seuls une famille bien particulière parmi un large éventail de composites existants. Les premières découvertes ont été réalisées à la fin de l'année 1930 avec la synthèse de polychlorotrifluoroéthylène de faibles poids moléculaires. Il existe deux types de polymères fluorés : les polymères perfluorés et ceux partiellement fluorés. Dans le premier cas, tous les atomes d'hydrogène dans la chaîne polymère ont été remplacés par des atomes de fluor. On parle alors de perfluoropolymères. Dans le second cas, la structure polymère est constitué à la fois d'atomes d'hydrogène et de fluor [6]. Les premiers polymères fluorés ont très vite été remplacés par des élastomères fluorocarbonés, plus résistants à la chaleur. L'historique du développement de cette famille de matériaux est présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Etape du développement des polymères fluorés [7][6].

1st Generation: Fluorinated homopolymers	
1934–1938	PCTFE (C_2F_3Cl), PTFE (C_2F_4)
1950	PVDF ($C_2H_2F_2$), PVF (C_2FH_3), PTrFE (C_2F_3H)
2nd Generation: Fluorinated copolymers	
1950–1960	VDF/CTFE ($C_2H_2F_2$–C_2F_3Cl)
	VDF/HFP ($C_2H_2F_2$–C_3F_6)
	FEP (C_2F_4–C_3F_6)
	PFA (C_2F_4–CF_2=CF–OC_3F_7)
1980	ETFE (C_2H_4–C_2F_4)
	E/CTFE (C_2H_4–C_2F_3Cl)
	Elastomers (see Table 2)
	Copolymers of fluorinated acrylates
1989	Amorphous transparent copolymers: Cytop® and Teflon® AF (then Hyflon® AD, 1996)
3rd Generation: Fluorinated functional polymers	
1980	Ion exchange membranes; room temperature crosslinkable paints
1995	Crosslinkable resins and elastomers

Les principaux élastomères fluorés commerciaux sont (norme ISO 1629) [8], [9] :

- Le FKM : caoutchouc fluoré à groupes fluorés.
- Le FEPM : copolymère de tétrafluoroéthylène-propylène.

- Le FFKM : caoutchouc perfluoré pour lequel tous les substituants sont fluorés.

Dans la littérature plusieurs références sont associées à ce matériau : FKM, FPM et Viton®. Ces abréviations proviennent de normes ou de marques déposées. FPM est l'abréviation internationale selon la norme DIN/ISO. FKM est l'acronyme de la catégorie « élastomère fluoré », selon la norme américaine ASTM. Viton® est la marque déposée par "Dupont Performance" [10][9].

Les polymères fluorés sont des composés prisés en raison de leur polyvalence. En effet, ils englobent un large éventail de matériaux : thermoplastiques, plastomères (matériau qui sous l'action d'une contrainte peut subir une déformation élastique accompagnée d'une déformation plastique) et élastomères. Ils peuvent être semi-cristallins ou amorphes. La combinaison unique de propriétés est également un de leur avantage : la thermostabilité élevée (plus la teneur en fluor augmente, plus le polymère est thermostable), l'hydrophobie, la lipophobie (affinité d'une substance pour les solvants apolaires et insoluble dans les solvants polaires), l'oléophobie (se dit d'une surface qui repousse les liquides organiques tels que les alcools ou les hydrocarbures qui restent sous forme de goutte), la résistance au vieillissement et à l'oxydation, la stabilité chimique, la faible perméabilité aux gaz, la faible inflammabilité, la faible énergie de surface, la faible absorption d'humidité et la faible constante diélectrique [11]. Ils sont thermiquement plus stables que leurs analogues hydrocarbonés [12].
Les fluoropolymères possèdent l'ensemble de ces propriétés grâce à leur faible polarisabilité et leur forte électronégativité liées à la présence de fluor, grâce à leur faibles interactions intermoléculaires (rayon de Van der Waals de l'atome de fluor : 1,3Å) et à leur forte énergie de liaisons F-C (485kJmol^{-1} contre 347kJmol^{-1} pour les liaisons C-C) [7]. La présence d'atomes de fluor peut expliquer certaines propriétés du fait de sa structure électronique (saturation) et de son encombrement stérique.

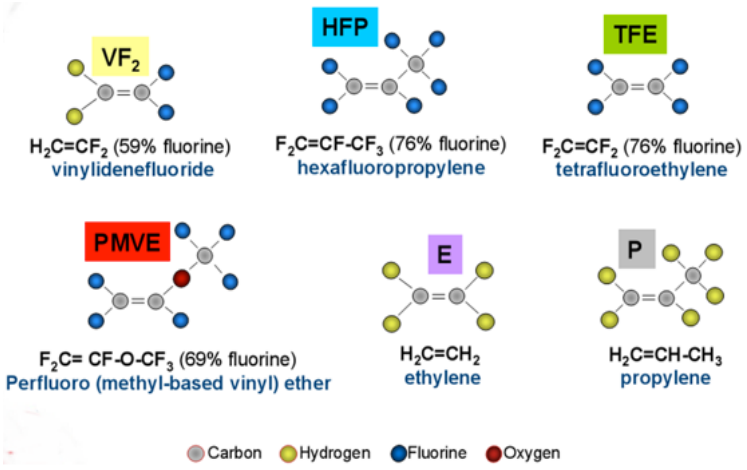


Figure 4 : Principaux monomères utilisés dans les fluoropolymères (Fluoroalcanes) [13].

Les élastomères fluorocarbonés sont synthétisés à partir de la combinaison radicalaire de différents fluoroalcènes. Différents monomères sont utilisés pour leur confection : le fluorure de vinylidène (VF_2 = VDF), l'hexafluoropropylène (HFP), le tétrafluoroéthylène (TFE), le perfluorométhylvinyléther (PMVE), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le pentafluoropropane (PFP), l'éthylène (E) et le propylène (P) [9] (Figure 4).
Des « apporteurs » de site de réticulation (appelés également site de vulcanisation) peuvent être éventuellement introduits, pour faciliter la vulcanisation de ces élastomères. Ces sites sont parfois indispensables, en fonction du choix des monomères. Comme le montre la Figure 4, certains ne contiennent peu ou pas d'hydrogène, ceci rend la réaction de vulcanisation d'autant plus difficile. L'obtention de ces différents monomères a été étudiée en détail par Teng [6] et Améduri et al. [7].

Les fluoroélastomères peuvent être des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères. Le Tableau 3 montre les températures d'utilisation de différents fluoropolymères en fonction du pourcentage de fluor et d'hydrogène présents. Le fluor est présent entre 64% et 70% en masse de la masse totale de l'élastomère.

Tableau 3 : Température d'utilisation suivant la quantité de fluor et d'hydrogène de certains fluoroélastomères [7].

Type[a]	Temperature of service, (°C)[b]	F (%)	H (%)
Fluorocarbon elastomers			
VDF/HFP	−18–210	66	1.9
VDF/HFP/TFE	−12–230	66.5–69.5	1.1–1.9
VDF/PMVE/TFE	−27–230	64–66.5	1.1–1.7
TFE/propene	0–200	54–57	4.3
TFE/PMVE	0–280	73	0
TFE/PMVE/E	−15–230	66	1.1
Fluorosilicone	−65–175	37	4.5
Fluorophosphazenes	−65–175	55	1.4

[a] VDF, vinylidene fluoride; HFP, hexafluoropropylene; TFE, tetrafluoroethylene; PMVE, pefluoromethyl vinyl ether.
[b] Range of temperature in continuous service.

Le Tableau 4 regroupe des propriétés mécaniques générales de quatre fluoroélastomères. D'après ce tableau, les propriétés mécaniques (meilleurs allongement et contrainte à rupture) du FKM sont plus performantes que celles obtenues pour les FFKM, mêmes si ces derniers présentent de meilleures propriétés thermiques et chimiques.
De par la pluralité et la diversité des propriétés, les fluoropolymères se retrouvent dans de nombreuses applications très variées comme : la construction, l'automobile, la pétrochimie, la microélectronique, l'aéronautique, l'aérospatial, l'optique et le traitement de surface (textile, papier, cuir et pierre) [9].

Tableau 4 : Propriétés mécaniques de différents fluoroélastomères [7].

Property	Fluoroelastomers			
	FFKM®	FKM®	TFE/P	Fluorosilicone
100% Modulus (MPa)	6.2–13.1	2.1–15.2	2.5–3.5	1.0–6.1
Tensile strength (MPa)	14.5–16.8	9.0–18.6	18.0–20.0	6.2–8.6
Elongation (%)	120–240	100–500	250–350	100–500
Compression set (%) 70 h, 200°C	35–50	≥ 10	45–50	60
Hardness (Shore A)	70–95	90–95	65–75	50–75
Brittle temp. (°C)	− 40 to −30	− 59 to −18	− 40	− 66

Les élastomères fluorocarbonés, très onéreux, ne sont utilisables que dans des applications de haute technicité justifiant un rapport qualité/prix intéressant en fin de vie. Il n'existe pas de statistiques économiques pour ce marché étroit mais l'automobile est le principal utilisateur, suivi par l'industrie chimique et pétrolière puis par le secteur de l'énergie, de l'aérospatiale, de l'aéronautique et le secteur médical [6].

1-I.3. Les FKM

Les FKM ont été mis sur le marché en 1967, ils existent sous forme de différentes combinaisons de copolymère (co-, ter- ou tétrapolymères), suivant leur utilisation. Ils se définissent par une composition

en majorité fait d'atome de carbone et de fluor mais pas seulement, d'autres atomes comme le chlore, l'oxygène ou l'hydrogène peuvent également être présents, c'est ce qui les différencie des FFKM. Le Tableau 5 présente tous les FKM disponibles sur le marché, avec leur nom commercial ainsi que les fournisseurs.

Les fluoroélastomères possèdent la meilleure combinaison de résistance à la chaleur et aux huiles par rapport à tous les élastomères commercialisés [14]. Par ailleurs, ils sont auto-extinguibles (se dit d'une substance qui peut brûler dans une flamme mais qui s'éteint d'elle-même dès qu'on l'en retire) et ininflammables (non-propagation de la flamme). La résistance chimique (tenue aux solvants, par exemple) s'explique principalement par l'énergie de liaison entre le carbone et le fluor qui est l'une des plus élevées. De plus, plus la quantité de fluor sur la chaîne carbonée est conséquente, plus la résistance thermochimique est améliorée [15]. L'encombrement stérique des atomes de fluor sur la chaîne carbonée assure une barrière aux produits chimiques agressifs. C'est également ce qui confère au polymère son caractère hydrophobe et son faible coefficient de frottement [16].
Les FKM sont principalement utilisés en présence de solvants chlorés, d'essence, d'huiles moteurs et de fluides hydrauliques. Le gonflement dans l'huile IRM903 (huile de référence) après 70h à 150°C est inférieur ou égal à 10% [9]. Biron [9] fait état d'une liste exhaustive qui présente sans précision sur la nature exacte des grades et des formulations, des indications générales et subjectives sur la résistance, en l'absence de contrainte mécanique des FKM à divers produits chimiques dont la pureté et la concentration ne sont pas connues. Les FKM sont parfois sélectionnés par défaut. En effet, il est important de préciser qu'ils sont, dans certains cas, déclarés satisfaisants uniquement car aucune autre solution n'existe [9][7].

Tableau 5 : FKM commerciaux [7].

	HFP	PMVE	CTFE	P	HPFP
VDF	Daiel® 801 (Daikin) Fluorel® (3M/Dyneon) Tecnoflon® (Ausimont) SKF®-26 (Russia) Viton® A (DuPont)	–	Kel F® (Dyneon) SKF®-32 (Russia) Voltalef® (Elf Atochem)	–	Tecnoflon® SL (Ausimont)
TFE	–	Kalrez® (DuPont)	–	Aflas® (Asahi Glass)	–
VDF + TFE	Daiel® 901 (Daikin) Fluorel® (Dyneon) Tecnoflon® (Ausimont) Viton® B (DuPont) + E: Tecnoflon® (Ausimont) + X: Viton® GH (DuPont)	Viton® GLT (DuPont)	–	–	Tecnoflon® T (Ausimont)

La tenue thermique a été classée suivant le type de monomère, par Korshak [17], comme suit : C_2F_4 (TFE) > $C_2H_2F_2$ (VF_2) > C_2HF_3 (PMVE) > C_2H_4 (E) > C_2H_3F (PVF). La synthèse des différents fluoroalcènes est particulièrement bien détaillée dans la littérature par Améduri et al. [7]. Après une exposition prolongée à la chaleur dans une atmosphère non inerte, il peut se produire une dégradation oxydative et une déshydrofluoration provoquant la formation de gaz corrosifs et toxiques. Les produits volatiles particulièrement toxiques sont le di-fluor et l'acide fluorhydrique [17]. Les FKM sont utilisables sur une plage de températures dépendante du choix des fluoroalcanes présents sur la chaîne polymère (Tableau 3). Ils peuvent également être stables jusqu'à 315°C, en utilisation ponctuelle. La Figure 5 montre la tenue thermique en présentant les températures en fonction du nombre d'heures d'utilisation après un vieillissement accéléré sous atmosphère contrôlée. Les résultats sont basés sur une rétention de 50% de l'allongement à la rupture. Il est intéressant de préciser qu'un FKM peut être utilisé en continu à 200°C mais que la durée de vie diminue lorsque la température augmente. Pour les

élastomères, l'allongement à la rupture a souvent plus d'importance que la résistance à la rupture alors que pour les polymères plus ou moins rigides, la tenue au choc est un élément souvent plus déterminant [9].

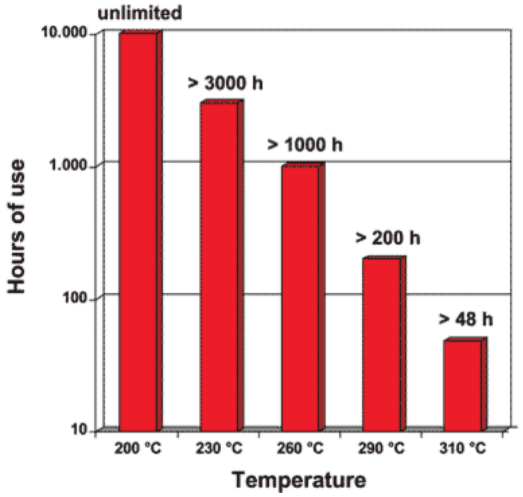


Figure 5 : Résistance à la température en fonction des heures de fonctionnement d'un FKM basées sur une rétention de 50 % de l'allongement à la rupture [18][14].

La Figure 6 montre l'évolution des propriétés mécaniques ; avec l'augmentation de la température les propriétés du matériau se dégradent. Cela est dû à la mobilité des chaînes qui s'accroit avec la température.

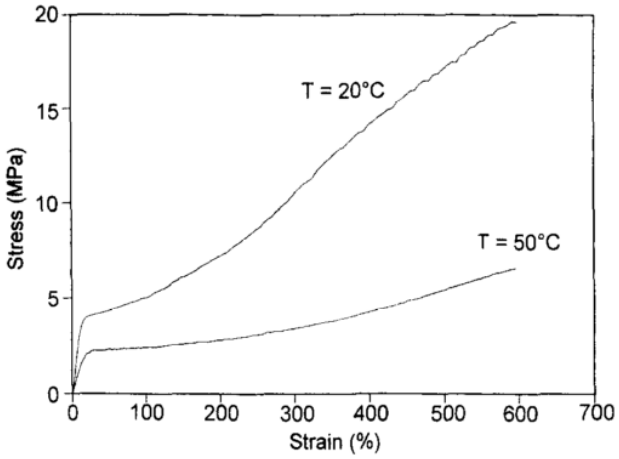


Figure 6 : Evolution des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la température, sur FKM. Essais de traction à rupture à 20°C et 50°C [19].

Ainsi, avec l'augmentation de la température, les chaînes sont susceptibles de rompre plus rapidement et donc de diminuer la contrainte à rupture. Les rétentions de propriétés mécaniques des FKM lorsque la température augmente sont suffisantes pour satisfaire bon nombre d'applications à haute température.

Les températures minimales d'utilisation sont un des points faibles des élastomères fluorocarbonés et peuvent se limiter à quelques degrés en dessous de 0. Mais des grades spéciaux ont été développés pour permettre une utilisation jusqu'à -25 ou -30°C. Le Tableau 6 présente l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de fluor et des monomères présents, dans le FKM.

Tableau 6 : Températures de transition vitreuse déterminées par DSC en fonction du taux de fluor et sa composition en monomères [20].

Type	% VDF	% F	T_g, °C
VDF/HFP			
A	60	66	-18
VDF/HFP/TFE			
AL	60	66	-21
BL	50	68	-18
B	45	69	-13
F	36	70	-8

La contrainte et l'allongement à rupture à température ambiante des FKM sont supérieurs à ceux des FFKM et des fluorosilicones (Tableau 4).
Les FKM peuvent être réticulés avec les agents vulcanisants suivants : diamines, bisphénols et/ou peroxydes [9]. Le Tableau 7 décrit l'impact du choix d'un agent vulcanisant sur certaines propriétés. Les caractéristiques sont cotées de 1 (peu adapté) à 5 (particulièrement adapté).

Tableau 7 : Influence du système de vulcanisation sur certaines propriétés des FKM [9].

Propriété	Diamines	Bisphénols	Peroxydes
Facilité de mise en œuvre	2	5	4
Vitesse de vulcanisation et résistance au grillage	2	5	4 à 5
Déformations rémanentes de compression (DRC)	3	5	4 à 5
Tenue aux hydrocarbures	5	5	5
Tenue à la vapeur d'eau et aux acides	3	4	5
Adhérence sur métaux	5	4	4

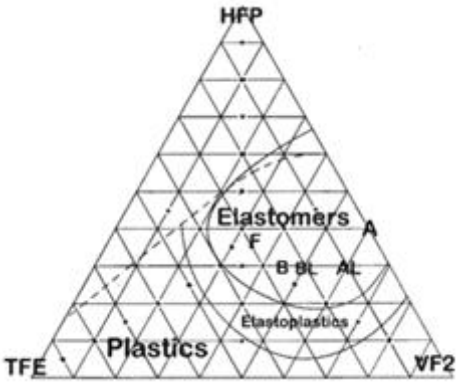


Figure 7 : Comportement du terpolymère VF_2/HFP/TFE en fonction de la proportion de chaque monomère [20].

Ainsi à partir du Tableau 3 et du Tableau 6, le terpolymère VF_2/HFP/TFE est classé comme ayant le meilleur compromis de propriétés recherchées associées à son taux de fluor (66-70% de fluor en masse). Le site réactif de vulcanisation correspond au VF_2 (présence d'atomes d'hydrogène). Sa particularité réside dans le caractère amorphe du polymère qui peut être contrôlé par la proportion de chaque co-monomère. En effet, il faut à minima une unité de HFP combiné à un ou deux unités d'autres monomères pour obtenir un polymère amorphe [7]. Il en est de même pour les propriétés élastomères du matériau résultant. La répartition de chaque monomère pour obtenir un élastomère est la suivante : 20-70% de

VF_2, 20-60% de HFP et 0-40% de TFE (Figure 7). De nombreuses propriétés dépendent de la proportion en HFP. Il existe plus de 25 "grades" de ce copolymère. Ils peuvent être employés dans la formulation d'électrolyte et séparateur dans des batteries lithium, les durites de carburants, les corps de pompes, joints, etc... Les matériaux obtenus, possèdent des propriétés élastomères si la proportion en HFP est supérieure ou égale à 20%, en dessous le polymère a un comportement thermoplastique [21]. Le FKM étudié dans la suite de ce travail de thèse est le terpolymère VF_2/HFP/TFE. Dans le Tableau 3, il y a aussi le VF_2/PMVE/TFE qui a une bonne température d'utilisation, mais il ne s'agit pas d'un élastomère.

1-I.4. Les FFKM

Les FFKM sont des caoutchoucs perfluorés crées en 1968 par Dupont, tous les groupes substituants sont fluorés, perfluoroalkylés ou perfluoroalkoxylés [14]. Le FFKM est un caoutchouc principalement constitué d'éthylène tétrafluoré, de perfluorométhylvinyléther et d'un site de réticulation [22]. Sans atome d'hydrogène sur la chaîne principale, la réticulation est plus difficile et explique que certains grades ne soient transformables que par le fabriquant. Les systèmes de réticulation utilisés pour lier les chaînes polymères diffèrent considérablement, entraînant une résistance thermique et chimique différentes selon le système [9],[16]. La teneur en fluor de ce matériau est supérieure à 71%. Les perfluoroélastomères les plus connus sont ceux de la marque Kalrez® de Dupont (plusieurs grades possibles).
Comme la grande majorité des liaisons sur le squelette sont de type carbone/fluor, le matériau offre une résistance thermochimique exceptionnelle. Les perfluoroélastomères possèdent une résistance aux produits chimiques et à la chaleur comparables à celles du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le prix plus élevé des perfluoroélastomères limite leur utilisation à des cas de sollicitations extrêmes, auxquelles d'autres matières ne peuvent plus répondre et/ou si la sécurité technique du produit justifie des coûts plus élevés [9]. Les domaines d'application habituels sont l'industrie chimique et pétrolière, les semi-conducteurs, l'aéronautique et l'aérospatiale.

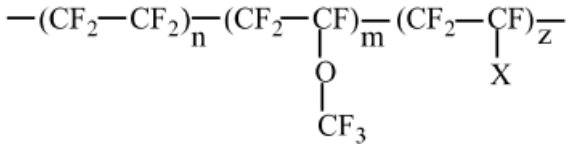


Figure 8 : Exemple d'un perfluoroélastomère à base de tétrafluoroéthylène, de perfluoro-méthyle-vinyl-éther et d'un site de vulcanisation.

Les FFKM proposent des caractéristiques mécaniques convenables mais plus restrictives que celles des FKM (Tableau 4). Les résistances à haute température (en continue et sans contrainte) sont plus élevées que pour les FKM, de 260 à 290°C (pour les grades standards) contre 200°C pour les FKM (Figure 5). Lors de la dégradation du matériau, il faut faire attention au dégagement gazeux très toxique d'acide fluoridrique qui survient vers 400°C [9][23]. Les FFKM ont une résistance mécanique limitée aux basses températures par rapport aux FKM, cependant, les dernières inventions proposent maintenant des FFKM capables d'atteindre jusqu'à -40°C. Les données fournisseurs de Kalrez mettent en évidence des températures de dégradation vers 320-330°C ; avec à température ambiante, une contrainte à rupture de 22MPa et 75% d'élongation à rupture [24], [25] et [26].
Plusieurs FFKM ont été étudiés dans la littérature. Les FFKM à base de triazine sont extrêmement stables [27] (Figure 9a). Ils atteignent pour certains grades contenant du n-cyanoperfluoropropylène comme site de réticulation (l'équivalent au "X" dans la Figure 8) et vulcanisé avec du tétraphénylétain, des durabilités de 8h à 470°C et 72h à 315°C. Les élongations à rupture ne dépassent pas 65% pour des contraintes à rupture de 11MPa. La stabilité thermique, chimique et la résistance à l'oxydation sont

attribuées à la structure perfluorée qui protège la chaîne mais qui la rigidifie, rendant les propriétés mécaniques à rupture moins performantes que les FKM. Dorfman et al. [28] ont synthétisé un poly(2,4-perfluoroalkylène-6-perfluoroalkyltriazine) et mettent en évidence une résistance à la traction de 10,3MPa, un allongement à rupture de 300% et un début de dégradation vers 420°C (Figure 9b).

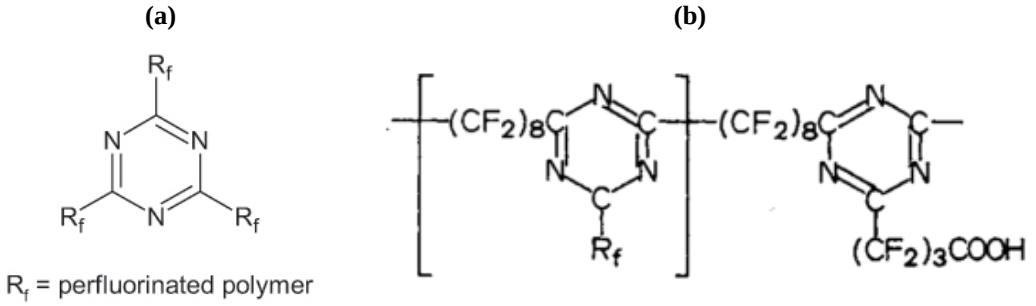


Figure 9 : (a) Structure d'un FFKM à base de triazine [29]. (b) structure du poly(2,4-perfluoroalkylène-6-perfluoroalkyltriazine) [28].

Caporiccio et Bargigia [30] ont breveté un nouvel FFKM contenant dans la chaîne des radicaux perfluoropolyéther de structure linéaire et liés par des ponts éther à des groupements dérivés des 1,3,5-triazine (Figure 10). Les nouveaux polymères sont obtenus par polycondensation de certains glycols avec des 1,3,5-triazines substitués sur le cycle par au moins d'un atome d'halogène. Ils mettent en évidence des débuts de dégradation vers 350°C en fonction des substituants présents sur la chaîne principale du perfluoropolyéther glycol 2,4,6-tri-chloro-1,3,5-triazine. Les propriétés mécaniques sont également convenables (5,5MPa de contrainte à rupture et 450% d'allongement à rupture, pour un mélange chargé avec 25phr de noir de carbone). Mais le plus intéressant pour cet élastomère est la tenue aux basses températures, avec notamment une température de transition vitreuse vers -100°C.

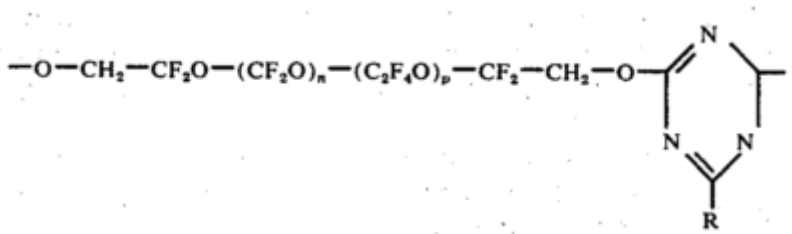
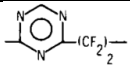
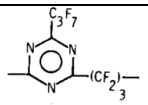
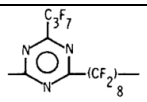


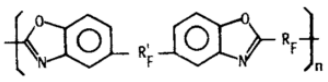
Figure 10 : Structure du monomère polyéther [30].

Tableau 8 : Température de dégradation de quelques chaînes (T_{onset}, point d'inflexion par TGA) [31].

Chaîne de polymères	Température de dégradation sous N_2 (°C)	Température de dégradation sous air (°C)
	490	-
	430	-
	590	490

Evers a énormément contribué à l'optimisation des propriétés des FFKM. Il a notamment breveté un perfluoroalkylène bibenzoxadole [32] pour lequel la température de dégradation atteint 400°C.
Les perfluoroalkylènes liés au s-triazine de haute masse moléculaire ont été préparés par association de perfluoroamidines avec perfluorodiamidines [33]. La température de décomposition pour trois éléments

de cette classe de polymères a été déterminée par Etlers [34] et présentée par Arnold [31]. Les résultats obtenus sont énumérés dans le Tableau 8.
Un élastomère à base de bibenzoxazole lié par des fluoroalkanes et des groupements ether perfluorés ont également été synthétisés (Figure 11) [31]. Les températures de transition vitreuse se situent vers -58°C et la dégradation a lieu vers 390°C.



$$R'_f = -(CF_2)_3-, \quad -(CF_2)_8-, \quad -OCF_2-O-(CF_2)_5O-(CF_2)_2-$$

$$R_f = -(CF_2)_8-, \quad -(CF_2-O-CF_2CF_2-O-CF_2)_n-$$

Figure 11 : Structure des benzoxazoles lié par du fluorocarbone [31].

Balsiulis et Salisbury [35] ont étudié différents perfluoroalkylèneétheroxadiazoles. Ils ont obtenu un début de perte de masse (T_{onset}), après un traitement thermique de 15h à 350°C.

Tableau 9 : Tenue thermique de différents polymères fluorés [17].

Famille	**Polymères**	**Température correspondant à 25% perte de masse pour 2h d'exposition (°C)**	
		Sous vide	sous air
FFKM	Polytétrafluoroéthylene	494	482
	CF_2CF_2/C_3F_6 copolymer, Teflon 100X	481	417
	Polychlorotrifluoroethylene	349	355
	Polyvinylidene fluoride	403	354
	Terephthalyl chloride/octatluoro-n-hexane-l,6-diol	401	328
FKM	CF_2CH_2/C_3F_6 copolymers - Viton A	389	378
	CF_2CH_2/C_3F_6 copolymers - Viton LD-234	389	378
	CF_2CH_2/C_3F_6 copolymers - Viton A-HV	382	368
Fluorosilicone	Fluorosilicone A	262	276
	Fluorosilicone B	407	289

Cox et al. [36], [37] ont étudié la dégradation et la stabilité thermique de plusieurs polymères fluorés sous vide et sous air (Tableau 9). Leur première étude met en évidence une meilleure stabilité thermique du polytétrafluoroéthylène et du copolymère tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène par rapport aux autres polymères fluorés. Ces polymères se dégradent entre 320 et 380°C. Pour leur deuxième étude, à l'exception du fluorosilicone, où un résidu de dioxyde de silicium peut être formé lors de l'oxydation, aucun des polymères n'a présenté de stabilisation aux températures utilisées. La seule différence est que, dans certains cas, la vitesse de volatilisation a diminué en début de dégradation, tandis que dans d'autres, un taux maximal a été atteint après une certaine dégradation. Il semble que la stabilité à l'oxydation soit réduite par la présence de fluorure de vinylidène, mais pas par le trifluoroéthylène ou le chlorodifluoroéthylène. Les copolymères de fluorure de vinylidène/hexafluoropropylène ne diffèrent pas en termes de stabilité entre une dégradation sous oxygène ou sous vide. Cox et al. attribuent cela à une influence stabilisatrice des motifs d'hexafluoropropylène dans des conditions oxydantes, mais la stabilité en température du copolymère/tétrafluoroéthylène hexafluoropropylène est considérablement inférieure à celle du polytétrafluoroéthylène.
Krukovsky et al. [38] ont étudié un polytétrafluoroéthylène (PTFE) possédant une température à 50% de perte de masse de 568°C et une température de transition vitreuse vers -80°C, ainsi qu'un polytétrafluoroéthylèneoxide (PTFEO) avec une température maximale de dégradation de 628°C et une

température de transition vitreuse à -145°C. Ils ont mis en évidence par la détermination des énergies d'activation en début de dégradation par TGA que le PTFEO avait une meilleure stabilité thermique, 98kcal.mol^{-1} contre 85kcal.mol^{-1} pour le PTFE.

Finalement, même si les critères de détermination de la stabilité thermique des FFKM varient d'une étude à l'autre, cette famille fait partie des polymères présentant les températures de début de dégradation les plus élevées. Néanmoins, en raison d'une mise en œuvre rendue difficile par la quasi absence d'atomes d'hydrogène et du coût très élevé de ces matrices, celles-ci n'ont pas été retenues pour nos travaux de recherche.

1-I.5. Les Fluorosilicones

Les fluorosilicones sont des élastomères "fluoro-inorganique", c'est à dire que la chaîne principale ne contient pas de carbone. La chaîne est composée d'unités inorganiques sur lesquelles des groupes latéraux organiques fluorés sont greffés (Figure 12). Ces fluoroélastomères sont réticulés par des dérivés peroxyde en présence de groupes vinyliques.

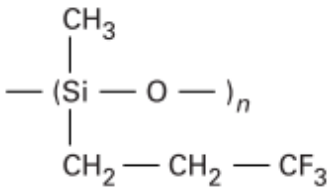
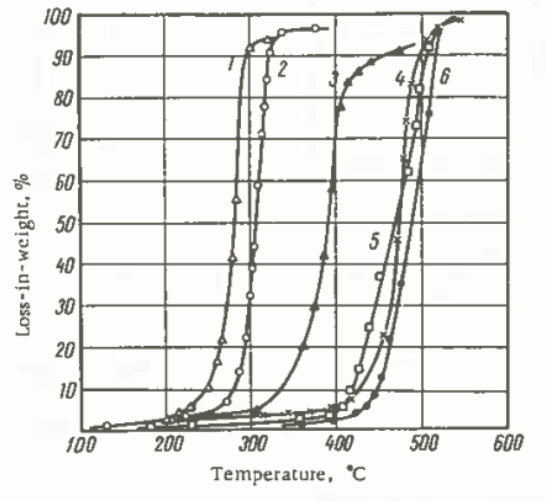


Figure 12 : Exemple de fluorosilicone, avec une unité de trifluoropropyle.

Les fluorosilicones ont été découverts en 1950 et commercialisés en 1957 par Dow Corning sous la marque Silastic® polymère [12]. Ces élastomères présentent, par rapport aux élastomères fluorés "classiques", une résistance aux solvants légèrement inférieure et une moins bonne résistance thermique, mais une plus grande flexibilité à basse température [8]. Les applications se concentrent autour de pièces utilisées en statique, en raison de leur faible valeur de contrainte à rupture (Tableau 4). On retrouve donc principalement les fluorosilicones sous forme de joints dont l'utilisation nécessite une bonne résistance chimique. A la manière des FKM, le taux de fluor impacte la résistance aux solvants de la gomme. Comme pour les fluorophosphazènes, la quantité de fluor en masse de gomme est comprise entre 30 et 40% [7].

Les principales caractéristiques sont les bonnes propriétés de rétention en tension à haute température et sa flexibilité à basse température (entre -65°C et -120°C) [39]. La plage d'utilisation est comprise dans une large gamme de températures de -70˚C à +200˚C. Les températures de transition vitreuse sont comprises entre -75°C et -60°C. La dégradation se déclenche en raison de la dépolymérisation de la structure, sous l'effet de la température. Celle-ci est fortement dépendante des substituants greffés sur la chaîne principale. Les courbes TGA (ThermoGravimetric Analysis) montrent, par exemple, un début de dégradation vers 250°C pour un fluorosilicone commercial, contre 150°C pour un fluorosilicone contenant 0,75% d'hydroxyde de potassium [17]. Les oxydes métalliques semblent inhiber, pour certains grades (ici le fluorosilicone A) l'oxydation et par conséquent décalant la dégradation de l'élastomère vers de plus hautes températures (entre 250°C et 300°C) (Figure 13).
Les fluorosilicones ont une température de début dégradation vers 280°C et une Tg se situant globalement aux basses températures. Leurs propriétés thermiques dépendent des caractéristiques des groupes latéraux greffés au silicium (nature, distance, taille, ...). Pour abaisser la Tg, l'introduction de

segments spécifiques est nécessaire afin d'éviter toute cristallisation de ces macromolécules. Par exemple, l'introduction de groupes latéraux fluorés (type CF_3 provenant du HFP) est nécessaire pour conduire à une structure amorphe. Sifel® est un fluorosilicone très intéressant de par sa stabilité thermique, mais sa synthèse est très difficile. Cependant, une alternative réside dans la préparation de silicones hybrides (Tg = -50°C, et la température de décomposition d'environ 350-380°C). Pour améliorer la stabilité thermique de ces élastomères les chercheurs de Dow Corning Company ont développé des silicones appelés "hybrides" dont les structures sont présentées dans le Tableau 10.



1. Fluorosilicone B + 0,75% de KOH
2. Fluorosilicone A
3. Fluorosilicone A +5% Al_2O_3
4. Fluorosilicone A, neutralisé avec une solution diluée de HCl, lavé et séché
5. Fluorosilicone A, lavé et séché
6. Fluorosilicone B

Figure 13 : Effet de la présence d'impuretés sur la résistance thermique de deux types de fluorosilicones (différence entre A et B non spécifiée dans la référence), essais TGA [17].

Tableau 10 : Propriétés thermiques de différents fluorosilicones "Hybrides"[11].

HO-[Si(CH3)(R)-R'-Si(CH3)(R)-O]n-H		DSC (10 °C/min)			TGA (5 °C/min)	
		T_g	T_m	T_c	$T_{50\%}$ (N_2)	$T_{50\%}$ (air)
R=CH_3	R′=$C_2H_4C_6F_{12}C_2H_4$	−53	26	−11	470	380
	R′=$C_3H_6C_6F_{12}C_3H_6$	−40	25	−27	465	330
R=$C_2H_4CF_3$	R′=$C_2H_4C_6F_{12}C_2H_4$	−28			490	410
	R′=$C_3H_6C_6F_{12}C_3H_6$	−18			465	360
R=$C_2H_4C_4F_9$	R′=$C_2H_4C_6F_{12}C_2H_4$	−42			490	360
	R′=$C_3H_6C_6F_{12}C_3H_6$	−29			470	310
R=CH_3	R′=C_3H_6/HFP/C_4F_8/HFP/C_3H_6	−49			425	300
R=$C_2H_4CF_3$	R′=C_3H_6/HFP/C_4F_8/HFP/C_3H_6	−34			445	310
R=$C_2H_4C_4F_9$	R′=C_3H_6/C_2F_4/VDF/HFP/C_3H_6	−47			420	315

D'autres méthodes plus conventionnelles ont été utilisées pour améliorer les propriétés thermiques. Pour cela, le travail "habituel" d'amélioration par l'ajout de nanoparticules a été mis en place. Park [40] a étudié l'intégration de polytétrafluoroéthylène (PTFE) micronisé dans une matrice silicone. Différentes tailles et formes de particules de PTFE ont été testées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des particules de 40µm sous forme de "pétale", pour une quantité de 10phr (per hundred rubber). Les particules renforcent efficacement les composites MQ(silicone)/PTFE, mais elles conduisent aussi à un niveau de fragilité élevé. L'ajout de 5phr de FMQ (FluoroMéthyl silicone) améliore les propriétés de traction et de déchirement du composite car le fluorosilicone agit comme un agent de compatibilité, ce qui réduit l'interaction des particules de PTFE, entre elles, et favorise l'adhésion entre la phase dispersée et la matrice.

1-I.6. Bilan et choix de la matrice

Il existe d'autres matrices "haute performance" en plus des fluoropolymères. Toutes auraient été intéressantes à analyser, néanmoins pour les raisons évoquées précédemment en termes de tenue chimique et mécanique, elles ont été écartées.

Cependant, une prospection a été réalisée et montre que leur tenue thermique rentre dans nos critères.
Les polyphosphazènes, et notamment les polyphosphazènes fluorés ont des durées d'utilisation en continue de 9h à 330°C et un début de dégradation par TGA vers 400°C mais leur taux de déformation est limité [41]–[44].
Parmi les élastomères hétérocycles, les parylènes fluorés, bien que présentant beaucoup d'avantages, possèdent un coût élevé et un mode de mise en œuvre non conventionnel (uniquement par dépôt en phase vapeur) [45]–[48].
Les polyimides possèdent un trop faible allongement à rupture [49]–[51].
Pour les polyuréthanes, il y a un bon compris entre les propriétés thermiques, mais la résistance chimique est médiocre [52], [53].
Pour les siloxanes bloc[1] (polysiloxanes avec des unités de type bloc rattachées à la chaîne principale) copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs blocs incompatibles, liés entre eux par des liaisons covalentes), la présence de fluor est un paramètre à ne pas négliger pour améliorer la résistance tant chimique que thermique. Mais, pour cette classe de matériau, les propriétés d'allongement et de contraintes à rupture ne semblent pas assez élevées [54]–[57].

Dans la famille des fluoroélastomères présentés dans cette partie, les FFKM n'ont pas été retenus à cause de leur difficulté de mise en œuvre en particulier. Ils sont souvent vendus sous forme de produit fini et mise en forme seulement par un nombre de spécialistes très limité. Les fluorosilicones ont été écartés en raison des risques de dégradation oxydative (présence d'atomes d'oxygène) et en raison d'une contrainte à rupture trop basse.

Cette première partie bibliographique sur les matrices a permis de confirmer notre première sélection pour les FKM. En effet, il s'agit du meilleur compromis entre les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques.
L'intégration de nanoparticules est maintenant à considérer.

1-II. Les nanoparticules dans les élastomères

1-II.1. Généralités sur les nanoparticules

Les particules sont considérées comme nanométriques lorsque l'une des dimensions est comprise entre 1-100 nm [58]. Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles et ayant des rôles et propriétés différents. La phase continue est appelée matrice et celle discontinue est appelée renfort avec une interface distincte entre les deux. Le renfort assure souvent la tenue mécanique de la matrice [59], la cohésion et le transfert des efforts. Il confère au composite les caractéristiques mécaniques suivantes : rigidité, résistance à la rupture, dureté… Il permet également de modifier

[1] Les copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs blocs incompatibles, liés entre eux par des liaisons covalentes.

certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion et/ou les propriétés électriques [60].

Le nanocomposite, pour lequel le renfort est une nanoparticule, peut générer des performances supérieures aux composants pris séparément (synergie des propriétés). Un certain nombre de facteurs peut affecter et changer considérablement les propriétés finales du nanocomposite comme [61] :

- Les méthodes de synthèse, la composition du mélange, le solvant de mélangeage.
- La morphologie, la structure, la masse moléculaire de la matrice.
- Le type de nanoparticules et sa fonctionnalisation de surface.

La compréhension des mécanismes d'interactions est très complexe. Le Tableau 11 synthétise les avantages et les inconvénients de l'intégration de nanoparticules dans un polymère.

Tableau 11 : Avantages et inconvénients de l'incorporation de nanoparticules dans un polymère [61][62].

Avantages	Inconvénients
➢ Propriétés mécaniques (rigidité, traction à rupture, ...) ➢ Perméabilité (barrière aux gaz) ➢ Stabilité dimensionnelle ➢ Conductivité thermique ➢ Retardateur de flamme	➢ Augmentation de la viscosité (dans certains cas, la viscosité peut être recherchée) ➢ Dispersion plus difficile ➢ ...

Il existe trois classes de nanoparticules suivant leur forme : particule, fibre et feuillet (Figure 14). Le facteur de forme est une caractéristique morphologique fondamentale quant à la structure et aux propriétés du nanocomposite. Le calcul de ce ratio est indiqué sur la Figure 14.

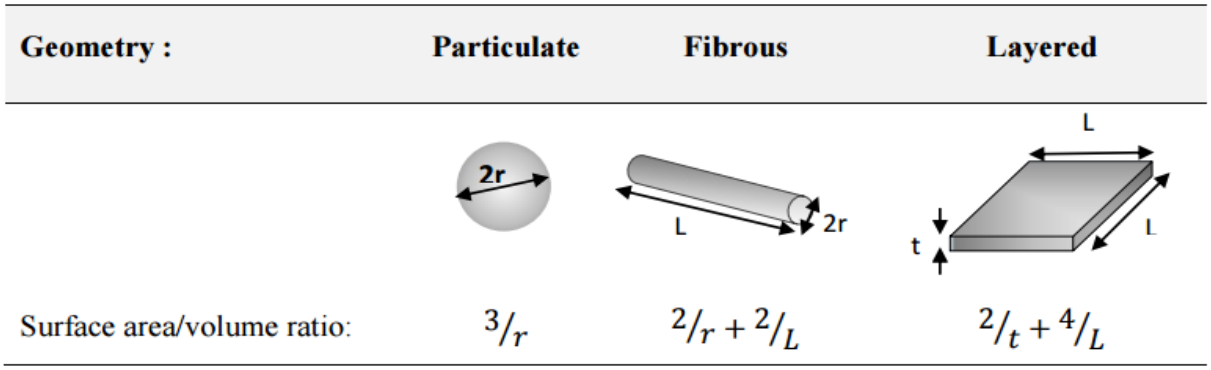


Figure 14 : Les différentes formes de nanoparticules [58].

L'un des aspects les plus intéressants dans l'utilisation des nanocharges est leur très faible quantité potentiellement nécessaire pour obtenir des propriétés améliorées. Par exemple, à même taux de charges (10phr) et à formule équivalente, la contrainte à rupture d'un NR (Natural Rubber) est de 4,9MPa avec du noir de carbone (particules sphériques de diamètre supérieur à 200nm) contre 15MPa en présence de nanoargiles (particules en forme de couche d'épaisseur 1nm et de dimensions latérales 200-300nm) [63].

En fonction de l'application, de nombreuses nanoparticules ont été développées. Parmi les plus utilisées et citées dans la littérature, mentionnons : les montmorillonites (argiles), les nanofibres de carbones (CNFs), les silsesquioxanes oligomère polyédrique (POSS), les nanotubes de carbone (Multiwall (MWNTs), small-diameter (SDNTs) et single-wall (SWNTs)), les nanosilices (N-silica), les

nanoparticles d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), les nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) ... Le Tableau 12 énumère les nanocharges les plus répandues pour l'amélioration des propriétés des polymères avec le détail des applications.

Tableau 12 : Présentation des nanoparticules les plus courantes dans les nanocomposites [58] [62].

Nanoparticules	Propriétés améliorées	Applications
Nanotube de carbone (SWCNT ; MWCNT)	Conductivité électrique, transport de charge	Électrique / électronique / optoélectronique
Nano-argent	Antimicrobien	Biomédical
Silice	Modification de la silice	Peinture, adhésifs
POSS	Amélioration de la stabilité en fonctionnement, la résistance à l'inflammabilité	Capteurs, LED
Graphène	conductivité électrique, barrière, transport de charge électrique / électronique	Électrique / électronique
Nanoargile (Propriétés pour la structure exfoliée)	Résistant à la flamme, barrière, comptabilisant pour mélanges de polymères	Aéronautique, Automobile
ZnO	Absorption d'UV	Filtres UV

1-II.2. Caractérisation des nanocharges

L'ajout de charges se traduit par une amélioration de la rigidité et des propriétés mécaniques. Trois grandeurs permettent de mesurer l'impact des nanocharges [64] :

- La structure est définie à différentes échelles. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques correspond au regroupement, lors de la synthèse, d'agrégats indivisibles. Une interaction entre ces derniers peut conduire à la formation d'une structure secondaire, sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou lors de sollicitations.
- La surface spécifique est la surface développée de la charge par unité de masse. Plus la taille de la particule est petite, plus la surface spécifique est grande. Elle varie de quelques m^2/g à plusieurs centaines de m^2/g pour les noirs de carbone et peut atteindre $400m^2/g$ pour certaines silices. En générale, plus la surface spécifique est grande, plus le renforcement est important.
- L'énergie de surface traduit l'activité chimique en surface et permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface quantifie les interactions charges/charges et matrice/charges.

1-II.3. Interactions charges/matrice

Les interactions charges/matrice sont un des paramètres gouvernant la qualité de la dispersion des charges. Ces interactions dépendent de la nature chimique de la surface, de la charge et du polymère (matrice). Elles sont responsables de l'adsorption des chaînes du polymère à la surface de la charge (polymère dit lié) et de l'infiltration du polymère au sein d'agglomérat de charges (polymère dit occlus) (Figure 15) [64][65].

Dans le cas d'un mélange concentré, la dispersion est d'autant plus facilitée que la concentration en charges dans le mélange est élevée. Cela résulte non seulement d'une augmentation de viscosité dans le mélange (prédit dans les modèles comme celui proposé par Krieger et Dougherty, lié à l'augmentation de la fraction volumique des charges), mais aussi au fait que localement, la proximité d'autres particules

dans l'écoulement génère des contraintes locales qui moyennent les effets de friction autour des particules [65].

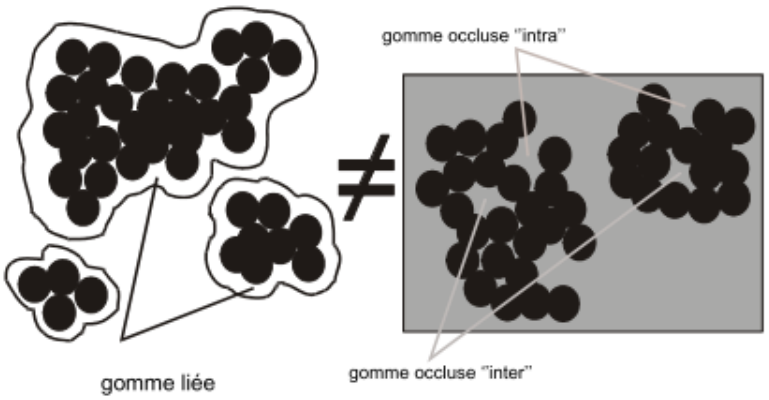


Figure 15 : Différences entre un polymère occlus et un polymère lié [64].

Plus précisément, le niveau d'agglomération des charges au sein d'un élastomère dépend du processus de mise en œuvre, de la nature et de la quantité de charges. Quand le taux de charges augmente, un réseau continu de celles-ci peut s'établir. Il existe un seuil de percolation (Φc) au-dessus duquel un réseau continu constitué de charges peut se développer. Les propriétés mécaniques sont différentes entre un réseau de charges liées uniquement par des liaisons directes (charge/charge) et un réseau constitué de liaisons charge-matrice-charge pour lequel la transmission des contraintes s'effectue par l'intermédiaire d'une phase de polymère (éventuellement aux propriétés modifiées). La mise en évidence du seuil de percolation est possible par des mesures mécaniques (étude des modules), des mesures électriques (pour les charges conductrices) ou par observations microscopiques (MEB (Microscope Electronique à Balayage), MET (Microscope Electronique à Transmission), ...). En outre, la complexité de la structure de la charge sous forme d'agglomérats (formés d'agrégats) et l'existence d'un réseau formé d'agglomérats suppose qu'une partie de l'élastomère peut être momentanément piégée dans la structure de l'agglomérat [64].

1-II.4. Comportement mécanique charge-matrice

La dispersion des nanocharges dans la matrice de polymère est plus difficile à homogénéiser que celle des charges microniques en raison de leur forte tendance à s'agglomérer. Une littérature abondante traite des phénomènes de renforcement et des caractéristiques mécaniques lors de l'ajout des charges dans une matrice. Globalement, il est souligné que les propriétés mécaniques des polymères chargés sont gouvernées essentiellement par quatre types de phénomènes [66] :

- La nature des charges et de la matrice.
- Le type d'interaction à l'interface charge-matrice.
- Les facteurs géométriques de la charge.
- L'état de dispersion des charges.

Il est difficile de faire abstraction de l'impact de la nature de la matrice dans le cas de renforts nanométriques. En effet, les différents paramètres liés à la structure du réseau réticulé (longueur des chaînes entre nœuds de réticulation, mobilités des chaînes moléculaires, taux de cristallinité, taux de réticulation…) sont des éléments importants dans l'interprétation des propriétés macroscopiques.

L'étude d'Ayatollahi et al. [67] met en évidence un fort impact de la morphologie des charges sur les propriétés mécaniques. En effet, les charges à haut facteur de forme (Figure 14) ont contribué à une amélioration considérable de la rigidité et la résistance à la rupture du composite. En revanche, ils ont constaté un effet inverse concernant la déformation à la rupture. Ce phénomène est expliqué par la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires au voisinage des charges, due à la transition ductile/fragile en présence des charges.

D'autres travaux [66][68][69][70] ont montré l'influence de la nature et de la morphologie des charges sur le comportement mécanique en statique d'un caoutchouc naturel (Figure 16). La sépiolite est une charge minérale du groupe des argiles à structure fibreuse ayant une configuration en brique creuse, chaque fibre est formée d'une multitude de tunnels d'environ 1nm² régulièrement espacés. Le noir de carbone est une des formes amorphes du carbone, particule sphérique de 10-500nm qui forme des agrégats de 100-800nm. L'argile est une matière rocheuse naturelle à base d'aluminosilicates ou de silicates hydratés de structure lamellaire, avec une épaisseur des feuillets de 0,7 ou 1 ou 1,4nm. Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone dont le diamètre du tube peut être compris entre 0,6 et 6nm. Il est possible de classer les charges utilisées en fonction de leur facteur de forme : nanotubes (plus de 1000) < argile lamellaire < sépiolite < noir de carbone. Plus le facteur de forme diminue, plus le module et la traction à rupture diminuent et l'allongement à la rupture augmente. Dans l'ensemble, l'ajout de nanotubes de carbone améliore le module dans la matrice NR à un taux de charges équivalent, par rapport aux autres charges en raison d'un facteur de forme plus important mais aussi en raison de la haute résistance mécanique et à la rigidité des nanotubes. En plus des effets de renforcement et de raidissement, l'addition de nanotubes de carbone améliore également la ténacité en raison de la haute résistance à la traction de ces derniers. Les argiles lamellaires renforcent et rigidifient radicalement la matrice. Ces charges sont bénéfiques pour améliorer à la fois la rigidité et la ténacité des élastomères. En effet, leur structure est très efficace pour dévier la propagation des microfissures dans des trajets tortueux.

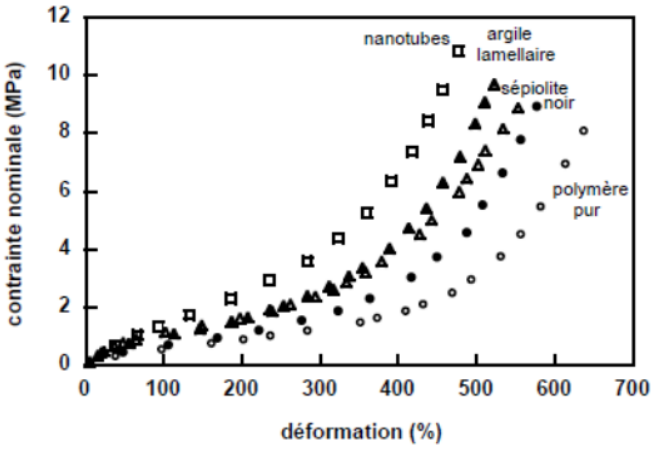


Figure 16 : Comparaison du niveau de renforcement conféré au NR par différents types de charges [66].

Les interactions charges/polymère peuvent être de nature physique (liaisons hydrogènes, Van der Waals) et/ou chimique (liaisons covalentes) en fonction de la nature des constituants. Ainsi, la forme, la surface spécifique et la nature chimique de la surface de la charge vont conditionner l'interaction charges/polymère. La nature des interactions entre la charge et la matrice modifie l'état physique et la mobilité moléculaire du composite ainsi que sa structure tridimensionnelle, notamment à proximité des objets renforçants.

Deux synergies extrêmes entre les nanocharges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains polymères nano-chargés [66] :

- Faible synergie ou interphase molle : De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a sorption sélective (monomères résiduels, chaînes courtes, etc…) par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice, diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de liaisons faibles avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes à l'interphase (proportion plus importante d'interactions de type Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification (locale) de l'interphase.
- Forte synergie ou interphase rigide : L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur le greffage de chaînes macromoléculaires en surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité des chaînes de polymère au voisinage des charges, et par conséquent conduit à une modification des propriétés de la matrice à l'interphase (rigidification locale).

1-II.5. Bilan et choix des nanocharges

Un grand nombre de nanoparticules sont compatibles avec les matrices élastomères. L'objectif est de mettre en exergue les propriétés thermiques et mécaniques des nanocharges lorsqu'elles sont intégrées dans trois matrices : FKM, NR et Silicone. Les matrices NR et silicone ont également été considérées en raison du nombre de publications élevé compte tenu de leur prix. Pour le FKM, les travaux de recherche sont moins répandus. Pour cette étude bibliographique, trois critères ont été identifiés à partir du cahier des charges de l'industriel (Tableau 13 et Annexe 1) :

- Tenue aux basses températures → Température de transition vitreuse vers -20°C
- Tenue aux hautes températures → Température de début de dégradation optimale
- Comportement mécanique à 23°C → Allongement et contrainte à rupture : ε_R =300% et τ_R = 12MPa

Les trois familles de nanocharges sélectionnées en raison de leur potentiel à améliorer les propriétés thermiques sont : les nanoargiles, les nanotubes de carbone et les POSS.
Les informations relatives aux traitements de surface, aux modes de dispersion n'ont pas été répertoriées. Ici seules les tendances de l'évolution des propriétés sont analysées afin de choisir la/les charge(s) à utiliser.

Tableau 13 : Nombre d'articles trouvés (au moment de la recherche 2015-2016) dans la littérature. Matrices en fonction des nanocharges sélectionnées.

	POSS	**Nanotubes**	**Nanoargiles**
FKM	2	4	6
PDMS	6	7	4
NR	1	6	5

Le nombre de paramètres ayant un impact sur les propriétés thermomécaniques dans une formule est élevé, ce qui rend l'interprétation de cette analyse difficile (type d'ingrédient, conditions de mise en œuvre et de vulcanisation,…) (Annexe 1). Cependant, les nanoargiles ont été écartées d'emblée compte tenu de leur plus faible amélioration des tenues thermiques (une augmentation de 6% en moyenne dans

une matrice FKM [49][50][73][74]) et de leur impact plus modéré que les deux autres types de nanocharges sur les propriétés mécaniques à rupture [75][76].

La recherche bibliographique a été focalisée sur les POSS et les CNT, pour avoir des informations précises sur le type de traitement le plus adapté à notre besoin. Les dimensions des particules, les modes de dispersion, les quantités à incorporer et les fournisseurs potentiels sont détaillés.

1-III. Cas particulier : Les CNT

1-III.1. Présentation

1-III.1.1. Présentation générale

Les premiers travaux sur les nanotubes de carbone (CNT) ont été réalisés en 1991, par Iijima [77]. Dans un premier temps, il les nomme microtubules de carbone graphitique en référence à la structure en forme d'épingle allongée de plusieurs microns pour un diamètre de quelques nanomètres (Figure 17).

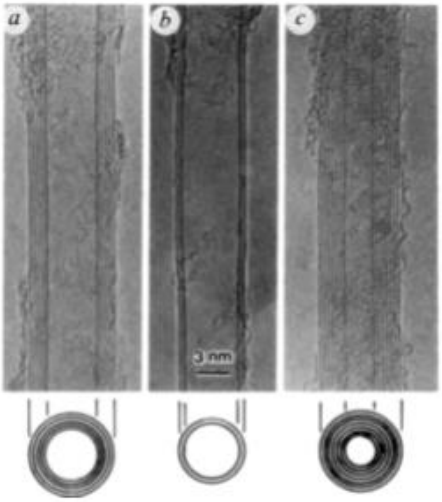


Figure 17 : Premières images MET de nanotubes de carbone. Les lignes sombres correspondent aux feuillets graphitiques. a) b) c) Tubes de respectivement 5, 2 et 7 feuillets de graphites [77].

Le graphène est issu du graphite (Figure 18), théorisé par Philip R. Wallace dès 1947, puis extrait par clivage mécanique pour la première fois par Andre Geim en 2004 [78]. Le graphite est composé de feuillets de carbone de formes hexagonales empilés les uns sur les autres. Dans un millimètre de graphite, on trouve trois millions de feuilles de graphène. Chacun de ces feuillets correspond à un cristal bi-dimensionnel, c'est à dire à un solide de l'épaisseur d'un atome, nommé graphène. C'est en quelque sorte une molécule plane géante et constitue la plus fine membrane obtenue à ce jour [79].

Le fullerène (développé en 1985 par Kroto et al. [80]) est une des trois formes allotropiques du carbone (Figure 19). Si le nombre d'atomes de carbone est inférieur à quelques centaines, le nombre de liaisons pendantes sur les bords du plan graphène devient élevé et la forme thermodynamiquement stable du carbone est alors une structure fermée, il s'agit des fullerènes de formule brute C_{2n}. Un C_{60} est composé de 12 pentagones et 20 hexagones. Le C_{60} est aussi appelé buckminsterfullerène, du nom de l'architecte Richard Buckminster Fuller (1895-1983) connu pour les dômes géodésiques qu'il a bâti.

Un fullerène très allongé est obtenu en coupant, en deux parties égales un C_{60} et en ajoutant un grand nombre d'atomes de carbone pour refermer la structure, il s'agit du nanotube de carbone. Les CNT sont assimilables à un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, en cylindre (feuillet de carbone hybridé sp^2). Ce repliement détermine la structure atomique et la chiralité du CNT. En raison de la courbure des feuillets, les atomes de carbone possèdent aussi un caractère sp^3 partiel qui augmente avec la diminution du rayon du cylindre. Les extrémités des nanotubes de carbone peuvent être soit ouvertes soit fermées par des demi-fullerènes composés de pentagones [81].

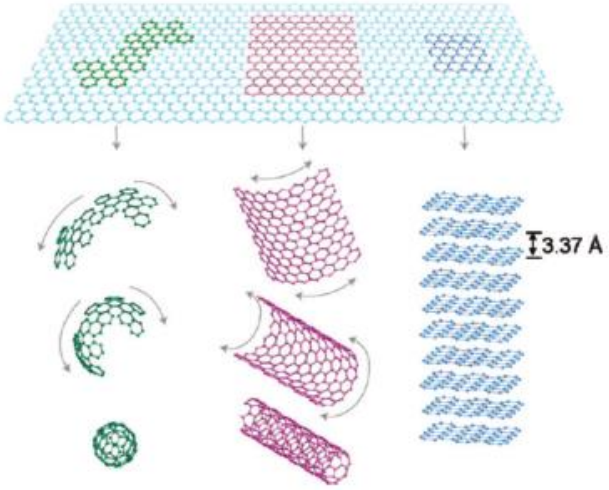


Figure 18 : Le graphène, bloc de construction de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les buckyballs 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, ou empilé pour former le graphite 3-D [78].

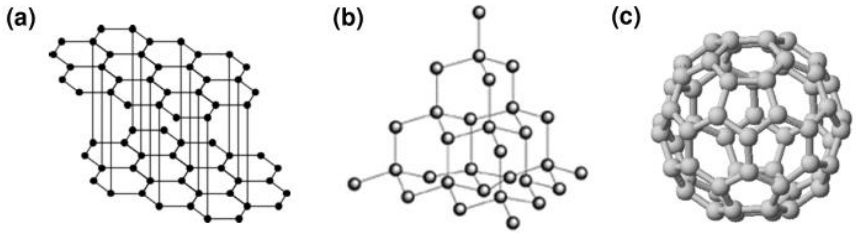


Figure 19 : Les trois formes allotropiques du carbone : (a) le graphite, (b) le diamant et (c) le C60 (buckminsterfullerène) [82].

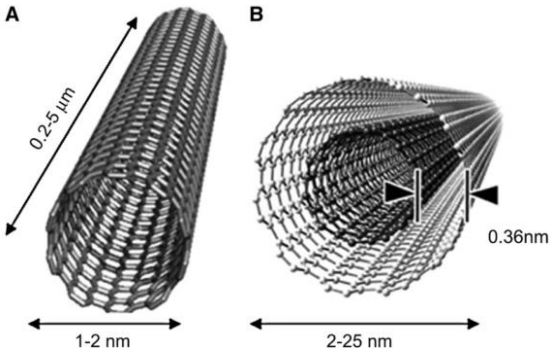


Figure 20 : Type de nanotube de carbone : (a) Monoparoi et (b) Multiparois avec leur dimensions standards [83]

Il existe deux types de nanotube de carbone : le nanotube monoparoi (SWNT pour Single-Walled NanoTube) et le nanotube multiparois (MWNT pour Multi-Walled NanoTube) (Figure 20). Chaque atome de carbone est lié à trois autres. Or chacun de ces atomes a quatre électrons sur la couche externe. En conséquence, un électron est sans liaison fixe et peut ainsi se déplacer dans le réseau cristallin. Cela

donne des propriétés qui sont celles d'un supraconducteur [84]. L'existence d'interactions de type Van der Waals entre les parois des SWNT provoque une agglomération en faisceaux de nanotubes appelés fagots. Ces fagots sont constitués d'une vingtaine à une centaine de tubes organisés selon un arrangement triangulaire dans la section [82]. Pour les MWNTs, l'espace entre feuillets est le même que dans le graphite (environ 0,34nm) dans la direction normale (maintenue entre eux par les forces de Van der Waals). Les MWNT peuvent posséder jusqu'à une centaine de parois, dans ce cas le diamètre externe peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.

La chiralité est définie (sur le travaux de Dresselhaus et Saito [84]) par le vecteur d'enroulement ou vecteur chiral (Equation I-1) :

$$\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2} \qquad \text{(I-1)}$$

où les entiers (*n*, *m*) sont les nombres de pas, selon les vecteurs unitaires ($\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$) de la maille hexagonale. La "découpe" du fullerène et l'enroulement se font suivant un angle particulier, appelé l'angle chiral θ représenté sur la Figure 21. Cet angle varie entre les deux valeurs limites 0° et 30°. La configuration θ = 0° (n = 0 ou m = 0) est appelée «zig zag» et la configuration θ = 30° (n = m) est appelée «arm chair» étant donné la géométrie des liaisons carbone le long du périmètre du nanotube ; toutes les autres configurations sont dites chirales (Figure 22).

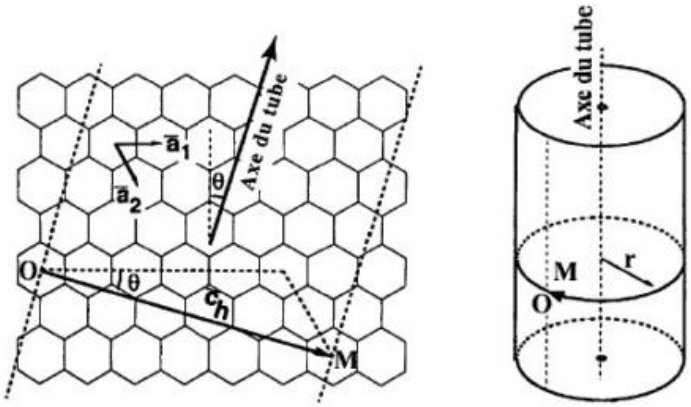


Figure 21 : Représentation du vecteur chiral $\overrightarrow{C_h}$ [82].

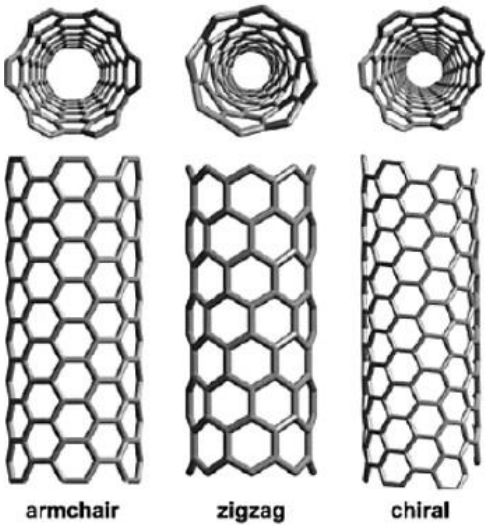


Figure 22 : Illustration des structures atomiques d'un nanotube de carbone [85].

La chiralité des nanotubes de carbone a des répercussions importantes sur les propriétés du matériau [86][87]. En particulier, elle est connue pour avoir un fort impact sur les propriétés électroniques des CNT [81][86][88]. Le graphite est considéré comme un semi-métal, et les nanotubes peuvent être métallique ou semi-conducteur, selon leur chiralité [81] :

- Les nanotubes monoparoi «armchair» sont tous métalliques avec une bande de conduction de 0eV.
- Les SWNT avec $n - m = 3i$ (i entier $\neq 0$) sont semi-métalliques avec une bande de conduction de quelques meV.
- Les SWNT avec $n - m \neq 3i$ sont semi-conducteurs avec une bande de conduction de 0,5 à 1eV.
- Les MWNT possèdent un mélange de chiralité et par conséquent leurs propriétés sont plus difficiles à anticiper.

Des recherches sur l'influence de la chiralité, sur les propriétés mécaniques ont également été rapportées. Yakobson et al. [89] ont examiné l'instabilité des CNT au-delà de leur réponse mécanique dans le domaine linéaire. Leurs simulations montrent que les CNT sont remarquablement résilients et peuvent maintenir une pression extrême sans aucun signe de fragilité ou de plasticité.
La chiralité a peu d'influence sur la raideur. La formation de Stones-Wales est due à un échange diatomique réversible (Figure 23). Cette transformation se produit quand les nanotubes sont contraints dans la direction axiale. Nardelli et al. [86] définissent cette transformation comme une baisse de la rigidité des CNT.

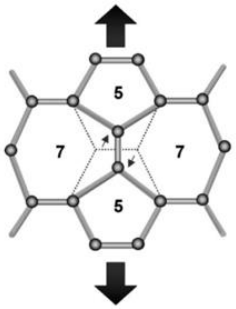


Figure 23 : Formation de Stone-Wales lors d'une tension uniaxiale pour la structure atomique dite "armchair" [86].

1-III.1.2. Propriétés générales des CNT

Les principales caractéristiques des CNT sont : leur conductivité thermique (comparable à celle du diamant), leur conductivité électrique (supérieure à celle du cuivre) et leur surface spécifique. Mais en réalité les propriétés des CNT vont dépendre de leur pureté, de leur diamètre, de leur longueur et de leur défauts (et dans le cas des SWNT, de leur chiralité).
Le Tableau 14 présente les propriétés des CNT. Les propriétés électriques et mécaniques sont mesurées à l'aide de montages à l'échelle du nanomètre (Figure 24).

L'énergie de la liaison C-C ($348 kJ.mol^{-1}$) est telle que les nanotubes possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les propriétés des CNT résultent de l'existence de trois types de liaisons : deux types de liaisons carbone-carbone "fortes" et une liaison "faible" (seulement pour les MWNT) [90]. Les interactions "fortes" sont des liaisons σ^* et π^* (entre les atomes de carbone des nanotubes), et peuvent expliquer un module de Young et une résistance à la traction très élevés. Ces propriétés ont été étudiées en 1993 par Overney et al. [91], par modélisation pour analyser la rigidité et les propriétés vibratoires à faible fréquence des CNT. La valeur théorique du module d'Young est alors établie comme étant d'environ 1,5TPa. Malgré leur découverte en 1991, il a fallu attendre 1997 (Treacy et al. [92]), pour

obtenir les premières estimations expérimentales du module de Young. Celles-ci ont été réalisées par mesure indirecte sous microscope électronique à transmission sur un nanotube monoparoi. Pour cela, le module estimé à environ 1,8TPa (contre 1,2TPa pour le diamant) a été déduit à partir de la mesure de l'amplitude des vibrations thermiques intrinsèques. Cette méthode indirecte comporte des inconvénients majeurs tels que la non mise sous tension des nanotubes.

En 1997, Wong et al. [93] mesurent la contrainte d'un SWNT par AFM (Microscope à Force Atomique) en le fixant entre une pointe de l'AFM et un support fixe. La pointe de l'AFM sollicite alors perpendiculairement le SWNT, la force latérale nécessaire au déplacement est alors mesurée. Le module mesuré sur le SWNT est de 1,26TPa, la contrainte à la rupture de 14,2GPa.
Les mesures mécaniques sur les MWNT montrent que la rupture se produit sur le tube extérieur. En effet, les tubes intérieurs restent intacts et se déboitent les uns des autres [94].

Une étude utilisant la méthode de mesure par AFM a montré que le module ne dépend pas du diamètre des nanotubes (variation de 1,28±0,59TPa pour des diamètres de 26 à 76nm [121]). Dans la littérature, plusieurs types de sollicitation (flexion ou tension) sont utilisées pour mesurer ce module [94]. Il est aussi démontré que la synthèse par arc électrique conduit aux modules les plus élevés [95].

Tableau 14 : Propriétés expérimentales et théoriques des CNT [81] [86][82][95][96][66].

Propriétés	**SWNT**	**MWNT**
Masse volumique (g/cm^3)	0,8 - 1,3	0,8 - 1,8
Module de Young (TPa)	1	0,01 - 1
Contrainte à rupture (GPa)	50 - 500	10 - 60
Conductivité électrique (S/cm)	5.10^3 - 5.10^5	10^3 - 10^5
Résistivité (μΩ.cm)	5 - 50	5 - 50
Conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1})	3000	
Expansion thermique	négligeable	
Stabilité thermique	>700°C sous air ~2800°C sous vide	
Surface spécifique (m^2/g)	~1200	~300
Susceptibilité magnétique (EMU/g)	22.10^6 (⊥ au plan) $0,5.10^6$ (// au plan)	

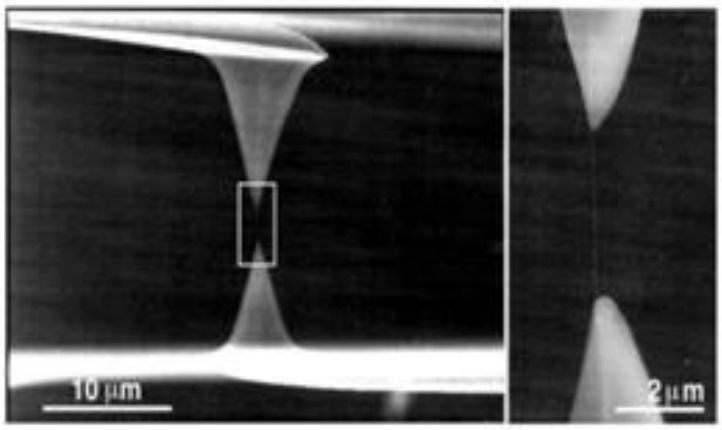


Figure 24 : Montage d'un nanotube fixé entre deux pointes d'AFM pour effectuer une courbe de traction contrainte/ déformation à l'échelle « nano » [94].

Dans le modèle classique de Debye, la conductivité thermique dépend de trois paramètres liés aux phonons : leur libre parcours moyen (ou temps de relaxation), leur vitesse et leur capacité thermique

[90]. Les nanotubes de carbone ont une conductivité électrique élevée et en général les électrons et phonons peuvent contribuer à la conductivité thermique. Celle-ci (environ deux fois plus élevée que le diamant) a d'abord été mesurée sur un film dense d'agrégats de CNT. Dans ce cas, la valeur mesurée de $35W.m^{-1}.K^{-1}$ est bien inférieure à la valeur théorique de $6000W.m^{-1}.K^{-1}$. Mais les mesures sur des MWNT individuels conduisent à des valeurs de $3000W.m^{-1}.K^{-1}$, plus proches de la théorie.

1-III.1.3. Synthèse et purification

Les premiers CNT ont été produits par une décharge électrique en utilisant des électrodes en graphite dans un environnement de gaz inerte [77]. Cette méthode, peu coûteuse, a permis de produire de grande quantité de nanotubes.
Les enjeux pour la production de SWNT résident dans le contrôle du diamètre, de l'angle chiral et du taux de pureté. Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes de production des CNT mono ou multiparois. Ces méthodes ont des points communs : une source de carbone, des températures élevées, une atmosphère inerte et de(s) catalyseur(s) métallique(s) (Fe, Co, Ni...). Une description succincte de ces méthodes de production est présentée en Annexe 2.

Au cours de la synthèse, des impuretés sous forme de particules de catalyseur (qui peuvent être recouvertes de feuillets graphitiques), des phases carbonées (amorphes ou en oignons) et des fullerènes sont également produites. Une étape de purification est donc nécessaire (Annexe 2). La combinaison de ces défauts peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ils peuvent par exemple expliquer les variations de chiralité le long d'un tube ou encore la forme torsadée de certains MWNT. Ces défauts de structure ainsi que les extrémités des CNT sont des zones plus réactives pouvant être facilement fonctionnalisées ou oxydées, lors de l'étape de purification.

1-III.2. Les modes de pré-dispersion

Il est rappelé ici que les nanotubes de carbone sont commercialisés sous forme de « pelotes » de nanotubes de carbone ou sous forme de masterbatch. Le masterbatch est le format le plus sûr à transporter et à manipuler de ces nanomatériaux. Cependant, il est très compliqué, dans le commerce, de trouver une matrice correspondant à nos besoins dans l'étape de développement. La dispersion avec utilisation de masterbatch est grandement facilitée. Dans le cas de cette thèse, les nanotubes seront achetés sous forme de « pelotes » enchevêtrées nécessitant une pré-dispersion pour "casser" les forces de Van der Waals. Les CNT s'agglomèrent facilement formant un réseau hautement enchevêtré, qu'il devient difficile à disperser rendant les nanocomposites inhomogènes [81]. Il existe trois modes de dispersion : dans un solvant contenant des surfactants ou pas, ou dans un polymère. Dans les trois cas, il s'agit d'une agitation par ultrason avec modification chimique de la surface des CNT (greffage ou additifs), pour introduire des répulsions stériques ou électrostatiques.
Plusieurs moyens d'observation sont possibles mais les états de dispersions diffèrent suivant l'échelle de taille sondée. L'observation optique permet de sonder le micromètre sur de larges zones, les autres techniques comme le MET, le MEB, et l'AFM permettent de sonder le nanomètre mais sur des échantillons de tailles réduites. Les méthodes spectroscopiques comme l'UV-visible, le Raman, la fluorescence permettent de sonder une quantité plus importante de l'échantillon. La diffusion de la lumière permet également une mesure de la dispersion mais nécessite une modélisation préalable des CNT [95].

1-III.2.1. Dispersion dans un solvant

La dispersion dans un solvant est la technique la plus simple pour sa mise en place. Elle comporte cependant un inconvénient majeur : le solvant est souvent choisi en fonction de sa capacité à solubiliser la matrice (polymère) et non pour ses propriétés de dispersion optimale pour les CNT.
Le critère à considérer pour la dispersion des CNT n'est pas le paramètre de solubilité globale mais les composantes de dispersion, de polarité et d'établissement de liaison H. En effet, en moyenne les CNT sont peu polaires et n'établissent pas de liaison H. Les solvants ayant un paramètre de solubilité polaire ou de liaison H supérieur aux valeurs limites ne disperseront pas les CNT. Les solvants ayant une composante de dispersion entre 17-18MPa$^{1/2}$ stabilisent les CNT (Figure 25).

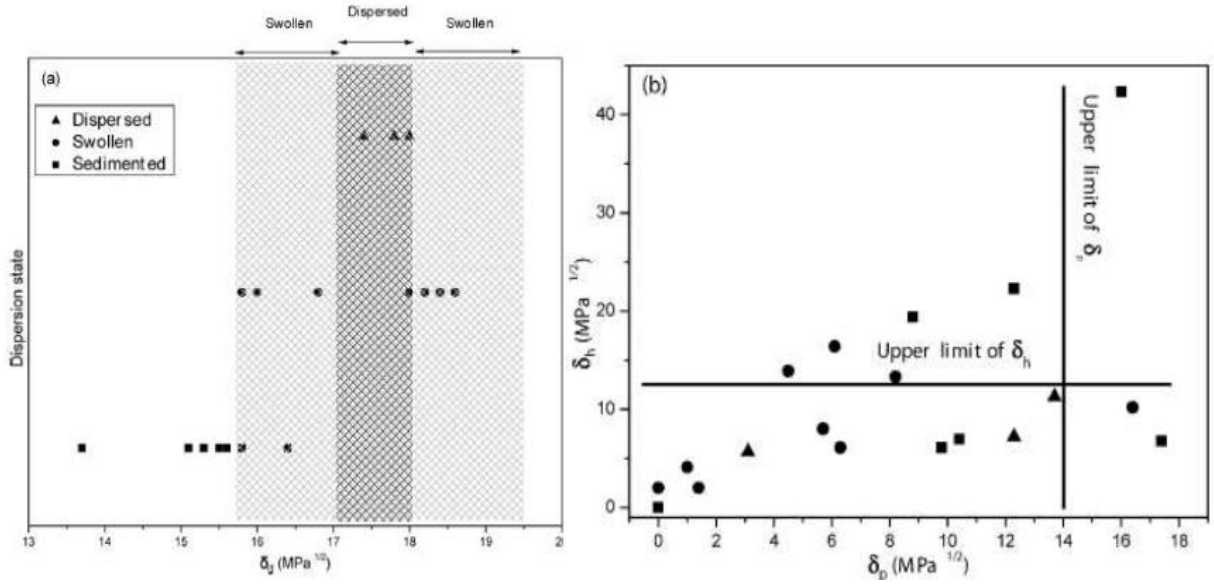


Figure 25 : Etat de la dispersion pour différents solvants en fonction des paramètres de solubilité. a) composante dispersive. b) composante polaire et d'établissement de liaison H [95].

Les solvants pouvant établir des liaisons hydrogènes et très polaires seront donc des solvants à ne pas utiliser. Les "bons" solvants seront ceux pouvant établir des interactions π-π (1,2- dichlorobenzène par exemple) ou les solvants donneurs d'un doublet libre (solvants à base d'amides) qui faciliteront la stabilisation des CNT. Pour disperser les CNT, on a recours à l'ultrason.
L'ultrason, principale méthode utilisée pour disperser les CNT, a un impact sur les propriétés thermomécaniques des CNT. L'influence des paramètres a été étudiée par Suave et al. [97]. Ils montrent, dans le cas d'un nanocomposite SWNT/époxy, qu'une plus faible puissance (165W) et un temps long (40min) sont nécessaires pour obtenir une dispersion optimale.
Les concentrations en CNT dispersées sont relativement faibles, de l'ordre de 100mg/L d'où l'utilisation d'un surfactant ou d'un polymère pour limiter leur agrégation.

1-III.2.2. Dispersion avec surfactant

En général, les composés tensioactifs (ou surfactants) sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente qui peuvent être adsorbées à la surface des nanocharges pour former une sorte de barrière répulsive et éviter l'agglomération. Ils participent à l'amélioration de la dispersion (stabilisation stérique) et de l'adhésion [86]. Cette structure empêche le rapprochement des particules à très courte distance et limite les forces cohésives de Van Der Waals en

les répartissant uniformément dans la matrice (Figure 26). Ce sont les interactions hydrophobes qui dominent, c'est pourquoi la stabilisation des CNT par tous les surfactants (anioniques, cationiques et non ioniques) est possible.

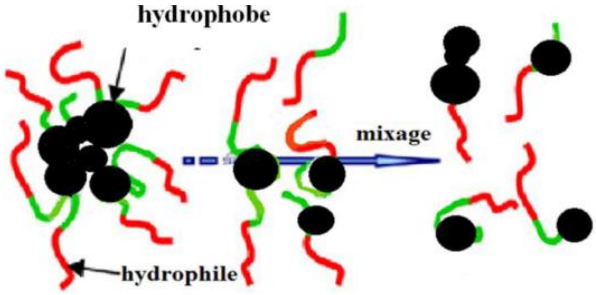


Figure 26 : Mécanisme de dispersion du noir de carbone avec un agent tensioactif [66].

De la même manière que pour la solubilisation en solvant, la capacité des tensioactifs à établir des liaisons π-π avec les nanotubes (présence dans la structure de cycles aromatiques ou de doubles liaisons), favorisera leur stabilisation. Les tensioactifs, en phase aqueuse, les plus courants dans la littérature sont ceux avec un Haut HLB (Hydrophyle-Lypophyle Balance) : le Tween-60 et le Tween-80 (non-ionique), le dodécylsulfate de sodium (SDS), le dodécylbenzène sulfonate de sodium (NaDDBS) et le Dowfax anionique (alkyldiphenyl-oxide disulfonate) [81]. En milieu non aqueux, des surfactants non ioniques comme le polyoxyéthylène-8-lauryl dans l'acétone et le Triton X-100 dans le tétrahydrofurane ou dans la décaline (décahydronaphtalène aussi connue sous le nom de bicyclo[4.4.0]décane) permettent aussi de stabiliser des CNT.
Les tensioactifs vont modifier la tension superficielle entre les surfaces des CNT et la matrice pour permettre d'améliorer l'adhésion et la dispersion des charges dans la matrice. Les composés tensioactifs sont adsorbés à la surface des nanocharges pour former une sorte de barrière répulsive et éviter l'agglomération. En revanche, cette solution ne contribue pas à la rupture des agglomérats.

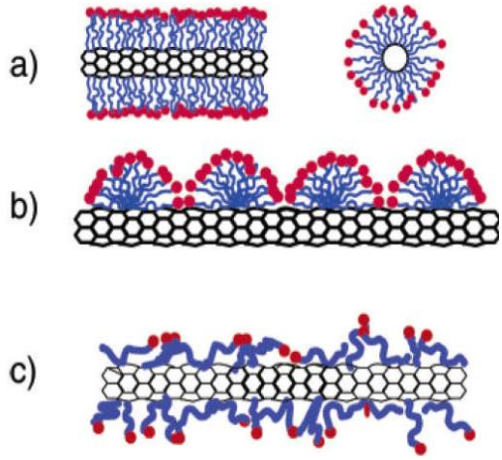


Figure 27 : Représentation possible de l'organisation des surfactants à la surface des CNT a) Organisation en cylindre, b) Organisation en hemimicelles, c) Couche adsorbée aléatoire non organisée [95][81].

Il existe trois types d'organisation des surfactants à la surface des CNT (Figure 27). Celles-ci dépendent du type de CNT, du surfactant et des concentrations. Une étude [98] réalisée sur des CNT monoparoi et multiparois obtenus par arc électrique et purifiés à haute température, montre par MET qu'une couche ordonnée est observée au-dessus de la concentration micellaire critique (aussi appelé, CSM) permet de mesurer le pouvoir d'auto-organisation d'un tensioactif. C'est la concentration en tensioactif dans un milieu, au-dessus de laquelle des agrégats se forment spontanément pour des surfactants tels que le SDS

(Sodium Dodécyl Sulfate) et l'OTAB (octadecyltrimethylammonium bromide par exemple). Cette organisation des surfactants en demi-cylindre perpendiculairement à l'axe des CNT n'est observée que pour des surfactants ne pouvant pas établir d'interaction π-π avec les nanotubes. Thostenson et al. [86] ont suggéré que la résistance de l'interface peut résulter d'enchevêtrements au niveau moléculaire entre les deux phases.

Gong et al. [99] ont étudié l'impact des tensioactifs dans une matrice époxy. Les comportements diffèrent en fonction de leur type d'utilisation. Utilisés seuls, ces agents ont peu d'influence sur la Tg mais provoquent une diminution du module élastique, ceci est expliqué par leur fonction, proche d'un plastifiant mais utilisé pour la dispersion. Couplé aux CNT, l'addition de seulement 1phr de CNT dans le composite peut augmenter la température de transition vitreuse (de 25°C) et le module d'élasticité (de plus de 30%). En revanche, l'ajout de CNT sans surfactant a des effets modérés sur la Tg et sur les propriétés mécaniques.
Il faut souligner que, même avec l'ajout de surfactant, la dispersion homogène complète des nanotubes n'est pas atteinte.

1-III.2.3. Dispersion dans un polymère

Des polymères peuvent aussi être utilisés pour stabiliser les CNT. Dans ce type de dispersion, on est en présence d'une solution colloïdale. Cette approche repose sur un bilan thermodynamique simple : le coût entropique causé par l'adsorption du polymère est négligeable par rapport au gain d'énergie libre dû à l'atténuation de l'interaction solvophobe entre le solvant et les CNT [81].
Pour qu'un polymère stabilise une solution colloïdale, il doit donc s'adsorber à la surface du colloïde. S'il n'y a pas d'adsorption entre le colloïde et le polymère, le système précipite à cause des forces de déplétion (forces attractives à très courte distance (de l'ordre de la taille des particules de solvant) entre deux particules de solutés, créée par l'absence statistique de solvant dans cette zone [95].

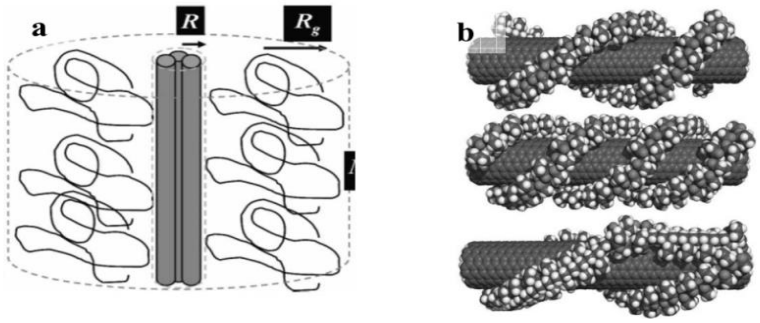


Figure 28 : Structuration possible des polymères à la surface des CNT : a) Structuration de chaînes aléatoires b) Structuration hélicoïdale [95].

Lorsque deux colloïdes se rapprochent, l'entropie diminue, il y a une diminution de la concentration en solvant entre les deux colloïdes et donc un « appel » de solvant. Pour contrôler le taux d'adsorption et s'affranchir de son caractère réversible, les chaînes greffées par liaisons covalentes sont préférées mais le greffage modifie la structure du nanotube et dégrade ses propriétés [88]. L'utilisation d'un polymère greffé ou adsorbé sur la surface permet de stabiliser les colloïdes grâce à la présence de répulsion stérique [95]. Deux cas de figure sont présents dans la littérature : l'adsorption d'homopolymère (principe décrit ci-dessus mais peu rependu dans la littérature) ou l'utilisation de copolymère à bloc en solvant sélectif. L'utilisation de copolymère à bloc, par exemple d'un dibloc AB est devenue courante [100]–[102]. Dans ce cas le bloc A, en mauvais solvant, s'adsorbe à la surface du CNT alors que le bloc B, en bon solvant,

reste en solution et permet une répulsion stérique entre les CNT. Dans la littérature, deux théories existent pour la structuration des polymères à la surface des CNT un mécanisme de "wrapping" et un mécanisme de répulsion stérique (Figure 28). Dans le mécanisme de "wrapping", la chaîne adopte une configuration hélicoïdale autour des CNT pour limiter les interactions hydrophobes. L'énergie thermodynamique est positive car le gain d'énergie dû aux interactions hydrophobes est supérieur aux pertes entropiques. Dans l'autre cas, la répulsion stérique entre les polymères qui recouvrent les CNT empêche leur coagulation.

1-III.3. Les modes de dispersion

Les CNT de par leur facilité à s'agglomérer, s'empaqueter et s'enchevêtrer, conduisent à de nombreux sites de défauts dans les composites, ce qui peut réduire leur efficacité. Afin de maximiser les propriétés des CNT, comme renforts dans les composites à haute résistance, ils ne doivent pas former d'agrégats et doivent être bien dispersés [96]. La mise en œuvre des nanocomposites consiste en une procédure de mélangeage et de dispersion des nanocharges dans une matrice. Cette étape reste délicate et déterminante pour une maîtrise des propriétés finales du matériau et de son homogénéité.
Il existe trois procédures principales [81][66] :

- Dispersion dans un solvant.
- Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide.
- Polymérisation in-situ.

Les études reportées dans la littérature ne sont pas facilement généralisables. L'efficacité de chaque technique de dispersion peut varier selon le système « charges-matrice » étudié. D'après Xie et al. [96], l'addition d'agents de compatibilité, de tensioactifs, etc., à l'état fondu est le moyen le plus efficace pour améliorer la dispersion et l'adhérence interfaciale de nombreux matériaux composites. Pour un mélangeage en mélangeur interne, Zimmermann et Schuster [68] ont montré que pour trois matrices différentes à formulation équivalente, le processus de dispersion varie d'un système à l'autre. L'impact du mode de mélangeage en fonction de la quantité de CNT indique de nettes différences entre les trois systèmes. Tandis que pour un système Silicone/CNT, une augmentation exponentielle des propriétés mécaniques est observée, pour le système FKM/CNT on a une augmentation puis un aplanissement de celles-ci alors que le système NR/CNT elles augmentent de manière linéaire.

1-III.3.1. Dispersion dans un solvant

La dispersion par voie solvant est décomposée en trois étapes : dispersion des CNT dans un solvant (voir 1-III-2.), mélangeage avec la matrice polymère et évaporation du solvant pour obtenir le composite final. C'est la technique la plus utilisée dans le développement de ce type de matériau [81]. Elle a l'avantage de faciliter la dispersion des nanocharges et d'abaisser la viscosité [66]. L'inconvénient est que le solvant est choisi par sa capacité à solubiliser la matrice ce qui rend la solubilisation les CNT délicate (voir 1-III-2.1)). Un autre inconvénient est sa difficulté d'adaptation à une échelle industrielle. En raison de la grande quantité de solvant employée [95]. L'étape d'évaporation peut elle aussi être problématique. Trop lente, elle peut entraîner une ré-agglomération des CNT. Les techniques palliatives sont : la précipitation, le spin coating ou le drop-casting (Figure 29).

Les méthodes d'agitation utilisées sont l'ultrason et l'agitation dite "mécanique" avec palles ou barreau magnétique [95]. Comme présenté précédemment, l'ultrason est souvent utilisé avec des tensioactifs pour initier la désagrégation des amas de CNT. Ces méthodes ont aussi leurs limites. Des phénomènes

de cavitation correspondent à la formation de cavités gazeuses dans un liquide soumis aux ultrasons peuvent avoir lieu et entrainer des bulles nucléées qui génèrent localement des taux de déformations considérables lors de leurs implosions. Les forces de friction générées entre le liquide en mouvement et les CNT désagrègent les amas denses mais ont aussi l'inconvénient d'étirer les nanotubes jusqu'à provoquer leur rupture ou leur dégradation [103].



Figure 29 : Techniques de dépôt pour obtention de films minces des nanocomposites en solution avant évaporation [104].

1-III.3.2. Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide

Cette technique se base sur le mélangeage de nanocharges dans la matrice à l'état fondu (thermoplastiques) ou liquide (thermodurcissables) sous haute température. C'est la méthode de dispersion la plus directe, ce qui explique qu'elle soit la plus utilisée dans l'industrie. Elle nécessite l'utilisation d'un mélangeage "mécanique" comme un mélangeur interne, un mélangeur à cylindres, une calandre à trois roues ou une extrudeuse (Figure 30). Le mélangeage se fait grâce aux efforts de cisaillement. L'objectif est de vaincre le potentiel attractif entre les CNT grâce à l'énergie apportée par un mélangeage intense [81].

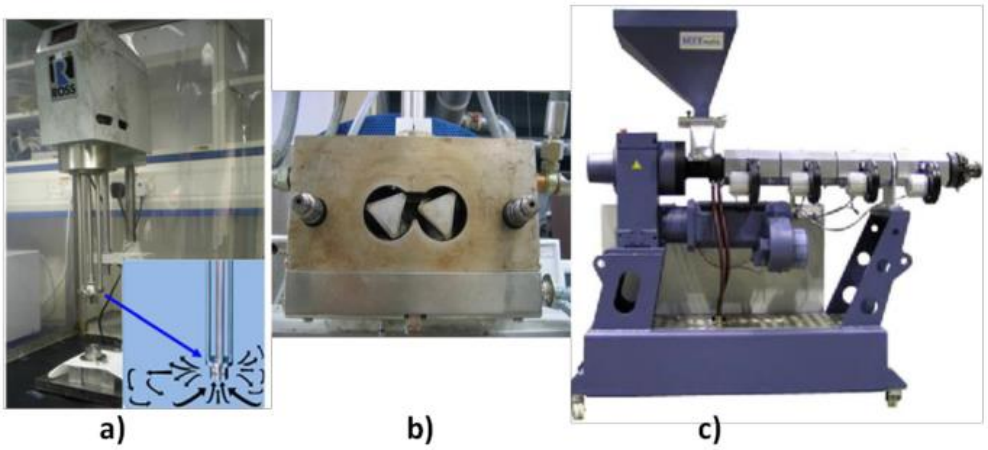


Figure 30 : Les différents mélangeurs mécaniques a) mélangeur à haut cisaillement, b) mélangeur interne, c) extrudeuse [66].

Cette méthode conduit souvent à un état de dispersion bien inférieur à celui obtenu par la voie solvant [95]. La qualité de la dispersion peut être modulée par la température, la vitesse de rotation et le temps de résidence [81]. Mais la teneur en CNT est bien souvent le paramètre le plus contraignant à cause de l'augmentation très importante de la viscosité. De plus, les interactions matrice/charges ou charges/charges ont tendance à provoquer une élévation de la température. La dispersion peut être améliorée grâce à une augmentation de l'énergie de cisaillement en augmentant soit le temps de cisaillement, soit la vitesse de cisaillement. Mais comme pour la voie solvant, le cisaillement imposé pour la dispersion entraîne une diminution de la longueur des CNT. Il faut donc adapter le procédé de

dispersion en établissant un compromis entre les différents paramètres de contrôle et la qualité de dispersion obtenue.

1-III.3.3. Polymérisation *in-situ*

Cette technique consiste à disperser des nanoparticules dans une solution adaptée de monomère(s) puis à ajouter un initiateur de polymérisation au mélange pour déclencher la polymérisation [66]. Cette méthode est sensiblement similaire à la dispersion dans un polymère (voir 1-III.2.3)). Elle permet également le greffage de chaînes de polymère par liaisons covalentes [95]. Dans le cas de greffage de molécules courtes, la modification d'énergie de surface permet de faciliter la dispersion. Le greffage de macromolécules engendre une répulsion d'origine stérique par un mécanisme similaire à celui évoqué dans l'adsorption de copolymères à blocs en solvant sélectif [81].

La modification de surface des CNT peut conduire à une diminution des propriétés thermiques et électriques des composites due à la destruction des liaisons C=C et donc au changement de carbone sp^2 en carbone sp^3. Mais, cette modification est indispensable pour avoir une interface matrice/charge optimale. Le premier exemple de fonctionnalisation a été abordé implicitement lors du paragraphe sur la synthèse des CNT. En effet, la purification des CNT bruts par des acides induit la formation de fonctions (ex : carboxyliques) à la surface des nanotubes. Ces fonctions peuvent être utilisées pour obtenir une meilleure dispersion lors de mélangeage par voie fondue avec des polymères polaires. La modification de la surface des CNT est primordiale et régit le paramètre de dispersion de manière non négligeable. Il est important de préciser à nouveau que les phénomènes observés dans la littérature sont difficilement généralisables. C'est pourquoi, il est paru important de présenter les techniques de manières générales. Dans notre cas, la technique adaptée est celle de dispersion dans un solvant. Le protocole de la procédure sera détaillé ultérieurement (type de solvant, température, fréquence, type d'ultrasons,...).

Les CNT ayant été présentés, l'aspect des variations de propriétés induites par l'incorporation de ces charges dans la matrice est abordé. L'impact sur les propriétés physico-mécaniques des CNT dépend de leurs dimensions, de leur hélicité et/ou de leur chiralité [96]. Liu et al. [105] renforcent du PVA (PolyAcétate de Vinyle) avec des SWNT fonctionnalisés par des groupements hydroxyles dans le but de créer des liaisons hydrogènes avec les fonctions alcools du PVA. Ils observent une amélioration du module de 2,4 à 4,3GPa par addition de 0,8% de nanotubes. La contrainte à la rupture est également améliorée de 74 à 107MPa. Enfin, dans une étude plus récente, Bhattacharyya et al. [106] greffent une protéine, la ferritine, sur des MWNT synthétisés par CVD avant de les mélanger à du PVA. Ils observent une amélioration du module de 3,4 à 7,2MPa, avec 8,3wt.% de CNT (wt.% = weight percent, pourcentage massique de charges sur la masse totale du mélange). Pour la suite, nous nous focaliserons sur les propriétés des CNT dans des matrices élastomères.

1-III.4. Intégration dans une matrice élastomère

La première utilisation des CNT comme charge renforçante en milieu élastomère a été rapportée par Ajayan et al. en 1994 [87]. Cependant, dans des conditions de mises en œuvre particulières (assemblage pressé), les CNT peuvent être utilisés comme un matériau à part entière (Figure 31). En effet, Xu et al. [107], [108] ont présenté les résultats d'un réseau particulier de CNT. Chaque nanotube de carbone est conçu pour être en contact avec un grand nombre de ses voisins, il est obtenu après combinaison d'attaques par ions réactifs (RIE : permet de réduire la quantité de catalyseur nécessaire pour orienter et séparer les CNT), de dépôt chimique en phase vapeur assisté par de l'eau (la CVD assistée par eau a

permis de synthétiser des CNT longs et propres, procédé indispensable pour augmenter les interconnexions entre les nœuds et pour augmenter la cohésion et la stabilité thermique), et d'une synthèse par compression pour augmenter la densité.

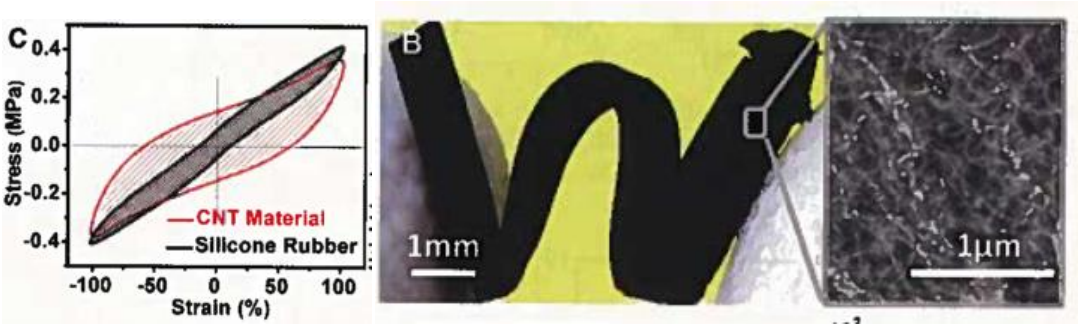


Figure 31 : C) Courbes de contrainte déformation du silicone et du nouveau matériau développé ; B) Photographie du matériau en nanotubes de carbone [136].

Ils obtiennent des propriétés viscoélastiques comparables à celles du silicone. En termes de propriétés thermiques, elles sont mêmes supérieures à celles du silicone avec une tenue thermique (module de stockage, module de perte et facteur d'amortissement en température) par DMA de -140°C à 600°C contre -55°C à 300°C pour le silicone.

Les nanotubes de carbone intégrés dans divers matrices : FKM, Silicone et Caoutchouc naturel (NR) sont décrits dans la suite de ce chapitre. L'ensemble des sources citées ci-après, est présenté de manière détaillée en Annexe 1 sous forme de tableau.

1-III.4.1. Nanocomposites FKM/CNT

Heidarian et Hassan [109] ont étudié les propriétés à basse température d'un composite FKM(HFP-TFE-VF_2)/MWNT (CNT sans traitement de surface). La température de transition vitreuse du composite augmente en moyenne de 2°C (par DSC et DMA) par rapport à une gomme chargée avec du noir de carbone. Le module élastique (E') obtenu est également plus élevé entre -100°C et 200°C. Cependant, l'étude de la tanδ montre que la valeur est plus faible à l'état vitreux mais plus élevée dans l'état caoutchoutique. Cela s'explique par le nombre élevé d'interactions entre les CNT et la matrice entraînant un faible volume libre et donc moins de mouvement moléculaire par rapport à un échantillon non chargé. Ils ont également observé que le taux de cristallinité (taux de TFE élevé, supérieure à 40% et HFP faible, cf. 1-I.3) de la matrice FKM augmente avec l'ajout de CNT.

Dans une seconde étude pour le même nanocomposite, Heidarian et al. [110] ont mis en évidence la différence entre des nanotubes non traités et traités à l'acide carboxylique (-COOH). Le traitement permet d'obtenir une température de dégradation supérieure à celle obtenue avec le composite non traité (obtenue sous N_2 par TGA) (Figure 32). L'analyse des résidus de décomposition confirme la conclusion que, les CNT améliorent la tenue thermique lorsqu'ils sont ajoutés dans la matrice FKM (HFP-TFE-VF_2). En effet, dans le mélange MWCNT(-COOH)/FKM une plus grande quantité de FKM subsiste, en particulier dans la plage de température comprise entre 520 et 540°C, par rapport aux mélanges non traités ou à la matrice seule. L'analyse EDX (Energie Dispersive de rayons X) montre que le taux de carbone et de fluor dans le résidu obtenu après TGA est constant jusqu'à 560°C pour le MWCNT(-COOH)/FKM et que cette température limite de début de dégradation est supérieure à celle obtenue avec la matrice seule (Figure 32). Les mêmes résultats ont également révélé qu'un pourcentage plus élevé de

FKM a été non dégradé ou moins dégradé en particulier près des particules traitées (analyse EDX de l'évolution du taux d'élément C, O, et F en surface des résidus TGA), dans la plage de température allant de 400 à 540°C. Plus la part de nanotube traitée est grande, plus le nombre de chaînes de polymère en contact est important et meilleure est la stabilité thermique.

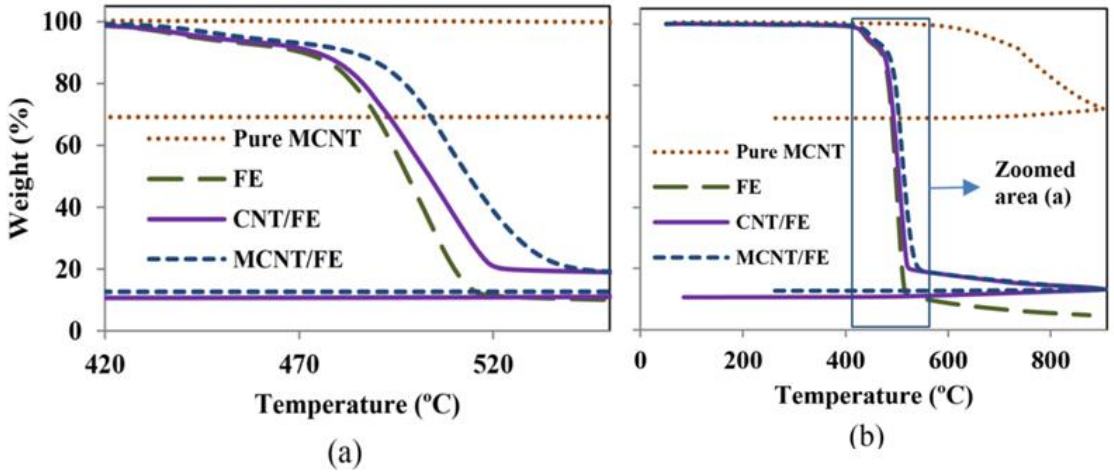


Figure 32 : Mise en évidence d'un retard à la dégradation après ajout des CNT. Courbes TGA sous diazote des CNT seuls, fonctionnalisés à l'acide carboxylique (MCNT), du FKM seul (FE), du composite avec particules fonctionnalisées (MCNT/FE) et du composite avec particules non fonctionnalisées (CNT/FE). (a) Zoom sur l'onset à 420°C et (b) Plage de température complète [110].

Pham et al. [111] ont également utilisé l'EDX pour analyser les cendres recueillies (obtenues après TGA, à 700°C) après 90% de dégradation du composé. D'après les images MEB, ils ont observé une exfoliation complète des CNT non fonctionnalisés dans la matrice et qu'un taux de charges plus élevé de MWNT (6phr) réduit la distance de séparation entre les nanotubes. Ils attribuent ce fait à la diminution de la probabilité d'adhérence de la chaîne polymère sur la surface des MWNT. Ils ont montré (comme Heidarian et al [110]) une dégradation moindre ou partielle des chaînes de polymère absorbées aux nanotubes (par analyse des résidus obtenus après analyses TGA). La présence de MWNT dans le composite rend les centres actifs de la chaîne polymère inactifs. De plus, les interactions physiques et chimiques entre la matrice et la surface de la charge retardent la dégradation des chaînes polymères. La stabilité thermique des composites a été étudiée par TGA et une augmentation de la température de décomposition associée à une augmentation du taux de charges a été observée. La température à 5% de perte de masse est de 392°C sans nanocharge et gagne 7°C après l'ajout de 1,5phr de CNT. Cela a aussi été attribué à la nature antioxydante des nanotubes [112].

Une étude WAXD (Wide-Angle X-ray Diffraction) montre que plus le taux de MWNT augmente, plus les pics de diffraction (2Θ) s'élargissent et plus leur intensité diminue, ceci est attribué par Pham et al. à l'augmentation des interactions entre la matrice et les nanoparticules [111].
Ces auteurs ont aussi étudié les propriétés mécaniques du nanocomposite. Une augmentation continue des caractéristiques mécaniques (résistance à la traction, module, dureté et résistance au déchirement) (Figure 33) confirment la capacité des CNT à renforcer une matrice FKM (HFP-TFE-VF_2). Les micrographies MEB de la surface de rupture montrent un "motif hachuré" (Figure 34). Ce phénomène est attribué à la propagation d'un mécanisme de fissure dans le nanocomposite et confirme une bonne dispersion des MWNT. En effet, il a été montré que pour les charges anisotropes de petit diamètre comme les MWCNT, les charges ont tendance à se plier plutôt qu'à se rompre laissant les fissures glisser le long des CNT. Les courbes TGA indiquent également, une augmentation de la température de

décomposition avec l'augmentation du taux de charges. Le Tonset est de 408°C sans nanocharge et gagne 7°C après l'ajout de 6phr de CNT.

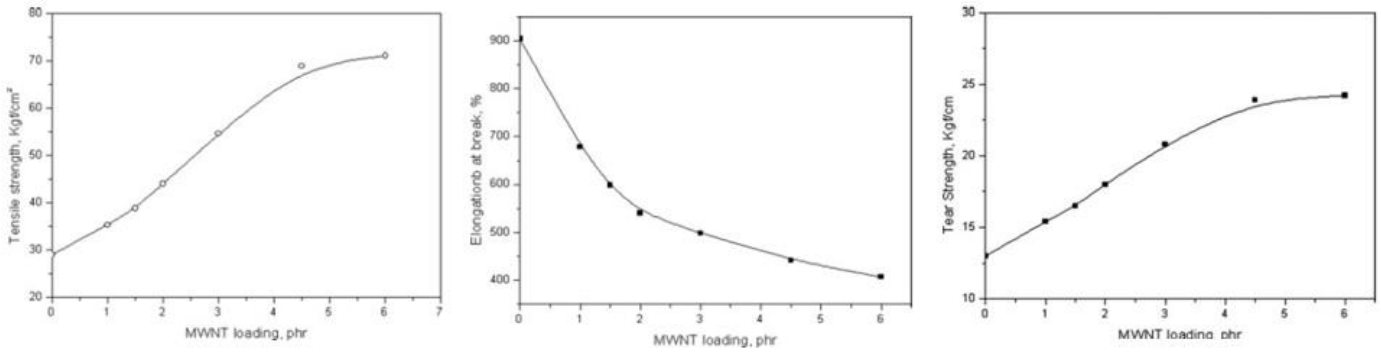


Figure 33 : Variation du taux de nanotube de carbone. Impact sur l'évolution de la contrainte à rupture, de l'allongement à rupture et de la résistance au déchirement d'un composite FKM/CNT [111].

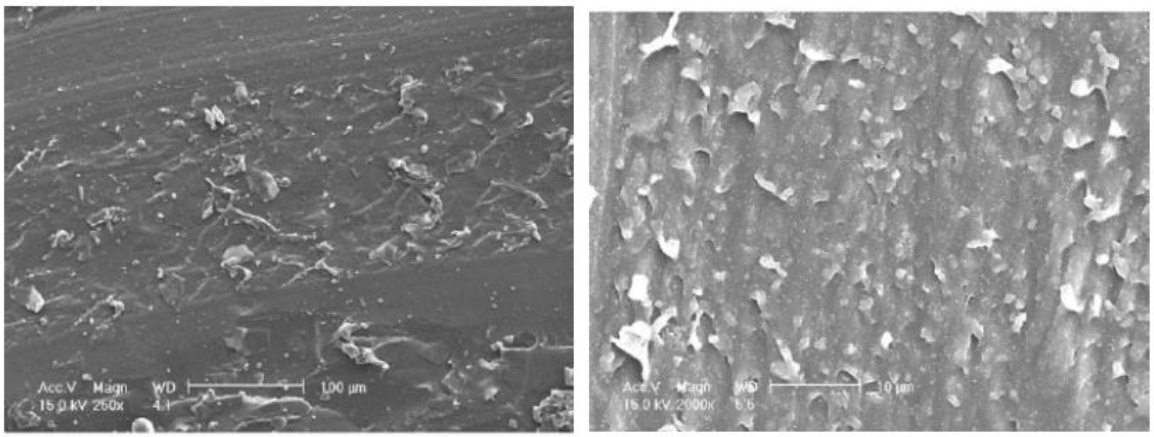


Figure 34 : MEB microphotographie de la surface de rupture d'un MWCNT(4,5phr)/FKM [111].

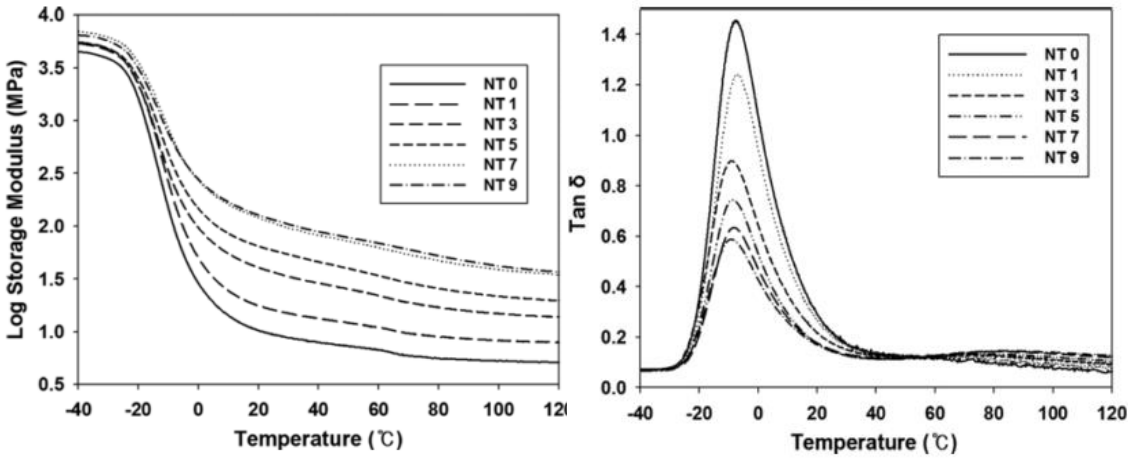


Figure 35 : Evolution du module de stockage et du tanδ en fonction du taux de MWNT dans une matrice FKM [113].

Lee et al. [113] ont étudié la possibilité d'utiliser des MWNT pour développer un composé antistatique destiné aux systèmes de carburant pour l'automobile. En faisant varier le taux de charges de 0 à 9phr de MWNT, une augmentation de la dureté est constatée et ce, dès l'addition de 1phr de MWNT. La contrainte à rupture sur le FKM (HFP-VF_2) non chargé est égale à 3MPa et augmente jusqu'à 6,4MPa avec 9phr de MWNT. La conductivité électrique est aussi impactée et passe de 0 à 1,039S.cm avec l'augmentation de la concentration en MWNT. Il en est de même pour les propriétés d'amortissement

dynamique. Une amélioration de l'énergie de dissipation directement liée au module de perte E" dans la région caoutchoutique est observée (Figure 35). Toutes ces modifications ont été attribuées à la formation d'un réseau rigide de MWNT qui restreint le mouvement des chaînes dans la matrice FKM. Ce réseau permet de transférer les contraintes et d'assurer le passage du courant électrique. De plus, les résultats TGA ont indiqué que l'addition de MWNT a légèrement augmenté la stabilité thermique du composite (+5°C pour 9phr de MWNT par rapport à la matrice non chargé).

Ito et al. [114] ont produit un nanocomposite MWNT/FKM (monomères non spécifiés) pour une application d'étanchéité sous-marine. Le module de stockage du composite mesuré est supérieur à celui de la matrice seule. Ils mettent en évidence le bénéfice d'une concentration plus élevée en MWNT conduisant à la formation d'un réseau 3D de MWNT : une structure "carrée" appelée cellulation pour renforcer la matrice (Figure 36). L'apparition d'un réseau de charges « efficace » survient à partir de 9phr de MWNT et se traduit par une augmentation significative du module de stockage, fonction de la dimension et des propriétés mécaniques des MWNT, de la matrice et de la nature de l'interface charge/matrice. Il est démontré qu'une dispersion homogène des CNT dans la matrice permet d'obtenir des joints d'étanchéité capables de fonctionner à des températures et pressions élevées (par exemple : 70h à 260°C et sous 239MPa). Des tests de résistance chimique dans des hydrocarbures, dans l'eau salée, sous atmosphère gazeuse (sulfure d'hydrogène et CO_2 dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures) sur des durées de 400h ont également été réalisés. Après les essais en laboratoire, les applications d'étanchéité ont été testées dans les champs pétrolifères tels que : le Golfe du Mexique (235°C, 180MPa pour profondeur de 9000m) ou en mer du Nord (190°C, 95MPa pour profondeur de 4000m).

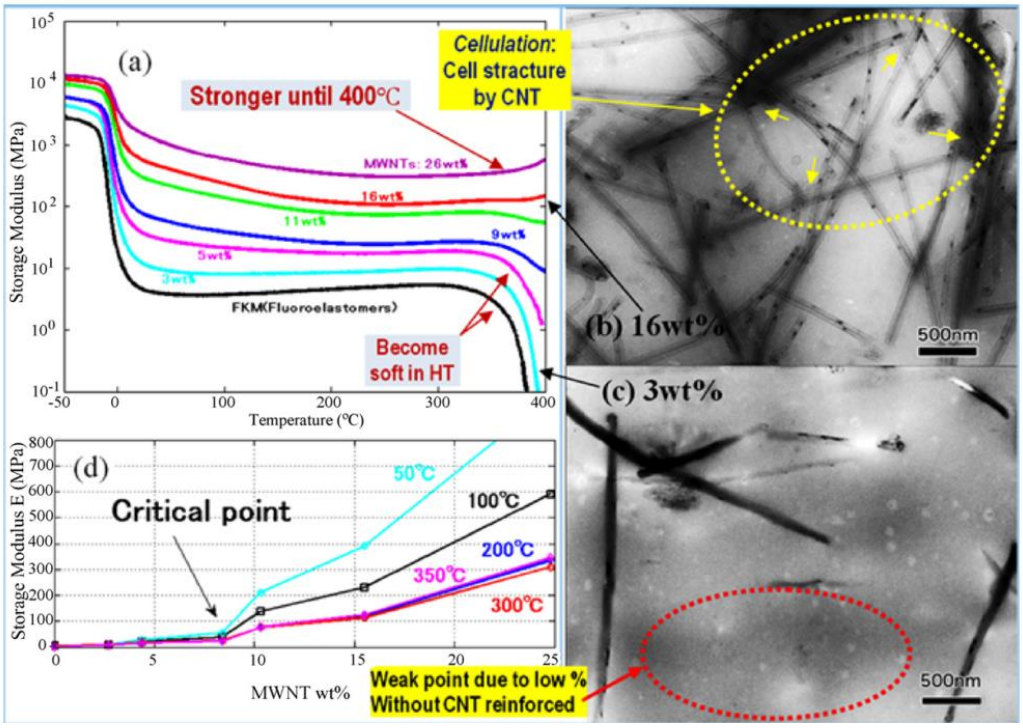


Figure 36 : (a) et (d) Mesures DMA sous N_2 montrant l'effet de la concentration de MWNT sur les propriétés mécaniques d'un MWNT/FKM. (b) et (c) Clichés MET d'échantillons obtenus par cryotomie à -100°C [114].

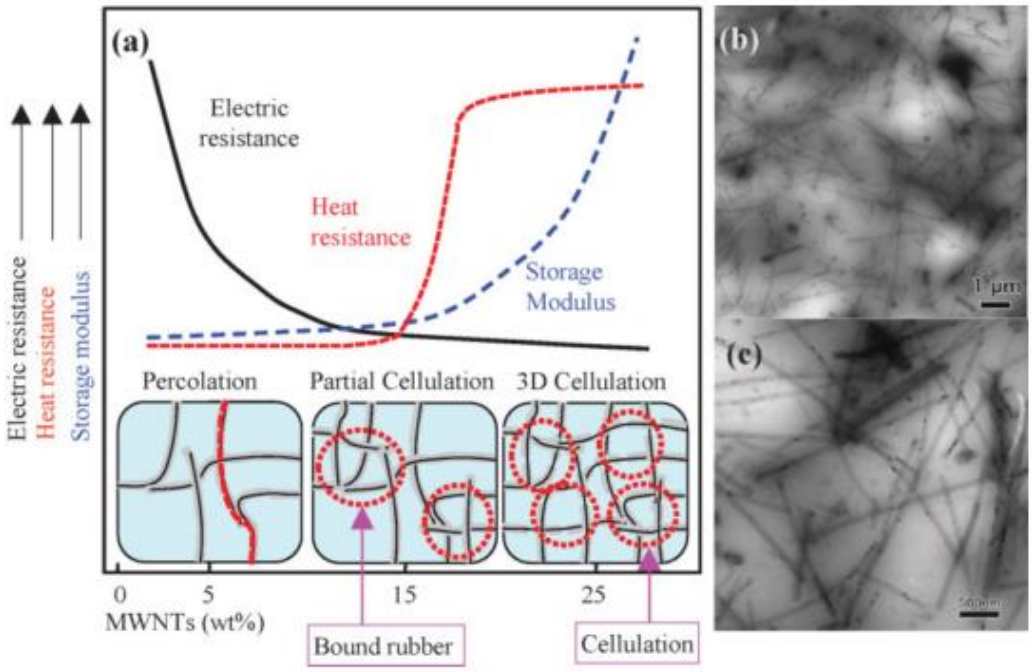


Figure 37 : a) Schémas descriptifs de la régénération cellulaire et des propriétés physiques correspondantes d'un nanocomposites CNT/FKM. b, c) Images MET présentant la répartition de longs MWNT uniformément répartis et l'absence de vides entre les nanotubes et la matrice FKM (monomètres non spécifiés) [115].

Il est intéressant de souligner que cette même observation de réseau 3D type "cellulation" a été également observé par Endo et al. [115]. De plus, ils affirment qu'en augmentant le taux de CNT de manière significative (15phr), la tenue thermique est améliorée (Figure 37). Par exemple, le module de stockage à 200°C est de 52MPa pour 15phr et de 72MPa pour 35phr soit respectivement 32MPa et 48°C de plus que le mélange non chargé. La déformation rémanente à la compression (méthode destinée à mesurer l'aptitude des caoutchoucs à conserver leurs propriétés élastiques à des températures spécifiées après compression prolongée à une déformation constante) après 70h à 200°C passe de 7% pour le mélange non chargé à 15% en présence de 35phr de CNT.

1-III.4.2. Nanocomposites silicone/CNT

Hong et al. [116] ont étudié l'incorporation de MWNT dans un poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Sachant que les matériaux carbonés sont incompatibles avec les silicones, par conséquent, Hong et al. ont encapsulé les MWNT par greffage avec une couche de silice. L'objectif étant d'améliorer la mouillabilité entre les CNT et la matrice afin d'étudier l'évolution de la conductivité thermique de ce nanocomposite. La silice sur la surface des CNT est prévue pour fournir non seulement une augmentation de la résistance mécanique, mais aussi une meilleure aptitude à la dispersion. En augmentant la mouillabilité entre la charge et la matrice, les phonons peuvent facilement se déplacer à travers l'interface entre le CNT et le PDMS, même à faible taux de charges. Ils ont ainsi constaté une amélioration de la conductivité thermique (Figure 38) et de meilleures propriétés mécaniques en termes de résistance à la traction et de module à 100% de déformation.

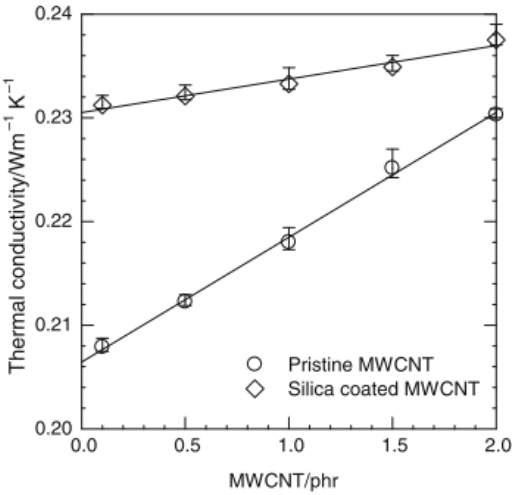


Figure 38 : Evolution de la conductivité thermique dans une matrice en silicone pour deux CNT [116].

Yadav et al. [117] ont greffé du silicone à la surface des CNT pour améliorer également leur dispersion et leur compatibilité avec la matrice (Figure 39). En plus d'avoir un impact sur les propriétés mécaniques (augmentation de 32% de la contrainte à rupture), ils ont observé une importante augmentation de la température de dégradation sous N_2 (+ 120°C).

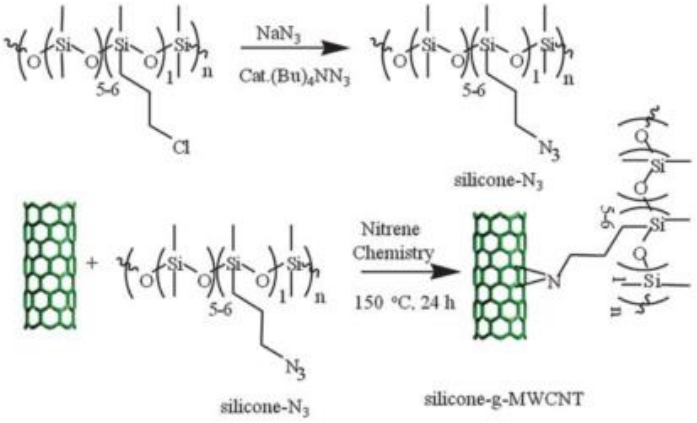


Figure 39 : Synthèses de Silicone-g-MWNT par réaction nitruration [117].

Xu et al. [118] ont étudié l'effet de l'incorporation de SWNT sur les propriétés thermiques à basses températures et sur la réticulation d'un nanocomposite à matrice silicone. Trois procédés de mélangeage différents ont été appliqués donnant lieu à une qualité de dispersion des nanotubes différente : un mélangeage « en solution » (aux ultrasons) et deux mélanges mécaniques (avec mortier). Le mélange « en solution » a permis d'obtenir le meilleur état de dispersion. La réticulation et la cristallinité de la matrice ont été impactées par l'addition des nanocharges, en raison de l'encombrement apporté par les CNT. Les températures de transition vitreuse des nanocomposites semblent être indépendantes de l'addition de SWNT. L'étude du refroidissement a montré qu'un taux de charges plus important et une bonne dispersion conduisent à un taux de cristallinité plus élevé. La corrélation entre la variation des propriétés thermiques et la dispersion des CNT peut ainsi être expertisée pour connaitre la qualité de dispersion des SWNT dans le silicone.

La réorientation des nanotubes (SWNT) sous contrainte après déformation dans une matrice silicone a été étudiée par Frogley et al. [119], et peut être responsable de l'augmentation du module. Les SWNT fournissent un "bon" renforcement à la matrice (augmentation de 17% de la contrainte à rupture). Ce

renforcement est principalement attribué au facteur de forme élevé et à la faible densité des amas de nanotubes obtenus. Ils ont validé cette hypothèse par des mesures Raman qui donnent un aperçu de la nature et de l'efficacité de l'interface dans les nanocomposites, ainsi qu'une quantification de la contrainte induite par la réorientation des nanotubes vers l'axe de déformation en traction. La courbe inférieure en pointillés (Figure 40) est attendue pour des tubes parfaitement orientés. Les points correspondent à un composite PDMS/SWNT (0,3phr) pour différents taux de déformation. On observe que les nanotubes s'orientent avec l'augmentation de la contrainte.

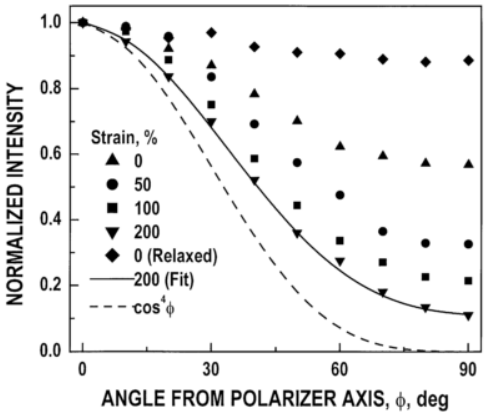


Figure 40 : L'intensité Raman polarisée pour des SWNT noyées dans un silicone en fonction de l'angle entre l'axe de l'échantillon (l'axe de la contrainte de traction) et l'axe du polariseur [119].

Sepulveda et al. [120] ont étudié l'impact de l'orientation des CNT sur les propriétés mécaniques. Pour cela, il coule la matrice sur des CNT pré-alignés. La contrainte à rupture passe de 0,25MPa à 0,5MPa pour des CNT sens transverse et 2MPa pour des CNT sens longitudinal.

Pradhan et Srivastava [121] ont étudié les propriétés mécaniques et thermiques d'un PDMS/CNT et d'un PDMS/CNT/Graphène. Ils ont montré que les composites MWNT(0,75phr)/Graphène(0,75phr)/PDMS présentaient une amélioration significative de la résistance à la traction (110%) et du module de Young (137%) par rapport à un PDMS non chargé. Les mesures DSC ont mis en évidence un décalage de la Tg de +4°C, de la température de cristallisation de +8°C et de la température de fusion de +5°C pour ce composite par rapport à un PDMS non chargé. Par TGA, une augmentation de la température à 25% de perte de masse, de plus de 154°C par rapport au PDMS pur (421°C sous N_2) est observée. Les mesures de gonflement ont confirmé que la densité de réticulation et la résistance aux solvants étaient les plus élevées pour ce nanocomposite « hybride ». Ces améliorations sont attribuées à un effet de synergie de la charge hybride (Graphène + CNT) avec la matrice.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic modulus (MPa)
0 wt % KH550	3.1	167	3.0
1 wt % KH550	3.9	210	3.8
3 wt % KH550	4.2	225	4.0
5 wt % KH550	4.6	256	4.2
7 wt % KH550	3.8	212	3.6

Figure 41 : Effet d'un agent de couplage de type silane sur les propriétés mécaniques d'un PDMS/ MWNT (2,5wt.%) [122].

Jiang et al. [122] ont utilisé un agent de couplage pour fonctionnaliser les MWNT (γ-aminopropyltriethoxy silane : KH550). L'étude de l'amélioration des propriétés mécaniques obtenues en

fonction de la concentration en tensioactif est présentée sur la Figure 41. Une nette évolution des propriétés mécaniques en présence d'agent de couplage est effectivement obtenue. Pour 5phr de KH550, la contrainte à rupture augmente de 1,5MPa par rapport à un mélange sans agent de couplage. Ce fait est directement lié à une dispersion plus efficace des CNT dans la matrice.

1-III.4.3. Nanocomposites NR/CNT

Bokobza [123] a étudié les propriétés mécaniques et électriques d'un mélange NR/MWNT. L'un des plus grands défis est d'obtenir une dispersion homogène des CNT dans une matrice car les interactions de Van der Waals entre les tubes individuels conduisent à des agrégats significatifs et peuvent restreindre les améliorations des propriétés attendues. Ainsi, l'effet Payne à différents taux de CNT est étudié et montre que le module de stockage augmente avec l'augmentation du taux de charges (Figure 42a). L'évolution de ce module avec la température est également étudiée (Figure 42b). L'effet Payne correspond à une forte non linéarité du comportement viscoélastique en présence de charges. Il se manifeste par une chute de module d'élasticité lors d'une sollicitation périodique (déformations sinusoïdales) à une fréquence donnée. L'amplitude de l'effet Payne diminue avec l'augmentation de la température qui est opposée à la variation entropique caractéristique du réseau non rempli. La diminution de l'effet Payne résulte d'un affaiblissement des interactions entre charges en élevant la température.

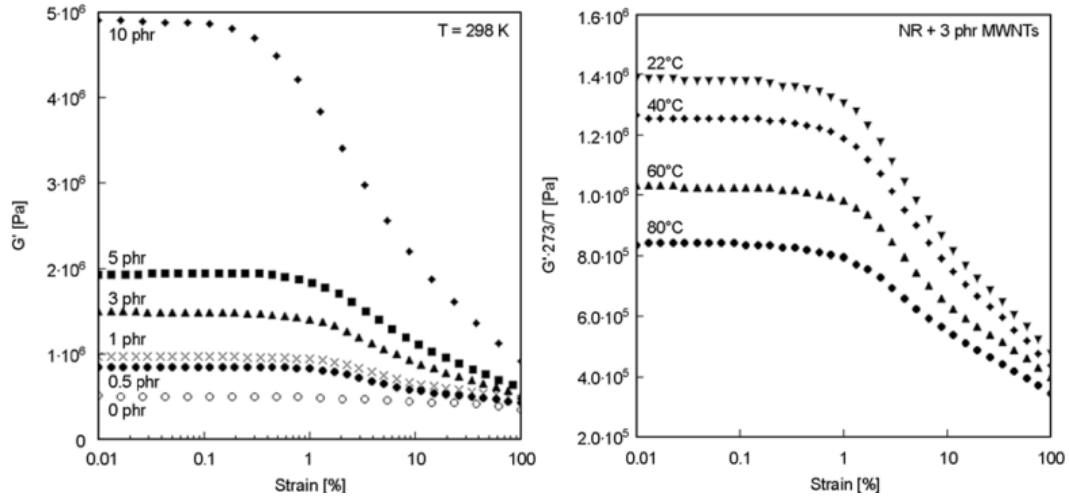


Figure 42 : (a) Evolution de l'effet Payne en fonction du taux de charges. (b) Dépendance du module de stockage à la température pour 3phr de MWNT [123].

Des essais de chargement/déchargement cycliques ont mis en évidence la présence d'un petit nombre d'agglomérats, agissant comme des défauts, potentiellement responsable de l'absence d'amélioration des propriétés à la rupture. Cette interprétation est étayée par le fait que la rupture de l'échantillon dans le second chargement se produit à une valeur de déformation beaucoup plus élevée que celle obtenue dans le premier (Figure 43). Contrairement aux composites classiques, l'effet d'assouplissement des contraintes ne provient pas d'une perte de chaînes élastiques à l'interface polymère-charge. L'abaissement de la contrainte dans la seconde déformation est lié à une perte d'orientation des CNT résultant de la déformation. On peut considérer qu'une partie de la déformation est dédiée au dégroupage des agglomérats résiduels, même si la contribution des aspects d'orientation dans le comportement contrainte-déformation n'est pas négligeable.

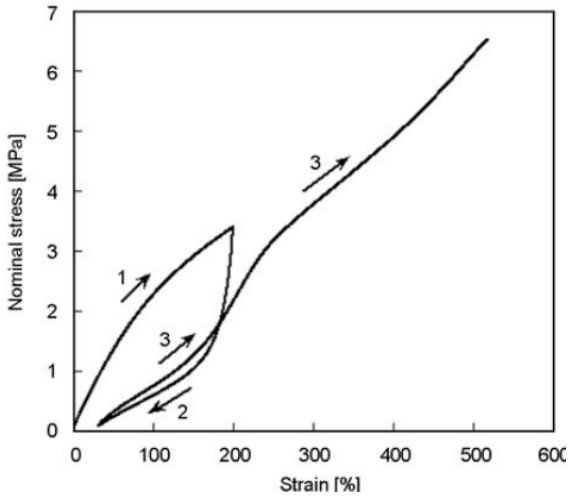


Figure 43 : Composite (NR/CNT_3phr) déformé à 200%, puis relâché et re-déformé jusqu'à la rupture de l'échantillon [123].

Shanmugharaj et al. [124] ont étudié l'impact de la fonctionnalisation des CNT sur les propriétés mécaniques d'un caoutchouc naturel. Une amélioration d'environ 6MPa de la contrainte à la rupture d'un mélange contenant 1phr de CNT modifiés (avec un agent de couplage de type silane) par rapport à un mélange avec des CNT non traités. Sui et al. [125] ont traité les CNT à l'acide et en présence de HRH (silice hydratée, résorcinol et hexaméthylènetétramine) et ont observé une amélioration de 6,1MPa d'un mélange avec 25phr de CNT modifiés par rapport à un mélange avec des CNT non traités. Une amélioration de 16% de la température à 10% de dégradation par TGA (sous N_2) a aussi été décrite (Figure 44) [126].

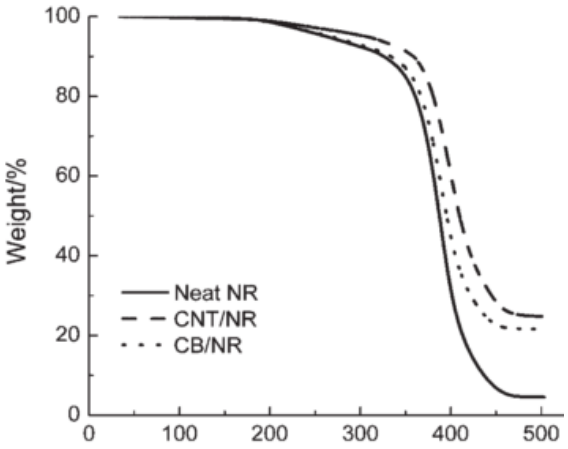


Figure 44 : Courbes TGA d'un NR non chargé, chargé avec des CNT et chargé avec des noirs de carbone (CB) [126].

Fakhru'l-Razi et al. [127] ont montré que l'ajout de seulement 1phr de CNT non fonctionnalisés peut augmenter la contrainte à rupture de 0,3 à 0,6MPa. A 10phr, la valeur de la contrainte à rupture obtenue atteint 2,6MPa soit neuf fois supérieure à celle du caoutchouc naturel pur. Le matériau devient plus résistant, mais en même temps plus cassant. La Figure 45 indique l'évolution du module d'Young pour cette matrice : en augmentant la quantité de CNT, la ductilité diminue et le matériau devient plus fort, plus dur mais en même temps plus cassant. Une tendance claire est observée : lorsque la charge du nanotube augmente la déformation à rupture diminue.

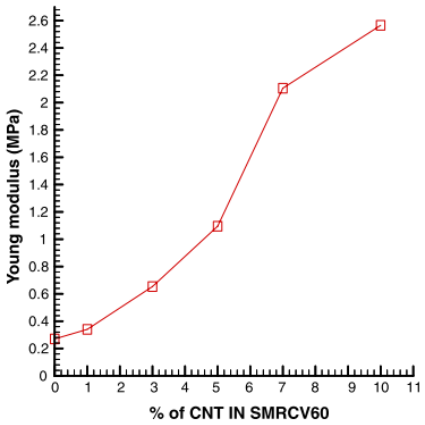


Figure 45 : Evolution de module de Young du composite NR/CNT en fonction du taux de charges [127]

Matos et al. [128] ont étudié la dégradation thermique d'un NR/MWNT. Deux phénomènes sont associés aux deux pics détectés pour la dérivée de la courbe TGA (Figure 46). Le premier compris entre 250 et 400°C peut être attribué à la dégradation par oxydation, conduisant à la formation d'aldéhydes, de cétones et d'acides carboxyliques. Le second observé à environ 430°C est associé à la lente décomposition des chaînes polymères et des déchets de polymères hautement réticulés. Aux températures supérieures à 500°C, le polymère est complètement dégradé, et le résidu final contient des oxydes, des phosphates, des carbonates ou des silicates métalliques qui sont naturellement présents dans le NR. L'amélioration de la tenue à la dégradation thermique est faible.

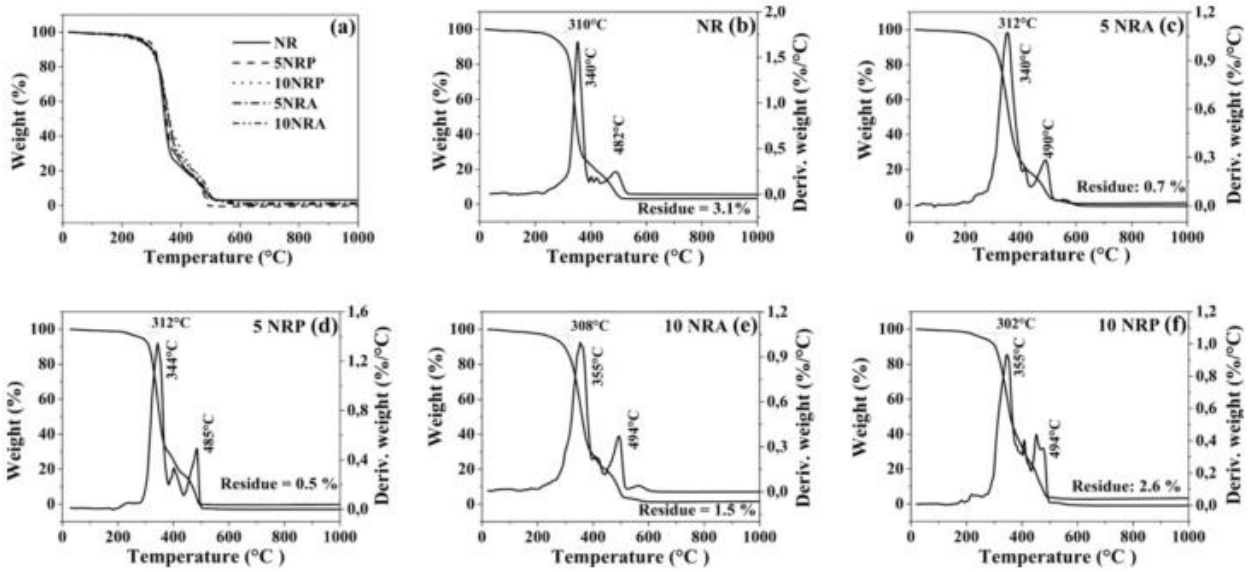


Figure 46 : (a) Courbes TGA et DTG sous air (b) du caoutchouc naturel ; et du MWNT fonctionnalisés au SDS (dodécylsulfate de sodium) (c) du NR/MWNT-5phr (d) de NR/MWNT-10phr ; et de MWNT pur (e) du NR/MWNT-5phr, (f) du NR/MWNT-10phr [128].

Dans cette partie consacrée aux nanotubes de carbones, leur rôle sur les propriétés mécaniques a été présenté. Ces charges ont un fort potentiel pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques. Un taux de charges important (entre 15 et 20phr) semble nécessaire pour obtenir une tenue thermique significative. L'analyse microstructurale constitue également une étape indispensable pour l'interprétation des propriétés. L'aspect dispersion, interactions charges/matrice ne doit pas être négligé. La seconde nanocharge sélectionnée pour notre étude : les POSS, est maintenant être présentée.

1-IV. Cas particulier : Les POSS

Les matériaux hybrides sont généralement constitués de deux composants organiques et inorganiques, dispersés à l'échelle moléculaire. Ils sont considérés comme des mélanges de deux ou plusieurs matériaux procurant de nouvelles propriétés après incorporation. Il y a deux éléments à prendre en compte : l'interaction entre les composants et les nouvelles propriétés, différentes d'un composant à autre.

1-IV.1. Présentation

1-IV.1.1. Présentation générale

POSS est l'acronyme de Polyhedral Oligomeric SilSesquioxanes en référence à l'ensemble des structures de formule empirique : $RSiO_{1.5}$ dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupement carboné (alkyle, alkylène, aryle, arylène) ou un dérivé fonctionnel (alkyle, alkylène, aryle ou arylène) [129] (Figure 47).

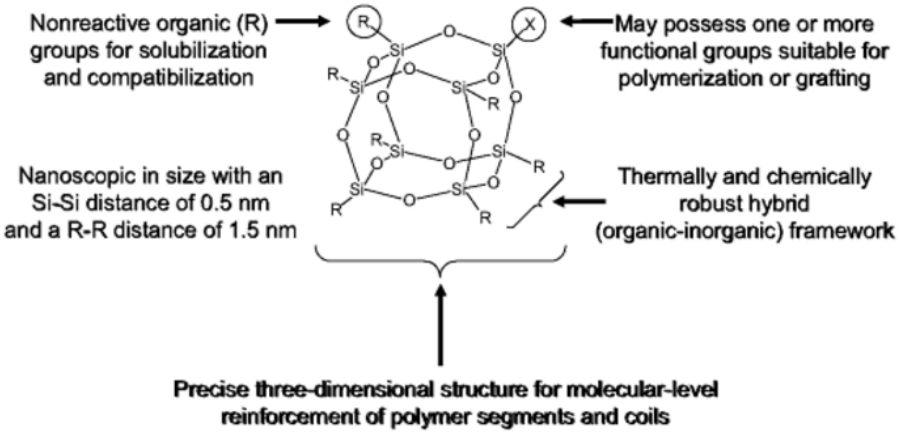


Figure 47 : Structure cage d'un oligosilsesquioxane [61].

Le terme «silsesqui» fait référence au rapport entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygène ; soit Si:O = 1:1,5. Si l'exemple cité est comparé à la formule SiO_2, on le compare à un silicium partiellement oxydé. C'est pourquoi l'oligosilsesquioxane est considéré comme un précurseur de céramique ou un "précéramique".

Les POSS résultent du fusionnement entre la chimie et les nanoparticules. Ils peuvent être utilisés comme additifs multifonctions dans les polymères comme renforçant, processing aids (additif pour faciliter la mise en œuvre d'un matériau) ou retardateur de flamme.
Le POSS est la plus petite particule de silice qui existe de taille 1-3nm. Contrairement aux charges de silice conventionnelles, chaque molécule de POSS contient des substituants organiques à sa surface rendant la nanostructure compatible avec les polymères et les systèmes biologiques. Ils ont été développés par United States Air Force pour l'aérospatiale [130]. Les premiers oligomères $(CH_3SiO_{1,5})_n$ ont été isolés par Scott en 1946 [131] par thermolyse de produits polymères obtenus à partir de méthyltrichlorosilane et de silane diméthylchloro-cohydrolyse. Après 1990, les études se sont rapidement développées, grâce au groupe Feher à l'Université de Californie-Irvine et au groupe Lichtenhan à l'Air Force Research Laboratory [132]. La première usine de fabrication de POSS a été ouverte en 1998, par Hybrid Plastics Inc. (Mississippi) [61]. Aldrich et Gelest fournissent également des

POSS réactifs de laboratoire. Les produits sont tous élaborés par Hybrid Plastics qui possède ou contrôle la composition de base des matières et des brevets de synthèse couvrant les composés POSS®. Ils détiennent également de nombreux brevets d'application pour des utilisations spécifiques de POSS. En raison de cette large couverture de brevets, la seule source de POSS à usage commercial est Hybrid Plastics [133].

Les POSS possèdent deux caractéristiques structurelles [130] :

- une composition chimique hybride (intercalage ($RSiO_{1,5}$) entre de la silice (SiO_2) et du silicone (R_2SiO)),
- une taille entre 1 et 3nm.

Même si le terme POSS se réfère principalement à l'architecture "cage" $(RSiO_{1,5})_n$ pour laquelle n (pair) = 6-18. Il existe des oligosilsesquioxanes se présentant sous la forme de structures aléatoires, bidimensionnelles dites « échelle » ou « cage » totalement ou partiellement condensées (Figure 48). Les POSS sont constitués d'un cœur inorganique tridimensionnel parfaitement défini composé de silicium et d'oxygène ($SiO_{1,5}$). Les atomes de silicium occupent les sommets du polyèdre tandis que les atomes d'oxygène se trouvent au milieu de chaque arête. Le cœur inorganique est couvert par des substituants organiques liés de façon covalente aux atomes de silicium [134].

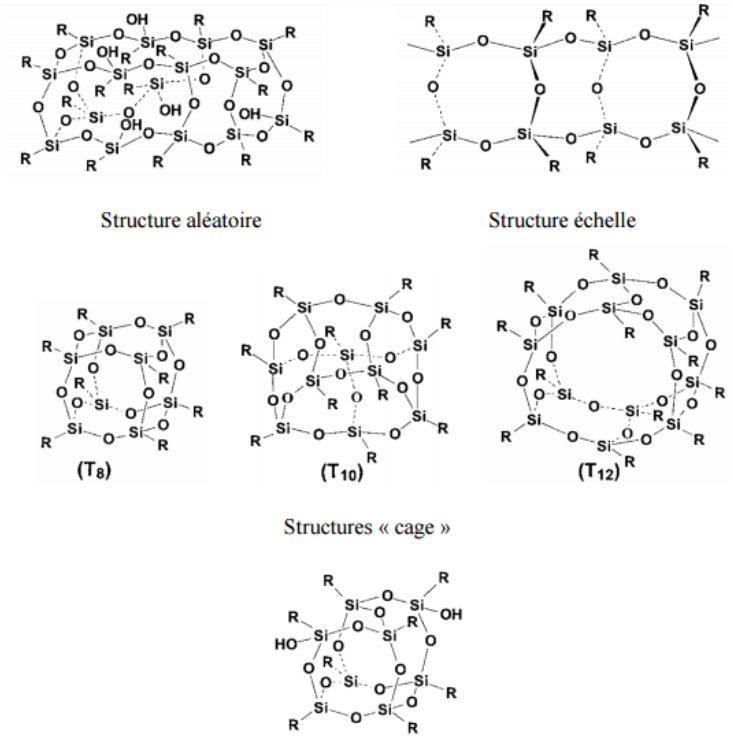


Figure 48 : Structures possibles de POSS [129].

Les cages POSS sont désignées en précisant le type M, D, T ou Q (pour un Si lié à respectivement un, deux, trois ou quatre atomes d'oxygène) et le nombre d'atomes de silicium de la cage centrale. Ainsi, un POSS constitué de n atomes de silicium de type T est appelé T_n. Cette désignation se réfère à la nomenclature classique de la littérature sur le silicium. Un grand nombre de cages est possible avec n = 6, 10, 12, 14, 16 et 18 [129]. Par exemple, les POSS dont les huit atomes de silicium sont liés à des atomes d'hydrogène ou des groupements diméthylsilyles sont notés T_8 (Figure 49). Le T_8 et le Q_8 sont

les plus étudiés [134]. Cette famille est chimiquement et thermiquement plus stable que le silicone. Sa forme et sa taille nanoscopique lui confèrent des propriétés uniques par contrôle des mouvements des chaînes de polymère. La cage inorganique possède une excellente inertie thermique et chimique. Seules des conditions agressives, comme un traitement à l'acide fluorhydrique, peuvent briser ces liaisons et détruire l'édifice inorganique. De plus, grâce à sa géométrie fermée, le cœur inorganique est d'une grande rigidité.

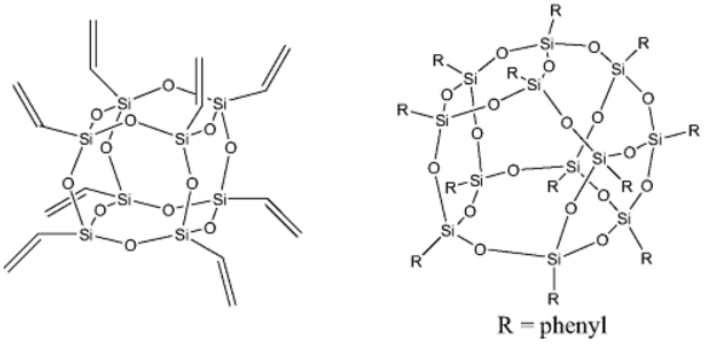


Figure 49 : Structure chimique d'un Vinyle$_8$T$_8$ (à gauche) et d'un phényle$_{12}$T$_{12}$ (à droite) [61].

Un grand nombre de substituants organiques peut être greffé sur cette particule [130]. Ces groupements peuvent être inertes ou réactifs. Les POSS possèdent des sites organiques non réactifs qui permettent la solubilisation et la compatibilité avec une large variété de polymères. Par exemple, les plus fréquents sont ceux avec R = éthyle, isobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou phényle et X = alcool, vinyle, époxy, polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle) ou polynorbornène (Figure 47). Par rapport aux nanocharges conventionnelles, les POSS ne nécessitent donc pas de traitement de surface pour les rendre organophiles.

Selon le nombre de substituants réactifs, les POSS peuvent être classés en trois catégories [135][136] :

- Les POSS non fonctionnels ou « silice moléculaire » : tous les groupements organiques sont inertes.
- Les POSS monofonctionnels : une fonction réactive ou polymérisable et sept groupements inertes.
- Les POSS multifonctionnels : le nombre de fonctions réactives varie entre 2 et 8. Le plus souvent, les huit atomes de silicium sont liés à des groupements réactifs. Dans ce cas, on parle d'un « OctaPOSS ». Les POSS de fonctionnalité intermédiaire (de 2 à 7) sont plus rares.

Le rôle principal de ce matériau est de créer des matériaux hybrides qui sont résistants, légers, et aussi faciles à mettre en œuvre avec les caractéristiques des céramiques : température d'utilisation élevée et résistance à l'oxydation. Les POSS se sont montrés prometteurs pour des applications en support de catalyseur et pour des applications biomédicales comme tissu mou ("scaffolds") pour la délivrance de médicaments, comme agent d'imagerie... [137].
Les particules de POSS ont été classées comme ayant une dimension zéro. Cependant, la possibilité de créer des dimensionnalités supérieures (tissu à 1, 2 ou 3-D) en jouant sur l'agrégation ou la cristallisation des particules de POSS à l'intérieur d'une matrice polymère a été déjà considérée [136] [138]. Cette capacité des POSS à servir de blocs de construction joue un rôle clé dans la motivation des études dans des matrices polymères [139].

Ces nanoparticules peuvent être utilisées pour augmenter la viscosité des résines fortement chargées par la formation de liaisons fortes avec la surface de la charge ; et pour briser les interactions entre particules

(tensioactif). Ceci peut entraîner des propriétés mécaniques améliorées [136]. Contrairement à la plupart des charges inorganiques usuelles, les molécules de POSS peuvent contenir des constituants organiques sur leur surface extérieure, ce qui peut les rendre compatibles avec de nombreux polymères. Citons d'autres avantages des POSS, ils sont non-volatiles, inodores et biocompatibles.

1-IV.1.2. Synthèse

Les POSS ont été découverts, il y a maintenant soixante-dix ans par Scott. Celui-ci obtient alors un $(RSi_{1,5}O)_2$, qu'il nomme méthylesilsesquioxane. Il fait cette découverte au cours de l'étude du réarrangement thermique d'une chaîne de méthylpolysiloxane synthétisée à partir de diméthyldichlorosilane et de méthyltrichlorosilane. Dix-neuf ans plus tard, Brown et Vogt [140] arrivent à synthétiser le dimère : Cyclohexyl-$T_2(OH)_4$. En augmentant le taux d'acétone dans un mélange eau/acétone destiné à l'hydrolyse de trichlorosilane ($CySiCl_3$), ils ont obtenu les produits suivants : $[Cy_7Si_7O_9(OH)_3]$, $[Cy_6Si_6O_9]$ $[Cy_8Si_8O_{11}(OH)_2]$ (Cy = Cyclohexyl) comme indiqué sur la Figure 50.

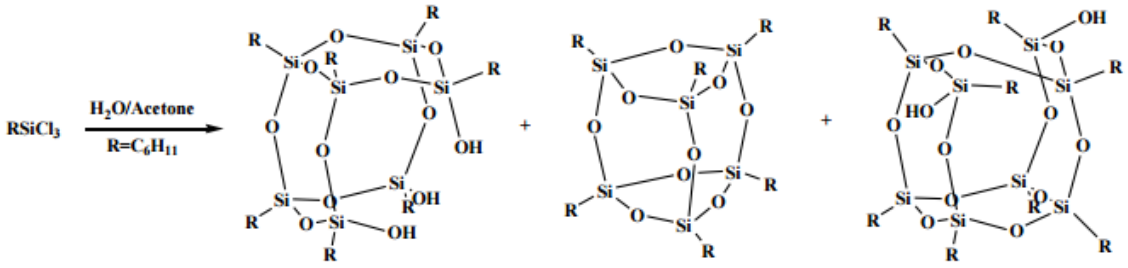


Figure 50 : Préparation du POSS par hydrolyse du trichlorosilane [141].

Les différentes méthodes de synthèse sont présentées dans l'Annexe 3.

1-IV.1.3. Fonctionnalisation

De par leur nature, les POSS ont des fonctions qui varient avec le choix des groupes réactifs. La polyvalence des fonctions organiques permet la compatibilisation et la nanostructuration à travers une série d'interactions POSS/matrice. L'incorporation de POSS dans les chaînes de polymères et/ou dans un réseau de polymères va modifier les interactions moléculaires locales, la topologie moléculaire locale, la chaîne polymère et la mobilité des segments crées. Ces modifications microscopiques se manifestent dans les variations des propriétés physiques macroscopiques, notamment concernant : le module, la résistance, la température de transition vitreuse et la stabilité thermique [137].

Quarte types d'interactions avec le polymère sont possibles, en fonction du nombre de fonctions (noté f) et de l'application finale désirée (Figure 51) :

- (f = 0) : les molécules de POSS agissent comme des charges inertes et les groupes organiques contrôlent la solubilité dans la matrice par le biais d'interactions physiques,
- (f = 1) : les molécules de POSS peuvent être introduits en tant que groupes pendants,
- (f = 2) : les molécules de POSS sont introduits comme des comonomères,
- (f > 2) : les molécules de POSS s'utilisent comme des agents de réticulation. Les POSS peuvent réagir avec les groupes fonctionnels de la matrice et former un réseau tridimensionnel assimilable au réseau de réticulation.

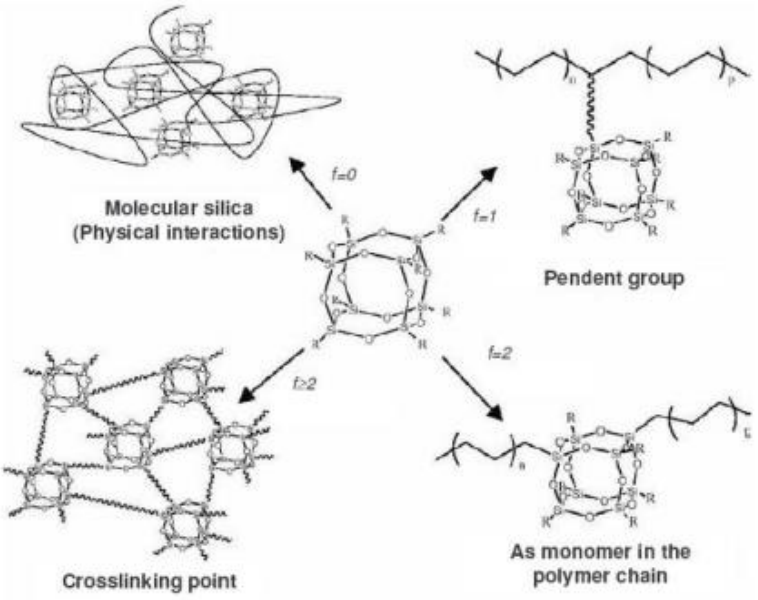


Figure 51 : Interactions possibles entre la matrice et les POSS en fonction de la fonctionnalité des POSS [142].

Une étude particulièrement détaillée des fonctions introduites sur les POSS en fonction de leur structure, a été réalisée par Cordes et al. [143]. La Figure 52 résume les principales fonctions possibles sur une structure T_8 de POSS.

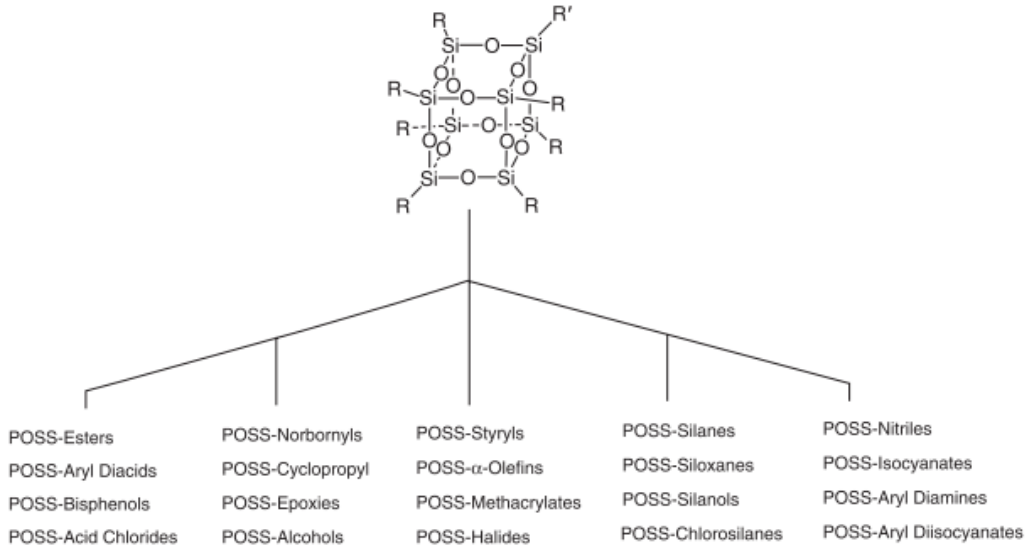


Figure 52 : Quelques-unes des fonctions qui peuvent être préparées à partir de précurseurs POSS [132].

Les fonctions des POSS peuvent influencer un certain nombre de propriétés du nanocomposite final telles que : l'état de la dispersion, les propriétés mécaniques et thermiques. L'étude de la dégradation par TGA permet de sélectionner les POSS les plus susceptibles de modifier les propriétés du nanocomposite de façon approprié [142]. La température de dégradation thermique peut être un paramètre clé pour préciser ce choix.

Les travaux de Fina et al. [144] sont basés sur l'influence de différents types de POSS T_8 analysés seuls par TGA. Le POSS_ Alkyle peut subir une évaporation ou une sublimation dans une atmosphère inerte dans une plage de température dépendant du poids moléculaire. A l'air, l'oxydation a lieu sur les chaînes organiques et conduit à une réticulation de la cage, en produisant une phase de silice similaire à de la

céramique. Le POSS_phényl présente la stabilité thermique la plus élevée et ne subit pas de volatilisation significative (Figure 53). Lorsqu'il est chauffé à l'air, l'ensemble de la fraction organique est oxydé et le résidu de silice obtenu est en quantité proche de la fraction inorganique du POSS (416 $g.mol^{-1}$).

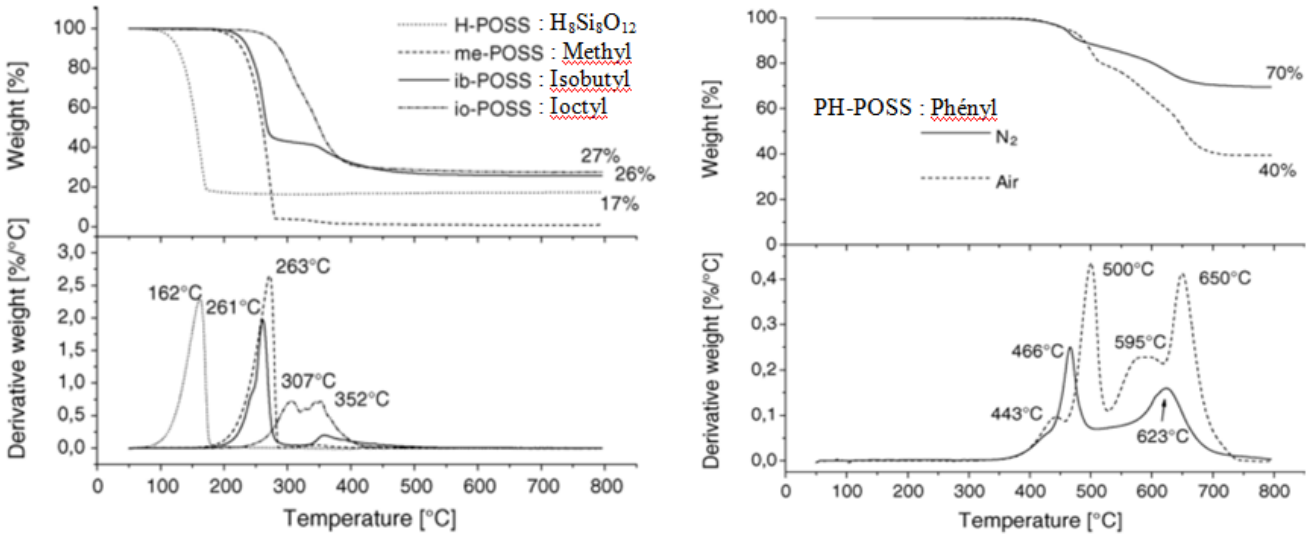


Figure 53 : Etude de la dégradation thermique par TGA sous air de différentes fonctionnalisations de POSS [144].

Comme déjà décrit, les POSS peuvent être fonctionnalisés de manière à être utilisés comme des agents de réticulation. Pour cela, un nombre de fonctionnalités supérieur à deux est nécessaire. Dans la littérature, ce type d'utilisation est préconisé pour sa double capacité d'utilisation : renforçante et réticulable. Pour obtenir ce type de POSS, Wang et al. [145] ont dispersé des POSS contenant des groupes vinyliques dans du toluène et ont ajouté un catalyseur d'hydrosilylation DVTMS (Platinum divinyltetramethyldisiloxane) ainsi que du polymethylhydrogenosiloxane (PMHS). La Figure 54 présente l'agent réticulant crée.

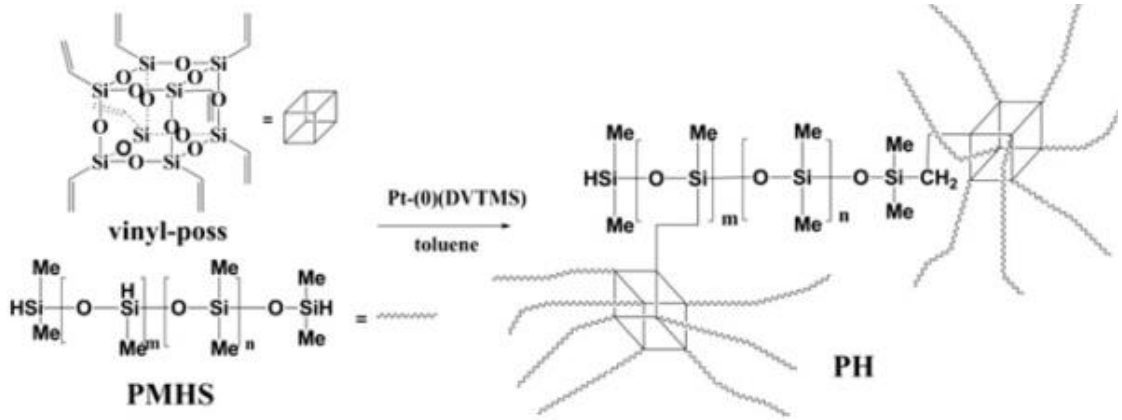


Figure 54 : Synthèse d'un POSS pour utilisation comme agent de réticulation dans une matrice PDMS [146].

1-IV.2. Dispersion des POSS

En raison des groupes substituants modifiables (R) (Figure 47), les dérivés POSS peuvent être facilement incorporés dans divers systèmes polymères par liaisons chimiques ou par mélangeage physique. Quelle que soit la méthode de préparation utilisée, le facteur clé dans la détermination des propriétés physiques est la dispersion et l'auto-assemblage des POSS dans la matrice. Ce comportement dépend de l'interaction entre le POSS et la matrice. Si les interactions sont favorables ou mutuellement

défavorables par rapport aux interactions POSS-POSS, les fragments POSS se disperseront bien; les autres POSS auront tendance à s'agréger. Contrairement aux charges classiques, l'agrégation des POSS est limitée en raison des liaisons covalentes crées avec les chaînes de la matrice [137].
La dispersion des POSS a un impact sur les propriétés du nanocomposite : plus le taux de dispersion est important plus la résistance, le module, la rigidité sont améliorés et plus l'inflammabilité, la dissipation de la chaleur et la viscosité du polymère sont atténuées [136]. La préparation de ces nanocomposites dans le but d'obtenir des matériaux multifonctionnels avec des propriétés intermédiaires entre celles des polymères organiques et de la céramique est donc primordiale. Les POSS peuvent être incorporés par mélange directement ou par réaction chimique avec la chaîne polymère (Figure 55).

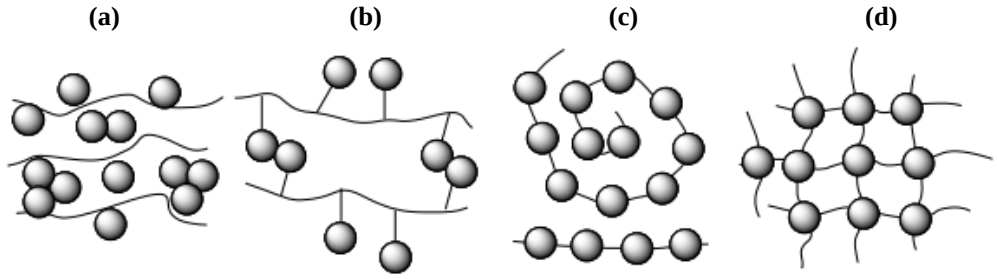


Figure 55 : POSS introduit dans un polymère. POSS comme : (a) charge inerte (b) groupe pendant, (c) monomère dans la chaîne polymère et (d) agent de réticulation [141].

Deux approches ont été développées pour incorporer des particules de POSS dans des matrices polymères :

- La réticulation chimique (Polymérisation *in situ*) : les POSS sont liés de manière covalente avec un polymère.
- Le mélange physique (par exemple, mélange à l'état fondu) : les POSS sont physiquement mélangés avec le polymère par mélange à l'état fondu ou par des procédés de coulée de solvant.

Plusieurs défis majeurs sont à relever dans la préparation des nanocomposites à base de POSS. Les principaux sont : la longue durée d'équilibration, l'agrégation des nanoparticules, et le coût élevé de la production à grande échelle. La principale différence entre un mélange physique et la polymérisation est liée à la séparation de phase macroscopique entre les POSS et la matrice présente dans le premier cas et absente dans le second, en raison de la création de liaisons covalentes avec la matrice [136].

1-IV.2.1. Polymérisation *in-situ*

La polymérisation *in situ* consiste à disperser des POSS dans une solution adaptée de monomères puis à ajouter un initiateur de polymérisation au mélange pour déclencher la polymérisation. La création de liaisons covalentes avec la matrice peut affecter les propriétés structurelles et fonctionnelles de la matrice. Toutefois, l'incorporation de POSS dans des matrices polymères implique des procédés de synthèse tels qu'ils peuvent limiter la commercialisation du produit résultant [136].
Comme cité précédemment, il existe quatre types d'interactions avec la matrice. La polymérisation *in situ* permet d'obtenir des POSS en tant que groupes pendants sur la chaîne polymère (Figure 55b) ou comme monomères dans un comonomère polymère (Figure 55c).
Pour obtenir des comonomères, la technique utilisée consiste à (co)polymériser le POSS portant deux groupe polymérisable (et les autres groupes inertes) avec un comonomère hôte convenable pour obtenir le nanocomposite voulu [141]. En fonction du type de groupe polymérisable, plusieurs méthodes de

polymérisation existent. Les méthodes où les POSS portent des doubles liaisons réactives sont les plus utilisées (Figure 56). Elles ont largement été synthétisées et étudiées [129] [136] [141] avec des homopolymères et des copolymères.

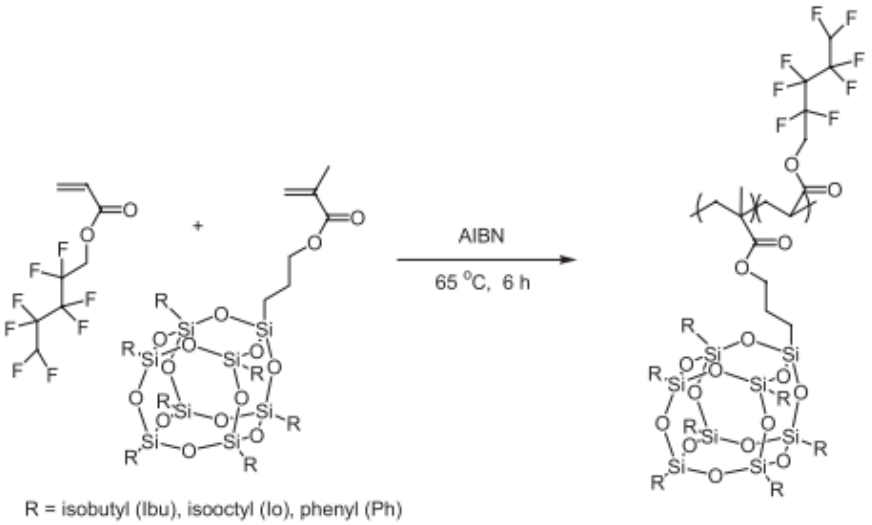


Figure 56 : Préparation de copolymères d'acrylate-octafluoropentyle POSS (AIBN=(2,20-azobis(2-methylpropionitrile))) (POSS à un groupe fonctionnel = groupe pendant)[147].

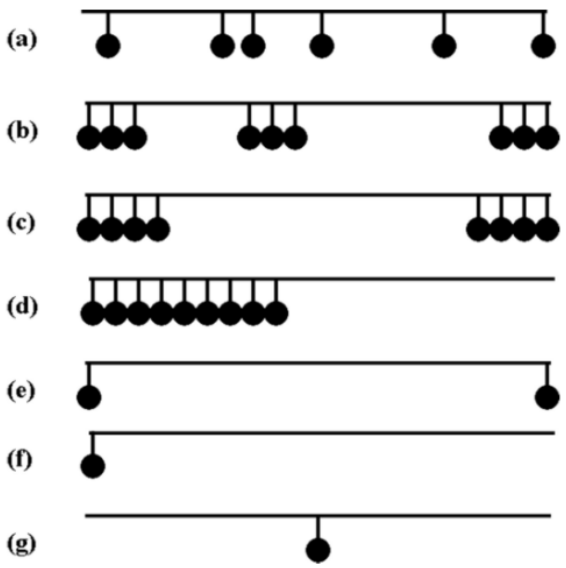


Figure 57 : Représentation schématisée des architectures moléculaires de chaînes polymères linéaires incorporant des cages POSS. (a) aléatoire; (b) en bloc aléatoire; (c) tri- bloc; (d) di-bloc; (e) téléchélique; (f) hémi-téléchélique et (g) téléchélique centré. La ligne droite représente la chaîne de polymère et les points représentent les POSS [137][134].

Pour obtenir des groupes pendants, l'étape de polymérisation est aussi envisageable. Pour cela, les POSS doivent comporter des groupes réactifs appropriés [135]. Diverses réactions chimiques peuvent être appliquées [141]. Initialement, les POSS étaient fixés aléatoirement le long de la chaîne polymère, par polymérisation radicalaire et par polyaddition. Cependant, comme le montre la Figure 57, les polymérisations et les réactions avec les POSS peuvent être conçues de manière à localiser le POSS à une seule extrémité d'une chaîne polymère. L'intérêt est de pouvoir former un polymère POSS hémi-téléchéliques (les polymères téléchéliques ayant une fonction de fin de chaîne polyméralisable) du fait de la présence de groupes réactifs à chacune des deux extrémités de la chaîne. Aux deux extrémités, des POSS téléchéliques ou reliés à un seul bloc de copolymères à blocs sont alors obtenus.

1-IV.2.2. Mélange physique

En pratique, le mélange physique est la meilleure façon de préparer des nanocomposites et c'est d'ailleurs la technique la plus employée dans la littérature. La dispersion réussie de POSS dans les matrices dépend des interactions de surface. En effet, comme pour les autres types de nanoparticules, le succès du mélange physique dépend de la compatibilité des particules avec la matrice choisie. Les interactions entre les nanoparticules et le polymère sont régies par des ligands qui sont attachés aux nanoparticules et, par conséquent, les ligands jouent un rôle prépondérant en influençant le comportement des particules et leur distribution spatiale [136].

Les POSS peuvent être dispersés dans la matrice par l'intermédiaire de deux types d'interaction : interactions faibles (Van der Waals) et interactions fortes (liaison hydrogène [137]). L'inconvénient réside dans la tendance à la cristallisation et à l'agrégation des POSS. Ce fait arrive généralement si les POSS sont utilisés comme des charges inertes. Cette voie simple dans sa réalisation est prometteuse pour la production de masse : facilité de traitement, rapidité et rentabilité [136]. A noter que les POSS sont disponibles dans le commerce avec divers groupes fonctionnels présents en surface, ceci permet un meilleur contrôle de la dispersion, à travers des interactions de surface.
L'état de dispersion dans la matrice dépend de l'équilibre entre les interactions polymère-POSS et les interactions POSS-POSS. Il convient de noter que le mélange physique peut conduire à une séparation de phase macroscopique entre le POSS et la matrice à des taux de charges élevés. Un traitement spécial ou des interactions spécifiques sont nécessaires pour parvenir à une meilleure miscibilité [141]. Comme pour les CNT, les POSS sont souvent pré-dispersés dans un solvant pour améliorer la dispersion dans la matrice. Dans la littérature, les solvants utilisés sont le THF (tétrahydrofurane) ou le toluène. Par exemple, Yang et al. [148] dispersent les POSS dans du THF. Ensuite, ils incorporent ce mélange dans un polysiloxane et dispersent les nanoparticules dans la matrice avec un mélangeur à cylindre.

Contrairement aux autres particules, les POSS peuvent réellement se dissoudre si la compatibilité avec la matrice est correcte. Par exemple, de nombreux POSS peuvent être dissous dans des solvants courants tels que le THF, l'acétone, le méthanol …. Dans le cas d'une adéquation entre la polarité des POSS et le milieu, les POSS peuvent se dissoudre dans les polymères [133]. Si la polarité des POSS et de la matrice correspondent exactement, alors le POSS forme des domaines dans le polymère. Pour les mélanges presque miscibles, les domaines sont nanoscopiques, devenant microscopiques pour des mélanges encore moins compatibles. Moins les POSS sont compatibles avec la formulation, plus il faut d'énergie pour les disperser.

1-IV.3. Intégration dans une matrice

L'incorporation de POSS dans des polymères peut conduire à des améliorations spectaculaires des propriétés, comme l'augmentation de la température de fonctionnement, de la résistance à l'oxydation, de la dureté et des propriétés mécaniques. Ces améliorations ont été montrées à travers une large gamme de thermoplastiques et quelques systèmes thermodurcissables [136], [149]–[151]. L'avantage principal de cette nanoparticule réside dans le fait qu'elle ne nécessite pas de changements dans les moyens de mise en œuvre. Les monomères sont simplement mélangés et/ou copolymérisés. Tant que le POSS est soluble dans la matrice, il est incorporé par dispersion moléculaire standard, car il n'y a pas de problème de séparation de phase. L'agrégation de POSS avec le polymère peut se produire, mais ceci est un avantage significatif par rapport à ce qui se fait en termes de renforcement avec des charges classiques (greffage des POSS) [129]. Voici une liste des effets de l'incorporation de POSS dans un polymère [61] :

augmentation de la Tg, de la T_{deg} et de la perméabilité à l'oxygène ; de la miscibilité du mélange et de la résistance à l'oxydation ; modification des propriétés mécaniques et diminution de la conductivité thermique ainsi que de la densité.
D'autre études ont également montré que les POSS convenablement fonctionnalisés pouvaient jouer un rôle d'agent vulcanisant, par exemple dans une matrice polystyrène butadiène polystyrène (SBS) [149].

Ayandele et al. [136] attribuent l'amélioration de la stabilité à l'oxydation à la formation d'une couche de silice sur la surface de la masse fondue de polymère en présence d'oxygène. Par conséquent, cette couche sert de barrière et empêche une dégradation supplémentaire de la matrice.
Les propriétés des POSS intégrés dans des matrices élastomères : NR, Silicone et FKM sont présentés.

1-IV.3.1. Nanocomposites NR/POSS

Zhao et al. [152] ont travaillé sur l'incorporation de POSS fonctionnalisés à l'aminopropylisobutyl intercalés de rectorite dans une matrice NR (Figure 58). La rectorite est une charge minérale stratifiée de la famille des argiles, faite de couches de mica dioctaédrique alternées avec des couches de smectite dioctaédrique. En comparaison avec la montmorillonite, la rectorite possède une plus grande distance entre couches, un facteur de forme plus élevé et une meilleure séparation des couches entre elles. La structure des rectorites procure une thermostabilité supérieure, des propriétés de barrière, et une meilleure dispersion dans les matrices.
Ce type de préparation (Figure 58) a permis d'augmenter les propriétés d'allongement à rupture de 76% et de 100% pour la contrainte à rupture avec l'ajout de 3wt.% d'un mélange POSS-Rectorite. Pour les propriétés thermiques, la température de transition vitreuse n'a pas été impactée par cet ajout de nanoparticules. La température de dégradation par TGA à 5% de perte de masse est passée de 318°C à 324°C avec l'ajout de 5wt.% d'un mélange POSS-Rectorite.

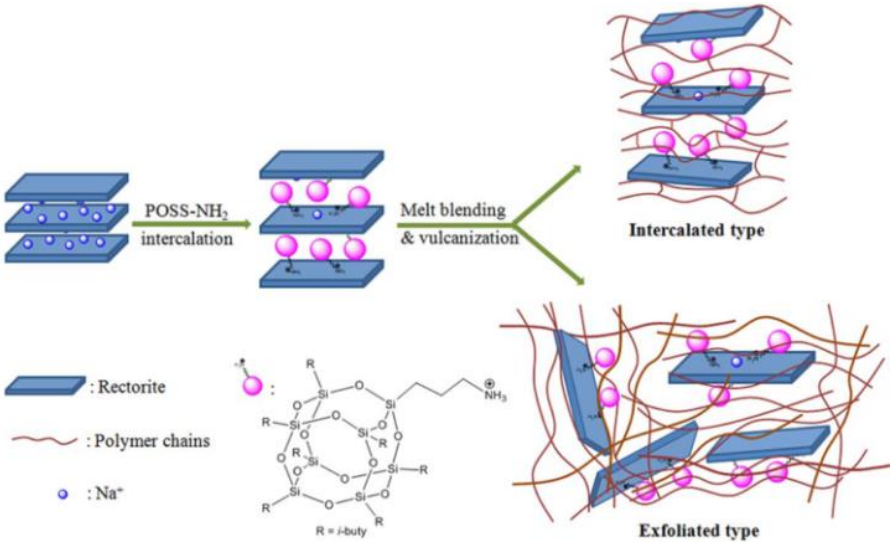


Figure 58 : Préparation du mélange POSS-REC/NR [152]

1-IV.3.2. Nanocomposites Silicone/POSS

Liu et al. [153] ont travaillé sur un nanocomposite PDMS/POSS-phényle et ont montré que le POSS améliore la stabilité thermique d'un silicone. La température de dégradation augmente de 34% et la Tg de 3% pour seulement 5wt.% de POSS. L'incorporation de POSS provoque un retard sur le mouvement

des chaînes de PDMS et augmentent la rigidité, en raison de l'encombrement stérique apporté par la structure en cage. En effet, ceux-ci ont empêché la formation d'oligomères cycliques au cours de la synthèse et par conséquent retardé la dégradation thermique du caoutchouc. Ils n'ont constaté qu'une amélioration de la stabilité thermique et thermo-oxydative qu'ils ont attribuée aux raisons suivantes :

- la structure ramifiée du nanocomposite et l'existence d'interactions entre les molécules de POSS et la chaîne PDMS,
- le blocage de la formation de radicaux et de structures greffés ou réticulés en présence de POSS agissant comme des pièges à radicaux,
- la formation par intumescente (capacité d'un matériau de s'épaissir sous présence de chaleur prolongée) d'une barrière de protection en céramique protégeant la matrice de la dégradation,
- la distribution parfaite (pas de structure désordonnée ou d'agrégats).

Dans le même registre, Yang et al. [148] ont étudié un nanocomposite de polydiméthylsiloxane-co-méthylvinylsiloxane/POSS. Les résultats ont montré que le Vi-POSS (R= $–CH_2$-CH=CH_2) a un effet significatif sur l'amélioration de la stabilité thermique du PDMS. La température à 5% de perte de masse par TGA gagne 6% par rapport à la matrice seule (446°C) avec l'ajout de seulement 5phr de Vi-POSS. Le mécanisme de décomposition du PDMS a été modifié par l'incorporation chimique de ce type de POSS. En effet, au cours du processus de vulcanisation les groupes vinyliques du Vi-POSS se fixent aux groupes méthyles de la chaîne polymère grâce aux radicaux libres d'oxygène produits par le peroxyde, créant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure 59). L'amélioration de la stabilité thermique de PDMS peut être attribuée à la suppression de la mobilité des chaînes Si-O dans le réseau réticulé, ce qui réduit fortement la formation d'oligomères cycliques et reporte le processus de décomposition des PDMS. A température plus élevée, les scissions des liaisons C-H, S-C et C-C ont lieu, libérant du H_2, CH_4, C_2H_4 et C_2H_6.

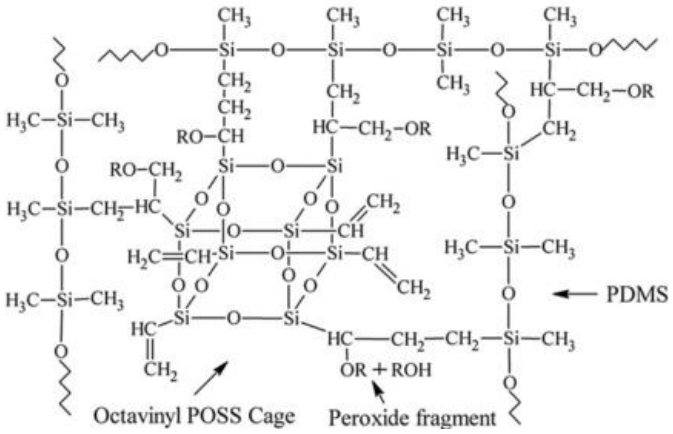


Figure 59 : Schéma des réseaux de réticulation PDMS/Vi-POSS [148].

Li et al. [154] ont travaillé sur un composite de silicone (l'octaméthylcyclotétrasiloxane et de l'octaphénylcyclotétrasiloxane) contenant des POSS multifonctionnels : le dodécaphényle-POSS (Ph_{12}-POSS). Les silicones réticulés ont été directement synthétisés par ouverture de cycle anionique du Ph_{12}-POSS. L'étude ici consiste à voir l'impact du catalyseur (l'hydroxyde potassium (KOH) ou l'hydroxyde de tétraméthylammonium (Me4NOH)) sur les propriétés thermiques. Le nanocomposite synthétisé avec du Me_4NOH a montré une meilleure stabilité thermique que celui synthétisé avec du KOH. La température à 10% de perte de masse passe de 280°C à 380°C (soit une augmentation de 36% des propriétés thermiques). Cela s'explique par la décomposition complète du Me_4NOH qui perd sa réactivité de catalyseur à haute température (au-dessus de 130°C). Ce qui n'est pas le cas du KOH.

Chen et al. [155] ont étudié l'incorporation de POSS dans un PDMS contenant des terminaisons hydroxyles. Dans cette publication, le POSS est utilisé comme agent de vulcanisation. Pour cela, il subit un traitement particulier pour devenir du divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS (Figure 60b). Le POSS a été utilisé comme agent vulcanisant et des particules de silice comme charge. La résistance à la dégradation thermique et la décomposition thermo-oxydante des nouveaux composites ont été grandement améliorées par rapport à celles du matériau de référence (sans charge et POSS). La température de dégradation thermique ($T_{30\%}$) augmente de 12% (elle passe de 470°C à 525°C sous l'air) (Figure 60a). Ces améliorations sont attribuables aux interactions croissantes entre les chaînes de PDMS et les particules agrégées dues à l'effet synergique entre les POSS et la silice. Il a également été constaté que les propriétés mécaniques des nouveaux composites PDMS avec une certaine quantité de silice ont été renforcées par l'incorporation de POSS. La contrainte à rupture augmente de 29% et l'allongement à rupture de 368%, à 23°C avec 20phr de charge, par rapport au mélange non chargé.

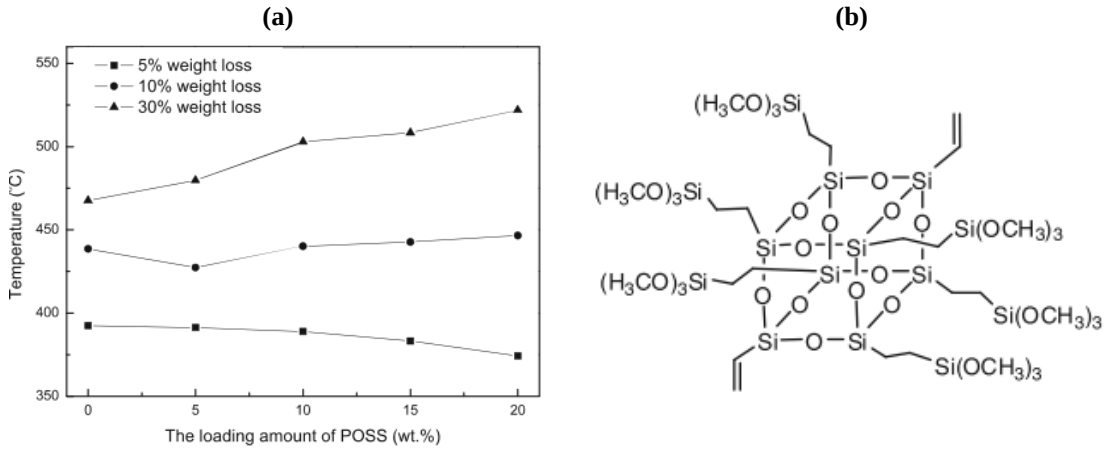


Figure 60 : a) Résultats TGA à différents taux de perte de masse d'un PDMS/CNT, après la décomposition thermique dans l'air. b) divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS [155].

Comme Chen et al., Zhang et al. [146] ont travaillé sur des POSS utilisés comme agents de vulcanisation. Pour cela, ils les ont intégrés dans un polyméthylesiloxane contenant des terminaisons vinyles. La comparaison entre un agent vulcanisant classique et le POSS est mis en avant par l'amélioration de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques. En effet, les POSS servent à la fois d'agent de réticulation et de charges renforçantes. Le dérivé de silicone a été vulcanisé à la fois avec du POSS et un agent de réticulation polymethylhydrogensiloxane. Avec 5phr de POSS, la résistance à la traction a augmenté de 50%, l'allongement à rupture à seulement diminué de 3%. La température de dégradation à 10% de perte de masse passe de 357°C à 363°C. Dans ces travaux, un seul taux de charges de 20phr de POSS a été utilisé. En général, les améliorations des propriétés thermiques apparaissent autour de ce taux de POSS.

1-IV.3.3. Nanocomposites FKM/POSS

Seurer et Coughin [147] ont montré que la périphérie/fonctionnalisation des POSS a un effet important sur leur agrégation et donc sur les propriétés physiques des nanocomposites FKM (HFP-VF_2). Ils étudient des POSS à deux groupes fonctionnels acrylates, utilisés comme monomère et ayant différents groupes réactifs (R) sur la périphérie de la cage telles que : l'isobutyle, le phényle et l'isooctyle. La synthèse du copolymère FKM-POSS est obtenue par chimie radicalaire. Les copolymères obtenus ont des masses moléculaires suffisantes (28 000 to 70 000g.mol^{-1}), des polydispersités relativement faibles. Les meilleures augmentations de la température de dégradation par TGA sont obtenues pour les

composites Io-POSS isooctyle (R = -C_8H_{17}) et Ph-POSS (R = phényle), avec une augmentation d'environ 10% de la température à 2% de perte de masse. Des analyses mécaniques ont également été effectuées pour montrer que l'addition de Ph-POSS dans la matrice fluorée crée une augmentation de la région caoutchoutique et une augmentation du module. Ils constatent que les POSS s'agrègent dans les composites Ph-POSS, mais pas avec les Ios-POSS en raison de l'encombrement stérique des chaînes isooctyles.

Sahoo et Bhomick [156] ont étudié un composite FKM (monomères non spécifiés) à base de POSS fonctionnalisé à l'hydroxyle (présence de trois groupes fonctionnels). Ils mettent en évidence la capacité des POSS à être utilisés en tant qu'agents vulcanisants (Figure 61). En effet, ils ont observé pour l'ajout de 5phr de POSS permet une amélioration de 47% de l'allongement à rupture, de 93% de la contrainte à rupture et une augmentation de 50% de la Tg. La preuve de la réticulation du FKM par des POSS a été mise en évidence avec des essais de gonflement. De l'oxyde de magnésium et du carbonate de calcium ont été utilisés à titre d'activateur dans ce mélange et ont permis d'augmenter d'avantage les propriétés à rupture.

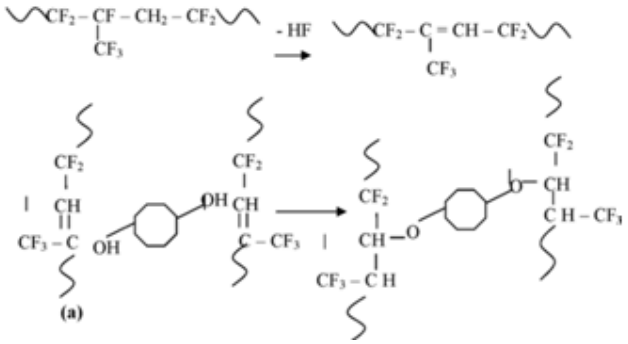


Figure 61 : Représentation de la réticulation de POSS dans un FKM. Le noyau de silice octaédrique entouré par des molécules organiques avec un groupe OH a été représenté par un octogone plan avec deux groupes hydroxyles pour expliquer l'action de réticulation du POSS. Le mécanisme est similaire à la réaction de vulcanisation du FKM avec du bisphénol [156].

Pour conclure, les POSS présentent un fort potentiel pour l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques. Comme évoqué partie 1-II.5, la littérature avec ce type de charges n'est pas abondante et le composite FKM/POSS n'y est présent qu'à travers deux articles. Les POSS sont des charges aux fonctions multiples : monomère, agent de réticulation, charge renforçante. Elles présentent également à elles seules des propriétés exceptionnelles qui permettent des applications variées. De plus, elles sont "plus simples" à utiliser (dans la mise en place) que les nanotubes de carbone (moins d'agrégation possible). Enfin, l'intérêt de ces charges est qu'elles ne comportent pas le mot "Nano-" dans leur nom. Cela peut sembler mineur, mais pour le grand public cela les rend moins dangereuses. Ce qui est le cas. Elles présentent une toxicité plus faible que la silice classique. C'est un point positif pour leur utilisation à grande échelle.

1-V. Conclusion

Ce premier chapitre a fait l'objet d'une recherche bibliographique sur les matrices "Haute température" et sur les deux nanocharges retenues pour l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques dans le cadre de l'application industrielle.
Les travaux déjà existants dans la littérature ajoutés à l'étude ante-thèse ont permis de confirmer notre choix portant sur la matrice FKM. En effet, cette matrice présente le meilleur compromis en termes de propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Ces trois aspects sont primordiaux pour l'application

visée. Cependant, la contrainte chimique n'a pas été investiguée afin de ne pas « trop » limiter l'exploration. De plus, les articles traitant des trois aspects à la fois sont très rares.
Suite à plusieurs travaux de recherche, il s'avère que la dispersion des nanocharges dans la matrice reste une phase délicate en raison des différents paramètres intervenant dans le processus de dispersion et impactant directement les propriétés finales. L'obtention de propriétés convenables est favorisée par des charges à haut facteur de forme, un état de dispersion correct, la présence d'agrégats de petites tailles et l'affinité charge/matrice.

Cette recherche bibliographique a montré l'intérêt potentiel des CNT et des POSS pour améliorer les performances thermiques et mécaniques des élastomères fluorés de type FKM. Dans les chapitres expérimentaux qui suivent, le travail est consacré à l'examen approfondi de ces deux types de nanocharges sur les performances d'une matrice FKM.

Chapitre 2 :
Techniques expérimentales et validation du format film mince

Chapitre 2 : Techniques expérimentales et validation du format film mince 91
2-I. Présentation générale des précurseurs 93
2-I.1. Matrice : FKM 93
2-I.2. Le système de vulcanisation 94
2-I-3. Les charges classiques 96
2-I.3.1. Le noir de carbone 97
2-I.3.2. La silice 97
2-II. Techniques de mise en œuvre du mélange industriel 98
2-III. Protocole de fabrication des film minces 99
2-III.1. Principe du « Handcoater » 99
2-III.2. Choix du solvant 100
2-III.3. Protocole de dispersion 100
2-III.3.1. Dispersion du masterbatch F10 MC 100
2-III.3.2. Dispersion des ingrédients 100
2-III.3.3. Paramètres de dispersion 101
2-III.3.4. Découpe des éprouvettes 102
2-IV. Description des appareillages et procédures 102
2-IV.1. Analyses microstructurales 102
2-IV.1.1. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X (MEB-EDX) 102
2-IV.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET) 104
2-IV.2. Caractérisation thermique 105
2-IV.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential Scanning Calorimetry, DSC) 105
2-IV.2.2. Analyse thermogravimétrique (ou Thermogravimetric Analysis, TGA) 106
2-IV.3. Caractérisations physico-chimiques 108
2-IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 108
2-IV.3.2. TGA/FTIR couplées 109
2-IV.4. Caractérisations mécaniques 109
2-IV.4.1. Essai de traction 109
2-IV.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) 111
2-V. Caractérisation des matériaux de référence 114
2-V.1. Composition des systèmes de référence étudiés 114
2-V.2. Caractérisation de la matrice FKM 114
2-V.2.1. Caractérisations microstructurales du FKM 114
2-V.2.2. Caractérisations thermiques du FKM 115
2-V.2.3. Caractérisations chimiques du FKM 117
2-V.2.4. Estimation de la répartition en monomère du FKM 121
2-V.3. Caractérisation de la vulcanisation 122
2-V.3.1. Analyses microstructurales du G+R 122
2-V.3.2. Caractérisations thermiques du G+R 124
2-V.3.3. Caractérisations chimiques du G+R 127
2-V.3.4. Comportement mécanique en dynamique du G+R 129
2-V.3.5. Bilan sur la vulcanisation du mélange G+R 130
2-V.4. Validation du format film mince : Comparaison du mélange F10MC sous format plaque et film 131
2-V.4.1. Analyses microstructurales 131
2-V.4.2. Analyses thermiques des F10 MC plaque et film 132
2-V.4.3. Comparaison des résultats mécaniques des F10 MC 135
2-V.4.4. Validation du format film mince 142
2-VI. Conclusion 143

Dans ce chapitre, plusieurs points sont essentiels à présenter afin d'assoir l'ensemble de l'étude.
La présentation de la formulation du mélange industriel de référence est détaillée en insistant bien sur le rôle de chacun des ingrédients. Cette formulation reste la propriété de Zodiac Aerospace, elle est imposée et confidentielle.
Les techniques de mise en œuvre industrielle (plaques et tubes extrudés) sont exposées pour mettre en évidence les différences de process avec le nouveau format d'élaboration choisi pour la réalisation des nanocomposites, en films minces. Il est important de souligner le changement d'échelle qui va impacter les caractéristiques imposées dans le cahier des charges.
A ce stade, il a été important de développer des protocoles de mise en œuvre spécifiques au format film mince. Toutes les techniques et procédures sont ensuite répertoriées pour tous les formats.
Et pour finir, l'établissement du cahier des charges spécifique au film mince relatif aux deux matériaux références est établi. En effet, le mélange F10 MC est la référence industrielle avec des charges classiques (noir de carbone + silice), mais pour mettre en évidence les deltas d'amélioration des propriétés thermomécaniques, il a paru indispensable d'étudier cette même matrice uniquement avec son système de réticulation.

2-I. Présentation générale des précurseurs

Les différents éléments entrant dans la fabrication du mélange modèle sont détaillés dans ce qui suit. Certaines références sont volontairement non détaillées pour respecter le caractère confidentiel de ces recherches.

2-I.1. Matrice : FKM

La matrice est un fluoroélastomère. Le FKM utilisé est un terpolymère à base de vinylidène, (VF_2) d'hexafluoropropylène (HFP) et de tétrafluoroéthylène (TFE) (Figure 62). Le FKM utilisé contient 68% en masse de fluor. Notre matrice est saturée, c'est-à-dire qu'elle ne contient pas de double liaison.

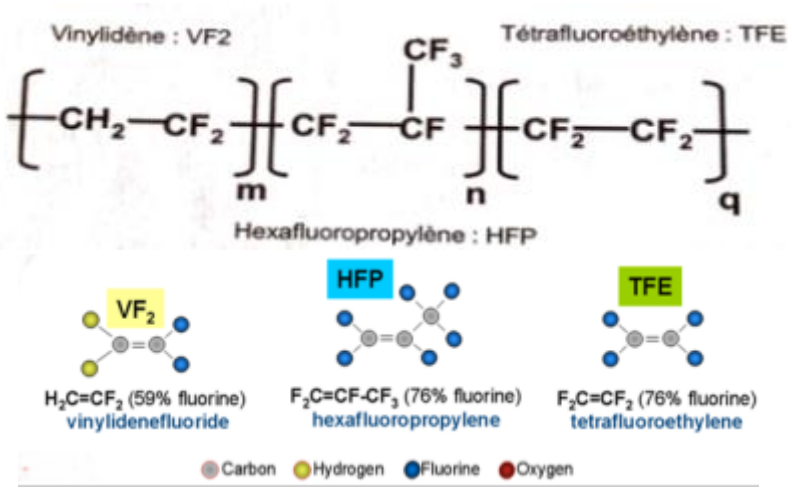


Figure 62 : Présentation de la matrice en FKM et des monomères utilisés dans notre étude [13].

La fiche de sécurité indique une composition à environ 98% en masse de terpolymère et à environ 2% en masse de sulfate de baryum. La répartition de chacun des co-monomères dans le polymère n'est pas connue. Nous tenterons d'en estimer la proportion dans la partie 2-V.2.4.
Le sulfate de baryum est une charge minérale utilisée pour éviter, lors de la polymérisation, la coalescence par agglomération. En effet, lors de la polymérisation des agrégats sphériques de polymères

gonflés par les différents monomères se forment, les charges minérales, comme le sulfate de baryum, restent à l'interface et empêchent une agglomération excessive. Malgré une étape de filtration qui élimine la majeure partie des charges minérales, des traces à hauteur de quelques pourcents massiques subsistent. La densité du FKM est de 1,84 avec une viscosité ML(1+10) à 125°C de 25points Mooney (viscosité Mooney défini en Annexe 4). La DRC (déformation rémanente à la compression) de 70h à 200°C est de 30% [157][15].

2-I.2. Le système de vulcanisation

Avec le procédé de vulcanisation, l'élastomère acquiert une structure tridimensionnelle par création de pontages chimiques (liaisons covalentes) entre les chaînes. Les agents de vulcanisation conditionnent le démarrage, la vitesse de réaction et la densité de réticulation. Ils servent également à moduler les propriétés mécaniques, notamment par l'obtention d'un réseau thermiquement plus stable. Dans la majorité des cas, les agents de vulcanisation sont utilisés avec des coagents (cf. § 1-I.1.).

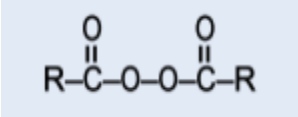


Figure 63 : Formule générale des peroxydes de diacyles.

Ici, l'agent de réticulation utilisé est un peroxyde organique de la famille des diacyles (Figure 63). La vulcanisation au peroxyde est utilisée pour des grades spéciaux de FKM (les plus riches en fluor ou contenant un monomère apportant une meilleure tenue à basse température) ou pour améliorer certaines caractéristiques pour les grades standard (tenue à basse température ou à la vapeur). Lors d'une vulcanisation aux peroxydes (riche en hydrogène), des donneurs de sites de vulcanisation sont nécessaires en raison de sa composition pauvre en hydrogène (Figure 62) [15]. Dans notre cas, le bloc VF_2 du copolymère FKM est un donneur de sites de vulcanisation. Dluzneski a décrit la réticulation au peroxyde et présente la complexité des voies de réaction en termes de réactions concurrentes, dont seulement certaines aboutissent à une réticulation efficace (Figure 64) [158]. Les réseaux formés à partir de la vulcanisation au peroxyde possèdent une bonne stabilité au vieillissement thermique et un faible taux de compression [20]. Ces deux caractéristiques sont une manifestation directe de la composition chimique des liaisons covalentes formées lors de la réticulation (cf. Tableau 7, chapitre 1). Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupement « peroxy » [159]. La faible énergie de liaison du groupe O-O (énergie de dissociation des liaisons comprise entre 20 et 50kcal.mole^{-1}) permet lors d'une simple activation thermique de la rompre [160]. Il s'agit d'une rupture homolytique. Cette rupture est la clef de la vulcanisation au peroxyde et s'effectue en trois grandes étapes (Figure 64). La première étape correspond à la rupture de la liaison O-O par apport d'énergie. Lors de la seconde étape, la captation d'un hydrogène de la chaîne polymère conduit à la formation de radicaux. A l'issue de la réaction de réticulation, des liaisons covalentes entre les monomères sont formées.

La Figure 64 fournit un schéma mécanistique décrivant à la fois les réactions en chaîne attendues qui conduisent à une réticulation efficace et toutes les réactions parasites susceptibles d'avoir lieu. Ces réactions secondaires diminuent l'efficacité de la réaction de réticulation. Elles peuvent comprendre la scission du polymère ou d'autres phénomènes de dégradation. L'équilibre entre la réaction de réticulation et les réactions concurrentes dépend de nombreux facteurs, tels que : la nature chimique de l'élastomère, la présence de donneurs d'hydrogène dans la formulation (acides gras, huiles, antioxydants, etc.) et la présente d'oxygène dissous dans le mélange réactionnel. Malheureusement, de nombreuses réactions de

dégradation peuvent être cinétiquement favorisées, et dans ce cas, seule une forte concentration de sites réactifs sur le squelette du polymère assure une réticulation conséquente.

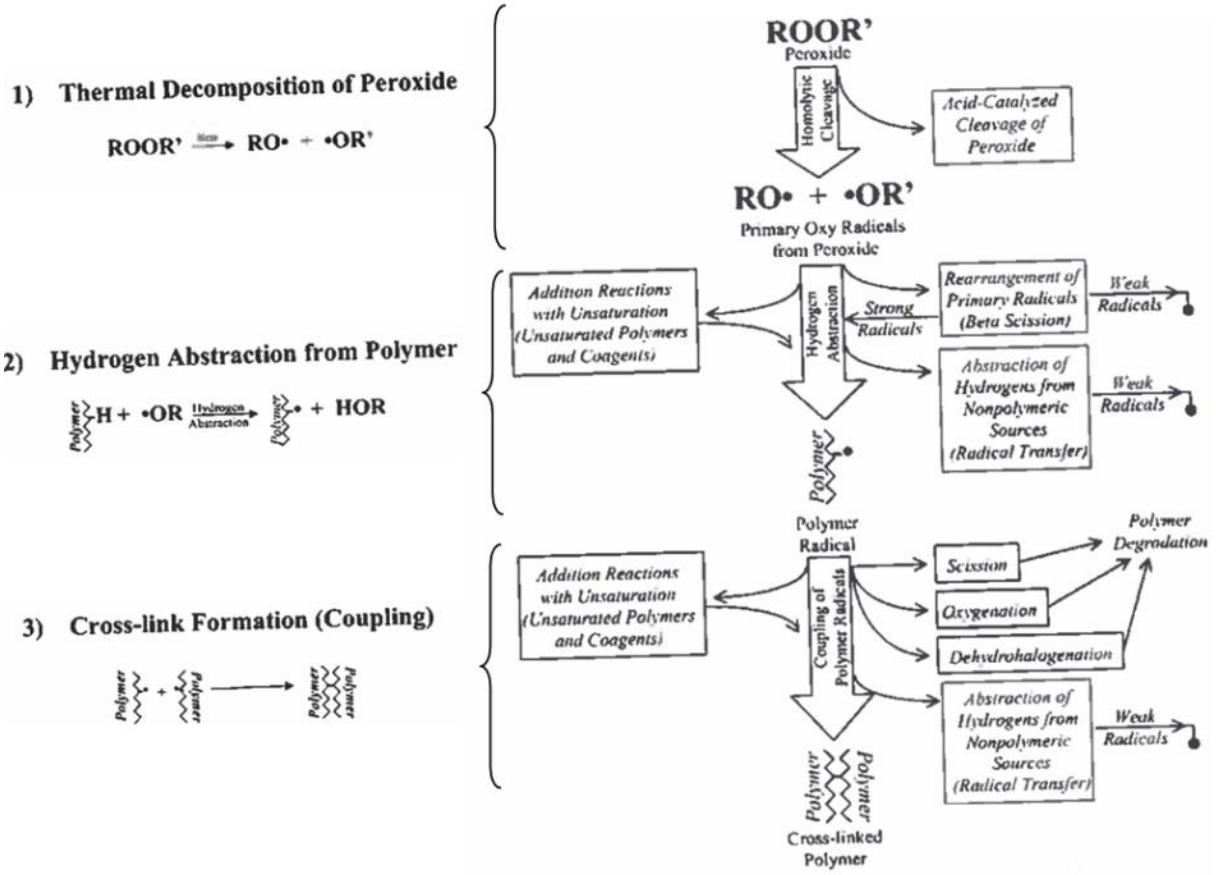


Figure 64 : Mécanisme général de la réticulation au peroxyde [158].

L'utilisation de coagent(s) de réticulation avec le peroxyde peut améliorer le taux de réticulation. Il permet d'augmenter la densité de réticulation, de diminuer les réactions secondaires et de réduire la formation de produits volatiles [161]. Ils ont également l'avantage de limiter la réversion (phénomène pouvant se produire après avoir atteint le temps optimum de vulcanisation si celui-ci est prolongé, c'est une « sur-vulcanisation », conséquence de la destruction thermique des ponts déjà formés, en résultant une diminution des propriétés mécaniques) et d'apporter un meilleur équilibre des propriétés thermomécaniques à l'issu d'un vieillissement thermique et/ou dynamique [162]. Les coagents sont des monomères multifonctionnels très réactifs en présence de radicaux libres. Ils peuvent apporter certaines particularités au vulcanisât final comme : l'amélioration de la tenue à la température, l'augmentation de la dureté, l'amélioration de la résistance à l'abrasion, de la résilience et la diminution de la viscosité. Les propriétés finales du réseau formé dépendront de la réactivité et de la structure du coagent [158] [160] [163].

Le coagent réagit directement avec les radicaux polymères avant que la réaction de scission ou de déshydrohalogénation ne se produise (Figure 65). De cette manière, le coagent est greffé sur le polymère et forme un radical polymère plus stable avec une plus grande probabilité de former une réticulation avec un autre radical de polymère [158].
Les coagents sont regroupés en deux catégories suivant leur effet lors de la vulcanisation. La première catégorie est composée des acrylates, des méthacrylates et des maléimides. Ces composées tendent à augmenter le niveau de réticulation et peuvent conduire à un grillage de la formulation initiale

(vulcanisation non contrôlée d'un mélange lors de sa préparation, sa mise en œuvre ou son stockage). La seconde catégorie contient les polybutadiènes et les espèces allylées comme les triallyls de cyanurate (TAC), les isocynurates de triallyl (TAIC) et les diallyles de phtalate (DAP) [163]. Ces coagents complètent efficacement la vulcanisation en évitant la possibilité de grillage.

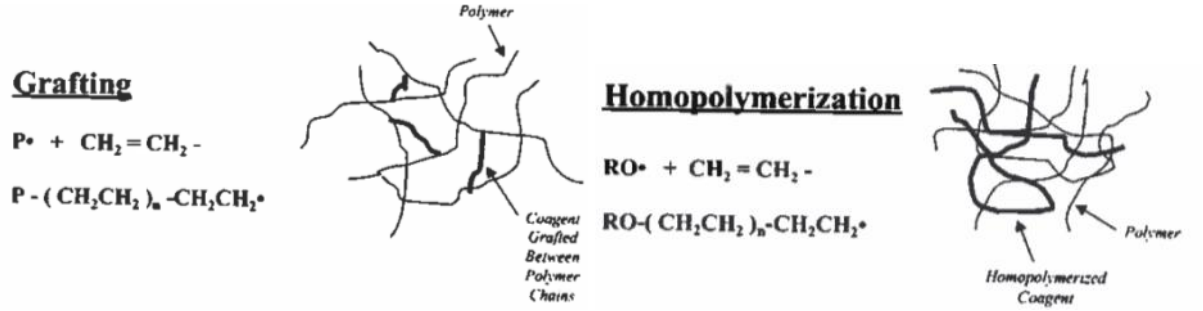


Figure 65 : Mécanismes physiques de l'effet des coagents sur la réticulation [158].

La formulation utilisée dans notre étude est composée à 45% en masse de 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane, entre 20 et 30% en masse de silice et entre 20-30% en masse de carbonate de calcium (Figure 66). La silice et le carbonate de calcium servent de flegmatisant. La flegmatisation est pratiquée pour sécuriser l'utilisation des peroxydes [159].

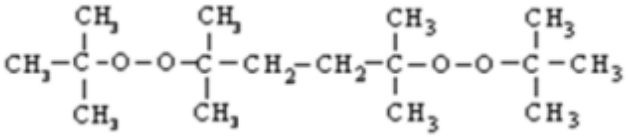


Figure 66 : Peroxyde 2,5-Bis-(terc.butylperoxy)-2,5-dimethylhexane.

Le coagent utilisé dans nos travaux est un isocyanurate de triallyl (TAIC) (Figure 67). Il est composé à 70% en masse de TAIC et 30% en masse de dioxyde de silicium.

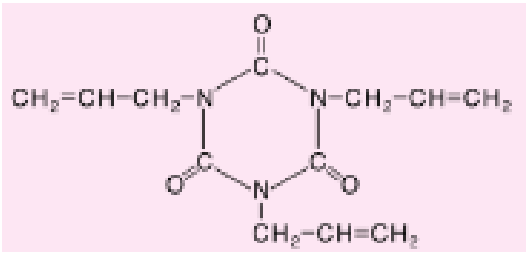


Figure 67 : Structure chimique de l'isocyanurate de triallyl (triallylisocyanurate) [164].

La vulcanisation est généralement décomposée en deux étapes. La première est la vulcanisation proprement dite ; la seconde est la post-vulcanisation qui comprend un processus d'étuvage (sous air chaud) durant lequel l'eau peut s'évaporer et qui est destinée à optimiser les propriétés finales du vulcanisât.

2-I-3. Les charges classiques

Dans cette étude, le matériau référence F10 MC est composé de deux charges classiques : le noir de carbone et la silice. Ces charges sont décrites dans cette partie.

2-I.3.1. Le noir de carbone

Les charges noires ont deux principales caractéristiques : la taille de la particule élémentaire et la structure de l'agrégat (Figure 68). Les charges utilisées sont dites haute structure. Plus la taille des particules est petite, plus elle sera renforçante. La norme ASTM D1765 décrivant le classement des noirs de carbone est basée sur ce critère.

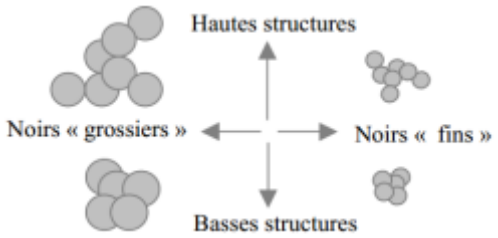


Figure 68 : Illustration des notions de surface et de structure [165].

Ce type de charge est décrit par une ou deux lettres suivies de trois chiffres. Les lettres indiquent le mode d'obtention (fabrication des noirs de carbone). Pour la série de trois chiffres, le premier est lié à la taille moyenne des particules élémentaires, les autres indiquent le niveau de structure. Si le premier et le second chiffre sont identiques le noir est dit « haute » structure. Cette notion plus difficile à appréhender représente la façon dont les particules de noir de carbone s'empilent pour former des agrégats. Ceci rend ainsi compte du degré d'encombrement et d'irrégularité des agrégats. Plus la structure est grande, plus l'agrégat passe d'un assemblage compact de particules à un assemblage plus irrégulier avec des branchements ce qui diminue la capacité d'empilement des agrégats et donc, diminue la densité des amas d'agrégats.

On utilise dans le cas de cette étude un noir de carbone. La taille des particules est supérieure à 200nm et la surface spécifique inférieure à 17m²/g. La taille des particules étant très élevée cette charge sera donc peu renforçante. Ce type de charge est utilisé pour les pièces devant travailler en régime dynamique particulièrement sévère. Le premier caractère est une lettre qui indique l'effet du noir de carbone sur le taux de vulcanisation de composé, dans le cas de la lettre devant les trois chiffres, par exemple : N630, le « N » indique un taux de vulcanisation normale. Il y a, en fait, deux types de noir de carbone thermique, les Fine Thermal (FT), et Medium Thermal (MT). Les charges noires confèrent au matériau caoutchoutique une bonne résistance à la rupture et une bonne tenue à l'abrasion.

2-I.3.2. La silice

La silice est une charge claire plus renforçante que le noir de carbone. Elle est généralement utilisée avec des agents de couplage ou de recouvrement pour faciliter son adhésion avec l'élastomère. La silice augmente la résistance au déchirement et à l'abrasion sans influencer la valeur de son module.
La silice utilisée ici est une silice fumée post-traitée avec du DDS (Dimethyldichlorosilane). Cette silice contient 97,2% de silice sur la base du matériau fumé. Sa surface spécifique est de 130m²/g.
La présentation des constituants principaux du mélange fluoroélastomère étant faite, les techniques de mise en œuvre du mélange industriel sont détaillées dans la partie suivante.

2-II. Techniques de mise en œuvre du mélange industriel

Plusieurs étapes sont nécessaires pour la fabrication des caoutchoucs. En effet, une fois la formule établie, les différents éléments doivent être mélangés en respectant un ordre d'incorporation bien déterminé, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène appelé mélange maître (Masterbatch). Ce mélange sera ensuite réticulé (vulcanisé) pour obtenir un caoutchouc avec les caractéristiques escomptées. Le mélangeage des différents ingrédients, appelé aussi le malaxage, consiste à « plastifier » (ramollir) l'élastomère brut en utilisant un mélangeur ouvert (à cylindres) ou fermé (interne) ou encore une extrudeuse à vis, puis à introduire dans un ordre prédéfini les différents ingrédients de la formule. Le mélange relativement homogène obtenu peut être directement utilisé pour mouler des produits finis.

Les proportions des différents éléments introduits dans la formule sont évaluées dans l'industrie du caoutchouc, en parts pour cent unités (en masse) de caoutchouc (phr) afin d'en faciliter la lecture. Les quantités des différents constituants utilisés ne sont ici volontairement pas précisées (mais connues et prises en compte dans la préparation de nos matériaux).

Le mélange industriel F10 MC est réceptionné sous forme de masterbatch obtenu à l'aide d'un mélangeur interne. Le mélange maître contient tous les ingrédients présentés dans le Tableau 15. Au cours du mélangeage la gomme est ramollie par scission de la longueur des macromolécules (phénomène irréversible) et par échauffement (phénomène réversible). L'ordre et le mode d'incorporation des ingrédients sont judicieusement choisis car ils jouent un rôle clef sur la qualité du mélange. Le mélange obtenu est dit « cru ».

Tableau 15 : Formule du mélange industriel de référence F10 MC.

Désignation	**F10 MC**
Gomme	FKM (HFP-TFE-VDF)
Charges	Noir de carbone Silice
Agent de vulcanisation	Peroxydes de diacyles
Coagent	Isocynurate de triallyl

Le mélange est ensuite mis en forme et vulcanisé (Tableau 16). Pour cette étude, le mélange de référence est étudié sous différents formats : plaque, tube et film mince.

Tableau 16 : Format et temps de vulcanisation du mélange industriel de référence F10 MC.

Matériau	**F10 MC**		
Format	Plaque	Tube	Film mince
Epaisseur	~2,5mm	~0,8mm	~0,4mm
Vulcanisation	10min à 180° C Presse	45min 150°C Autoclave 4 bars	45min 150°C (étuve)
Post-vulcanisation (étuve)	2h à 200°C	6h à 180°C	6h à 180°C

Le tube est issu de l'extrusion de l'élastomère. L'extrusion est la technique de fabrication de semi-produits la plus employée. Elle permet d'obtenir des profilés (tuyaux, joints d'étanchéité, câbles…) qui seront ensuite vulcanisés. Cette méthode permet d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section. L'extrudeuse se compose d'un corps cylindrique dans lequel tourne une vis sans fin. Au bout de l'extrudeuse, se situe la filière, pièce métallique qui va déterminer la géométrie du profilé. Après

sortie de l'extrudeuse, il y a une opération d'entringlage du tube, afin de permettre sa vulcanisation et sa post-vulcanisation. L'autoclave est une enceinte à parois épaisses et à fermeture hermétique conçue pour réaliser une vulcanisation sous pression (de quelques bars).
Les plaques sont obtenues par moulage par compression sous une presse. Le moulage permet d'obtenir toutes sortes de formes de pièce à l'aide d'un moule et d'une presse chauffante. La gomme formulée est ainsi placée dans un moule maintenu en compression sous une presse, à une température fixe et pendant un temps donné. Ces deux derniers paramètres dépendent, entre autres, de la formulation du mélange et de la géométrie du moule.
Des essais rhéométriques permettent de déterminer les temps nécessaires aux agents de vulcanisation pour réagir avec le caoutchouc et ainsi d'optimiser les cycles de cuisson.

La pré-étude réalisée vise à fournir une référence aux futurs nanocomposites qui seront développés par la suite. Pour cela, le travail se poursuit avec le mélange actuellement utilisé pour l'application visée. Ce mélange est historiquement extrudé pour obtenir son format d'utilisation sous forme de « tube ». Dans notre cas et étant donné le coût élevé des nanoparticules, une autre échelle de travail a été fixée « les films minces ».

2-III. Protocole de fabrication des film minces

Les techniques de mise en œuvre industrielle (plaques et tubes extrudés) ont été exposées. Pour diminuer les quantités produites et passer à une échelle de laboratoire, il a été décidé avec les moyens à disposition, de travailler sur film mince. Ce nouveau format d'élaboration est présenté.
L'objectif de cette étape est d'obtenir des dépôts de caoutchouc « cru » (ie. avant réticulation) pour ensuite les réticuler en étuve sur plaques de verre. Cette solution est difficilement envisageable à l'échelle industrielle en raison des quantités de solvant à utiliser et de leur temps d'évaporation. Cette technique d'élaboration est utilisée pour le développement de nanocomposites à petite échelle de production. Il est prévu en perspective de « revenir » à des formats industriels tels que des plaques dans un premier temps, puis des tubes.
Dans un premier temps, les protocoles d'élaboration des mélanges références au format film mince sont présentés.

2-III.1. Principe du « Handcoater »

Le masterbatch F10 MC directement reçu par l'industriel est ici utilisé pour la fabrication des films minces. Ce mélange contient tous les ingrédients de la formule présentée précédemment. Pour obtenir des films minces, un Hand Coater (Elcometer 4340, Figure 213 de l'Annexe 5) est utilisé. Les films sont déposés comme présenté sur la Figure 69.

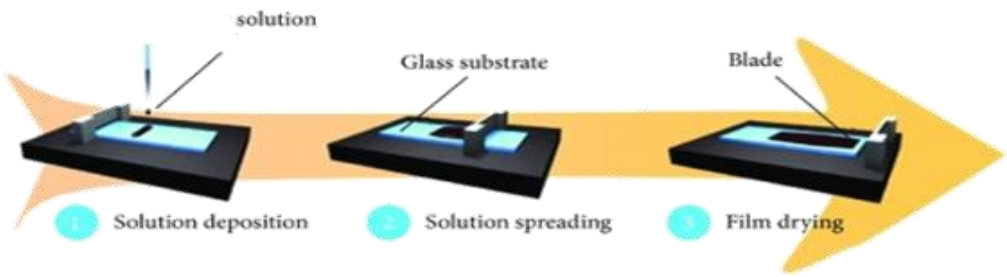


Figure 69 : Principe de la création de films minces avec l'équipement du Doctor Blading (Handcoater) [166].

2-III.2. Choix du solvant

Un solvant est indispensable pour réaliser un dépôt de film mince. Il est nécessaire d'identifier celui le plus compatible avec notre mélange. Son choix dépend de son point d'ébullition et de l'état de surface du film obtenu après son évaporation.
Les solvants testés sont : l'acétone, le toluène, le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane (THF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) et l'éthanol. Chaque mélange F10 MC/Solvant a été réalisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 45min à température ambiante.
Le F10 MC n'a pas été dissout en présence de chloroforme, du dichlorométhane et d'éthanol. Il s'est bien dispersé dans l'acétone, le THF, le DMSO et le DMF.
Les mélanges ont été étalés sous forme de films minces sur des lames de verre. Après évaporation du solvant, le film possédant l'état de surface le plus correct (critères visuels : sans bulles et avec une rugosité faible) a été obtenu pour le mélange F10 MC/acétone. L'acétone est donc le solvant de dispersion sélectionné.

2-III.3. Protocole de dispersion

Les dispersions sont obtenues en utilisant un agitateur magnétique à température ambiante. La technique de mélangeage diffère en fonction de l'utilisation du masterbatch F10 MC ou non. La dispersion a été réalisée sur le F10 MC en masterbatch et sur le mélange sans les charges classiques (noir de carbone et silice). Pour cela, tous les éléments de la formule ont été commandés séparément. En effet, sans charge, l'impact des nanoparticules (CNT et POSS) est plus accessible.

2-III.3.1. Dispersion du masterbatch F10 MC

Le masterbatch F10 MC est réalisé dans un mélangeur interne puis passé plusieurs fois dans une calandreuse pour affiner l'épaisseur et faciliter son utilisation sur l'extrudeuse industrielle.

Une masse définie est donc prélevée dans cette bande de matière crue (Annexe 5). L'échantillon est ensuite dissous/dispersé dans un volume d'acétone par agitateur magnétique pendant environ 40min. La solution est ensuite mise en forme comme présentée partie 2-III.1.

2-III.3.2. Dispersion des ingrédients

La réalisation d'un mélange à partir des ingrédients pris séparément a nécessité une pré-étude pour optimiser leur ordre d'intégration.

Tableau 17 : Présentation des désignations et du protocole d'intégration des ingrédients.

Etapes d'intégration
Etape 1 : Le système de réticulation (peroxyde + coagent) est dispersé en premier dans un volume d'acétone pendant 10-15min.
Etape 2 : Les charges classiques (noir de carbone et silice) sont ensuite ajoutées dans la solution précédente pendant 10-15min (étape facultative).
Etape 3 : La matrice de par sa composante visqueuse est ajoutée en toute fin de process pour laisser le temps aux poudres de bien se disperser.

L'ordre d'intégration des ingrédients le plus adapté est présenté Tableau 17. L'échantillon est dissous dans un volume d'acétone par agitateur magnétique pendant un temps défini. La solution est ensuite mise en forme comme présenté partie 1-III-1.
Le protocole d'intégration repose sur la théorie des poudres en suspension : elles se disperseront plus vite et mieux dans un milieu avec une viscosité faible, c'est pourquoi la matrice est intégrée en dernier.

2-III.3.3. Paramètres de dispersion

Pour obtenir des films d'une épaisseur contrôlée, il faut considérer deux paramètres : la concentration gomme/solvant et la hauteur de la lame du Hand Coater (Figure 70).

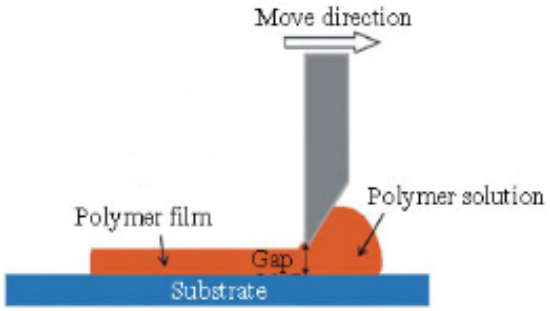


Figure 70 : Vue de côté d'une création de film mince [167].

Dans un premier temps, le taux de gomme (matrice + aditifs) dans le mélange gomme/solvant a été étudié. Pour cela, le volume de solvant a été fixé à 3ml. La consistance du solvant a ensuite été analysée. En effet, pour obtenir des films minces d'une épaisseur visée le mélange doit être relativement visqueux. Le meilleur compromis viscosité/épaisseur a été obtenu pour une concentration de 383,3g/L, soit 2,3g de F10 MC cru pour 6mL d'acétone. La hauteur de la lame entre la lame de verre et le dispositif servant au dépôt doit être réglée à 3,5mm pour obtenir des films d'environ 400µm après évaporation du solvant. Des seringues sont utilisées pour déposer la matière afin d'éviter au maximum d'insérer des bulles d'air lors du dépôt. En effet, après dépôt réalisé à température ambiante, des bulles d'air peuvent rester piégées dans la pâte et peuvent migrer à la surface après séchage ou même rester piégées dans l'épaisseur.

De la qualité des films minces (ainsi que de leur découpe) dépend la qualité des résultats des essais mécaniques. Cependant, le protocole de fabrication ne permet pas un contrôle total en termes d'homogénéité et de répétabilité. En effet, d'une part, plusieurs piluliers sont nécessaires pour fabriquer les quantités voulues de film mince (Figure 212, Annexe 5). Ceci revient à réaliser une multitude de micro-séries de fabrication dont les variabilités proviennent de la mesure des quantités en acétone et en masse de gomme ainsi qu'à la technique de mélangeage dans des piluliers. De ce fait, une dispersion d'épaisseur des films résultant est obtenue (400µm ± 50µm). Celle-ci varie d'un film à l'autre mais également au sein d'un même film.

Un temps de repos à 23°C est ensuite appliqué, pour laisser l'acétone s'évaporer. Ensuite, les films sont vulcanisés 45min à 150°C et post-vulcanisés 6h à 180°C (Tableau 16) en étuve sur plaque de verre. Les temps de vulcanisation et de post-vulcanisation sont choisis identiques à ceux utilisés pour le développement de tube. Tout en sachant que les conditions de vulcanisation sont différentes. Le fait que les films soient vulcanisés en étuve sans pression (à la différence des plaques) a un impact qui devra être estimé par comparaison des résultats expérimentaux entre plaque et film mince.

2-III.3.4. Découpe des éprouvettes

Après la vulcanisation et la post-vulcanisation, les films minces encore sur des lames de verre sont décollés avec une lame de rasoir, puis découpés avec des emporte-pièces. L'opération est assez délicate puisque les films sont minces et facilement « déchirables ». L'état de surface de l'éprouvette est un paramètre influençant fortement la variabilité des résultats expérimentaux des différents essais réalisés. La planéité des films minces a été vérifiée sur un microscope numérique KEYENCE VHX 5000, disponible au Centre d'Etudes et de Recherches sur les Outils Coupants (CEROC) de l'Université de Tours. Avec un écart inférieur à 6%, la planéité du dépôt est considérée comme acceptable. Beaucoup de films minces ont dû être ainsi fabriqués pour avoir une répétabilité satisfaisante des résultats expérimentaux.

L'épaisseur des films minces est mesurée avec un comparateur Mitutoyo absolute, précis à 0,001mm, avec une erreur de mesure de ±0,001mm et une force de mesure de 1,4N.
L'épaisseur est, contrairement à la planéité moins bien contrôlée. En effet, le mode de fabrication conduit à un système composé de plusieurs micro-séries favorisant les écarts dans la quantité de matière utilisées. Ces écarts sont suffisants pour induire un changement de consistance et d'épaisseur des films minces.

Afin de comparer les caractéristiques physico-chimiques des caoutchoucs F10 MC réticulés sous forme de films minces et de plaque, des observations microscopiques et des essais thermomécaniques ont été réalisés. Les équipements utilisés et protocoles mis en place pour cette étude sont présentés dans la partie suivante.

2-IV. Description des appareillages et procédures

Les procédures expérimentales mises en place lors de nos travaux ont pour objectif de caractériser notre référence dans un premier temps et les futurs nanocomposites dans un second temps. Dans cette partie, nous présenterons les techniques de manière générale, puis les protocoles adoptés.

2-IV.1. Analyses microstructurales

Les observations en microscopie optique sont réalisées au département des microscopies de l'Université de Tours sur un Nikon eclipse80i, équipé de filtres couleur, et sur un Confocal Olympus FV500 équipé de lasers pour acquérir les images de fluorescence.

2-IV.1.1. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour étudier l'état de surface des matériaux analysés et la répartition de certains éléments chimiques. L'analyse EDX a permis d'identifier certaines particules et a aidé à la compréhension de l'état de dispersion.

2-IV.1.1.1- Principe général

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons (faisceau primaire), les interactions rayonnements/matière sont à l'origine de réémissions d'électrons ou de rayonnement de différentes énergies (Figure 71). Ces réémissions sont issues d'une « poire de diffusion », les plus énergétiques provenant d'une plus grande profondeur. Pour l'imagerie électronique, il existe généralement deux sources d'émissions : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

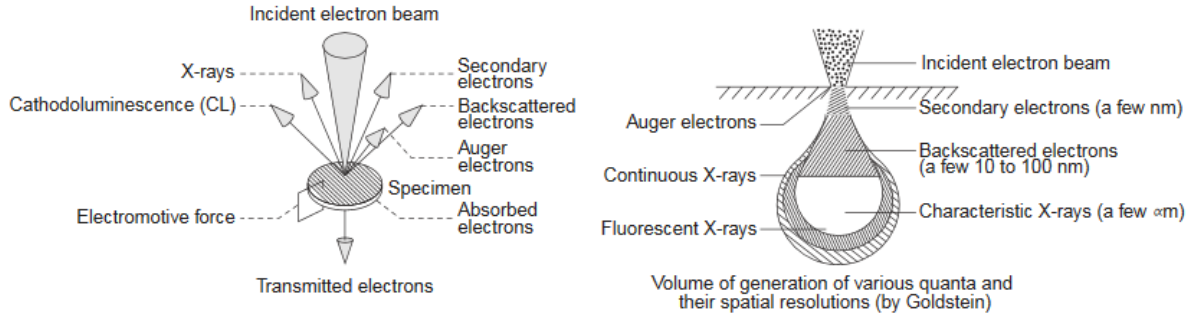


Figure 71 : Réémissions induites par une interaction faisceau électronique/matière et poire de diffusion correspondante [168].

Les électrons secondaires sont issus d'une partie de l'énergie cédée par un électron primaire à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant son éjection. Très peu énergétiques, ils ont pour origine un très petit volume à la surface de l'échantillon et leur détection fournit des images du relief de la surface de l'échantillon avec une bonne résolution.
Les électrons rétrodiffusés résultent de la collision quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux d'atomes de l'échantillon. De plus forte énergie que les électrons secondaires, ces électrons sont donc émis à partir d'une profondeur de 10 à 100 fois plus grande. Ils traduisent le contraste chimique des surfaces analysées.
L'EDX induit par le faisceau incident permet d'accéder à la composition élémentaire de l'échantillon avec une résolution de l'ordre du micromètre. Les analyses EDX peuvent être quantitatives, mais pour cela l'échantillon doit être plan, poli, conducteur, stable sous le faisceau et homogène à l'échelle de l'analyse. De plus, les conditions d'analyses doivent être répétées de manière très stricte d'un échantillon à l'autre. Dans le cas de cette étude, elles seront considérées de manière qualitative uniquement.

2-IV.1.1.2- Equipements utilisés et protocoles d'observation

L'équipement utilisé est un Zeiss ULTRA Plus du département des microscopies de l'Université de Tours. Les échantillons observés étant isolants, pour éviter l'accumulation de charge en surface, il est nécessaire de les rendre conducteurs. Pour cela, la pulvérisation cathodique avec un métaliseur GATAN Precision Etching System (PECS) est appliquée. Pour des échantillons plus volumineux, un appareil à pulvérisation cathodique JEOL JUC 5000 lui a été préféré. Un dépôt de 40Å de platine a été ainsi obtenu. Les observations ont été réalisées avec : une tension de 5kV, un courant de 1nA, un temps de comptage de 60s, un angle d'émergence de 35° et une distance de travail de 9mm.

La cartographie RX est effectuée pour un diamètre de 1µm et une profondeur de 1µm. Les éléments choisis sont le fluor, le carbone, l'oxygène et le silicium. Pour ces analyses, un courant de faisceau de 1nA et une tension de 15kV sont appliqués. Différents temps de comptage ont été testés. La qualité de l'image dépend de la taille du pixel et par conséquent plus celle-ci est importante, plus le temps d'analyse est long.

2-IV.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette technique a été choisie dans le but d'étudier les ingrédients séparément mais aussi leur état de dispersion dans la matrice.

2-IV.1.2.1- Principe général

Pour le MET, seul les électrons traversant la préparation sont analysés. On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon,
- les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon,
- les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie).

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images MET. L'épaisseur de l'échantillon à observer doit être comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres pour permettre aux électrons de traverser le matériau. La technique de préparation la plus répandue est l'ultramicrotomie, à froid ou à température ambiante, avec ou sans enrobage dans une résine. Elle peut être précédée d'une étape de fixation ou marquage de l'échantillon par des atomes lourds. Cela permet d'augmenter le contraste des images en MET, par une augmentation de la densité électronique.

2-IV.1.2.2- Equipements utilisés et protocoles d'observation

Deux MET du département des microscopies de l'Université de Tours ont été utilisés :

- Un JEOL-1011 avec une tension d'accélération de 100kV
- Un JEOL JEM-1230 avec une tension d'accélération de 120kV

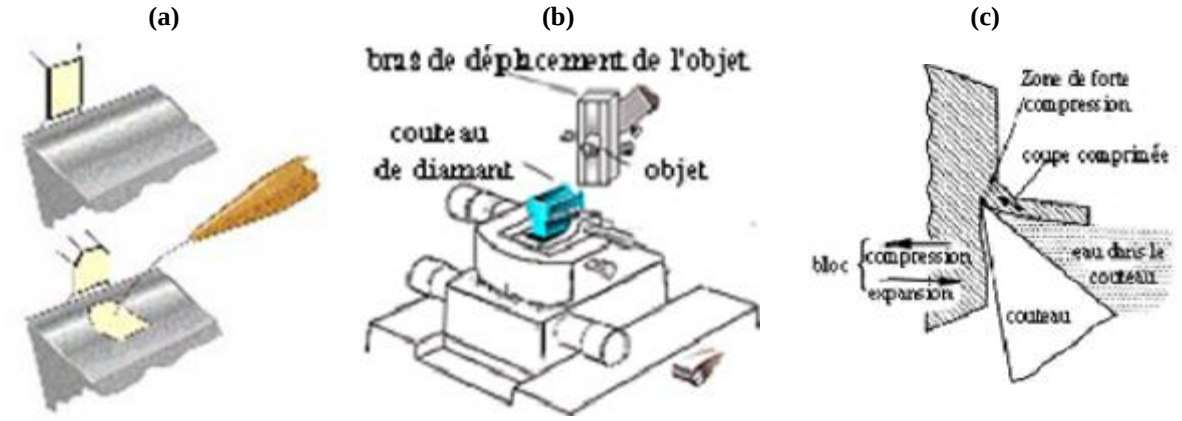


Figure 72 : Présentation de la découpe avec un ultramicrotome. (a) Découpe et récupération du film sur le couteau, (b) Vue d'ensemble de la découpe à sec et (c) Vue de profil de la découpe. (Source : http://temsamprep.in2p3.fr).

La cryo-coupe est une méthode d'amincissement d'échantillon (découpe de tranche dans l'épaisseur) pour l'obtention de films minces de 100nm d'épaisseur nécessaire pour assurer la transmission du faisceau. La cryo-coupe est réalisée avec un ultramicrotome (Figure 72b).
L'appareil dispose d'une enceinte refroidie par de l'azote liquide pour réaliser la découpe. Dans notre cas, la coupe est réalisée à sec (avec un desséchant pour diminuer le taux d'humidité) et à -10°C en mode manuel avec un couteau en diamant (Figure 72 a et b). Les films découpés tombent dans un bain

de méthyle-cellulose (50/50) et sont récupérés puis rincés à 37°C avec de l'eau déminéralisée. Ensuite, les films sont déposés sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone.

2-IV.2. Caractérisation thermique

Les caractérisations sont réalisées au Centre d'Etude et de Recherche sur les Matériaux Elastomères CERMEL de l'Université de Tours. Les analyses thermiques sont menées pour mettre en évidence l'impact de l'évolution des nanoparticules sur les propriétés thermiques.

2-IV.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential Scanning Calorimetry, DSC)

La DSC a permis d'évaluer la réaction de réticulation et les températures de transition vitreuse des formulations crues ou réticulées. Cette technique a également permis de mettre en évidence des zones de transition thermiques propres aux nanocharges (fusion, évaporation, …).

2-IV.2.1.1- Principe général

Par cette technique, les échanges de chaleur associés à des transitions de phase ou des réactions chimiques en fonction de la température sont quantifiables [169][170]. Elle met en évidence, soit les transferts d'énergies (flux de chaleur) soit l'enthalpie de la matière. Toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier l'énergie. Par conséquent, les mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques. On peut classiquement citer : la transition vitreuse, la fusion, la cristallisation. De plus, cette technique permet d'estimer la qualité de la réaction de vulcanisation.
Dans une DSC à flux de chaleur, un échantillon et une référence sont placés dans un four sous atmosphère contrôlée et pression constante. La température du four est pilotée à vitesse constante et deux thermocouples mesurent la différence de température entre l'échantillon et la référence pour la convertir en différence de flux de chaleur. Cette différence sera positive dans le cas d'un processus endothermique comme une fusion et négative dans le cas d'un processus exothermique comme une cristallisation ou une réaction de vulcanisation.

2-IV.2.1.2- Equipement utilisé et protocoles d'observation

Une DSC Netzch Maya 200F a été utilisée. Quelques milligrammes d'échantillon sont disposés dans un creuset d'aluminium percé. Une répétabilité de deux essais est effectuée. Les essais sont réalisés sous flux d'azote (50mL/min). La précision des mesures est de ±1°C. Les programmes de températures utilisés sont présentés dans le Tableau 18.
Les programmes 1 et 2 sont utilisés pour caractériser des mélanges caoutchoucs respectivement crus et cuits. Pour les mélanges crus, la température de départ est plus basse afin de mieux identifier la zone de transition vitreuse. Le programme 3 permettra de caractériser les nanocharges seules.

Pour un essai de DSC, la transition vitreuse est une plage de température dépendant de la cinétique de mesure. Cette technique est la plus directe mais pas la plus sensible pour détecter la zone de transition vitreuse.

Tableau 18 : Protocoles de température DSC.

Programme 1	• Stabilisation à -140°C • ↑ 250°C 20K/min • ↓ -80°C 20K/min • ↑ 250°C 20K/min • ↓ 23°C 50K/min	**Programme 2**	• Stabilisation à -80°C • ↑ 250°C 20K/min • ↓ -80°C 20K/min • ↑ 250°C 20K/min • ↓ 23°C 50K/min
Programme 3	• Stabilisation à 35°C • ↑ 300°C 20K/min • ↓ 35°C 20K/min • ↑ 300°C 20K/min • ↓ 35°C 20K/min • ↑300°C 20K/min • ↓ 35°C 20K/min		

La température de transition vitreuse, notée T_g caractérise le passage du matériau de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Lorsqu'un élastomère se situe en-dessous de la température de transition vitreuse, la mobilité des chaînes est d'autant plus faible que la température baisse.

2-IV.2.2. Analyse thermogravimétrique (ou Thermogravimetric Analysis, TGA)

2-IV.2.2.1- Principe général

Cette technique permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de sa température ou du temps. Elle permet ainsi de détecter des changements de masse (gain ou perte), de déterminer les températures qui caractérisent les paliers de perte ou de gain de masse et de déterminer indirectement la composition d'un matériau [171][172][173].
La TGA fournit des données quantitatives et peut permettre de calculer la stœchiométrie d'un composé.

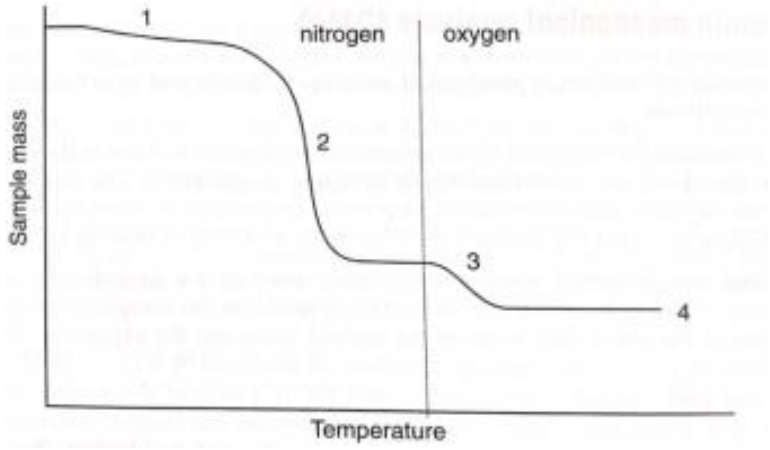


Figure 73 : Courbe classique de la décomposition d'un polymère [174].

Une courbe à blanc est utilisée pour corriger les erreurs de mesure systématiques causées par le type particulier de configuration de mesure de la TGA. Ces effets peuvent provenir par exemple de l'écoulement et de la purge de gaz, des creusets, de la flottabilité de l'échantillon dans la TGA et de l'expansion des sondes de mesure. La courbe à blanc est mesurée dans les mêmes conditions que la

mesure réelle de l'échantillon mais sans celui-ci. Elle est ensuite soustraite de la courbe avec l'échantillon automatiquement.

Ce type d'instrument se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance précise au millième de milligramme) et d'un thermocouple.
La décomposition thermique d'un matériau s'effectue en quatre étapes majeures (Figure 73) :

1) Perte d'éléments volatiles (en faible quantité). Ces pertes ont lieu en dessous de 300°C et ne sont pas clairement définies sans analyse IR.
2) Pyrolyse de l'élastomère. Entre 300 et 550°C, la plus grande perte de masse est mesurée. Cette étape peut se décliner en plusieurs sous-étapes en présence de différents types de gommes.
3) Combustion du carbone grâce au passage d'un gaz inerte (azote) à une atmosphère oxydante (air). Après 550°C, en permutant sous une atmosphère oxydante, les dérivés carbonés sont décomposés. Pour une grande partie des élastomères, le carbone formé lors de la pyrolyse peut être négligé [174]. La masse mesurée est alors attribuée à la masse de noir de carbone (charges) utilisée dans la formulation de l'élastomère.
4) Résidu de décomposition, principalement des éléments inorganiques n'ayant pas réagis avec l'atmosphère et/ou composés organiques préservés de la décomposition.

2-IV.2.2.2- Equipement utilisé et protocoles d'observation

Une TGA Mettler-Toledo (TGA-2) est utilisée. La géométrie de l'échantillon testé doit être la même, car celle-ci influence la pyrolyse des constituants [174]. Il en est de même pour le creuset. En effet, plus la hauteur du creuset est faible, plus les résultats sont précis. Dans notre cas, quelques milligrammes d'échantillon sont disposés dans des creusets en oxyde d'aluminium de 70µl. La précision des mesures est de ±1°C.
Quatre types de programmes de température ont été utilisés (Tableau 19).

Tableau 19 : Protocoles de température TGA.

Programme 1	• 25°C →600°C 20K/min N_2 80ml/min • 600°C →800°C 20K/min Air 80ml/min • 10min sous air à 100ml/min	**Programme 2**	• 25°C →800°C 20K/min Air 80ml/min • 10min sous air à 100ml/min
Programme 3	• 25°C →900°C 20K/min Air 80ml/min • 10min sous air à 100ml/min	**Programme 4**	• 25°C →900°C 20K/min N_2 80ml/min • 10min sous air à 100ml/min

Les programmes 1 et 2 sont des programmes classiques qui permettent d'établir le mode de dégradation d'un élastomère fluoré, respectivement sous azote et sous air. Ces programmes de température sont choisis à partir de la documentation de Mettler-Toledo [174].
Le programme 1 permet d'établir le taux de carbone, issu de la pyrolyse et/ou des charges présentes dans le mélange grâce au passage sous air à 600°C. Le programme 2 a été réalisé à différentes vitesses de chauffe notamment pour l'évaluation de la cinétique de dégradation sous air : 10°C.min^{-1}, 20°C.min^{-1}, 40°C.min^{-1} et 60°C.min^{-1}.

Les programmes 3 et 4 ont été utilisés pour la caractérisation des nanocharges respectivement sous air et sous azote.

Une moyenne de trois mesures indépendantes est rapportée, pour les paramètres suivants :

- T_{onset} : Température extrapolée du début de dégradation, intersection entre la ligne de base avant un effet thermique et la tangente à la pyrolyse.
- $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{20\%}$: Températures à respectivement 5, 10 et 20% de perte de masse.
- $T_{50\%}$: Température à respectivement 50% de perte de masse, correspond à la décomposition maximale de l'échantillon.
- Les résidus: Teneur (en %) en cendres restant en fin de mesure.

2-IV.3. Caractérisations physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques ont permis de mettre en exergue la formation de pontages chimiques mais également d'apporter des éléments d'informations supplémentaires nécessaires à l'exploitation des résultats.

2-IV.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification de groupements fonctionnels. A des énergies légèrement plus faibles que celles des radiations visibles, les molécules absorbent la lumière et subissent une excitation dite vibrationnelle : des élongations, des mouvements de déformation angulaire et une combinaison de ces effets.

2-IV.3.1.1- Principe général

Un rayonnement infrarouge balayant des longueurs d'onde λ comprises entre 2,5 et 25µm (c'est-à-dire des nombres d'onde $\frac{1}{\lambda}$ compris entre 4000 et 400cm^{-1}) interagit avec l'échantillon (profondeur d'analyse ~1µm). Lorsque l'énergie apportée est voisine de l'énergie de vibration des molécules du milieu, ces dernières vont absorber le rayonnement. L'enregistrement des diminutions de l'intensité réfléchie ou transmise permet alors l'acquisition d'un spectre caractéristique du matériau.
En effet, les modes de vibrations moléculaires actifs en infrarouge vont dépendre de la symétrie des molécules, de la masse et de la différence d'électronégativité des atomes qui composent ses liaisons. Ils sont de deux types : ν, élongations des liaisons (symétrique ou antisymétrique) ou δ, déformation des liaisons (par balancement, torsion, rotation ou cisaillement).

2-IV.3.1.2- Equipements utilisés et protocoles d'observation

Des analyses en réflexion totale atténuées (spectre ATR) ont été privilégiées pour connaitre la nature des fonctions chimiques présentes en surface et en sub-surface (profondeur d'analyse 1-2,5µm [175]) [176]. Les analyses ont été réalisées sur un équipement Perkin Elmer Spectrum one équipé d'un cristal diamant au Laboratoire PCM2E de l'Université de Tours. Un nombre d'ondes compris entre 4000cm^{-1} à 600cm^{-1}, pour un total de 100 scans et à une résolution de 4cm^{-1} ont été adoptés. Les essais ont été répétés trois fois pour tous les échantillons.

2-IV.3.2. TGA/FTIR couplées

2-IV.3.2.1- Principe général

Le fonctionnement est le même que pour une TGA classique. Le gaz émis lors de la montée en température de l'échantillon est dirigé vers un appareil FTIR, pour en étudier la composition.
La combinaison de l'analyse par TGA avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'étudier la nature des produits de réaction gazeux générés. Lorsque plusieurs composés sont générés, l'analyse FTIR peut suivre leurs profils d'évolution. Les spectres de masse et les spectres infrarouges sont spécifiques à la substance. Ils peuvent être utilisés pour caractériser la structure chimique (ou groupement) grâce à l'interprétation spectrale et à la comparaison avec les spectres de référence de la base de données. Les voies/mécanismes de décomposition peuvent ainsi être élucidées pour mieux comprendre les processus de décomposition [177].

2-IV.3.2.2- Equipement utilisé et protocoles d'observation

Une TGA Perkin Elmer couplé à un FTIR de la marque Perkin Elmer est utilisée. Les mesures sont réalisées sous flux d'azote avec un débit de 200mL.min^{-1}. La masse de produit déposée dans le creuset en alumine est d'environ 10mg. Un programme de température différent de celui utilisé avec la TGA seule est employé. Les thermogrammes sont enregistrés sur une gamme de températures de 50 à 550°C, à une vitesse de 50K.min^{-1}.

2-IV.4. Caractérisations mécaniques

La caractérisation mécanique est destinée à évaluer les modules et les propriétés à rupture de nos mélanges. Des analyses statiques et dynamiques sont réalisées. L'évolution des propriétés mécaniques inhérentes à l'ajout des nanoparticules est également étudiée, notamment en fonction de la température.

2-IV.4.1. Essai de traction

Les essais de traction ont été réalisés jusqu'à la rupture, sur une machine de traction de type Zwick/Roell Z010. La cellule est de force 1kN. Les échantillons ont été testés à une vitesse de déplacement de la traverse de 1mm/min. Ce qui correspond à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$=0,083%.s^{-1}. Ceci est préconisé pour mettre en évidence le comportement aux petites déformations et permettre de négliger la viscoélasticité en vue d'une modélisation du comportement des matériaux (Annexe 6).
Des éprouvettes ont été développées spécifiquement pour les essais sur films minces et ont été nommées HC (le choix des dimensions de cette éprouvette ont fait l'objet d'une pré-étude) (Figure 74a). Les dimensions de cette éprouvette s'inspirent des dimensions d'une éprouvette H4 normée, à la différence qu'ici la zone permettant le serrage dans les mors est plus large (Figure 74b). Notons qu'un emporte-pièce a été conçu spécifiquement pour endommager au minimum la surface des films minces. Ce format d'éprouvette est également utilisé pour la caractérisation des plaques. La mesure du déplacement est effectuée par la traverse de la machine. Etant données, la géométrie et l'épaisseur des éprouvettes, le champ de déformation est déterminé par stéréo-corrélation d'images. Les extensomètres n'ont pas été utilisés car ils fragilisent prématurément l'éprouvette (pression appliquée sur les films). La précharge appliquée est de 3N à 5mm/min pour les éprouvettes provenant de plaques et de 0,5N à 5mm/min pour les éprouvettes provenant de films minces.

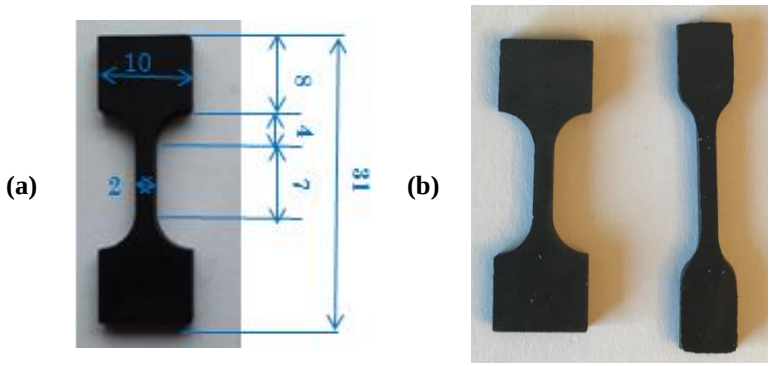


Figure 74 : (a) Eprouvette HC et (b) comparaison éprouvette HC et éprouvette H4.

Le système de stéréo-corrélation utilisé est le système commercialisé par GOM. Il s'agit de la configuration 5M du système ARAMIS, composé de deux caméras de résolutions 2448x2050 (pixels) dont les objectifs mesurent 35mm de diamètre (Figure 75). Ce système permet de mesurer des déformations allant de 0,01% jusqu'à plus de 100%. La mesure est très précise puisque l'incertitude est estimée par le constructeur (max 0,01%) [178].

La stéréo-corrélation permet de compléter les données expérimentales obtenues à partir des essais de traction et de cisaillement pur (le cisaillement pur est détaillé partie 2-V.4.3.1). Avec les champs de déplacements obtenus, on obtient la mesure du coefficient de Poisson et les cartographies qui permettent la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux issus de la modélisation numérique, pour une géométrie d'éprouvette testée.



Figure 75 : Dispositif de mesure par stéréo-corrélation – Caméra 3D Aramis (GOM).

En raison de l'utilisation de stéréo-corrélation, les éprouvettes doivent subir une préparation. En effet, pour calculer le champ de déformation l'éprouvette doit comporter des contrastes. Pour cela, elles sont recouvertes d'un mouchetis de craie (cas des éprouvettes rectangulaires pour essais de cisaillement). Le principe de la stéréo-corrélation est présenté en Annexe 7.
Pour les éprouvettes HC, leur section ne faisant que 2mm de large un mouchetis blanc sur fond noir n'apporte pas suffisamment de contrastes par rapport au reste de la pièce. Pour que la qualité d'analyse soit suffisante, il a été décidé de peindre les échantillons en blanc et d'y appliquer un mouchetis noir (Figure 76). L'impact de la peinture a été identifié et pris en compte dans une pré-étude.

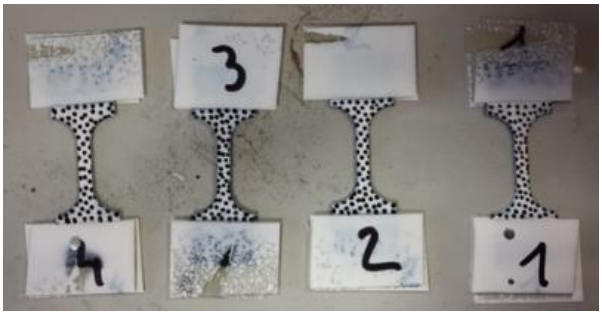


Figure 76 : Eprouvettes HC peintes en blanc avec mouchetis noir.

Les valeurs de la contrainte à rupture, de l'allongement à la rupture, du module à 10% d'allongement et du module à 100% d'allongement pour les différents mélanges sont calculées. Ces données sont choisies pour se conformer aux paramètres industriels. Une répétabilité de 10 mesures a été réalisée pour chaque matériau analysé.

2-IV.4.2. Analyse thermomécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

2-IV.4.2.1- Principe général

L'analyse thermomécanique dynamique permet de mesurer les propriétés viscoélastiques en fonction de la température en appliquant sur l'échantillon une déformation cyclique à une fréquence donnée et en mesurant la force résultante. Cet essai permet de déterminer le module de conservation (E') qui caractérise la partie élastique du matériau et le facteur d'amortissement (tan δ) qui caractérise la partie visqueuse. Plusieurs modes de sollicitations peuvent être utilisés (traction/compression, flexion simple, flexion trois points, cisaillement). Lors d'une transformation de phase, on observe une chute du module de conservation (E') et une augmentation du facteur d'amortissement (tan δ) dues aux phénomènes de relaxation qui sont des processus inélastiques.

Les données brutes, c'est-à-dire l'amplitude de la force F, le déplacement mesuré L, ainsi que le décalage de phase δ [179], permettent de calculer en tension (Figure 77b) :

- le module d'élasticité |E*|,
- le module de stockage E' (proportionnel à l'énergie élastique réversible),
- le module de perte E'' (proportionnel à l'énergie transformée en chaleur),
- le facteur de perte tan δ.

L'analyse consiste à appliquer une déformation sinusoïdale de la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \qquad \text{I-1}$$

Où ε_0 est l'amplitude du cycle de déformation, $\omega = 2.\pi.f$ est la pulsation (rad.s^{-1}), f la fréquence (Hz) et t le temps (s).
Cette sollicitation induit une contrainte sinusoïdale déphasée d'un angle δ, sous la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \qquad \text{I-2}$$

Où σ_0 est l'amplitude du cycle de contrainte et δ l'angle de déphasage entre la sollicitation et la réponse du matériau. La tangente de cet angle, $\tan\delta$, est appelée coefficient d'amortissement du matériau ou facteur de perte.
Le module de conservation ou élastique (E'), lié à l'énergie élastique emmagasinée de manière réversible et le module de perte ou visqueux (E''), lié à l'énergie dissipée sont donnés respectivement par les équations suivantes :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cos(\delta) \qquad \text{I-3}$$

et

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin(\delta) \qquad \text{I-4}$$

Le facteur de perte est alors donné comme suit :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \qquad \text{I-5}$$

Les matériaux purement élastiques ne présentent pas de décalage de phases δ (Figure 77a), les matériaux purement visqueux présentent un décalage de phases de 90°. Le facteur de perte des matériaux viscoélastiques varie de 0 à l'infini (δ = 90°).

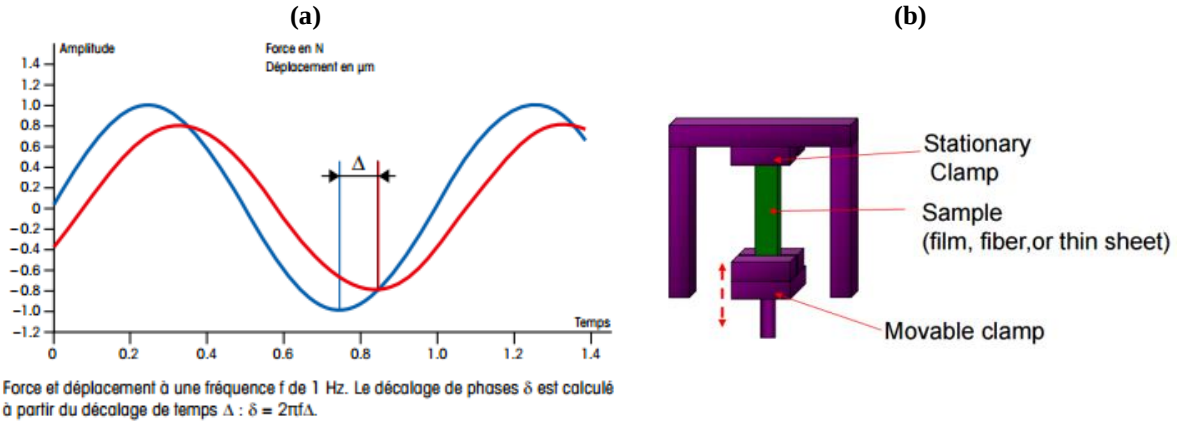


Figure 77 : (a) Représentation des mesures d'essais : courbe bleue sollicitation imposée, courbe rouge réponse du matériau. (b) Mors de tension film [179].

La zone de transition vitreuse est mesurable par DMA car elle se traduit par une chute du module E' (plusieurs décades) at par un pic de relaxation. La température correspondant au maximum du pic de relaxation est associée à une température de relaxation viscoélastique principale Tα et est attribuée par convention à la température de transition vitreuse. La valeur obtenue est classiquement supérieure à celle mesurée par DSC.

2-IV.4.2.2- Equipement utilisé et protocoles d'observation

Les éprouvettes testées sont des éprouvettes parallélépipédiques aux dimensions suivantes : 20mm de longueur et 9mm de largueur. Pour les plaques, il n'y a pas de précautions particulières, par contre les films nécessitent une préparation adaptée. En effet, les mors de serrage sont petits et possèdent une surface de contact très faible ce qui peut provoquer une rupture des films dès le positionnement entre mors. Pour les essais, un papier abrasive a été fixé sur les faces servant au serrage et maintenu avec de la colle (LOCTITE, SUPER GLUE-3, à base de cyanurate d'éthyle). La Figure 78a montre les éprouvettes après préparation.

L'analyse a été réalisée avec un appareil Viscoanalyeur TA DMA 2980. Deux types de sollicitations ont été choisis : un balayage en déformation et un balayage en température. Les essais sont réalisés avec les mors pour film mince (Figure 78b) en mode tension film et à une fréquence de 1Hz. Une pré-charge de 0,02N pour les films et 0,03N pour les plaques a été appliquée ainsi qu'une force de précontrainte de 120%. Le choix de la précharge et de la force de précontrainte (force track) a nécessité une série de pré-tests pour optimiser les paramètres (non présentée ici). La force de précontrainte permet d'ajuster automatiquement la force statique pour rester supérieur en pourcentage à la force nécessaire pour amener l'échantillon à l'amplitude programmée. Ce mode permet d'assurer que l'essai se déroule en mode traction-traction (*i.e.* sans compression).

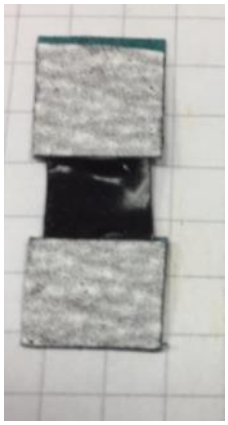
(a)  **(b)** 

Figure 78 : (a) Eprouvette rectangulaire après préparation. (b) Mise en place d'un film sur les mors de traction de la DMA/TA.

Les balayages en déformation sont effectués entre 0,5 et 4000µm (soit une déformation comprise entre 0,01% et 100%).
Pour de faibles déformations (généralement inferieures à 100 %), le comportement viscoélastique des élastomères chargés présente une forte non-linéarité [180]. Comme déjà présenté, ce phénomène est connu sous le nom d'effet Payne.

Les balayages en température sont réalisés de -25 à 250°C, à une vitesse de 3°C.min^{-1} (vitesse communément utilisée dans la littérature), à une fréquence de 1Hz et à une amplitude de déformation ±0,5µm. Trois essais par échantillons sont réalisés.

2-V. Caractérisation des matériaux de référence

Cette pré-étude vise à établir une référence aux futurs nanocomposites qui sont développés par la suite. Pour cela, le travail s'effectue avec le mélange actuellement utilisé pour l'application visée : F10 MC. Ce mélange est historiquement extrudé pour obtenir son format d'utilisation.
Une caractérisation physico-chimique et thermomécanique de l'élastomère fluoré étudié va être réalisée notamment pour vérifier l'état de réticulation et pour valider le choix du format de fabrication par film mince. Ces essais permettront de mieux connaître la composition chimique, la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques de la référence avec un nouveau format de fabrication, tout en mettant en place des protocoles adaptés.

2-V.1. Composition des systèmes de référence étudiés

Le mélange industriel de référence est le F10 MC. Afin d'apprécier certaines évolutions des propriétés mécaniques, les mélanges décrits dans le Tableau 20 ont été étudiés.

Tableau 20 : Mélanges de référence.

Nom du mélange	Description
F10 Plaque	Mélange industriel F10 MC décrit tableau 1
F10 Film mince	
FKM	Matrice seule (terpolymère)
G + P	Matrice (G) + Peroxyde organique (P)
G + R	Matrice (G) + Peroxyde organique et coagent (R)
G + R + C	Matrice (G) + Peroxyde organique et coagent (R) + Noir de carbone et Silice (C)

2-V.2. Caractérisation de la matrice FKM

Dans cette partie une analyse microstructurale et chimique de la matrice est réalisée.

2-V.2.1. Caractérisations microstructurales du FKM

La composition de la matrice FKM a été analysée par MET (Figure 79). Au sein de la matrice, des particules noires sont observées. Leur taille est de l'ordre d'environ 1µm. Afin d'identifier les éléments chimiques en présence, un spectre EDX (à partir du MEB) a été réalisé.

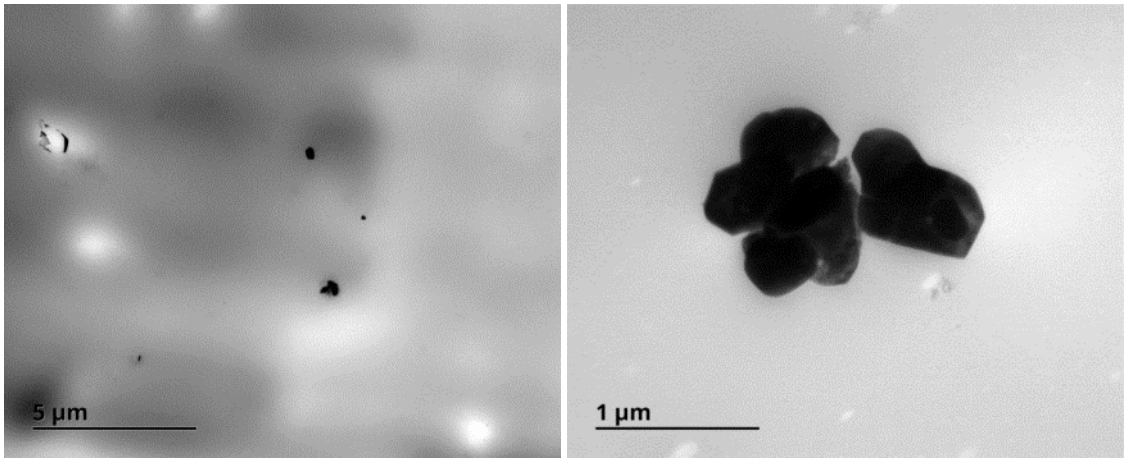
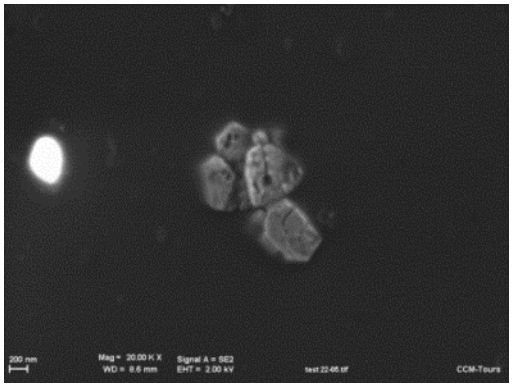


Figure 79 : Clichés MET du FKM en format film mince.

(a) 

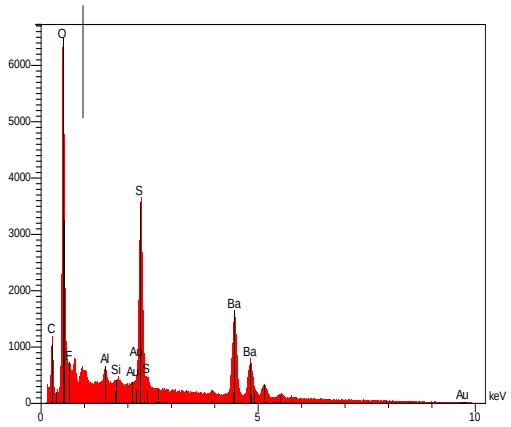
(b) 

Figure 80 : Observations du FKM en format film mince. (a) Cliché MEB et (b) spectre EDX.

Le dispositif Energy Dispersive Spectrometry (EDS) permet ensuite de traiter les données et nous donne un spectre contenant les différents éléments présents dans le matériau étudié. L'analyse MEB-EDX a permis d'identifier la particule noire comme étant du sulfate de baryum résiduel (présenté dans la partie 2-I.1) (Figure 80b).

2-V.2.2. Caractérisations thermiques du FKM

La part de chaque monomère (m, n et q Figure 62, partie 2-I.1) n'a pas été communiquée par le fournisseur de matière. Pour pouvoir en estimer la proportion des monomères, des essais thermiques (DSC et TGA) ainsi que des caractérisations physico-chimiques (FTIR, chromatographie et RMN) sont réalisés.

2-V.2.2.1- Température de transition vitreuse

Par DSC, la matrice (FKM seul) a été caractérisée suivant le programme 2 (cf. 2-IV.2.1.2). Afin de déterminer la température de transition vitreuse estimée à -17,6°C ±0,1 (Figure 81). De plus, un pic endothermique à 50,3°C apparait. Il pourrait correspondre à l'évaporation de certains produits de mise en œuvre (cires) qui sont éliminés au cours de la montée en température. En effet, lors d'un second chauffage, le pic n'existe plus.

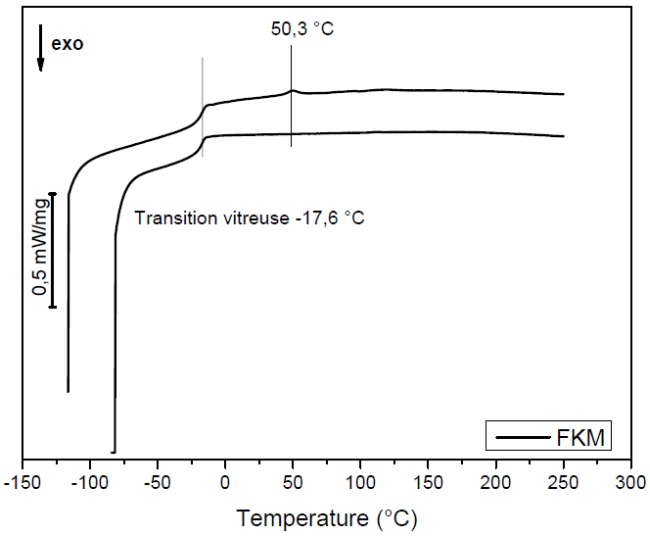


Figure 81 : Thermogramme DSC à 20°C.min^{-1} du FKM suivant le programme 2.

2-V.2.2.2- Température de dégradation du FKM

La dégradation thermique est un phénomène chimique qui s'accompagne de modifications structurales. Les effets de la dégradation thermique varient fortement en fonction des polymères et des conditions de vieillissement [181]. L'oxygène est un facteur important. Son action est d'autant plus intense que la température est élevée [182]. En présence d'oxygène, il y a thermo-oxydation en surface. Au cœur de la matrice, il y a thermolyse (sans O_2).
La thermo-oxydation dépend de la vitesse de diffusion de l'oxygène au sein de la matière et de la vitesse de consommation de l'oxygène. Le processus de dégradation général est décrit principalement par l'action de deux mécanismes :

- la scission des chaînes, par oxydation, par dépolymérisation ou par réaction radicalaire en absence d'oxygène.
- la sur-réticulation, par recombinaison des radicaux libres formés lors de la scission.

La dégradation peut conduire à une structure hétérogène, notamment pour les pièces massives qui peuvent subir sous l'action de la température une thermo-oxydation en surface et une thermolyse au cœur du matériau [183].
Dans le cas plus précis des FKM, la dégradation chimique peut se faire selon deux processus. La décomposition de la chaîne principale et la décomposition des groupes latéraux hydrogénés et fluorés en fluorure d'hydrogène. Le point de faiblesse du terpolymère utilisé est donc en premier lieu le monomère VF_2 qui est le seul à posséder des atomes d'hydrogène [184].

Ces réactions peuvent avoir lieu simultanément et conduire à un durcissement de la surface qui se traduit alors par la formation de fissures [185]. La décomposition complexe intervient ainsi avec ou sans formation de résidu comme le présentent Banik et al. [186] (Figure 82) :

- sans résidu (Kc) :

  Décomposition des liaisons carbones. Ce procédé comprend la décomposition aléatoire des molécules de polymère en radicaux, la propagation de macroradicaux produits par décomposition, le transfert (intermoléculaire) de radicaux et la terminaison de radicaux (destruction des radicaux libres par dismutation et/ou combinaison).

- avec résidu (Kf) :

  Décomposition avec réaction de déshydrofluoration qui implique la formation de substances volatiles qui génèrent par conséquent des résidus.

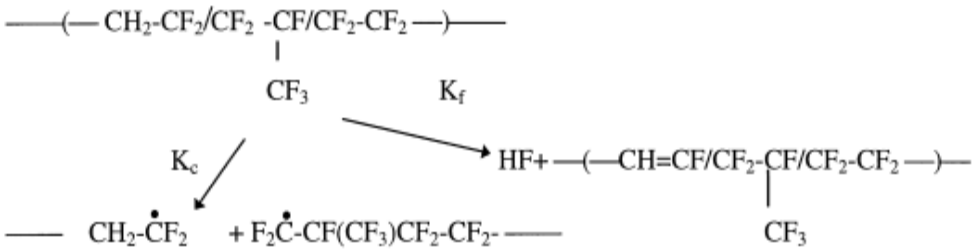


Figure 82 : Décomposition classique des FKM. Kc sans résidu et Kf avec résidu [186].

Les résultats obtenus pour l'analyse thermogravimétrique à 20°C.min^{-1} réalisés avec les programmes 1 et 2 sont présentés sur la Figure 83 et dans le Tableau 21. La perte de masse sous air et sous azote se fait en une seule étape. La perte de masse sous air intervient plus tôt (vers 450°C) que sous atmosphère non oxydante (vers 500°C). Comme indiqué précédemment, les résidus sous forme de carbone sont très faibles quelle que soit l'atmosphère choisie (1-2,5%). La décomposition des liaisons carbone est privilégiée dans notre cas.

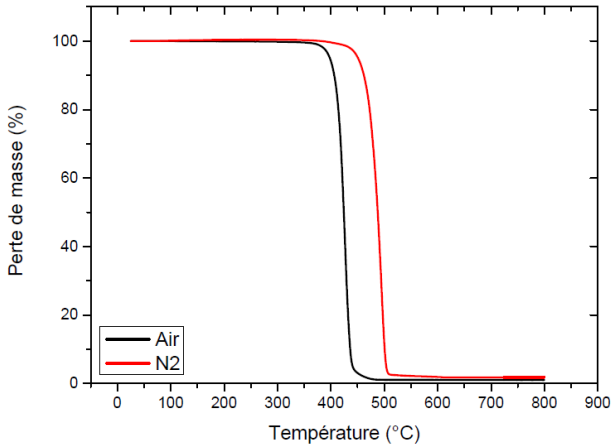


Figure 83 : Courbes thermogravimétriques à 20°C.min^{-1} du FKM sous deux atmosphères différentes.

Tableau 21 : Résultats de l'analyse TGA à 20°C.min^{-1} pour le FKM au format film mince.

Atmosphère	**T_{Onset} (°C)**	**$T_{5\%}$ (°C)**	**$T_{10\%}$ (°C)**	**$T_{50\%}$ (°C)**	**Résidu (%)**
Air	404 ±1	398 ±1	406 ±1	426 ±1	1,1 ±0,1
Azote	460 ±1	452 ±3	462 ±2	492 ±2	2,5 ±0,07

2-V.2.3. Caractérisations chimiques du FKM

2-V.2.3.1- Caractérisation FTIR

L'analyse permet d'obtenir des informations sur la structure chimique de l'échantillon (Figure 84). Quatre zones sont identifiées : de 2950cm^{-1} à 2800cm^{-1}, de 1450cm^{-1} à 1270cm^{-1}, à 1087cm^{-1} et de 1000cm^{-1} à 800cm^{-1}. Ce spectre est similaire aux spectres FKM retrouvés dans la littérature [1], [187], [188].

Les pics entre 3050cm^{-1} et 2900cm^{-1} sont caractéristiques de l'étirement C-H symétrique et asymétrique. Le fluorure de vinylidène est le seul monomère contenant des liaisons C-H. Le pic le plus intense et le plus large se situe à 1088cm^{-1} et est attribué à la liaison ν C-F_2. Les deux autres pics caractéristiques des élastomères fluorés à 887 et à 820cm^{-1} sont dus à ν C-F_3 et à 1397cm^{-1} sont dus à ν C-F.

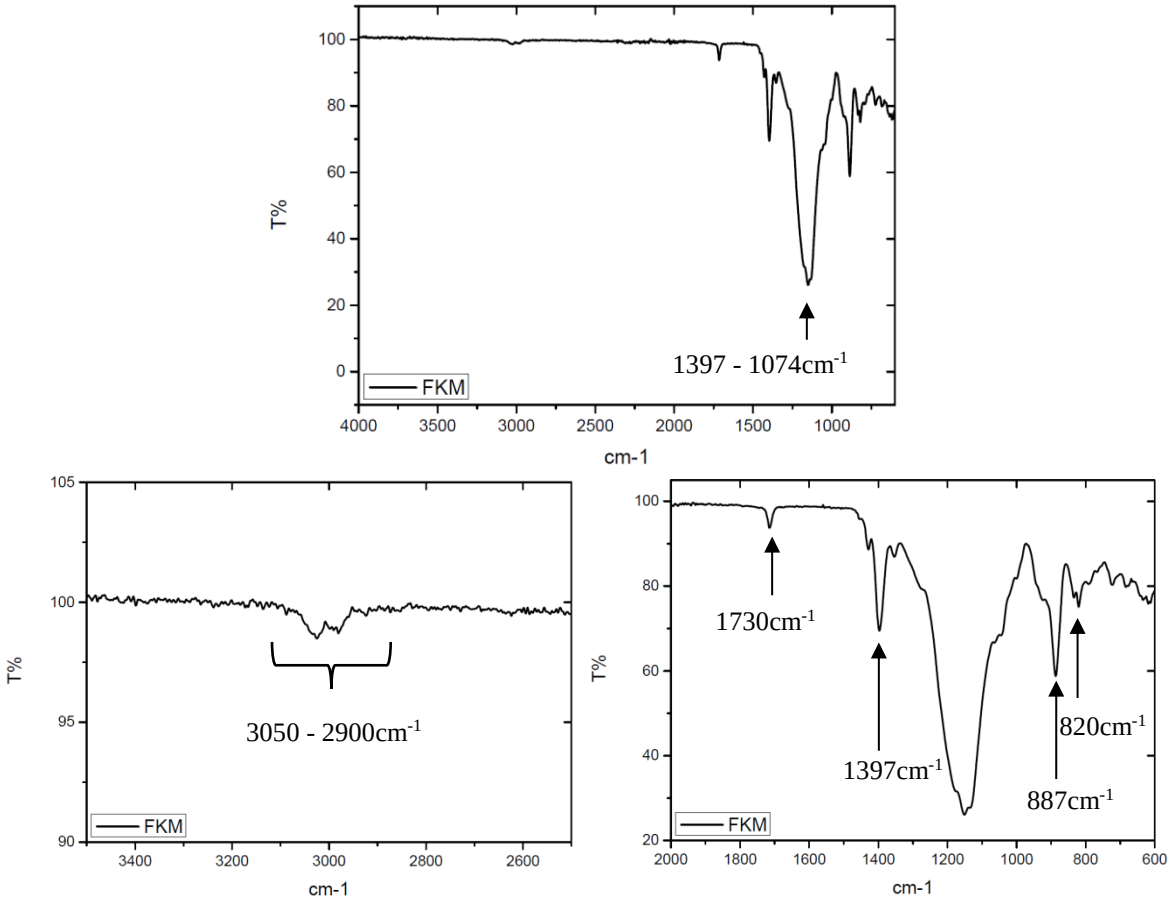


Figure 84 : Spectre infrarouge réalisé sur un film mince de FKM.

2-V.2.3.2- Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (ou Gel Permeation Chromatography, GPC)

La chromatographie d'exclusion stérique est utilisée pour estimer la masse moléculaire de notre FKM. Le principe et le protocole utilisés pour cette analyse sont présentés en Annexe 8. Les masses moléculaires moyennes sont parmi les paramètres les plus importants qu'il convient de caractériser pour un polymère. La chromatographie d'exclusion stérique permet d'accéder aux paramètres M_n et M_w, en utilisant des méthodes d'intégration de pic comme indiqué sur la
Figure 85, à partir d'une courbe de calibration. Pour ces essais, des étalons de polystyrène standard sont utilisés pour l'étalonnage.

Si un échantillon de polymère est un mélange N_i de chaînes de masse M_i, la masse molaire moyenne en nombre de l'échantillon M_n vaut :

$$M_n = \frac{\text{Masse total des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \qquad \text{I-6}$$

La masse molaire moyenne du polymère en poids M_w se définit comme :

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \qquad \text{I-7}$$

Le Tableau 22 donne les valeurs M_w, M_n et I_P (indice de polymolécularité) des deux pics obtenus pour notre FKM. Le premier pic correspondant au polymère et le deuxième M_w=150g/mol correspondant à une fraction d'oligomère ou impureté dans le matériau.

Tableau 22 : Résultats de l'analyse GCP en équivalent polystyrène (éluant THF).

Pic	M_w(g/mol)	M_n(g/mol)	I_P
1	134545	88380	1,52
2	150	147	1,02

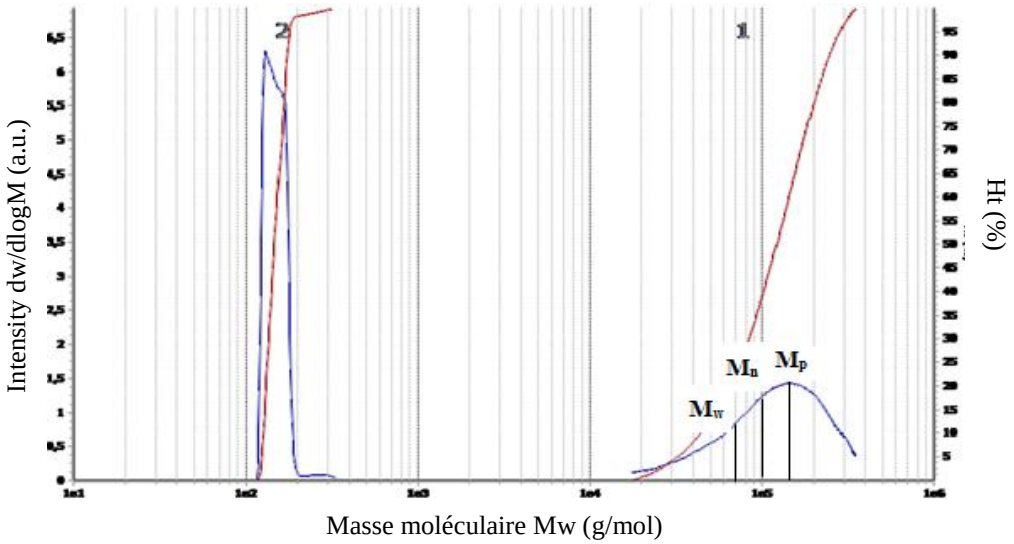


Figure 85 : Intégration des pics GPC-SEC obtenue pour l'analyse du FKM.

L'I_P mesure la largeur de la dispersion des masses et correspond au rapport de la masse molaire moyenne en poids sur la masse molaire en nombre de l'échantillon. Il indique la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère. Pour un polymère idéal, où toutes les macromolécules auraient la même longueur (et donc la même masse molaire), l'I_p serait égal à 1. L'I_p varie usuellement de 1,01 pour des polymères de distribution très étroite (polymérisation anionique) à 2 pour des polymères classiques (polymérisation cationique et radicalaire, polycondensation). L'indice de polydispersité de notre polymère est de 1,52.
Cet indice de polydispersité élevé pour le pic 1, peut s'expliquer par la précipitation du polymère lors de sa synthèse, les centres actifs pouvant se retrouver piégés dans des zones plus ou moins gonflées du précipité [189].

2-V.2.3.2- Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une méthode spectrale qui permet en étudiant le comportement des noyaux dans un champ magnétique intense, de déterminer l'environnement chimique de ces noyaux. Ici, l'objectif est de quantifier la composition en co-monomères dans le terpolymère et la distribution statistique des unités monomères de la matrice FKM [190][191][192]. Le principe et le protocole utilisé pour cette analyse sont présentés en Annexe 9.

Le FKM est composé d'atomes de fluor, d'hydrogène et de carbone (Figure 62, partie 2-I.1). La présence des trois noyaux actifs de RMN (^{1}H, ^{13}C et ^{19}F) fournit de nombreux paramètres dépendants de la structure à analyser. Il n'y a pas eu beaucoup d'études RMN sur ce terpolymère. Les spectres du terpolymère poly(VDF-ter-HFP-ter-TFE) sont complexes du fait de la répartition aléatoire des co-

monomères dans la chaîne macromoléculaire et des nombreux couplages $^{n}J_{FF}$ et $^{n}J_{HF}$ présents. Le CF du co-monomère HFP ($CF_2CF(CF_3)$) crée un centre stéréogène (groupe d'atomes sur lequel la permutation de deux de ses substituants, génère deux stéréoisomères) dans le polymère. La présence de ces centres stéréogènes dans le polymère conduit à de nombreux motifs AB (signaux de la chaîne polymère) dans les spectres RMN. Ces motifs répétitifs AB non équivalents peuvent être interprétés de manière incorrecte si une analyse approfondie n'est pas faite. La nomenclature utilisée pour décrire la structure est présentée dans la Figure 86b. Les chiffres 0, 1, 2 et 3 représentent respectivement les groupes CH_2, CF, CF_2 et CF_3; les chiffres représentent le nombre d'atomes de ^{19}F liés à un atome de carbone.

Les RMN ^{1}H et ^{19}F sont sélectionnées pour étudier le terpolymère. Les résultats et le détail de l'analyse pour la RMN ^{19}F sont présents en Annexe 10. La RMN ^{19}F permet d'étudier une plus grande plage de déplacement chimique (plus de 200ppm) par rapport à ^{1}H (10 ppm). Les spectres RMN ^{19}F montrent également une large gamme de couplages J qui est extrêmement sensible aux variations de la structure chimique et de la conformation environnante.
La présence de signaux entre 3ppm et 3,5ppm pour la RMN ^{1}H correspond aux groupes CH_2 présents sur les unités VDF.

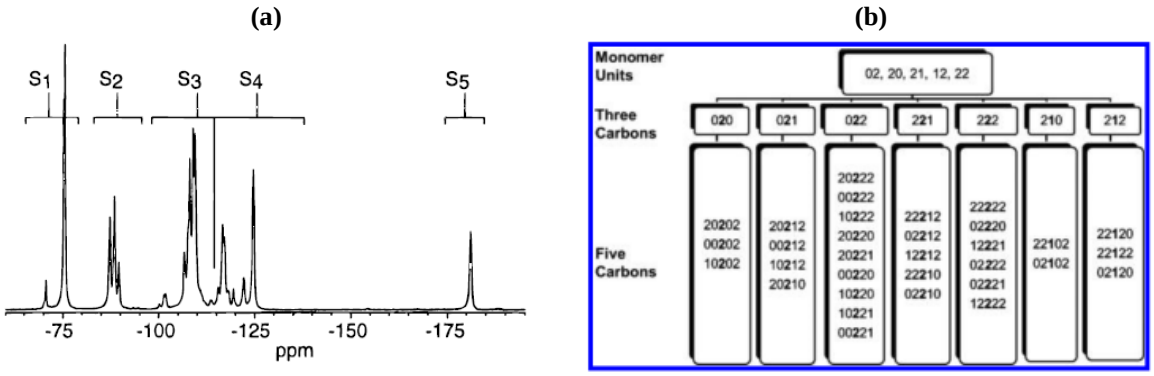


Figure 86 : (a) Assignation des pics RMN du ^{19}F du FKM selon Ibester et al. [39] (b) Séquences possibles de 3 à 5 atomes de carbone du terpolymère (HFP-TFE-VF_2) [193].

La RMN ^{19}F, montre la résonance des fluors CF_3, CF_2 et CF identifiés sur le spectre par trois régions (Annexe 10). Ces régions sont attribuées dans la littérature comme suit [193], [194] :

- Les signaux entre -70 à -76 ppm montrent les résonances du fluor de type CF_3.
- Les signaux entre -85 à -130 ppm montrent les résonances du fluor de type CF_2.
- Les signaux entre -173 à -186 ppm montrent les résonances du fluor de CF.

Nos spectres montrent la présence des signaux attendus (Annexe 10). Nous nous appuyons sur les publications de Twum et al. [193] et Isbester et al. [39] pour estimer le rapport molaire de chaque monomère.
La composition en monomères VF_2/HFP/TFE du FKM est normalement calculée en utilisant les analyses des groupements CF et CF_3 associés au HFP. Nous faisons l'hypothèse que le HFP est la seule source de groupes CF_3 et CF (attribué aux cinq signaux de S1 à S5, Figure 86a et Annexe 10), le nombre total d'unité HFP (N_{HFP}) peut être calculé en utilisant les équations I-8 et I-9. Les assignations de déplacement chimique pour chaque pic, en fonction des séquences probables à cinq carbones, et les zones intégrées pour les différentes régions utilisées pour les calculs du rapport des monomères (par intégration des pics) sont présentées dans le Tableau 59 de l'Annexe 10.

$$N_{HFP} = \frac{1}{3}S1 \quad \text{I-8}$$

$$N_{HFP} = S5 \quad \text{I-9}$$

Les signaux des CF_2 dans la région (-85 à -135 ppm) sont dus à tous les monomères. D'après l'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 1, la proportion d'unités de TFE est supérieure à celle des unités VF_2. On suppose ainsi que la plus grande partie du signal des unités TFE se trouve dans la zone S4. L'équation I-10 permet de déterminer N_{TFE}.

$$N_{TFE} = \frac{1}{2}S4 - N_{HFP} \quad \text{I-10}$$

Le nombre de monomères VF_2 a été déterminé par l'équation I-11, la région CF_2 du spectre correspond aux régions S2 + S3 + S4. La valeur N_{TFE} doit être doublée dans l'équation I-11 puisqu'il y a deux groupes CF_2 pour chaque monomère, alors que HFP et VF_2 en ont seulement un.

$$N_{VF2} = \frac{1}{2}(S2 + S3 + S4) - N_{HFP} - 2N_{TFE} \quad \text{I-11}$$

A partir de ces équations, une estimation quantitative est obtenue en % de molaire : 12,3/24,3/63,4 respectivement pour HFP/TFE/VF_2.

2-V.2.4. Estimation de la répartition en monomère du FKM

La connaissance de la fraction en monomères est très importante car de nombreuses propriétés du polymère dépendent de la distribution de la séquence en monomère.

A partir des données fournisseurs présentées partie 2-I.1 et de la littérature, il est attendu que la part en VF_2 soit inférieure en proportion aux deux autres monomères. En effet, la composition en fluor indiqué à 68% et la température de transition vitreuse estimée à -17,6°C ±0,1 peut laisser présager une répartition comprise entre 45% et 54% en moles de VF_2 (Figure 87 et Tableau 23).

Tableau 23 : Températures de transition vitreuse en fonction du taux de fluor et de la part de VF_2 (VDF) [20].

Type	% VDF	% F	T_g, °C
VDF/HFP			
A	60	66	-18
VDF/HFP/TFE			
AL	60	66	-21
BL	50	68	-18
B	45	69	-13
F	36	70	-8

L'étude RMN a conduit aux valeurs suivantes : 63,4/12,3/24,4% en moles de respectivement VF_2/HFP/TFE. Un écart est constaté avec les proportions attendues, notamment pour le VF_2. Les estimations quantitatives sont donc à prendre avec prudence.

La matrice ayant été caractérisée, l'étude de cette même matrice dans laquelle le système de réticulation est ajouté va être présentée. L'objectif est de monter que les formulations sont correctement réticulées.

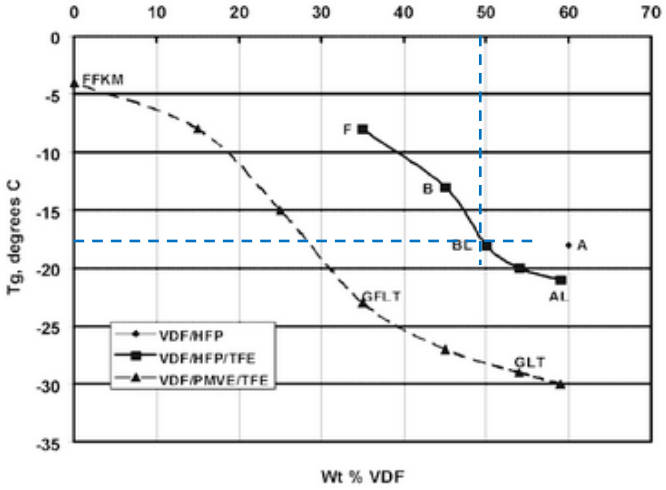


Figure 87 : Températures de transition vitreuse en fonction du taux de VF_2 dans différentes compositions de FKM [20].

2-V.3. Caractérisation de la vulcanisation

2-V.3.1. Analyses microstructurales du G+R

Pour identifier la microstructure du G+R, des analyses en surface à partir d'une caractérisation par MEB (Figure 88) et une analyse à cœur après cryo-coupe par analyse MET (Figure 89) ont été réalisées.
Ces images montrent la formation d'agglomérats qui sont attribués aux flegmatisants ($CaCO_3$ et SiO_2) utilisés pour rendre inerte le peroxyde et le coagent (cf. 2-I.2.). L'hypothèse a été confirmée par des analyses EDX, avec l'identification des éléments Ca et Si.

La Figure 90 met en évidence les particules de carbonate de calcium attribuées aux flegmatisants. Les charges de silices et de noirs de carbone ont été étudiées seules par TEM (Figure 92). La Figure 91 illustre schématiquement la structure des agrégats de silice qui sont observés sur le cliché en Figure 92.

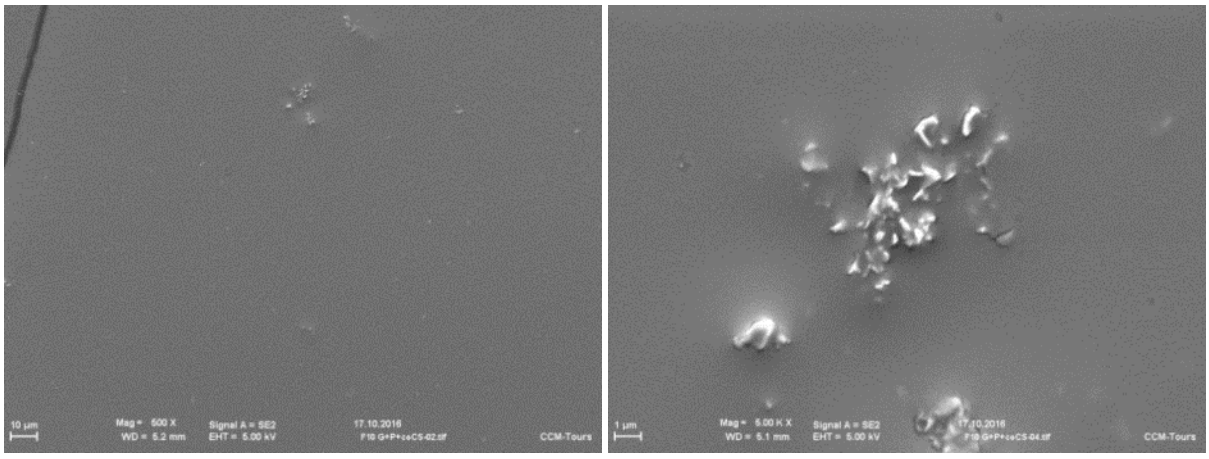


Figure 88 : Clichés MEB du film mince G+R réticulé.

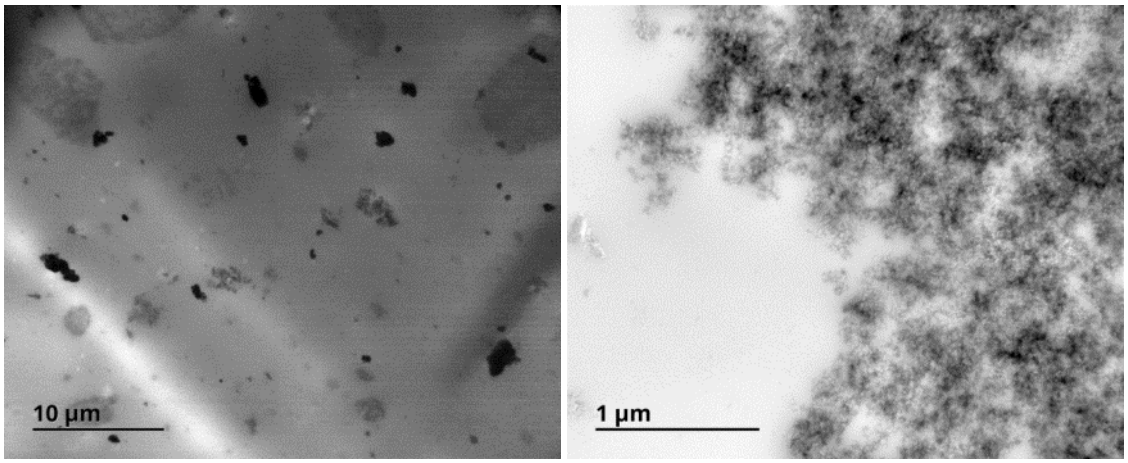


Figure 89 : Clichés MET du film mince G+R réticulé.

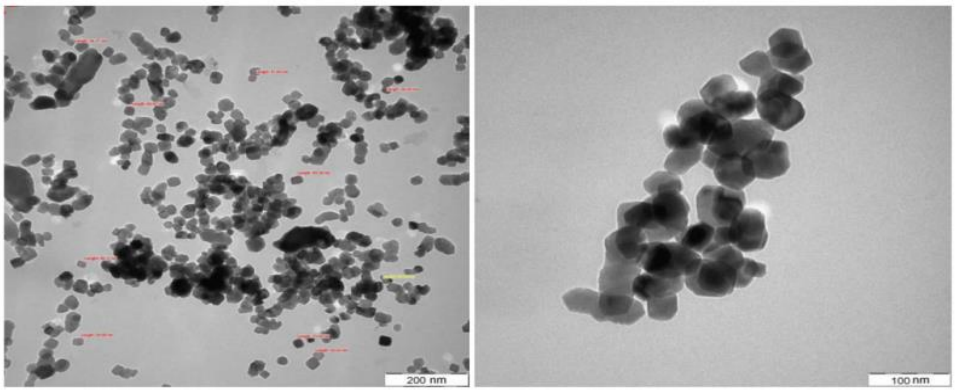


Figure 90 : Observations MET de nanoparticules de $CaCO_3$ seules par coloration négative [195].

En comparant la Figure 90 avec la Figure 92, on remarque que visuellement et structurellement, il est difficile de faire la différence entre les particules de carbonate de calcium et les particules de silice. Pour les prochaines observations (avec intégration des charges classiques), il sera donc difficile de différencier ces particules. Cependant, étant donné le taux de charges de silice dans le mélange F10 MC, on aura plus de chance d'identifier de la silice que du carbonate de calcium. Apparemment, la silice semble décrire un réseau « grappe » plus dense et moins cloisonné que le $CaCO_3$.

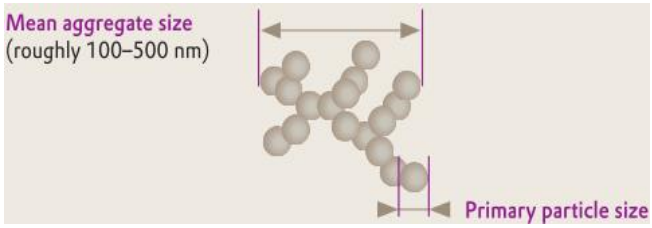


Figure 91 : Représentation des agrégats de silice [196].

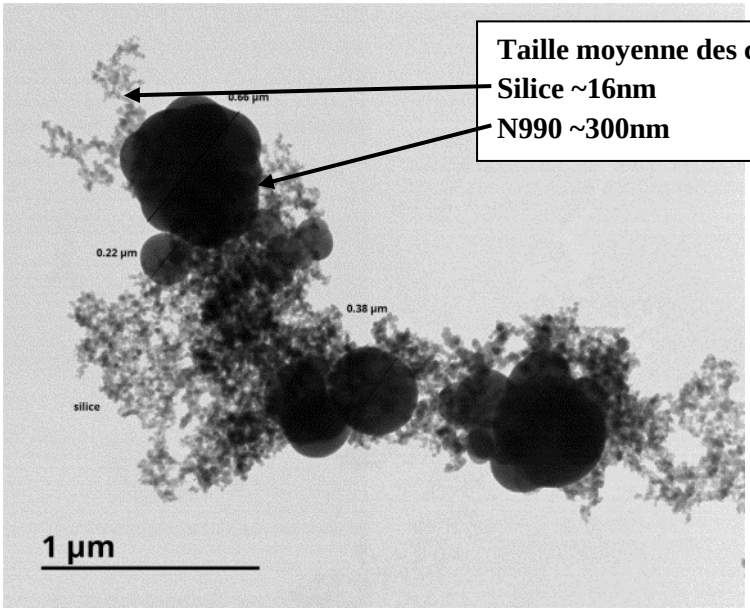


Figure 92 : Clichés MET des charges seules (noir de carbone + silice).

2-V.3.2. Caractérisations thermiques du G+R

2-V.3.2.1- Température de transition vitreuse du G+R

Le mélange G+R cru et le vulcanisât ont été caractérisés avec les programmes 1 et 2 de DSC (Tableau 18). Les essais ont permis de déterminer la température de transition vitreuse des matériaux analysés et d'évaluer, en première approximation, l'énergie nécessaire à la vulcanisation du caoutchouc cru.
La Tg d'un polymère est liée à sa composition, sa structure, et par exemple à la distribution des unités répétitives dans les copolymères et les terpolymères, et à la présence d'additifs [188]. Les facteurs modifiant la position de la température de transition vitreuse sont nombreux. La valeur de la Tg mesurée par DSC dépend des vitesses de chauffe et de refroidissement. Par exemple, lorsqu'on augmente la vitesse de refroidissement, on peut constater une augmentation de la température de transition vitreuse [170]. En plus de ces facteurs, il y a aussi le taux de réticulation du matériau qui intervient :

- L'augmentation de la quantité d'agent réticulant pour un même polymère qui provoque une augmentation de la Tg.
- Dans le cas d'un copolymère, le rôle de l'agent de réticulation peut se combiner et agir en plus comme plastifiant par création de groupes pendants sur la chaîne polymère. La conséquence est alors une diminution de Tg dont l'impact dépend de la nature de l'agent de réticulation. Cet effet est difficile à prédire quantitativement [197].

La Figure 93 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour les deux caoutchoucs testés. Les deux courbes présentent un saut endothermique aux basses températures qui est caractéristique de la transition vitreuse, estimée à -16,8°C pour le caoutchouc cru et à -16,2°C pour le même caoutchouc vulcanisé, en accord avec la littérature déjà citée [20]. L'augmentation de la température de transition vitreuse est liée à la vulcanisation qui consiste à lier les chaînes macromoléculaires les unes aux autres, par l'intermédiaire de liaisons C-C, formant ainsi un réseau tridimensionnel induisant la diminution du mouvement de ces chaînes [198]. Les liaisons C-C formées sont courtes et fortes ; et confèrent au matériau un caractère élastique. Il serait logique de supposer qu'en raison de ces caractéristiques, elles provoquent une augmentation importante de Tg. Ceci n'est pas vérifié dans notre cas, puisque la réticulation n'a provoqué qu'un accroissement très réduit de la Tg.

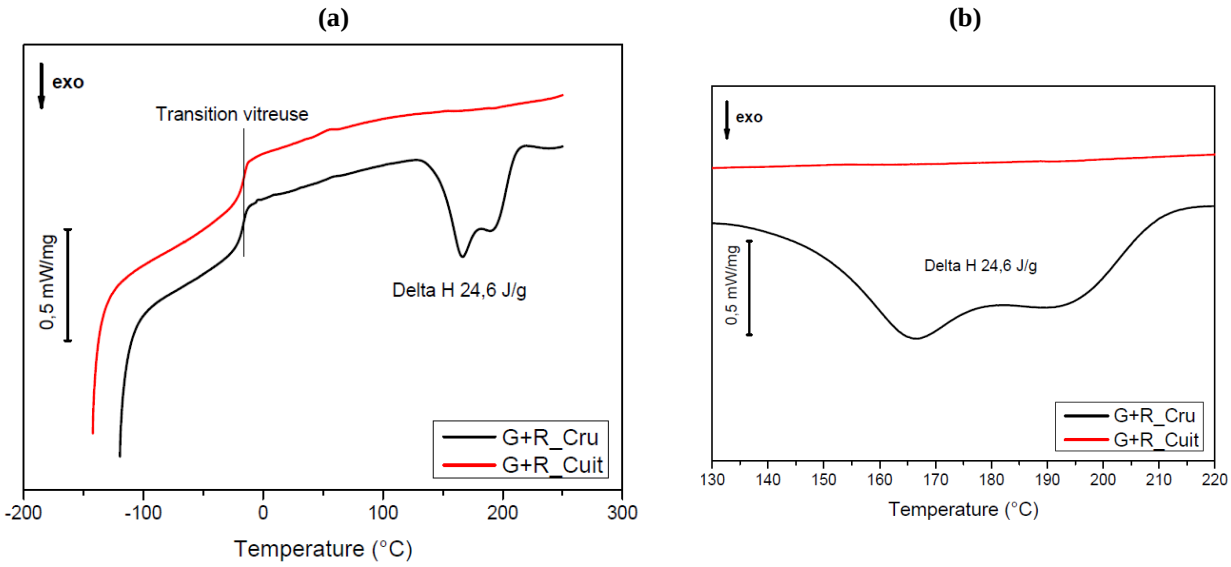


Figure 93 : (a) Thermogramme DSC à 20°C.min^{-1} du film G+R vulcanisé et cru sous N_2, (b) zoom du thermogramme.

Oh et al. [199] ont également observé ce phénomène avec un caoutchouc naturel (NR). Ils attribuent la faible augmentation de la Tg au faible poids moléculaire des agents de vulcanisation utilisés. En raison du faible poids moléculaire, une partie des produits de décomposition peut être volatilisée et libérée du système. En outre, en plus de la formation de réticulations intermoléculaires, les agents de vulcanisation modifient les chaînes de polymère en se greffant dessus. Cependant, en raison de sa petite taille, le diacyle ne rigidifie pas les chaînes de polymère de cette manière, elles restent ainsi flexibles et mobiles. En raison de tous ces facteurs, une augmentation de la densité de réticulation a provoqué une très faible élévation de la Tg.

Bandziert et al. [200] ont étudié l'impact de différents agents de réticulation sur la Tg dans une matrice SBR (Styrène Butadiène Rubber). L'effet de celui-ci sur l'augmentation de la Tg diffère considérablement entre les échantillons. Ils en déduisent que d'autres paramètres structuraux que la densité de réticulation influence les changements de Tg. Les résultats obtenus montrent que la structure du système de réticulation ne les explique qu'en partie. Les différences entre les valeurs de Tg d'échantillons sont attribuées à la manière dont les agents se fixent chimiquement aux chaînes polymères et aux modifications intramoléculaires formées. Si les agents de réticulation sont de petites tailles, c'est-à-dire ont un faible poids moléculaire, ils n'affectent alors pas la flexibilité des chaînes de polymère. Cependant, les agents ayant un poids moléculaire élevé, et des groupements flexibles volumineux, rigidifient les chaînes de polymère. Ils provoquent une diminution significative de la mobilité des chaînes, en particulier dans les polymères vinyliques (exemple SBR). Cette restriction rotationnelle de ces macromolécules influence le processus de transition vitreuse et augmente considérablement les valeurs de Tg. De cette manière, les agents de réticulation greffés sur les chaînes peuvent être considérés comme des groupes fonctionnels qui modifient les chaînes de polymère. La Tg du système n'est donc pas seulement dépendante des liaisons de réticulation seuls.

Le thermogramme du mélange cru présente un pic exothermique dont la largeur est délimitée entre ~130°C et ~210°C (Figure 93b). Il est la signature de la réaction de vulcanisation. Cet aire qui correspond à l'enthalpie de la réaction du système (communément appelé ΔH) et est estimé à -24,6±0,7 J/g. Ce pic n'est pas présent sur la courbe du caoutchouc vulcanisé, la vulcanisation est alors considérée comme complète [170][201]. La valeur du ΔH obtenue est proche aux valeurs de la littérature. Pour un

FKM(VF2-HFP-TFE) vulcanisé avec le même système de réticulation, Erdos et al. [202] obtiennent un ΔH estimé à 32,8 J/g pour une mesure réalisée à 5°C.min^{-1}.

2-V.3.2.2- Température de dégradation du G+R

Les résultats obtenus pour l'analyse thermogravimétrique sont présentés sur la Figure 94 et dans le Tableau 24. La perte de masse sous air s'effectue en une seule grande étape et la perte de masse sous azote en deux étapes car à 550°C, il y a un changement d'atmosphère pour évaluer la quantité de carbone formée lors de la pyrolyse du polymère (cf. 2-IV.2.2.2). Le plateau à 4% sur la Figure 94 correspond à la quantité de carbone présent dans le mélange. Elle correspond aux carbones formés lors de la pyrolyse, mais également aux carbones apportés par les flegmatisants.

Tableau 24 : Résultats de l'analyse TGA pour le film G+R réticulé.

Atmosphère	T_{Onset} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Résidu (%)
Air	456 ±4	430 ±1	447 ±1	488 ±1	2,0 ±0,09
Azote	467 ±2	458 ±2	470 ±1	497 ±1	1,8 ±0,2

L'impact de la réticulation par rapport au fluoropolymère est identifié. Sous air, la réticulation de la matrice FKM conduit à une augmentation de 52°C du T_{onset} (T_{onset} du FKM 404°C±). L'augmentation de la température de dégradation est significative de la création d'un réseau tridimensionnel.

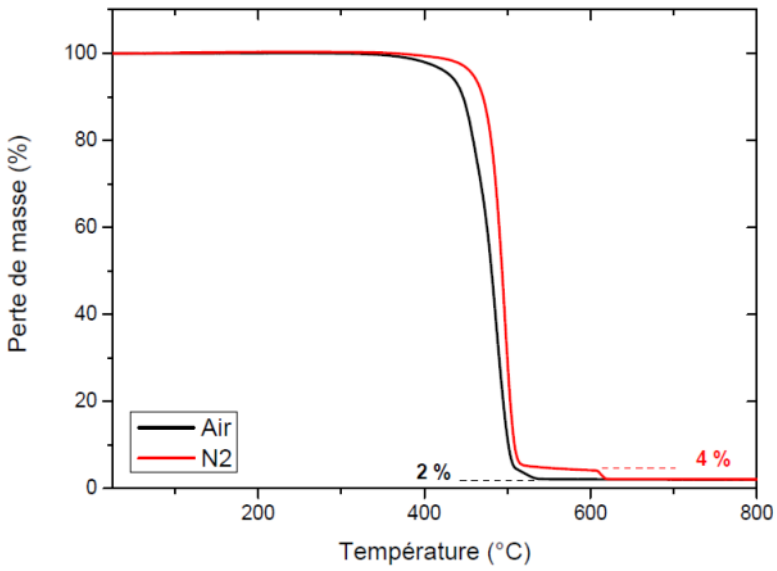


Figure 94 : Courbes thermogravimétriques à 20°C/min du film G+R réticulé sous deux atmosphères différentes.

Mitra et al. [185] ont utilisé des analyses de spectroscopie de photoélectron (XPS) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour quantifier l'impact du réseau de réticulation sur la dégradation d'un FKM (VF_2-HFP) dans un environnement alcalin (10% NaOH, 80°C). Ils montrent alors que la dégradation initiale se produit par déshydrofluoration. Cela conduit à la formation d'une double liaison sur le squelette macromoléculaire qui accélère la dégradation. Ils montrent également que les sites de réticulation se révèlent vulnérables à l'attaque hydrolytique dans l'environnement chimique étudié (diminution de la densité de réticulation). Ils concluent que le taux de VF_2 sur la chaîne FKM et la nature des liaisons de réticulation créées sont les deux facteurs les plus déterminants dans cet environnement de dégradation chimique.

2-V.3.3. Caractérisations chimiques du G+R

L'analyse infrarouge peut être utilisée pour caractériser la réaction de réticulation ainsi que de la morphologie du matériau. Ceci a permis de mettre en évidence l'apparition de pontages chimiques lors de la réticulation du G+R. La Figure 95 présente l'analyse pour les G+R cru et cuit ; et la Figure 96 pour le G+R cuit comparé au G+P (cf. Tableau 20).

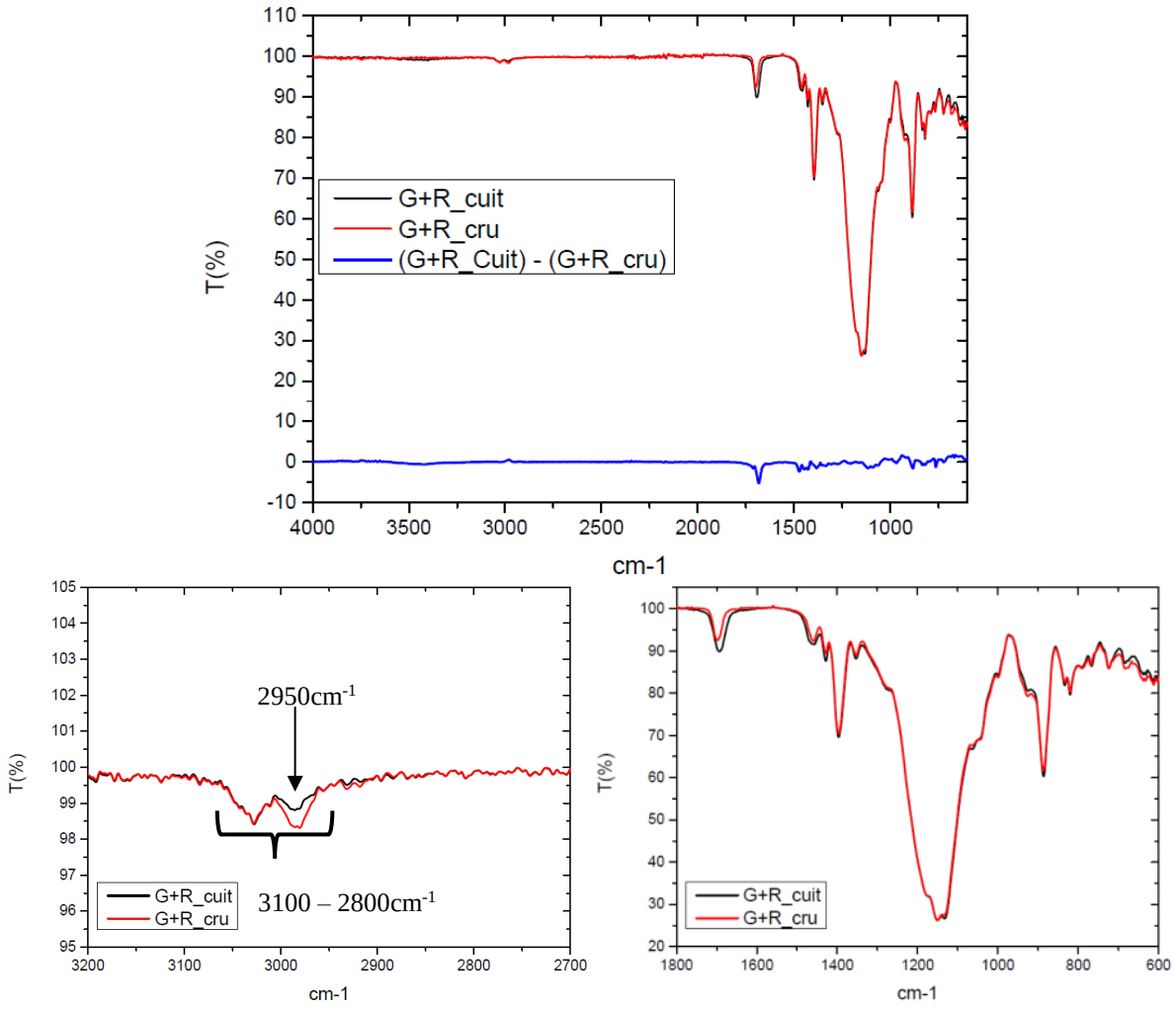


Figure 95 : Spectres FTIR des films G+R cru et G+R réticulé.

La Figure 95 montre une diminution de l'intensité du pic entre 3050cm^{-1} et 2950cm^{-1} qui est caractéristique de l'étirement C-H symétrique et asymétrique du FKM. On observe une diminution de l'intensité du pic à 2950cm^{-1} suggérant une réticulation, en raison de l'attribution de ce pic au VF_2, monomère contenant les sites actifs pour la réticulation (partie 2-V.2.3.1). Hummel [203] a utilisé la bande ν (H-C =) à 3100cm^{-1} pour caractériser le processus de réticulation, en observant une diminution graduelle de son intensité relative au cours de la réticulation. Urban [204] précise que la détection des structures de réseau qui se développent pendant la réticulation est souvent limitée en raison du nombre relativement faible de liaisons formées par rapport au nombre total de liaisons présentes dans le système. Ici, une analogie peut être réalisée, car nous sommes en présence d'une matrice n'ayant qu'une faible quantité de sites de réticulation par chaîne de polymère (63,36%mol de VF_2 (CH_2CF_2), avec deux atomes d'hydrogènes soit 1,98% mol d'atomes d'hydrogène par chaîne polymère).

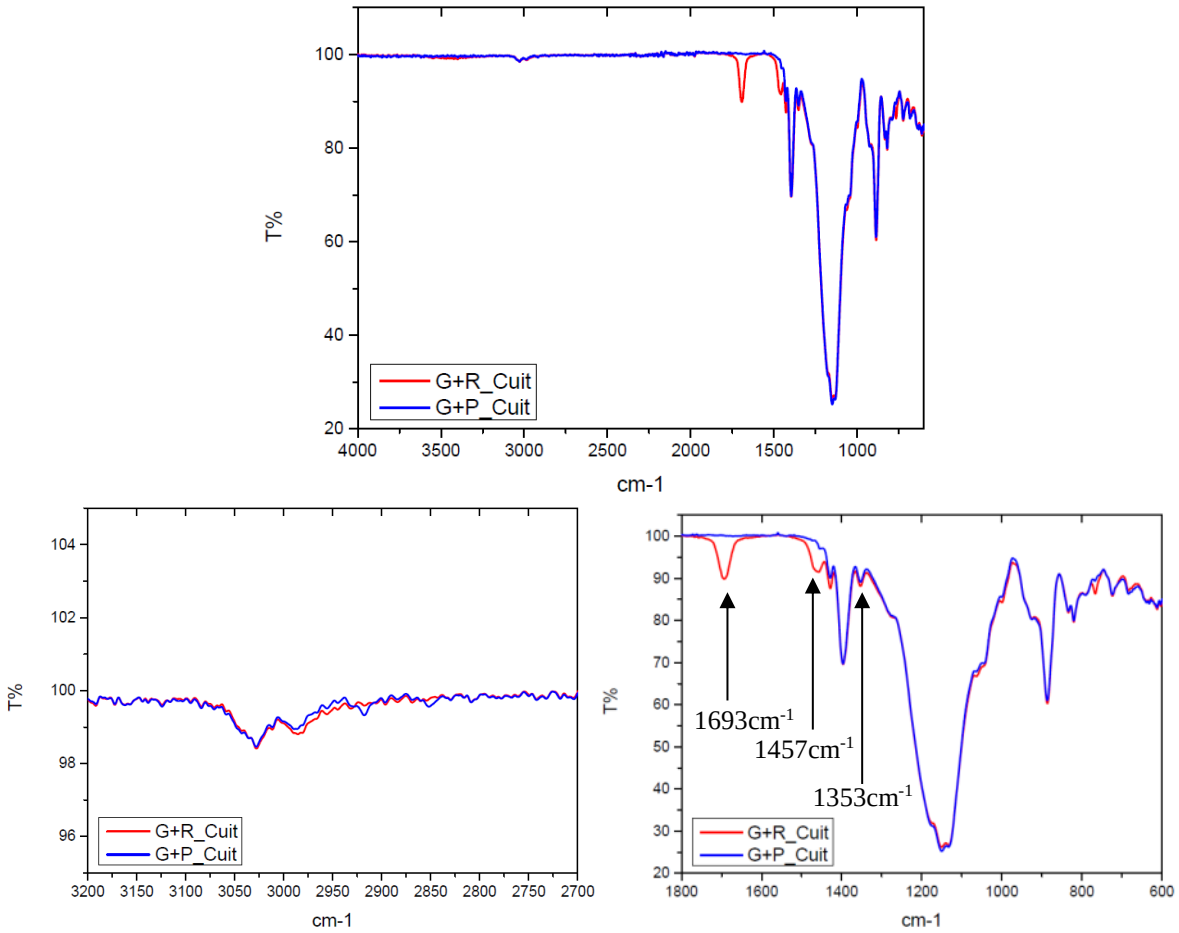


Figure 96 : Spectres FTIR des films G+P et G+R réticulés.

La Figure 96 présente les spectres avec et sans intégration du coagent (isocynurate de triallyl) dans le système de réticulation par rapport à une matrice réticulé avec le peroxyde seul. Trois bandes de vibration supplémentaires apparaissaient par rapport aux spectres contenant le mélange sans coagent (G+P). Les pics à 1693cm^{-1}, à 1457cm^{-1} et à 1353cm^{-1} correspondent respectivement au ν(C=O), au ν(C-H_2) et au ν(C-H_3), du triallisocyanurate.

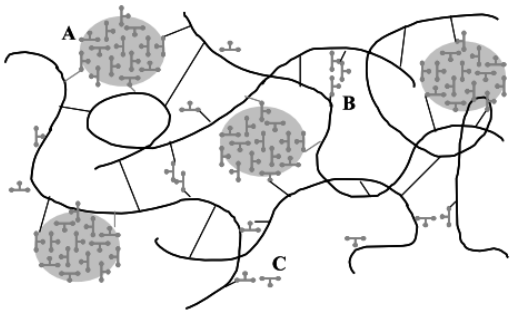


Figure 97 : Réseau idéalisé dérivé d'un coagent. (A) domaines de coagents greffés en réseau, (B) coagent formant une réticulation efficace, (C) greffon de coagent ne formant pas de réticulation efficace [205].

Litvinov et De [175] ont utilisé la spectroscopie infrarouge pour évaluer le rôle des coagents dans la réticulation du caoutchouc naturel (NR). Les auteurs ont étudié un copolymère (éthylène/propylène), dans lequel les taux de peroxyde et coagent ont été modulés. Les échantillons ont été prélevés à différentes étapes de la réaction de réticulation. L'analyse FTIR a ensuite été utilisée pour suivre la réaction de réticulation en utilisant des groupes spécifiques (tels que allyle et ester). Les auteurs ont

conclu que les coagents fonctionnent en formant de petits domaines de coagents qui sont liés de manière covalente à la chaîne élastomère, comme expliqué dans la partie 2-V3.2.1 (Figure 97). Dans notre cas, nous voyons clairement leur contribution au processus réactionnel et à la formation de la matrice réticulée.

2-V.3.4. Comportement mécanique en dynamique du G+R

L'évaluation de la densité de réticulation des caoutchoucs vulcanisés peut être réalisée selon plusieurs méthodes telles que les essais de gonflement dans un solvant (mesure empirique), les mesures RMN bas champs, la diffusion des neutrons aux petits angles ou par essais mécaniques (Figure 98).
Pour les essais mécaniques, la résistance à la traction des caoutchoucs augmente avec l'augmentation de sa densité de réticulation, cette tendance s'accompagne d'une baisse de la déformation à rupture [5].

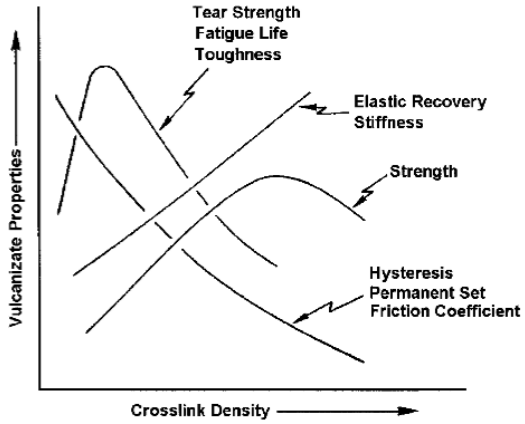
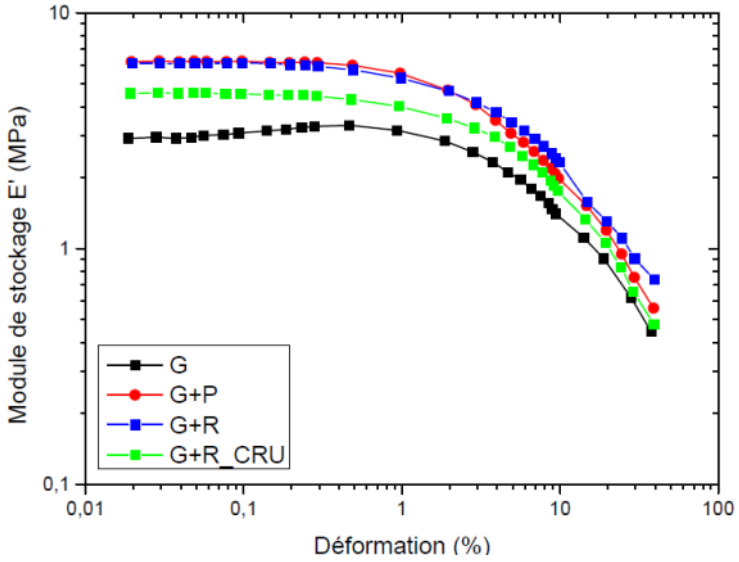


Figure 98 : Caractéristiques mécaniques des caoutchoucs en fonction du taux de réticulation [206].

2-V.3.4.2- Effet Payne du G+R

L'effet Payne se manifeste par une chute du module d'élasticité lors d'une sollicitation périodique (déformations sinusoïdales) à une fréquence donnée [207].



Matrice	E' (MPa)
G	3,1±0,1
G+P_réticulé	6,2 ±0,02
G+R_cru	4,5 ±0,05
G+R_réticulé	6,1 ±0,1

Figure 99 : Effet Payne des films FKM, G+P (réticulé) et G+R (cru et réticulé) ; et valeurs des E' dans la zone linéaire.

D'après Payne [208], la valeur du module élastique initial dépend du réseau de charges et des interactions entre les particules renforçantes. Ici, il n'y a pas de charge, seul le FKM et son vulcanisât sont analysés (Figure 99). La chute de module en fonction de la déformation du FKM est liée à l'encombrement stérique apporté par les atomes de fluor sur la chaîne principale. Ceci peut aussi être dû au glissement des enchevêtrements et au mouvement des chaînes à extrémités libres ; un effet secondaire qui est discuté par Payne [209].

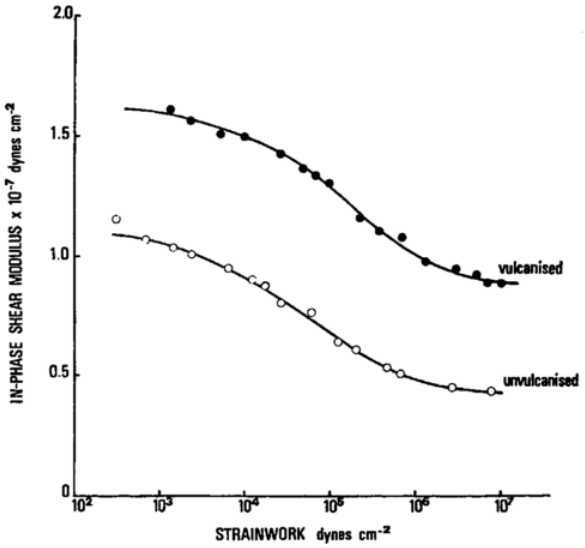


Figure 100 : Variation du module de cisaillement en phase G avec un travail d'oscillation de déformation pour un composé de bande de roulement de pneu NR vulcanisé et non vulcanisé [209].

Peu d'études comparent l'évolution du taux de réticulation vis-à-vis de l'effet Payne, et encore moins avec une matrice FKM [209][210]. Des études existent avec des fluoroélastomères mais elles comparent l'impact de différents types d'agent de réticulation sur les propriétés rhéométriques et mécaniques (traction à rupture, essais de compression, …) [7][9][22][211].

2-V.3.5. Bilan sur la vulcanisation du mélange G+R

Différentes analyses ont été réalisées pour caractériser la réticulation du mélange G+R. Des analyses microstructurales ont, dans un premier temps, permis d'identifier la formation d'agglomérats directement liés aux flegmatisants utilisés pour stabiliser les éléments chimiques nécessaires à la réticulation. Des analyses thermiques, par DSC, ont mis en évidence une très légère évolution de la Tg ainsi que la disparition du pic exothermique correspondant à la signature de la réaction de vulcanisation. Des analyses TGA ont mis en évidence une augmentation de +52°C du T_{onset} par rapport à la matrice seule, ainsi le pontage chimique apporte une meilleure résistance thermique. Enfin des analyses mécaniques, de type effet Payne, ont été réalisées, sur les différents échantillons crus et réticulés. Là encore, par une augmentation du module de stockage, la réticulation a été mise en évidence.

Les différentes observations réalisées confirment la réticulation de notre matrice et valide le protocole de réticulation utilisé pour des films minces. Cette analyse nous servira de base pour la suite de l'étude notamment avec l'intégration de nanoparticules. Des analyses thermomécaniques pour justifier la pertinence du choix du format film mince ainsi que son impact sur l'étude par rapport à un format de matière plus « épais » sont maintenant présentées.

2-V.4. Validation du format film mince : Comparaison du mélange F10MC sous format plaque et film

Cette pré-étude vise à établir une référence aux futurs nanocomposites développés par la suite. Il s'agit du mélange de référence F10 MC. Ici, l'objectif est de mettre en exergue les différences structurales et thermomécaniques éventuelles apportées par ce changement de mode de mise en œuvre, entre plaque et films minces.

2-V.4.1. Analyses microstructurales

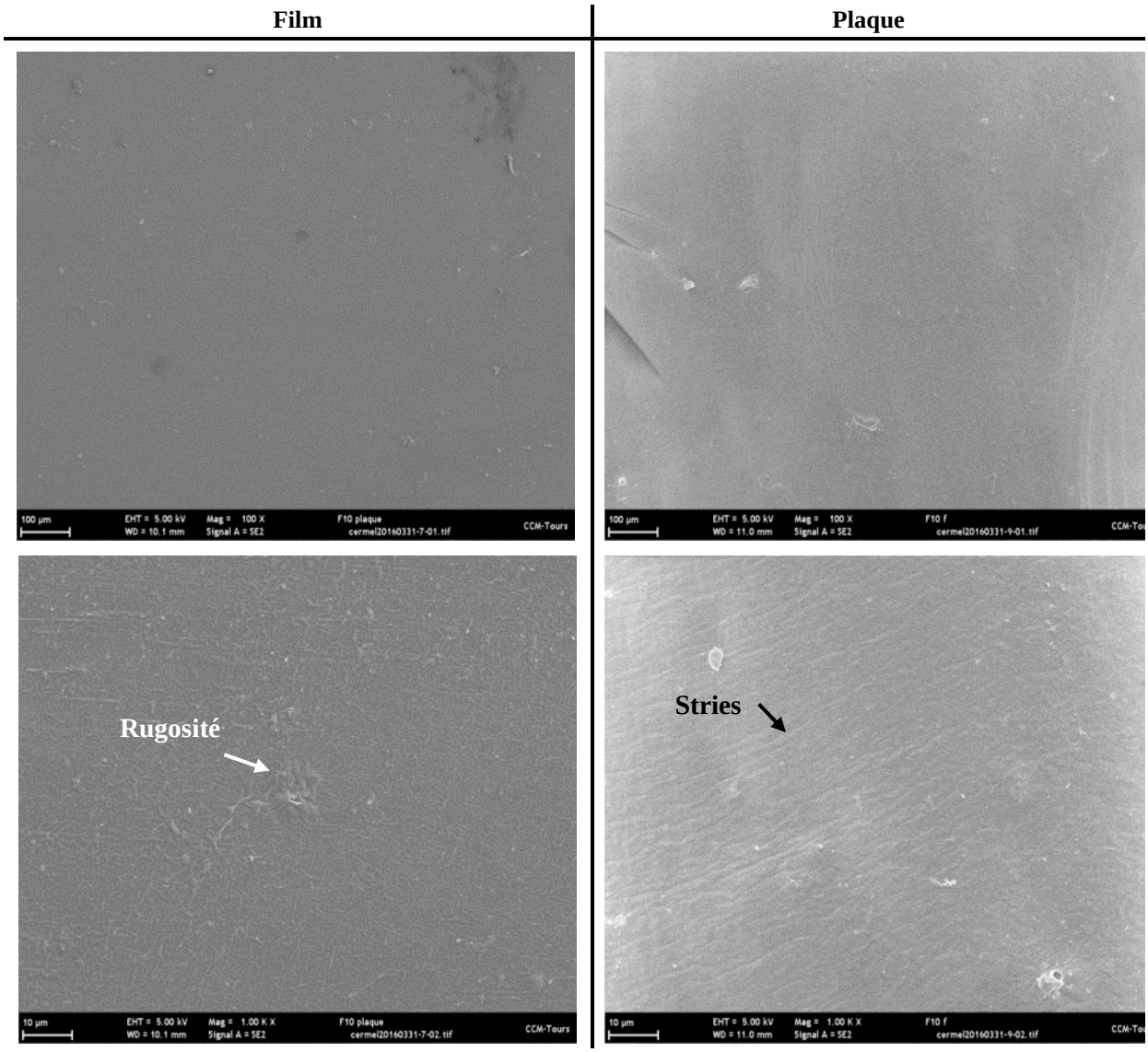


Figure 101 : Clichés MEB du F10 MC réticulé sous format film mince et plaque.

Des analyses MEB en surface (Figure 101) et une analyse MET à cœur, après cryo-coupe (Figure 102) ont été réalisées sur le mélange industriel F10 MC réticulé sous ses deux formats d'études : plaque et film mince. Les clichés MEB mettent en évidence la présence de stries à la surface des films et une surface accidentée à la surface de la plaque. Dans le premier cas, ceci est dû à l'utilisation de la lame lors du processus de dépôt avec le hand coater. Dans le second cas, l'irrégularité de la surface des plaques est liée à la qualité des revêtements du moule de compression.

Qualitativement, les clichés MET, obtenus selon la méthode présentée 2-IV.1.2.2, montre une dispersion des charges similaires entre plaque et film mince. Les agglomérats de silice et de noirs de carbone obtenus sont également de tailles similaires. On peut ainsi conclure que la dispersion par agitateur magnétique conduit à un même état de surface et à un même état de dispersion des charges et d'agglomérats que ceux obtenus pour la réalisation des plaques.

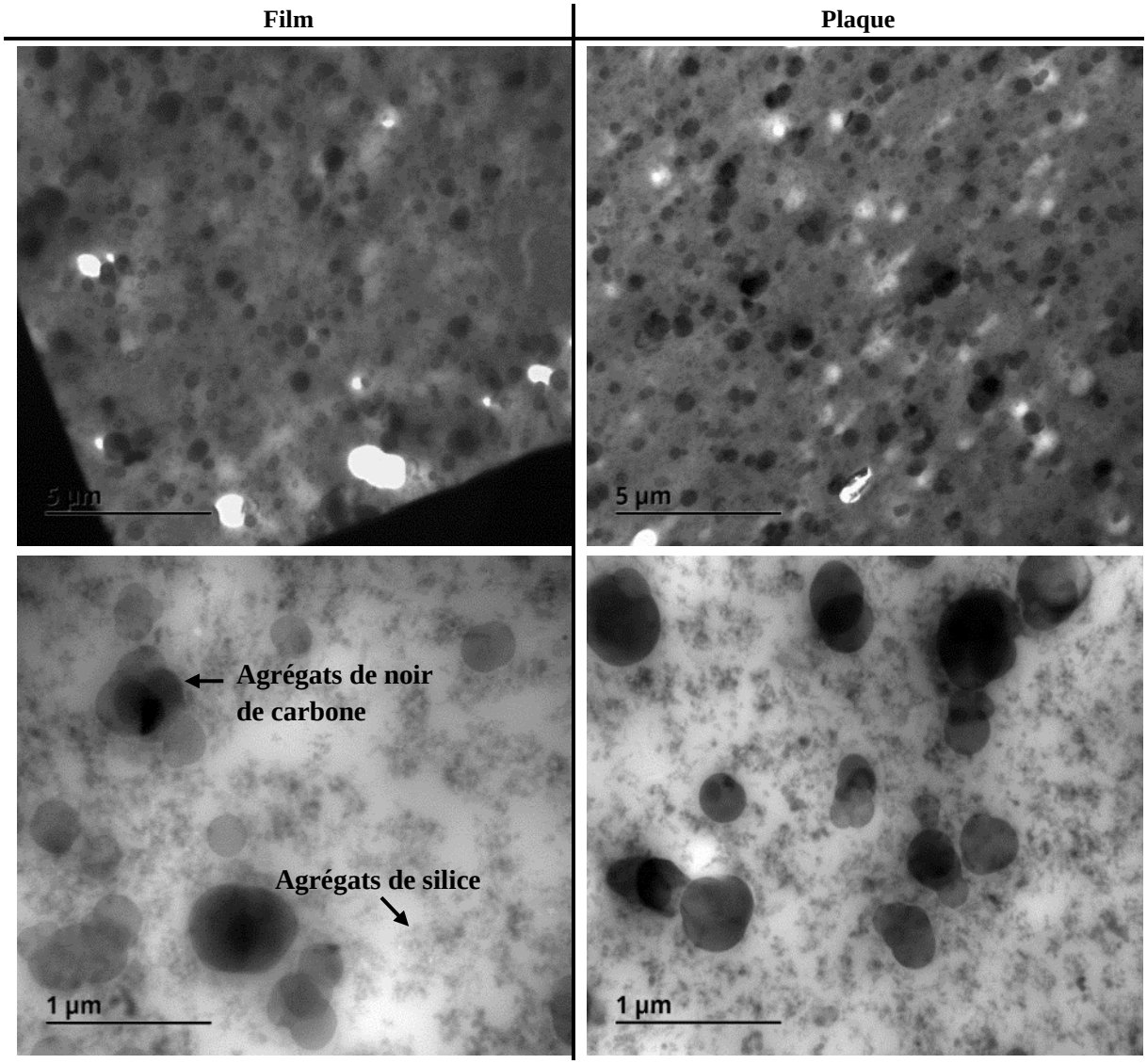


Figure 102 : Clichés MET du F10 MC réticulé sous format filme mince et plaque.

2-V.4.2. Analyses thermiques des F10 MC plaque et film

2-V.4.2.1- Température de transition vitreuse du F10 MC

Le mélange F10 MC cru et son vulcanisât ont été caractérisés en appliquant les programmes 1 et 2 de DSC. La Figure 103 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour les deux caoutchoucs testés. Les trois courbes présentent un saut endothermique caractéristique de la transition vitreuse, estimée à -15,0°C pour le caoutchouc cru. La courbe du mélange cru présente un pic exothermique dont la largeur est délimitée par les températures de ~130°C et ~210°C. Il représente la signature de la réaction de vulcanisation. Le ΔH est estimé à -22,5±1,5 J/g légèrement inférieure à celle obtenue pour le mélange G+R semblant indiquer un effet possible des additifs standard incorporés (noir

de carbone + silice) sur la réaction de réticulation. Ce pic n'est pas présent sur la courbe du caoutchouc vulcanisé, la vulcanisation est donc complète.

La Tg est de -16,6°C pour le F10 MC Plaque vulcanisé et de -16,9°C pour le F10 MC Film vulcanisé. La Tg est ainsi sensiblement la même entre plaque et film de F10 MC malgré la différence du mode de vulcanisation. Les conditions de vulcanisation sont de 45min à 150°C + 6h à 180°C (en étuve) pour les films et 10min à 180°C (sous presse) + 2h à 200°C (en étuve) pour les plaques (Tableau 16). Les conditions de température et de temps de vulcanisation choisies pour les films sont celles utilisées pour la réalisation des tubes obtenus par extrusion, comme indiqué précédemment.

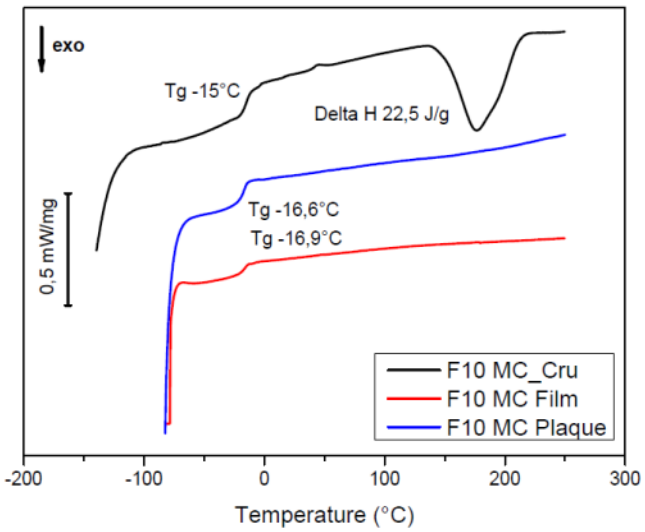


Figure 103 : Thermogramme DSC du F10 MC Plaque et Film vulcanisés et du F10 MC non vulcanisé.

En général, plus le degré de réticulation est élevé, plus la flexibilité des molécules diminue, entrainant un décalage de la température de transition vitreuse vers les hautes températures. Or, le F10 MC réticulé présente une Tg plus basse quel que soit son format par rapport au mélange cru. Par DSC, les écarts de Tg entre matériau cru et réticulé ne sont pas importants, ce qui a déjà été observé pour le mélange G+R. Il est difficile d'attribuer un effet « réticulé », à partir des comparaisons des Tg. Sachant que l'écart de Tg est faible pour le G+R cru et réticulé (Figure 93a, cf. 2-V.3.2.1), il n'y a pas de raison valable de trouver un résultat différent ici.
Notons par ailleurs que la valeur de Tg obtenue pour le film de F10 MC réticulé est proche de celle de film G+R réticulé (Tg =16,2°C). La mesure par DSC n'est pas assez sensible pour détecter des différences entres les matériaux testés. Les Tg sont sensiblement identiques sur film et sur plaque.

2-V.4.2.2- Température de dégradation du F10 MC

Les résultats obtenus pour l'analyse thermogravimétrique avec les programmes 1 et 2 sont présentés sur la Figure 105 et dans le Tableau 25. Les différences pour les $T_{5\%}$ et $T_{10\%}$ entre plaque et films minces réticulés peuvent avoir diverses origines. La première qu'il convient de citer est la différence de format testé. Il est en effet important dans le cas d'analyse thermogravimétrique que l'échantillon de départ ait les mêmes dimensions. Dans notre cas l'épaisseur entre les plaques (2,2mm) et les films (0,4mm) diffère. Dans la littérature, l'impact de l'épaisseur de l'échantillon sur les propriétés thermiques a déjà été analysé. Le lien entre l'épaisseur et la perte de masse par TGA est présentée sur la Figure 104 pour un polypropylène. Plus l'épaisseur est importante, plus la dégradation thermique est lente.

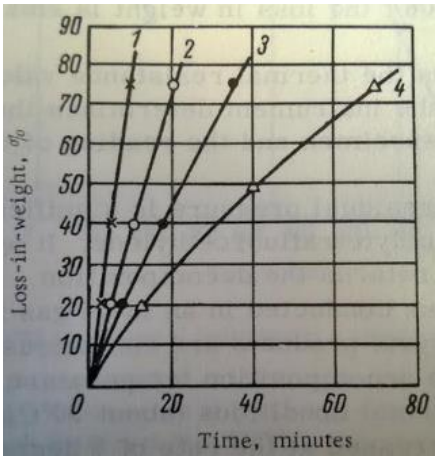


Figure 104 : Perte de masse d'un polypropylène en fonction de l'épaisseur en mm de l'échantillon analysé. (1) 0,05mm ; (2) 0,127mm ; (3) 0,254mm et (4) 0,508mm. Pour une montée en température de 50°c à 850°C à 10°C.min^{-1} [17].

Les mécanismes de dégradations, évoqués partie 2-V.2.2.2, existent pour les FKM. Les courbes TGA présentent des allures très similaires. Les propriétés de tenue thermique sont supérieures sous atmosphère non-oxydante. A travers cette comparaison entre plaque et films minces, il est intéressant de mettre en évidence l'impact de l'épaisseur sur les phénomènes de thermolyse et de thermo-oxydation. Heidarian et al. [110] indiquent que la dégradation oxydative de ces matériaux est limitée à la région proche de la surface des échantillons jusqu'à une profondeur d'environ 50µm, le processus aboutissant à la libération de F_2 ou HF. Ceci laisse suggérer que dans le cas des films minces la thermo-oxydation est prédominante par rapport à la thermolyse en proportion volumique. En effet, de par les formats analysés, à volume équivalent d'échantillon, la proportion du volume impacté est plus conséquente pour les films que pour les plaques.

Tableau 25 : Résultats de l'analyse TGA pour le F10 MC paque et film réticulés.

Atmosphère	Format	T_{Onset} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Résidu (%)
Air	Plaque	456 ±1	427 ±1	449 ±1	488 ±2	1,5 ±0,02
	Film	456 ±2	433 ±3	453 ±2	489 ±1	1,5 ±0,2
Azote	Plaque	472 ±1	447 ±2	467 ±1	504 ±1	1,5 ±0,25
	Film	463 ±5	452 ±2	466 ±1	497 ±3	1,8 ±0,2

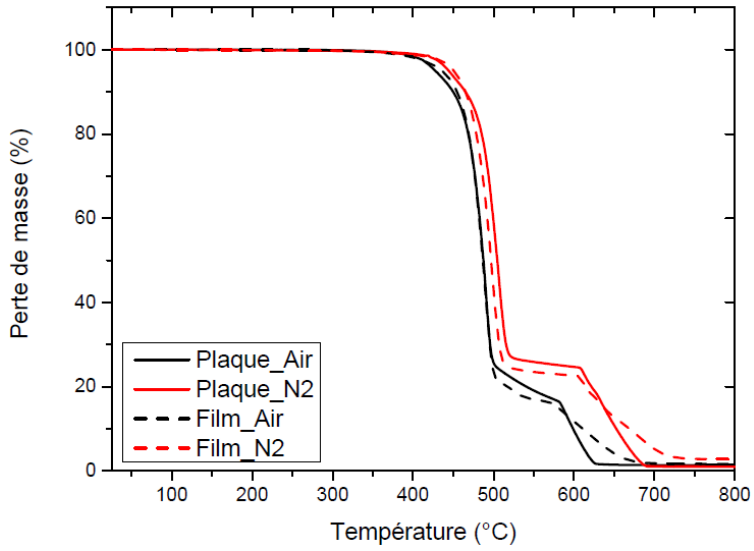


Figure 105 : Courbes thermogravimétriques à 20°C.min^{-1} du F10 MC plaque et film réticulés sous deux atmosphères différentes.

Sous atmosphère oxydante, la thermo-oxydation est prédominante pour les films, suggérant que la diffusion du dioxygène à travers la matière est plus rapide que pour les plaques. Pourtant, les températures à 5% et 10% de perte de masse ($T_{5\%}$ et $T_{10\%}$) pour les plaques sont plus basses que celles obtenues pour les films (Tableau 25). Les plaques subissent un cumul d'une thermo-oxydation en surface et d'une thermolyse à cœur. On peut supposer que le processus de thermo-oxydation cumulé à la thermolyse (calcination et déshydroxydation) est plus dégradant dans ce cas. Pour les films, en raison d'une interface avec l'atmosphère plus conséquente à masse égale, l'impact de la thermolyse est limité (faible épaisseur).

L'intégration de nanoparticules est susceptible d'accentuer les différences observées. L'impact de la microstructure sur les propriétés thermiques a été étudié par Salehi et al. [212]. Pour cela, ils ont étudié l'effet de microstructure de noir de carbone intégré dans un FKM (HFP-VF_2). Ils montrent que plus la taille des particules de noir de carbone diminue plus la stabilité thermique sous air augmente. L'introduction de particules limite les phénomènes de diffusion en réduisant le taux d'échange de l'oxygène et des gaz de dégradation produits qui ralentissent à leur tour la dégradation du caoutchouc. Sous air, le T_{onset} et le $T_{5\%}$ sont identiques entre plaque et film mince.

2-V.4.3. Comparaison des résultats mécaniques des F10 MC

2-V.4.3.1- Mise en évidence du mode cisaillement sur film mince

Avant de comparer les propriétés à rupture et étant donné la faible épaisseur, il est important de vérifier que les essais sont bien réalisés dans les conditions de traction pure. Pour cela, le mode de cisaillement est mis en évidence avec des essais de traction, le champ local de déformation étant suivi via stéréo-corrélation.

L'essai de cisaillement pur est un essai de traction sur une éprouvette rectangulaire de faible épaisseur avec un rapport de dimensions de l'éprouvette spécifique. Pour les essais, deux types d'éprouvettes rectangulaires sont utilisées (Figure 106). La première avec un rapport h/w égale à 1 et la seconde, utilisée pour mettre en évidence le mode de cisaillement, avec un rapport h/w égale à 0,25, dans ce cas, la largeur w doit être strictement supérieure à la hauteur h [213].

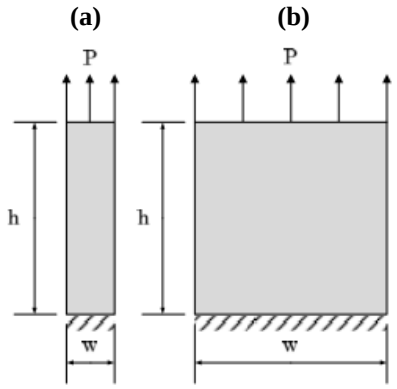


Figure 106 : Eprouvette (a) avec h=20mm et w=9mm ; et (b) avec h=20mm et w=40mm. Facteur de forme=h/w [214].

Ces essais permettent également :

- D'obtenir le comportement en cisaillement pur sur un matériau complétant ainsi les essais de traction uniaxiale dans le but de déterminer le comportement hyperélastique (cf. 4-IV.3.4.1) pour les éprouvettes avec un h/w=1/4.
- De mesurer le coefficient de Poisson *via* les images de stéréo-corrélation. Pour les éprouvettes avec w ≈ h.

Lors du chargement, le type de comportement est vérifié en traçant les invariants de déformations I_1 et I_2 obtenus grâce aux déformations extraites des images de la stéréo-corrélation (courbe I_2-I_1). Les invariants sont calculés à partir des « déformations techniques » [178].
Les invariants de déformation dans le cas d'un essai en traction uniaxiale (contraintes dans la largeur et dans l'épaisseur de l'éprouvette considérées nulles) sont définis de la manière suivante :

$$I_1 = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \qquad I_2 = 2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} \qquad I_3 = 1$$

Et, dans le cas d'un essai en cisaillement pur (bords verticaux de l'éprouvette non parallèles) :

$$I_1 = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} + 1 \qquad I_2 = I_1 \qquad I_3 = 1$$

où λ_i sont les dilatations principales, c'est-à-dire le rapport entre la longueur actuelle et la longueur initiale (dans la configuration non déformée) dans les directions principales d'une petite fibre du matériau. Les tenseurs de déformation **F** sont présentés sur la Figure 108. Les déformations principales sont liées à la déformation nominale par la relation suivante :

$$\lambda_i = 1 + \varepsilon_i^n$$

La Figure 107b présente un champ de déformation en présence de cisaillement. Les bords de l'éprouvette sont alors soumis à des taux de concentration de contrainte plus importants. La distribution des efforts n'est alors plus homogène. Les champs de déformation obtenus pour les éprouvettes de largeur 40mm sont présentés en Annexe 11.

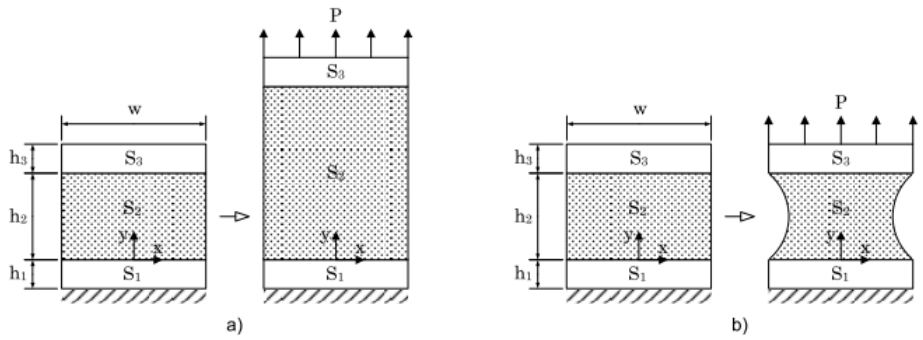


Figure 107 : Représentation du champs de contrainte en présence ou non de cisaillement (a) Eprouvette sans cisaillement, (b) éprouvette avec cisaillement [214].

Les points sur le plan I_2-I_1 sont tracés et comparés aux résultats théoriques pour la traction uniaxiale et le cisaillement (Figure 108). On observe clairement que les points issus de l'analyse par stéréo-corrélation sont très proches de ceux pour la traction uniaxiale théorique. Le choix de ces essais se justifie par la nécessité de calculer le coefficient de Poisson (Annexe 12). Ce coefficient peut également

être déterminé *via* les résultats issus des essais de traction à rupture sur les éprouvettes HC. On fait le choix d'utiliser ces essais pour que le dépouillement des résultats soit plus facile et les valeurs de déformation plus précises (largeur dans la zone utile plus conséquente).

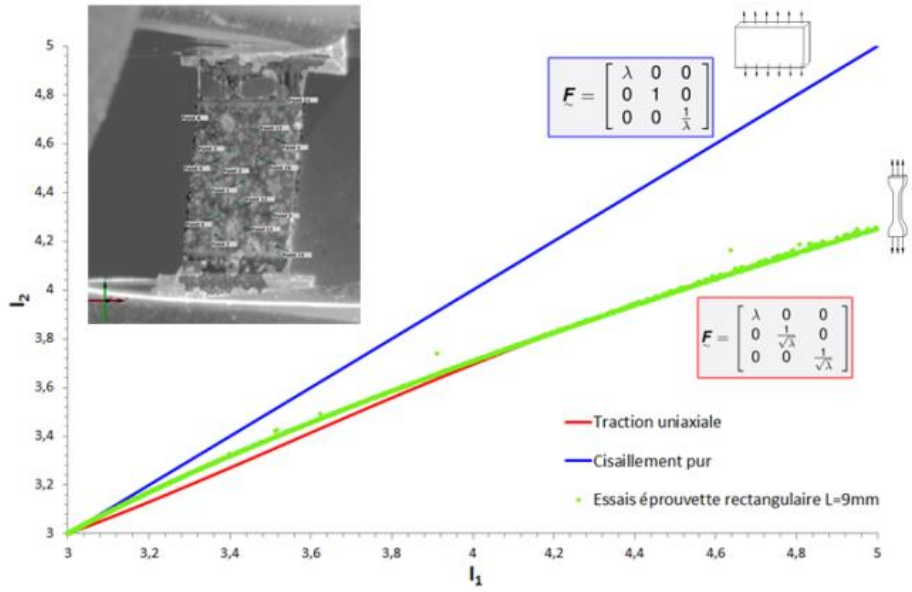


Figure 108 : Tracé de I_2 en fonction de I_1 pour un essai sur F10 MC réticulé avec éprouvette rectangulaire w=9 mm (cf. Figure 106).

2-V.4.3.2- Comparaison des propriétés à rupture des F10MC

L'objectif de ces essais et de comparer le comportement des matériaux obtenus en plaque et en film mince.

Le format film mince a nécessité en raison de la dispersion des résultats inhérents à la technique de mise en œuvre, de mettre en place une méthode de tri présentée en Annexe 13.

Les extensomètres ne sont pas utilisés dans le cas des films minces (cf. partie 2-IV.4.1). Les résultats de stéréo-corrélation permettent de vérifier que les déplacements enregistrés par la traverse de la machine de traction sont cohérents. Des essais de traction uniaxiale permettent de vérifier cela (Figure 109). Cela est considéré valable pour tous les autres essais réalisés sur des films minces.

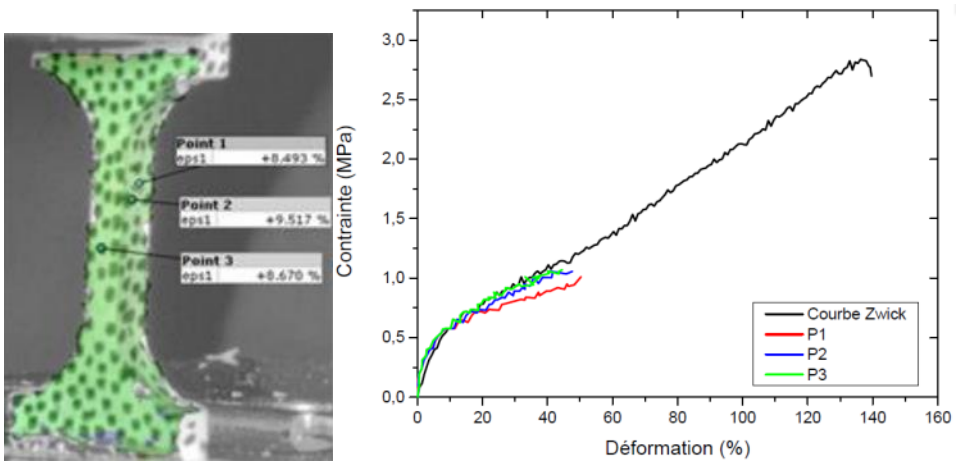


Figure 109 : Vérification par la stéréo-corrélation de la mesure des déplacements de la machine de traction Zwick. Essai de traction uniaxiale. Comparaison des déformations enregistrées par la traverse et obtenu par stéréo-corrélation. Eprouvette HC plaque de F10 MC.

On observe la même tendance globale du comportement mécanique sur les deux formats d'éprouvette (Figure 110). Cependant, l'allongement à rupture des films minces est plus faible que celui des plaques (Tableau 26). On note également, que le comportement non linéaire au-delà de 10% d'allongement est plus visible sur les essais au format plaque que pour le format film mince. La pente à l'origine est plus forte pour les plaques que pour les films minces, ce qui suggère que les éprouvettes plaques sont plus rigides que celles au format film mince.
Le seuil de déformation de la partie linéaire est fixé à 10%. Le Module d'Young est calculé en traçant la courbe de tendance linéaire passant par l'origine pour la partie linéaire de la courbe σ-ε (Tableau 26). Le module d'Young E correspond à la pente à l'origine des courbes de traction à rupture. Les résultats obtenus sur E et R^2 sont similaires quelle que soit la régression linéaire choisie (passant par l'origine ou non) (Annexe 14).

Tableau 26 : Comparaison des données des essais de traction uniaxiale pour les deux formats film et plaque réticulés.

F10 MC – éprouvette HC	**Film mince**	**Plaque sens calandrage**
Module à 1% (MPa)	0,13 ± 0,03	0,11 ± 0,05
Module à 10% (MPa)	0,45 ± 0,07	0,72 ± 0,06
Module à 100% (MPa)	2,30 ± 0,23	2,32 ± 0,75
Contrainte à rupture (MPa)	5,39 ± 0,50	10,87 ± 0,75
Allongement à rupture (%)	238,00 ± 7,00	426,65 ± 13,68
Module à l'origine (MPa)	5,0 ± 0,5	7,8 ± 0,9

Les valeurs calculées du module d'Young confirment que les plaques sont plus rigides que les films minces. De plus, la valeur du module à l'origine obtenue pour les films est plus fiable que celle obtenue sur les plaques. Les coefficients de détermination R^2 des fonctions linéaires (courbe de tendance) étant plus proches de 1 dans le cas des plaques.

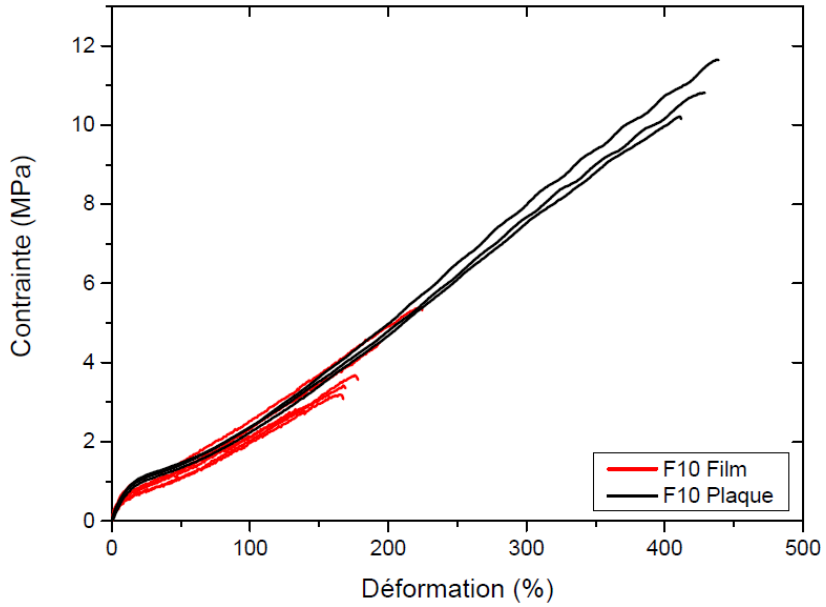


Figure 110 : Courbes des essais de traction à rupture à 1mm/min à température ambiante sur plaque et film de F10 MC réticulés. (Allongement mesuré avec le déplacement de la traverse).

2-V.4.3.3- Comparaison des effets Payne du F10 MC

Les charges se présentent sous forme d'agrégats disposés dans la matrice. En quantités suffisantes, elles se présentent en agglomérats interconnectés formant un réseau de percolation continu et étendu sur tout le volume du matériau. Ce réseau crée une ossature structurale privilégiée pour le chemin de contrainte. D'après Payne [208], la valeur du module élastique initial dépend du réseau de charges et des interactions entre les particules renforçantes. La chute de module est liée à la rupture de ce réseau. Aux plus grandes déformations, la valeur du module élastique serait liée aux effets hydrodynamiques et aux interactions charges-matrice.

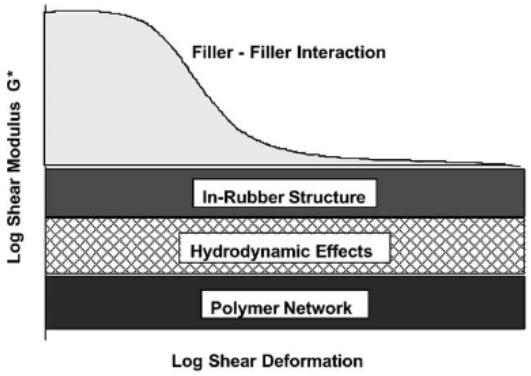


Figure 111 : Forme idéalisée d'une courbe de module élastique classique [215].

L'interprétation des différents phénomènes intervenant a été étudiée par Fröhlich et al. [215] et est résumé Figure 111. L'effet du réseau du polymère est essentiellement lié à la densité de réticulation, l'ajout de charges modifie cette densité de réticulation (physique) entrainant une augmentation du module. L'effet hydrodynamique est lié à la présence de particules solides indéformables qui engendre une déformation locale du polymère plus importante que la déformation macroscopique, induisant une augmentation du module. L'effet « in-rubber structure » est lié au polymère occlus, c'est le polymère piégé par les agrégats de charges et qui ne participe pas à la déformation, le volume effective de la charge est alors augmenté et induit une augmentation du module.

La chute du module élastique correspond à un maximum du module de perte qui traduit une dissipation d'énergie. L'amplitude de l'effet Payne est influencée par plusieurs paramètres tels que : le taux de vulcanisation, l'effet hydrodynamique, la structure de la gomme, les interactions charges-charges [216]. Cet essai permet de définir deux zones en fonction de l'amplitude de déformation dynamique : une zone linéaire et une zone non linéaire.

La zone linéaire permet d'obtenir la valeur du module de stockage. En effet, dans ce domaine le module est indépendant de la déformation. La variation de ce module est généralement attribuée à une variation du taux de charges (Figure 112), de la surface spécifique ou de la structure de la charge. La zone non linéaire met en évidence la dispersion des charges, la structure de l'agrégat et le réseau de charges. Par exemple, l'amélioration de l'état de dispersion réduit notablement l'effet Payne [208].
La Figure 112 montre l'évolution du module de conservation en cisaillement en fonction du taux de cisaillement d'un caoutchouc butyle chargé avec différentes proportions de particules de noir de carbone. Plus la fraction de charges augmente plus la zone linéaire diminue de manière importante.

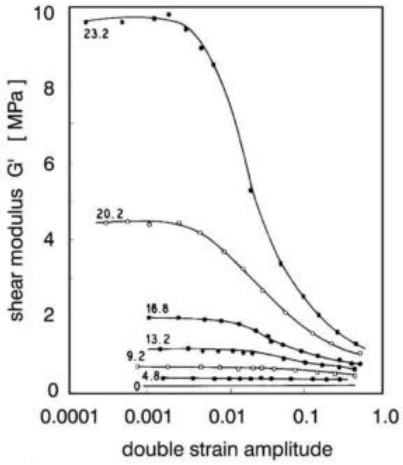


Figure 112 : Dépendance en amplitude du module de conservation des échantillons Br/N330 (matrice butyle chargée en particules de noir de carbone) [207].

Les courbes obtenues avec nos mélanges réticulés sont présentées sur la Figure 113. Les valeurs des modules au plateau sont de 15,5±0,17 MPa pour les plaques et de 15,6±0,18MPa pour les films minces. Notons que les modules à l'origine obtenus avec des essais de traction à 500mm/min (non présentés ici) sont similaires à ceux obtenus par nanoindentation 17,7MPa ±1,9 (Thèse C. Fradet) et par effet Payne 15,5MPa ±0,2 à 1Hz.

La zone non linéaire correspond à l'apparition de rupture du réseau de charges suite à la déformation de la matrice. Ainsi, la cohésion du réseau de charges pourrait être moins efficace sur les films minces. Cela pourrait alors s'expliquer par la diminution de l'épaisseur, la diminution de la taille des agrégats (due aux modes de fabrication), mais ceci n'est pas en accord avec les observations microstructurales déjà réalisées. Ceci suggère que les différences sont en dessous de l'échelle microscopique.
Dans ce cas précis, l'absence de pression pendant la vulcanisation cumulée à la différence du coefficient de poisson obtenue entre les formats laissent suggérer l'introduction de microbulles d'air lors du processus de fabrication par films minces. De la diminution de la raideur de l'échantillon en format film mince peut expliquer la chute de module intervenant plus tôt (diminution de la zone linéaire) [217].

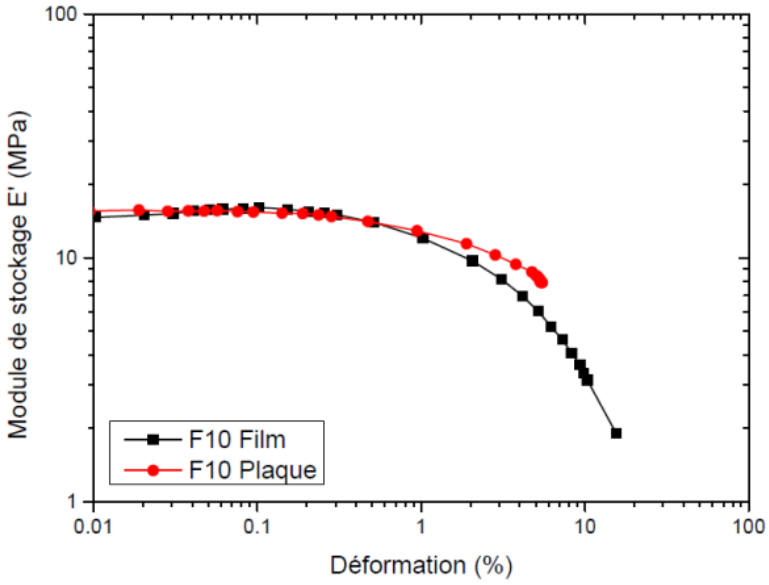


Figure 113 : Effet Payne du F10 MC plaque et film réticulés.

2-V.4.3.4- Comparaison des propriétés viscoélastiques du F10MC

Les essais présentés visent à mesurer la Tg et à observer l'évolution du module en fonction de la température. L'analyse en dynamique à déformation imposée, est réalisée avec un balayage en température allant de -25°C à 250°C par paliers de 3°C. L'amplitude de déformation pour ces essais a été choisie de façon à se placer dans la zone élastique (linéaire) du matériau (0,05 %).

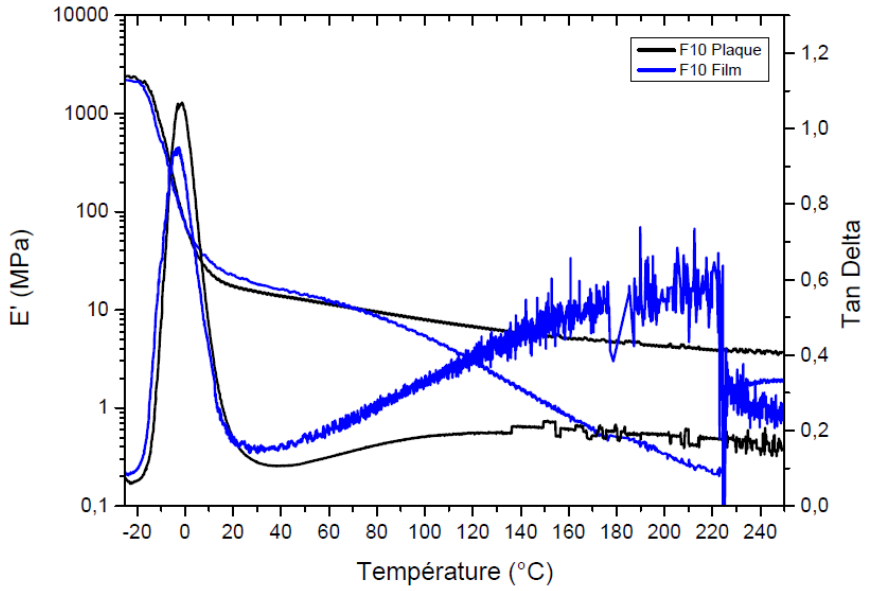


Figure 114 : Balayage en température F10 MC Plaque et F10 Film mince réticulés, f= 1Hz, déformation = 0,05%.

La Figure 114 montre l'évolution du module de stockage et du facteur de perte en fonction de la température. Le signal du coefficient de perte nous permet de définir la température de transition vitreuse. Elle correspond à la température à laquelle la valeur du facteur de perte est maximale. Elle est estimée à environ 1,3°C±0,4 pour le F10 MC plaque réticulé et à environ -3,2°C±0,4 pour le F10 MC film réticulé. Les Tg sont plus hautes et moins uniformes que celles obtenues par DSC (Tg = -16,9°C en film et -16,6°C en plaque - Figure 103, cf. 2-V.4.2.1). La différence de Tg, entre celle mesurée par DSC et celle mesurée par DMA, s'explique par la une mesure différente. La Tg par DSC est définie comme la propriété intrinsèque du matériau, elle est mesurée par échange d'énergie. La Tg par DMA est une mesure dynamique, dépendant de la fréquence. Des différences de 6 à 8°C sont obtenues pour une même mesure avec des fréquences des tests différentes sur DMA et des écarts de 10 à 30°C sont constatés entre les deux techniques d'essais [218].
Le pic de tanδ, lié à la transition vitreuse, est sensiblement différent pour les plaques et les films minces (Tg plus grande pour les films et l'aire plus petite pour les plaques, Tableau 27). Des essais avec variation de l'amplitude et un autre format d'éprouvette (éprouvette de traction HC) ont été réalisés pour s'assurer que ce phénomène ne venait pas des paramètres d'essais.

Tableau 27 : Résultats des essais de balayage en température pour le F10 MC plaque et film réticulés.

	Température au pic de tanδ Tg (°C)	**tanδ à la température de Tg (T=Tg)**	**Module de stockage à 23°C (MPa)**	**Module de stockage à 200°C (MPa)**	**Module de stockage à 250°C (MPa)**
F10 plaque	-1,3 ±0,6	1,0 ±0,1	18,3 ±2,3	4,8 ±0,8	4,0 ±0,3
F10 film	-3,2 ±0,4	0,9 ±0,01	21,5 ±0,9	2,6 ±1,1	2,7±0,5

En plus de la température, les valeurs de module de conservation et du facteur de perte dans la région caoutchouteuse (à des températures supérieures à la Tg) dépendent de la composition du matériau de sa densité de réticulation, de son taux de charges de renforcement, de la quantité des plastifiants et des autres additifs. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 27.

Ces essais ont permis de conclure qu'il y avait bien ici un effet de structure du matériau. Cela peut s'expliquer par le mode de fabrication et de vulcanisation (temps, température, pression) qui sont différents.

2-V.4.4. Validation du format film mince

Différentes analyses ont été réalisées pour mettre en évidence les différences structurelles et comportementales apportées par la réalisation de films minces. Le Tableau 28 permet une analogie des critères du cahier des charges industriel entre film mince et plaque. Les analyses microstructurales ont montré un état de dispersion similaire du matériau final. Cependant, il ne faut pas omettre que les deux mélanges plaque et film sont issus du même mélange pré-dispersé et obtenu par mélangeur interne. Finalement, le F10 MC film, possède une étape de dispersion supplémentaire qui ne semble pas impacter l'état de dispersion global.

Les analyses thermiques montrent une légère différence entre les deux formats. Les analyses DSC ont mis en évidence une Tg similaire, tandis que les analyses TGA, montre un T_{onset} similaire avec un écart type plus important pour les films minces. Le comportement après pyrolyse de la matière est lui aussi légèrement différent. Les phénomènes de dégradation sous azote semblent intervenir plus tôt sur les films minces (T_{onset} et $T_{50\%}$). Cela peut s'expliquer par un temps de cuisson trop important si on le ramène à l'épaisseur des films. L'hypothèse d'un début de vieillissement est possible.

Le comportement mécanique entre film et plaque est similaire. Cependant, les films introduisent une diminution de l'allongement à rupture, divisée par deux par rapport aux essais réalisés sur des plaques. Il a également été constaté, par l'analyse des modules à l'origine, que les plaques étaient plus rigides que les films. L'analyse des coefficients de Poisson obtenus tend à démontrer que la réalisation de film mince introduit des microbulles d'air dans le mélange directement qui sont responsables de la baisse de certaines propriétés mécaniques (diminution de la compressibilité). Enfin des analyses mécaniques dynamiques ont mis en évidence des modules de stockage dans la zone linéaire similaires. Les balayages en température ont quant à eux confirmés une différence structurelle par une Tg dynamique avec une différence plus marqué et des modules en températures moins importants pour les films.

Tableau 28 : Comparaison des propriétés obtenues entre plaque et film mince du mélange industriel F10 MC réticulé.

Paramètres	**Cru**	**Mélange industriel**	
		Plaque	**Film**
MEB/MET	Etat de dispersion similaire : taille d'agrégats comparable		
Tg par DSC (°C)	-15 ±0,1	-16,6 ±0,1	-16,9 ±0,1
Tg par DMA (°C)	-	1,3 ±0,1	-3,2 ±0,01
T_{onset} sous air par TGA (°C)	-	456 ±1	456 ±1
Effet Payne (MPa)	-	15,5 ±0,2	15,6 ±0,2
Module à l'origine (MPa)	-	7,8 ±0,9	5,0 ±0,5
Coefficient de poison	-	0,47 ±0,02	0,44 ±0,04
Contrainte à rupture à 23°C (MPa)	-	10,9 ±0,7	5,4 ±0,5
Allongement à rupture à 23°C (%)	-	426,6 ±14	238,0 ±7

Les différentes observations réalisées confirment un état différent obtenu avec les films minces. Certaines grandeurs seront à examiner avec prudence car certains critères sont clairement divergents : E' à haute température, module à l'origine, allongement à rupture… L'analyse avec ce format présente un certain nombre d'avantages notamment dans son aspect pratique et sa facilité de mise en œuvre. Les analyses réalisées ici ont permis de mettre en place des protocoles qui seront directement appliqués aux mélanges contenant des nanoparticules. Cette analyse nous servira de base pour la suite de l'étude notamment avec l'intégration de nanoparticules.

2-VI. Conclusion

Aux vues des différentes propriétés énoncées dans ce chapitre, les caractérisations thermomécaniques et physico-chimiques du comportement d'un élastomère sont complexes. Il intègre, en effet, un certain nombre de phénomènes physico-chimiques et mécaniques comme la température de transition vitreuse, le degré de réticulation, l'hyperélasticité qui sont sujets à des interprétations ne menant pas toujours à une unique conclusion. Cela est directement dû au nombre de paramètres et de facteurs pouvant influencer les résultats et par conséquent les analyses.

Tableau 29 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur les références au format film mince

Paramètres	**G**	**G+R**		**Mélange industriel**	
		cru	**cuit**	**cru**	**cuit**
MEB/MET	ok	-	ok	-	ok
Tg par DSC (°C)	-17,6 ±1	-16,8 ±1	-16,2 ±1	-15 ±1	-16,9 ±1
Tg par DMA (°C)		-	-	-	-3,2 ±0,4
T_{onset} sous air par TGA (°C)	404 ±1	-	456 ±4	-	456 ±2
Effet Payne (MPa)	3,1 ±0,1	4,5 ±0,05	6,1 ±0,1	-	15,6 ±0,2
Contrainte à rupture à 23°C (MPa)	-	-	2,4 ±0,7		5,4 ±0,5
Allongement à rupture à 23°C (%)	-	-	278 ±45		238 ±7

Ce chapitre a permis de présenter les éléments, le mélange de référence ainsi que les techniques d'élaboration. Les différents outils d'analyses et protocoles développés pour le format film mince, nous permettent de caractériser les nouveaux nanocomposites sous ce format, puis de juger de l'impact de l'emploi de nanoparticules sur les propriétés thermomécaniques en le comparant, a minima qualitativement, aux mélanges de références G+R et le F10 MC.
Le Tableau 29 permet de synthétiser les principaux résultats obtenus pour les mélanges de référence. De plus, la comparaison entre G+R cru et réticulé a été un moyen de mettre en évidence la réticulation de nos mélanges.

Dans les prochains chapitres, l'étude se porte sur des nanocomposites chargés en CNT (chapitre 3) et en POSS (chapitre 4). Ils seront étudiés en nous référant aux essais présentés dans le présent chapitre.

Chapitre 3 :
Etudes des nanocomposites FKM/CNT

Chapitre 3 : Etudes des nanocomposites FKM/CNT 145
3-I. Présentation et caractérisation des nanotubes de carbone 147
3-I.1. Présentation et observations microstructurales des CNT 147
3-I.2. Caractérisation thermique des CNT 150
3-I.2.1. Caractérisation par DSC 150
3-I.2.2. Caractérisation par TGA 151
3-I-3. Caractérisation par FTIR 152
3-I-4. Bilan des caractérisations des CNT 153
3-II. Mélanges réalisés 153
3-II.1. Nanocomposites G+R+CNT étudiés 153
3-II.2. Protocole de réalisation 153
3-II.2.1. Les enjeux de la dispersion des CNT 153
3-II.2.2. Principe et paramètres de la sonde à ultrason 154
3-II.2.3. Impact de l'ultrason sur les CNT 155
3-II.2.4. Protocoles de dispersion des nanocomposites à base de CNT 157
3-II.3. Optimisation de l'état de dispersion du G+R+CNT 158
3-II.4. Bilan dispersion des CNT 162
3-III. Caractérisation thermiques du G+R+CNT 162
3-III.1. Analyses DSC du G+R+CNT 162
3-III.2. Analyses TGA du G+R+CNT 164
3-IV. Analyse du comportement mécanique du G+R+CNT 166
3-IV.1. Comportement mécanique en statique du G+R+CNT 167
3-IV.2. Comportement mécanique en dynamique du G+R+CNT 170
3-V. Bilan caractérisation des nanocomposites G+R+CNT 172

Dans ce chapitre, l'analyse des nanocomposites dans lesquels des nanotubes de carbone ont été intégrés va être présentée.
Deux types de nanotubes de carbone sont sélectionnés pour cette étude. Une présentation rapide, complémentaire à l'état de l'art proposé dans le chapitre 1 est faite et nous permet de justifier nos choix de sélection. Les charges sont dans un premiers temps, analysées seules par analyses thermiques, physicochimiques et microstructurales.
Ensuite, le protocole de réalisation des nanocomposites est présenté. Une étude bibliographique et microstructurale de l'impact du mode de dispersion sur ces charges est détaillée. Une étude de l'évaluation de la qualité de la dispersion en fonction des paramètres qui l'influence est proposée.
Les nanocomposites avec des taux de charges différents sont caractérisés en appliquant les techniques développées dans le chapitre 2. L'analyse des propriétés thermiques des nanocomposites est suivie d'une analyse des propriétés mécaniques en « statique » et en dynamique. L'impact des nanotubes de carbone sur la matrice fluoroélastomère est mesuré en comparant les évolutions des propriétés thermomécaniques avec les propriétés du mélange référence G+R caractérisé dans le précèdent chapitre.

3-I. Présentation et caractérisation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été largement décrits dans le chapitre 1. Les CNT sélectionnés pour notre étude sont détaillés dans ce paragraphe. Les CNT utilisés sont des MWNT (Multi Walls NanoTubes).

3-I.1. Présentation et observations microstructurales des CNT

L'étude est réalisée avec deux types de MWNT nommés : CNT_NP (CNT non fonctionnalisés) et CNT_CO (CNT fonctionnalisés à l'acide carboxylique). Ces nanomatériaux sont fournis par NANOCYL SA, réceptionnés sous forme de « poudres », correspondant à des amas enchevêtrés de nanotubes (Figure 115 et Figure 116). Ces CNT sont obtenus par CCVD (technique présentée dans l'Annexe 2).
Les CNT_NP sont des nanotubes de carbone purifiés à 95%, les 5% restant étant des oxydes métalliques. Ces derniers sont utilisés, lors de la création des CNT, comme catalyseur de réaction et subsistent après la purification. Les CNT_CO sont purifiés à 80%, et contiennent 8% en masse de fonctions d'acide carboxylique greffés sur les parois externes. Les principales caractéristiques de ces charges sont indiquées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Spécificités techniques des CNT sélectionnés [219][220] [221].

Propriétés	**CNT_NP**	**CNT_COOH**	**Méthode de mesure**
Référence	NC3000	NC3101	
Diamètre moyen (nm)	9,5		MEB haute résolution
Longueur moyenne (µm)	1,5		TEM
Pureté du carbone (%)	>95	>80	TGA
Oxyde de métallique (%)	<5		TGA
-COOH groupes (%)	0%	>8	TGA

Peu d'études mettent en évidence un lien entre les dimensions des nanotubes de carbone et le gain en propriétés thermomécaniques. Cependant, au vu du panel commercial existant la question lors du choix s'est naturellement posée. Plus le diamètre des nanotubes est petit, plus ces derniers seront flexibles [222]. Xiao et Hou [223] ont utilisé des calculs de mécanique moléculaire pour étudier l'impact des dimensions des CNT sur leurs propriétés mécaniques (Figure 117 et Figure 118). Le module de Young ne semble pas être modifié par les variations de diamètre notamment pour les SWCNT. Par contre, le

coefficient de Poisson diminue puis se stabilise avec l'augmentation du diamètre des nanotubes. Les mêmes conclusions sont faites pour les MWCNT. En effet, pour les MWNT, le diamètre le plus à l'extérieur d'un nanotube de carbone est considéré, le nombre de parois présents fait que le diamètre est supérieur au seuil de 1,5nm mis en évidence pour les SWVNT.

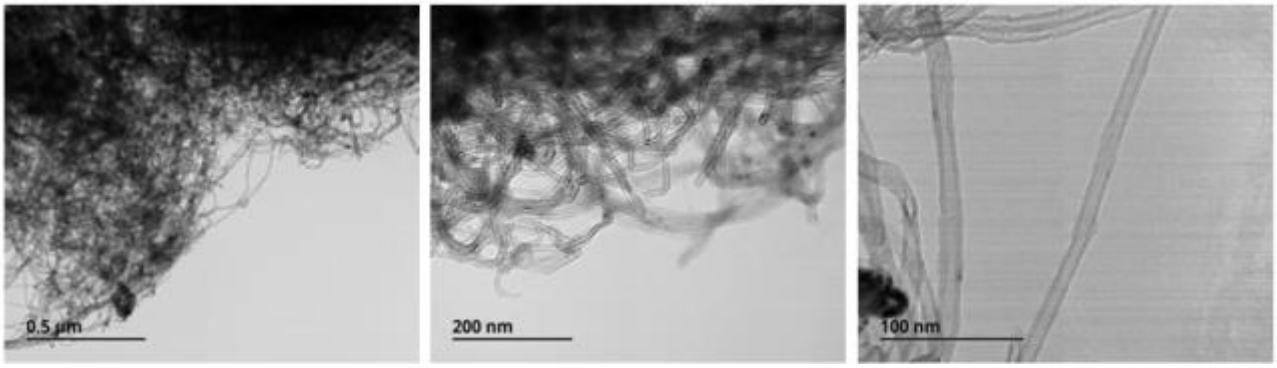


Figure 115 : Amas de CNT_NP, clichés MET (ZEISS 100kV).

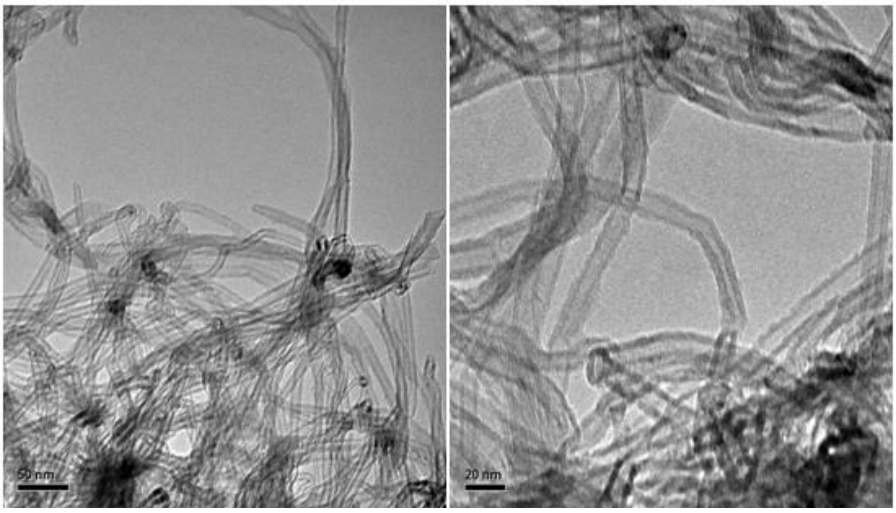


Figure 116 : Amas de CNT_NP, clichés MET (JOEL1230 120kV).

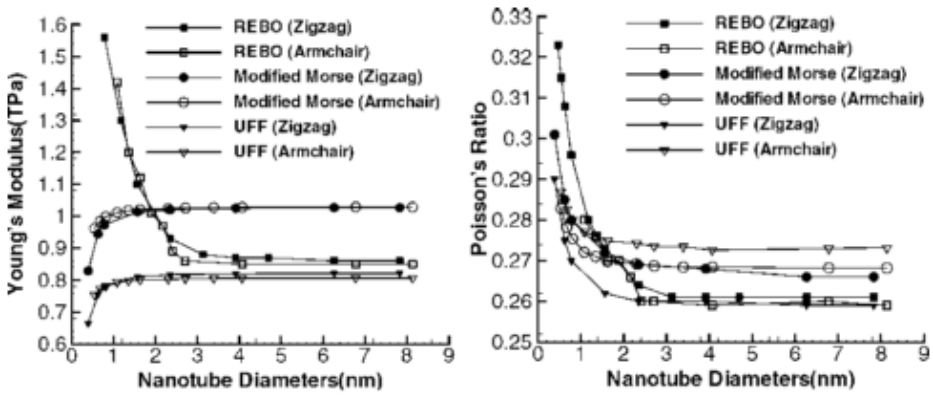


Figure 117 : Lien entre le diamètre d'un SWNT et (a) le module de Young et (b) le coefficient de poisson [223]. Par application de calculs de mécanique moléculaire avec les fonctions potentiels de REBO (Reactive Empirical Bond Order), de Morse modifié et d'UFF (Universal Force Field).

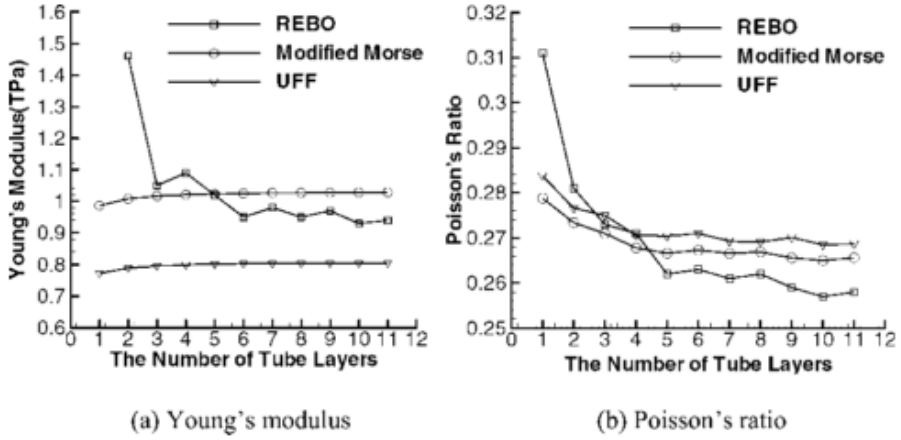


Figure 118 : Lien entre le nombre de paroi d'un MWNT et (a) le module de Young et (b) le coefficient de poisson [223].

Wang et al. [224] ont étudié l'influence de la longueur des MWNT alignés dans une matrice de bismaléïmide (BMI : polymère hautement visqueux de la famille des polybismaléimides). Ils ont constaté que plus les CNT sont longs plus les conductivités thermiques et électriques sont élevées (Figure 119). Par contre, la résistance à la traction et le module de Young ne présentent aucune dépendance vis-à-vis de la longueur des CNT. Par analyses MEB, ils ont montré que plus les CNT sont longs, plus le nombre de parois augmentent (pour des CNT obtenus par CVD (Annexe 2)). Les changements structuraux affectent de manière significative le transport des phonons et des électrons dans la structure du composite. Cependant une longueur et/ou un diamètre plus important des CNT n'entraînent aucun changement notable des propriétés mécaniques des nanocomposites.

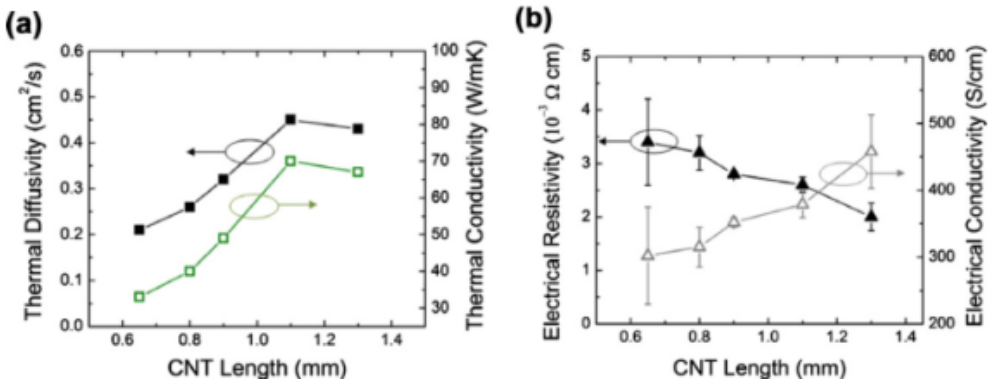


Figure 119 : Effet de la longueur des CNT sur (a) la diffusivité thermique et la conductivité thermique correspondante et (b) la résistance électrique et la conductivité des composites CNT(35wt.%)/BMI [224].

L'effet du rapport d'aspect (longueur/diamètre) des CNT sur les caractéristiques de percolation a été étudié par Shehzad et al. [225] dans une matrice thermoplastique. Le seuil de percolation permet de caractériser le comportement d'un ensemble de charges incomplètement connectées. Dans un tel système, le transport à longue distance est soit possible soit impossible, selon le nombre d'objets et de contacts entre eux. On parle de seuil de percolation pour définir la valeur critique, sous laquelle il n'existe que des amas de tailles finies (Figure 120) [207]. Une approche prenant en compte la longueur nominale et le diamètre des MWCNT individuellement plutôt qu'un paramètre de rapport d'aspect a permis d'expliquer au mieux la relation entre les dimensions des CNT et les caractéristiques de percolation. Ils indiquent que l'augmentation de la conductivité post-percolation par rapport à leur conductivité au seuil de percolation est dépendante du diamètre. Les CNT avec un diamètre supérieur, quelle que soit leur longueur nominale, ou si le diamètre est le même avec une longueur nominale plus

longue, seront les plus efficaces pour atteindre la conductivité maximale ou son plateau dans la région de post-percolation.

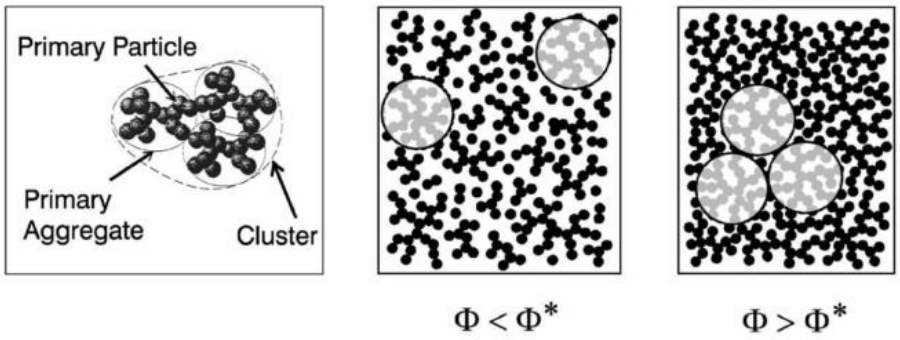


Figure 120 : Vue schématique de la morphologie des agrégats de charges dans trois régimes de concentration. Pour $\Phi<\Phi^*$ le renforcement est dû à l'amplification hydrodynamique par des particules ($\Phi<\Phi^+$) ou des groupes ($\Phi>\Phi^+$) avec $\Phi_{eff} = \Phi$ ou $\Phi_{eff} = \Phi / \Phi_A$ (Φ_A : fraction solide locale), respectivement. Pour $\Phi>\Phi^*$ le renforcement est dû à la déformation d'un réseau de charges plus flexible [207].

Les nanotubes sélectionnés ont un diamètre et une longueur relativement petits par rapport à la gamme commerciale existante : 2<Ø(nm)<60 et 0,2<L(µm)<5 (Tableau 30, Cf. 3-I.1.1). L'objectif est d'avoir un réseau de charges flexibles.

3-I.2. Caractérisation thermique des CNT

Les CNT sont utilisés pour améliorer les propriétés thermiques d'un nanocomposite. Les propriétés thermiques par DSC et TGA des charges seules et leur intégration dans la matrice sont décrites dans ce paragraphe.

3-I.2.1. Caractérisation par DSC

Les nanocharges ont été testées par DSC, selon le programme 3, avec des cycles de chauffe-refroidissement-chauffe, à une vitesse de 20°C/min, sous azote (Figure 121).

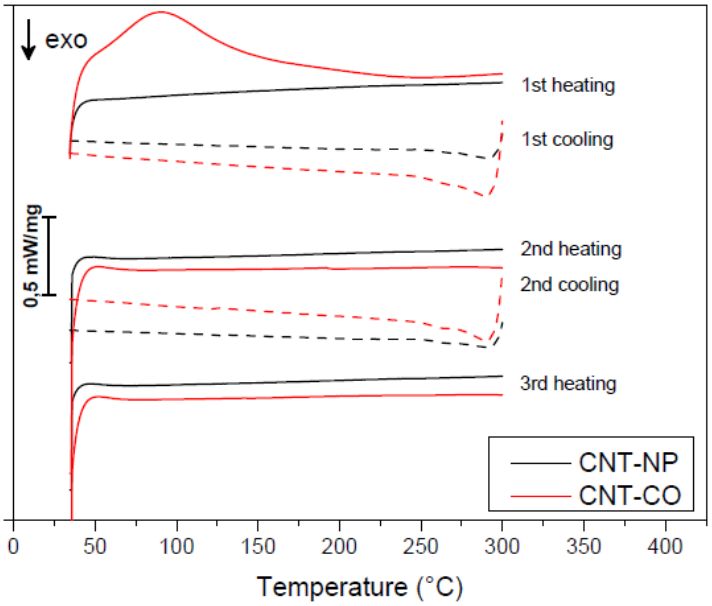


Figure 121 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} sous N_2 des CNT seuls.

Ces essais visent à obtenir une première approximation du comportement thermique des CNT au cours d'un cyclage thermique. Les thermogrammes des CNT-CO présentent un pic endothermique vers 97°C, inexistant pour les CNT-NP. Ce pic est dû à une évaporation puisqu'il disparait lors des montées en température suivantes. Etant donné que, dans ces conditions d'essais, les CNT-NP ne présentent pas de transition thermique, on peut supposer que cette évaporation peut être celle de l'eau. En effet, l'eau est plus difficile à éliminer sur les CNT-CO en raison de la présence de groupement COOH (liaisons hydrogènes) qui les captent (permis grâce aux fonctions acide carboxylique).

3-I.2.2. Caractérisation par TGA

Les résultats obtenus pour l'analyse thermogravimétrique sont présentés sur la Figure 122 et dans le Tableau 31. Les courbes sont obtenues avec les programmes 3 et 4 présentés partie 2-IV.2.2.2. La perte de masse sous air se fait en une seule grande étape.

Tableau 31 : Résultats des analyses TGA pour les CNT.

Atmosphère		**$T_{5\%}$ (°C)**	**$T_{10\%}$ (°C)**	**$T_{50\%}$ (°C)**	**Résidu (%)**
Air	CNT-NP	737 ±2	758 ±4	714 ±4	40,9 ±6,4
	CNT-CO	255 ±1	377 ±1	667 ±4	3,3 ±0,7

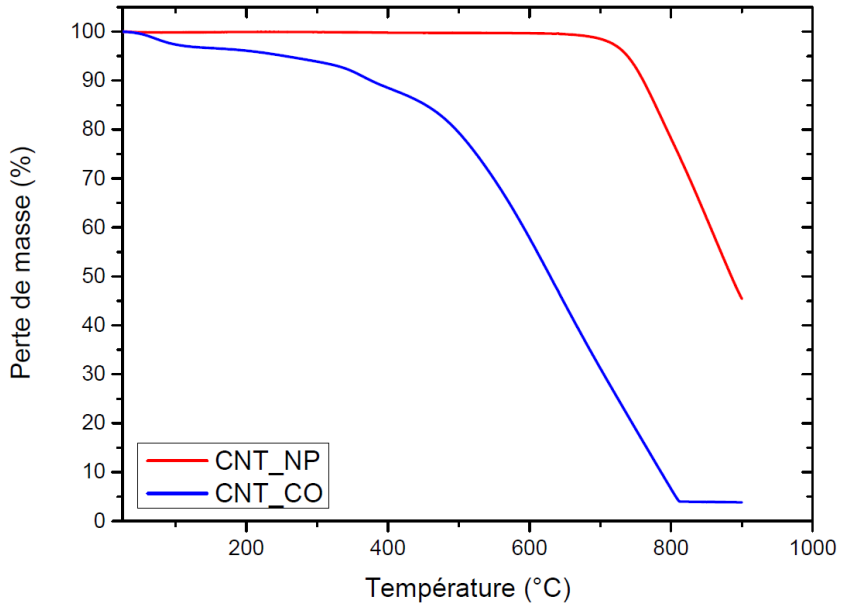


Figure 122 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du CNT-NP et CNT-CO sous air.

Les CNT-NP semblent présenter une meilleure stabilité thermique comparée aux CNT-CO. En effet, la présence de groupes fonctionnels composés d'atomes d'oxygène favorise la dégradation oxydative diminuant ainsi les performances thermiques. Cela est également observé dans la littérature par Heidarian et al. [110]. Après une première perte de masse autour de 100°C associée à l'évaporation de l'eau résiduelle, nous pouvons observer le début d'une première dégradation des CNT-CO autour de 350°C qui s'accentue vers 500°C, qui peut être lié à la dégradation des fonctions organiques greffées. En revanche, les CNT-NP restent stables jusqu'à 700°C sous air.

3-I-3. Caractérisation par FTIR

Ces essais permettent de valider la présence du groupe fonctionnel acide carboxylique sur les CNT-CO. Les deux spectres obtenus sont identiques (Figure 123). La faible qualité des spectres obtenus est due à l'utilisation d'un cristal diamant moins adapté pour l'étude des matériaux absorbants.

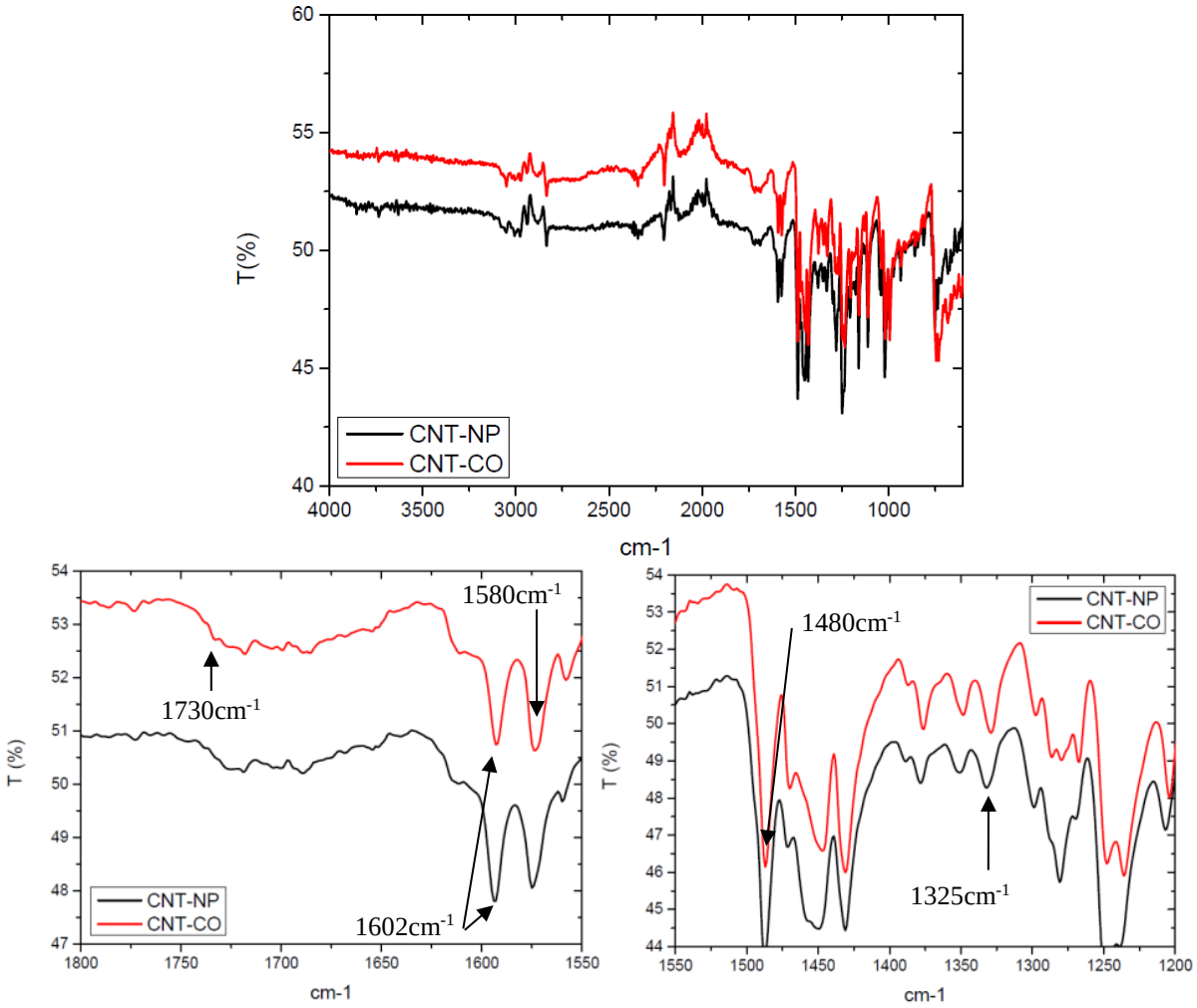


Figure 123 : Spectres FTIR des CNT-NP et CNT-CO.

La région de 1200 cm^{-1} à 1700cm^{-1} correspond aux groupes de bandes les plus intenses et sont attribuées à l'élongation de la liaison C-C [226]. Les vibrations C-C se produisent en raison des défauts internes [227]. La présence de défauts dans la structure des nanotubes de carbone peut être mise en évidence par deux pics. Le premier est induit par un défaut de structure des tubes et est identifiée à 1325cm^{-1}. Le deuxième situé à 1580cm^{-1} est associé au mode d'étirement tangentiel des liaisons C=C du graphite. Les pics vers 1602cm^{-1} et 1480cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement caractéristiques des liaisons C-C, liées aux modes de vibration des phonons des CNT [124] [117].

Une analyse approfondie montre une bande supplémentaire pour les CNT-CO vers 1730cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison C=O de l'acide carboxylique (utilisé pour fonctionnaliser les parois des CNT).

3-I-4. Bilan des caractérisations des CNT

Une caractérisation des charges seules a été réalisée afin d'évaluer leur impact lorsqu'elles seront incorporées dans une matrice élastomère. L'influence du protocole de réalisation des nanocomposites à base de CNT ainsi que la caractérisation de l'état de dispersion obtenue sont ensuite présentées.

3-II. Mélanges réalisés

Le procédé de mise en forme reste le même que celui présenté dans le chapitre précédent.

3-II.1. Nanocomposites G+R+CNT étudiés

Pour cette étude, nous avons travaillé avec différents taux de charges. Les compositions étudiées sont présentées Tableau 32. Notons que pour les mélanges CNT-CO, 15phr n'a pas été testé pour des raisons de difficulté de mise en œuvre.

Tableau 32 : Mélanges des nanocomposites FKM/CNT réalisés.

Nom du mélange	Taux de charges
G + R	
G + R + CNT_NP	5, 10 et 15 phr
G + R + CNT_CO	5 et 10 phr

Sur la base des travaux concernant un FKM/CNT d'Endo et al. [115], il a été décidé de travailler à fort taux de charges, car ils conduisent à une amélioration significative des propriétés thermiques à partir de 10phr.

3-II.2. Protocole de réalisation

La bonne dispersion des nanocharges est indispensable pour la réalisation de nanocomposites. Elle est réalisée suivant deux étapes: l'étape de pré-dispersion dans un solvant et celle de dispersion des charges dans une solution contant les agents de réticulation et la matrice (cf. Figure 128). Le procédé de mise en forme reste le même que celui présenté dans le chapitre précédent. Le solvant de dispersion est toujours l'acétone.

3-II.2.1. Les enjeux de la dispersion des CNT

L'enjeu dans la dispersion des CNT est d'apporter suffisamment d'énergie pour permettre leur dés-agglomération sans pour autant les « endommager ». L'énergie fournie au mélange doit être supérieure à l'énergie de liaisons des agrégats mais inférieure à l'énergie de fracture des CNT (0,5-6J/m²) [228][229]. A titre d'exemple, Baughman et al. [230] ont montré que le regroupement sous forme de faisceaux entraîne une diminution des propriétés mécaniques et électriques comparativement aux résultats théoriques calculés.
En solution, il faut tout d'abord « casser » les agrégats de nanotubes de carbone obtenus à l'issue de la synthèse et donc aller à l'encontre des interactions de Van der Waals qui existent entre deux nanotubes (interactions à courtes distances). La Figure 124 représente le potentiel d'interaction de deux SWNT parallèles en fonction de la distance entre eux. Lorsque les nanotubes sont à une distance comprise entre 0 et 2,5nm, ce potentiel chute fortement indiquant une forte attraction entre eux. La Figure 124 prédit

une énergie de contact 40 000 fois supérieure à l'énergie thermique. Cette interaction attractive n'est toutefois que de courte portée et atteint des valeurs en dessous d'un k_BT (1 k_BT = 25meV) sur seulement 2,5nm de séparation. Il faut donc pour isoler et stabiliser les CNT, soit atténuer l'énergie de cohésion à courte distance, soit utiliser une répulsion relativement faible mais de longue portée pour créer une « barrière » qui empêche les nanotubes de s'approcher de la région où le potentiel est le plus attractif [231]. Plusieurs dispositifs sont susceptibles d'aller à l'encontre de ces interactions : l'agitation magnétique, le mélangeage mécanique, le reflux, mais aussi les ultrasons, sous forme de bain ou de sonde. Ces dispositifs sont utilisés avec des agents dispersants (Cf. chapitre 1). Liu et Choi [232] ont étudié l'impact de ces différentes méthodes sur la qualité de la dispersion. Ils concluent que la dispersion aux ultrasons est la meilleure technique pour rompre les amas de CNT et obtenir une répartition convenable des CNT dans la matrice.

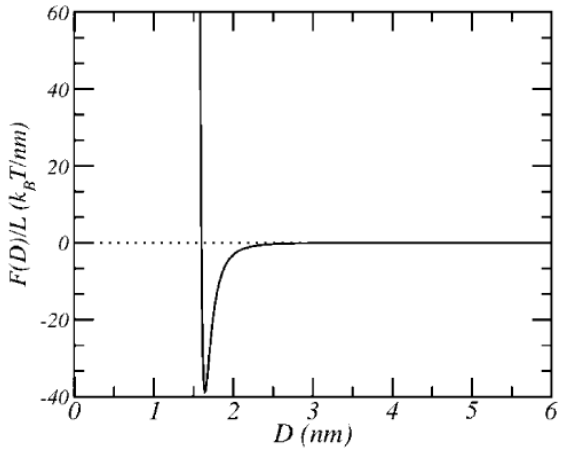


Figure 124 : Interaction par unité de longueur entre deux SWNT de 1µm de long, en fonction de la distance entre les deux tubes [233] [234].

Les ultrasons à haute puissance délivrés par les sondes à ultrasons permettent des dispersions métastables de CNT et de CNT/polymère dans différents types de solvants. Il faut toutefois noter que les ultrasons utilisés pendant une longue durée ou à forte puissance peuvent « casser » les nanotubes de carbone et donc diminuer leur rapport d'aspect.
Les paramètres influençant la dispersion sont : la viscosité du mélange, la tension de surface, la densité, la masse moléculaire (solvant et/ou matrice) et le solvant dispersif. Cependant, dans le cas d'une dispersion aux ultrasons, les paramètres de sonication sont les plus importants [121]. La dispersion aux ultrasons est privilégiée pour rompre les interactions de Van der Walls.

3-II.2.2. Principe et paramètres de la sonde à ultrason

La sonde à ultrasons convertit, par le biais d'un transducteur, l'énergie électrique en énergie mécanique à haute fréquence. L'amplitude des vibrations peut atteindre une centaine de microns à une fréquence de 20kHz. Les vibrations transmises au liquide créent une alternance de cycles de haute pression (compression) et de basse pression (raréfaction). Des bulles sont créées pendant les cycles de basses pressions (Figure 125). L'implosion des bulles est appelée cavitation. Ce phénomène est responsable de la dissipation d'une énergie considérable au niveau du point d'implosion et génère une agitation intense à la pointe de la sonde. Ce procédé de dispersion entraine une forte élévation de la température. Localement la température approche les 5 000°C, les bulles de cavitation se propagent à une vitesse de 280m.s^{-1}, entrainant des pressions de 2000 bars (Figure 125).

L'ultrason se contrôle avec deux paramètres : le temps et la puissance afin de calculer l'énergie, soit Energie = Puissance x temps [228]. Cependant d'autres paramètres jouent sur la qualité de la dispersion aux ultrasons (Annexe 15) [235] [236] [103] [237] [238].
Dans notre cas, les ultrasons sont appliqués aux CNT en plongeant directement la microsonde dans le mélange acétone/CNT. Le générateur d'ultrasons employé est un Hielscher UP400S. Il possède une puissance maximale de 400 W pour 24kHz et est équipé d'une microsonde en alliage à base de titane de diamètre 3mm. Après différents essais expérimentaux, les paramètres suivants sont établis. L'amplitude de vibration (déplacement maximum de l'extrémité de la sonotrode) est fixée à 90% de l'amplitude de vibration maximale (210 µm). Les ultrasons ne sont pas appliqués de manière continue mais sous forme de pulsations à des intervalles de 2s d'application pour 2s d'arrêt. Un bain de glace est utilisé pour réfrigérer les dispersions pendant l'application des ultrasons et éviter l'évaporation trop rapide de l'acétone (Figure 234, Annexe 16). Au vu de la bibliographie réalisée, le temps de dispersion n'excédera pas 2h.

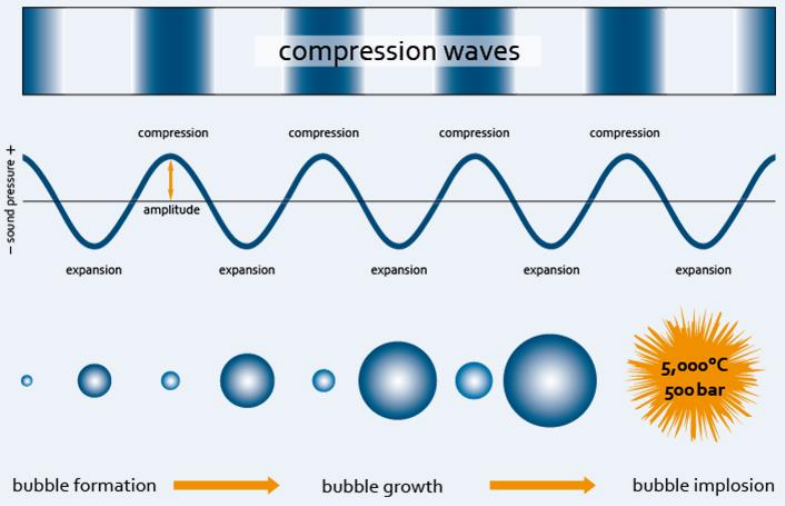


Figure 125 : Présentation du processus de cavitation [239].

3-II.2.3. Impact de l'ultrason sur les CNT

L'utilisation de sonde à ultrasons, comme précisé précédemment, présente le risque d'apporter des modifications structurales sur les CNT. Pour voir l'impact des ultrasons, notamment sur la longueur des CNT, Badaire et al. [240], dans le cas de SWNT dispersés dans du dodécylsulfate de sodium, ont étudié leur fragmentation par des mesures statistiques de leur longueurs effectuées par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les auteurs montrent que cette dégradation est d'autant plus importante que la puissance ou le temps d'application des ultrasons sont élevés. Ils remarquent qu'il est préférable d'employer de fortes puissances d'ultrasons pour individualiser les SWNT initialement en faisceaux.

En considérant qu'un mélange moins visqueux est plus agressif pour les CNT à cause d'une propagation plus rapide des bulles de cavitation, on peut évaluer l'impact du temps de dispersion d'un mélange acétone/CNT sur les CNT. Pour cela, les nanoparticules sont étudiés par MET pour mettre en évidence d'éventuelles modifications de structure (diminution de longueur, apparition de « coude » le long des CNT, …).

Les temps de dispersion testés sont : 15min, 30min, 45min, 1h, 1h30, 2h et 2h30. Les clichés MET obtenus pour 30min et 2h30 sont respectivement présentés sur la Figure 126 et la Figure 127.

Ces derniers ne montrent pas de différences significatives, concernant la surface et la longueur des tubes. Le phénomène de « wrapping » (Annexe 2) a également été étudié et on observe qu'il semble équivalent dans les deux cas précités. Il s'est avéré que même pour un temps assez long (3h), aucune dégradation ne pouvait être imputée à la dispersion par ultrasons. Dans la partie suivante, l'impact du temps de dispersion sur la dispersion des CNT dans le FKM est étudié avec les mêmes techniques.

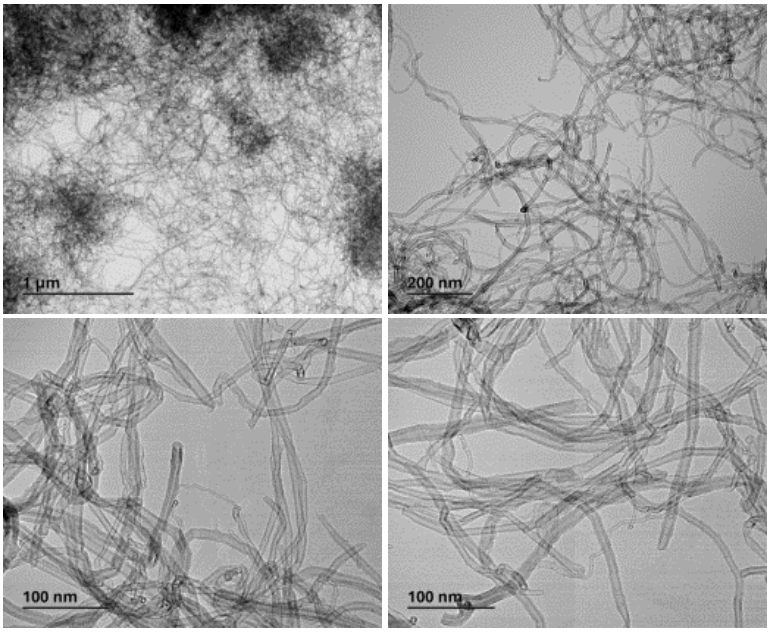


Figure 126 : Clichés MET pour un temps de dispersion de 30min à 360W, (mélange acétone/CNT).

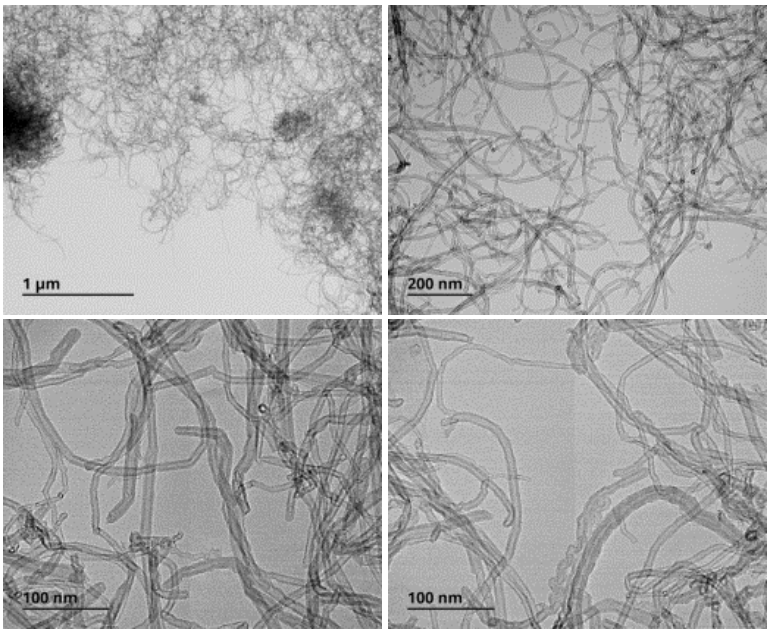


Figure 127 : Clichés MET pour un temps de dispersion de 2h30 à 360W, (mélange acétone/CNT).

Le temps de 2h30 est choisi car il correspond au temps total de dispersion (pré-dispersion + dispersion) qui est appliqué aux CNT. Si aucune modification des CNT n'est observée, dans ces conditions, on peut supposer qu'il en sera de même dans un mélange FKM/CNT, en raison d'une viscosité plus importante réduisant la mobilité des nanotubes et les réduisant la possible dégradation structurelle.

3-II.2.4. Protocoles de dispersion des nanocomposites à base de CNT

Plusieurs écueils ont été rencontrés lors de la réalisation des mélanges avec CNT. Le premier problème concerne l'état de surface des films obtenus après évaporation de l'acétone sur format film mince. C'est ce protocole qui est maintenant présenté (Figure 128).

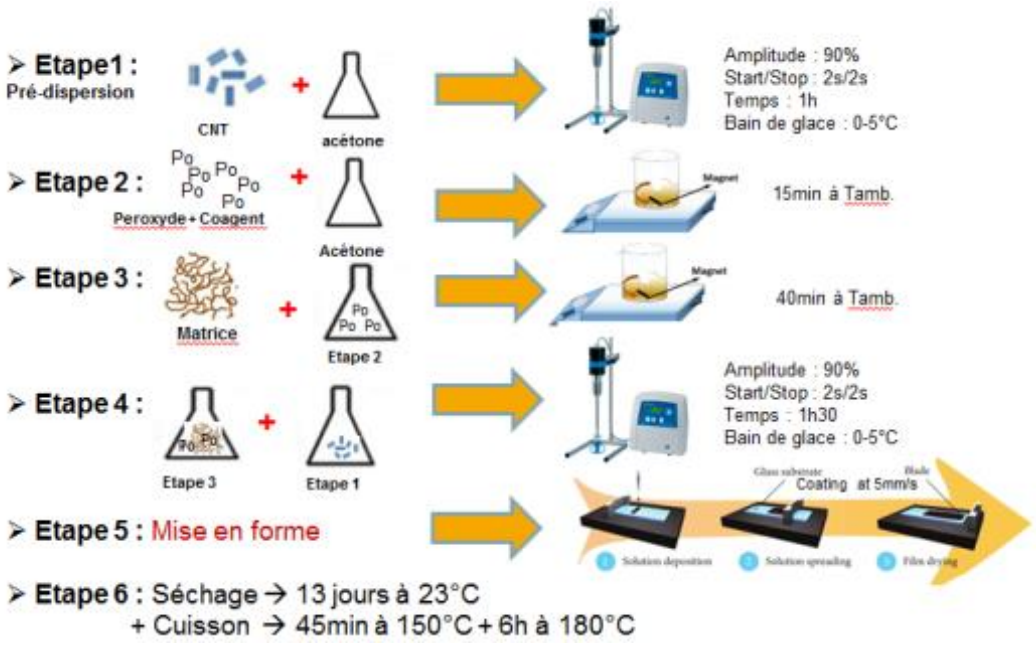


Figure 128 : Protocole de dispersion des nanotubes de carbone.

Comme évoqué dans le chapitre 1, il est indispensable de pré-disperser les CNT afin de rompre les interactions de Van der Walls à courte distance (étape 1, Figure 128). De par le procédé de mélangeage utilisé, il est plus facile de « casser » ces interactions dans un solvant plutôt que dans la matrice en raison, d'une viscosité plus basse. Cependant, faire cela n'est pas sans quelques inconvénients. En effet, dans un solvant, les CNT_NP risquent de se réagglomer plus facilemnt après de l'étape de pré-dispersion. Le risque est moins important avec les CNT_CO en raison de la fonctionalisation avec des groupements acide carboxylique qui permet de stabiliser les nanotubes dans le solvant. De même, avec le procédé développé, les CNT sont directement intégrés à la matrice après la pré-dispersion pour limiter cet effet de réagglomération (principe des solutions colloïdales). Pour l'étape 1, les paramètres sont fixés sur la base de la littérature [232], soit un temps de pré-dispersion d'une heure dans un bain de glace pour éviter l'échauffement et l'évaporation de l'acétone (Annexe 16).

Les étapes 2 et 3 correspondent au mélangeage du système de réticulation et de la matrice dans un volume d'acétone. Celui-ci est réalisé à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique.
L'étape 4 est l'étape de dispersion, la solution de l'étape 1 est intégrée dans la suspension de l'étape 3. C'est à cette étape que differents temps de dispersion ont été testés. L'étude de l'impact de ce temps est détaillée partie 3-II.5.
L'étape 5 correspond à la mise en forme de la suspension en film mince (cf. 2-III.1). Des temps de séchage en température ont été réalisés. Etant donné la température d'ébulition de l'acétone (40°C), il s'est avéré que les films « bullaient » en surface lors de l'application d'un séchage en température. Pour ne pas rajouter d'incertitudes aux essais réalisés par la suite notamment sur l'influence de ce traitement thermique sur d'autres propriétés, il a été choisi de sécher les films à température ambiante dans une salle thermostatée.

3-II.3. Optimisation de l'état de dispersion du G+R+CNT

L'optimisation de l'état de dispersion est une étape primordiale directement responsable de la qualité des propriétés mécaniques. Pour la mise en place de ce protocole et dans l'objectif d'économiser de la matière, il a été décidé de travailler sans système de réticulation, c'est à dire avec des mélanges contenant seulement la matrice et les nanocharges.
Compte tenu du fait que les CNT-NP sont non fonctionnalisés, il a été décidé, dans un premier temps de disperser les charges dans la matrice pour freiner les interactions de Van der Walls à courtes distances qui favorisent la réagrégation des CNT. Cependant, et en raison de la viscosité de la matrice, la qualité de la pré-dispersion a nécessité qu'elle soit réalisée dans l'acétone directement (comme présenté précédemment, étape 1 de la Figure 128).
Un temps de pré-dispersion est fixé à 1h, durée, qui, étant donné le taux de CNT dans le solvant, s'est avérée être un bon compromis pour ne pas rallonger la durée de fabrication total.

Trois temps de dispersion ont été testés : 1h, 1h30 et 2h. Ces temps correspondent aux temps de dispersion des CNT dans la matrice (étape 4, Figure 128). Les états de dispersion sont observés à cœur avec un MET.

Tableau 33 : Paramètres de dispersion des nanocomposites à base de CNT réalisés

Nom du mélange	5phr	10phr	15phr
G + R + CNT_NP	5ml	15ml	25ml
G + R + CNT_CO	13ml	32ml	-

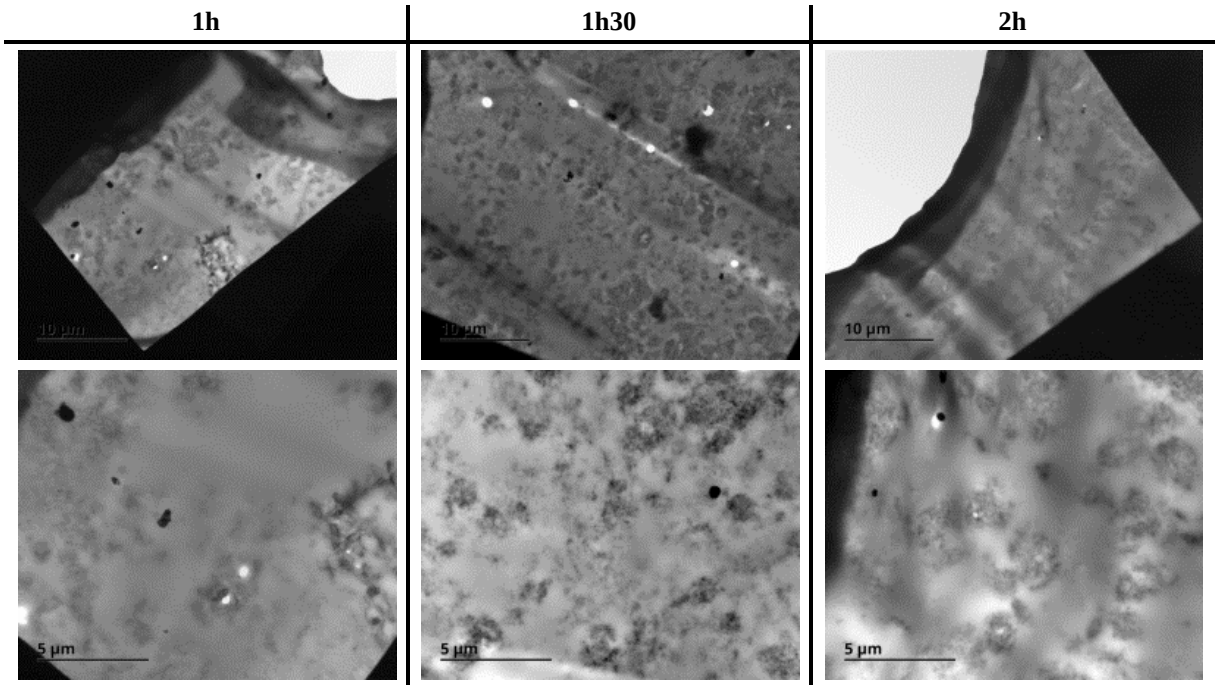


Figure 129 : Clichés MET de G+CNT-NP_5phr après exposition à trois temps d'ultrasons : 1h, 1h30 et 2h.

Après répétition des analyses présentées ici, il s'est avéré qu'un temps de dispersion dans l'étape 4 de 1h30 permet d'obtenir le meilleur état de dispersion (Figure 129-Figure 131).
Une fois le temps de dispersion optimisé, il a fallu ajuster les quantités de solvant en fonction du taux de charges dans les mélanges G+R+CNT, et cela en raison d'états de surface médiocres (Figure 132a). En effet, la surface des films obtenus était visuellement rugueuse et « vallonnée », défauts plus liés au

processus d'obtention des échantillons qu'aux nanoparticules ajoutées. Pour cela, des essais faisant varier la quantité de solvant pour obtenir le meilleur état de surface possible ont été réalisés. Le Tableau 33 répertorie les volumes de solvant nécessaires à la réalisation des nanocomposites.

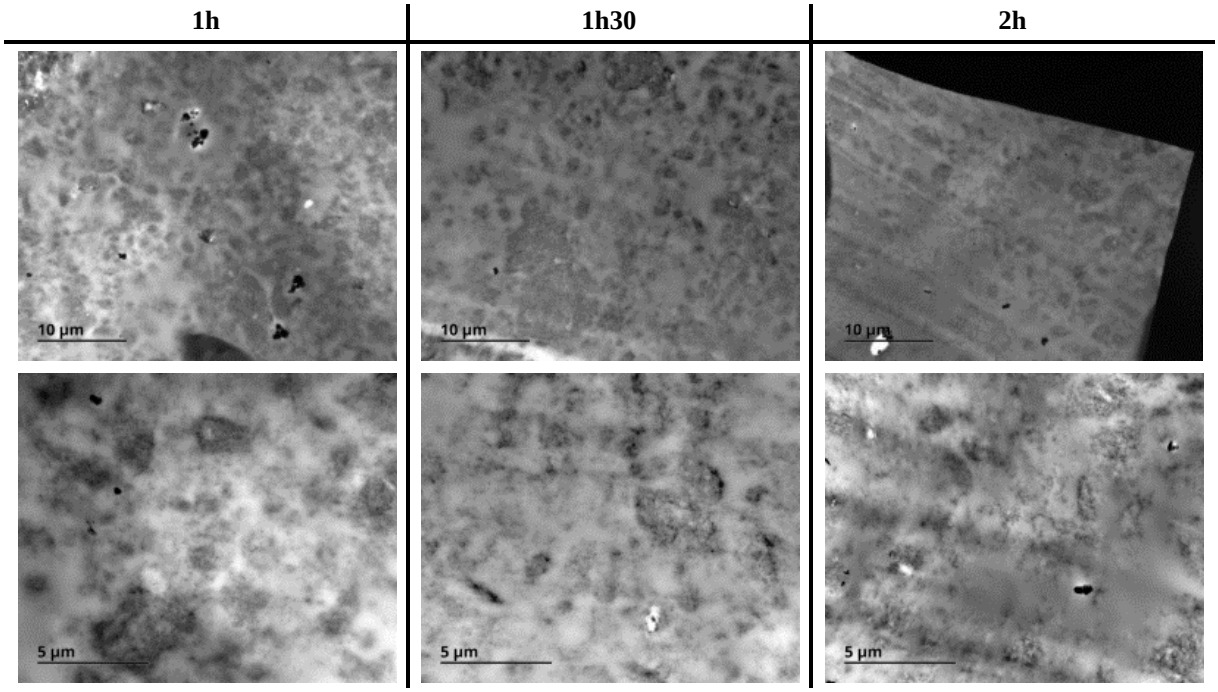


Figure 130 : Clichés MET de G+CNT-NP_10phr après exposition à trois temps d'ultrasons : 1h, 1h30 et 2h.

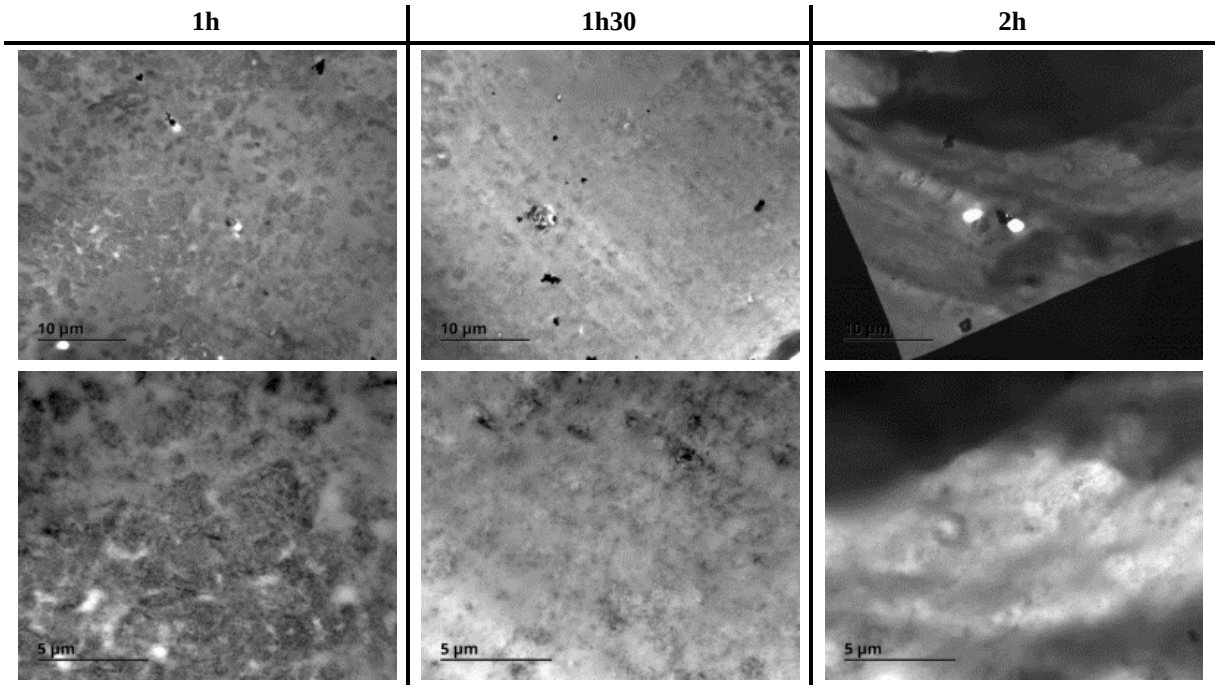


Figure 131 : Clichés MET de G+CNT-NP_15phr (après exposition à trois temps d'ultrasons : 1h, 1h30 et 2h.

Les états de surfaces ont également été analysés par MEB. Ici, sont présentés les clichés obtenus pour le G+R+CNT-NP_5phr et le G+R+CNT-CO_5phr (Figure 133 et Figure 134). Ils donnent une information supplémentaire concernant la qualité de la dispersion. On remarque que comme observé pour les analyses MET, celles-ci sont correctes. Liu et Choi [232] ont étudié la qualité de la dispersion de mélanges à haut taux en CNT par analyses MEB et MET. A titre de comparaison, la Figure 135

présente l'état de surface obtenu pour des CNT-CO dans une matrice PDMS chargée à 7phr, pour un temps optimisé de dispersion dans du chloroforme (solvant choisi pour ses capacités à disperser la matrice PDMS et les charges).

(a) **(b)**



Figure 132 : Etat de surface des films obtenus. (a) en cas de mauvaise dispersion (b) dans les conditions optimisées.

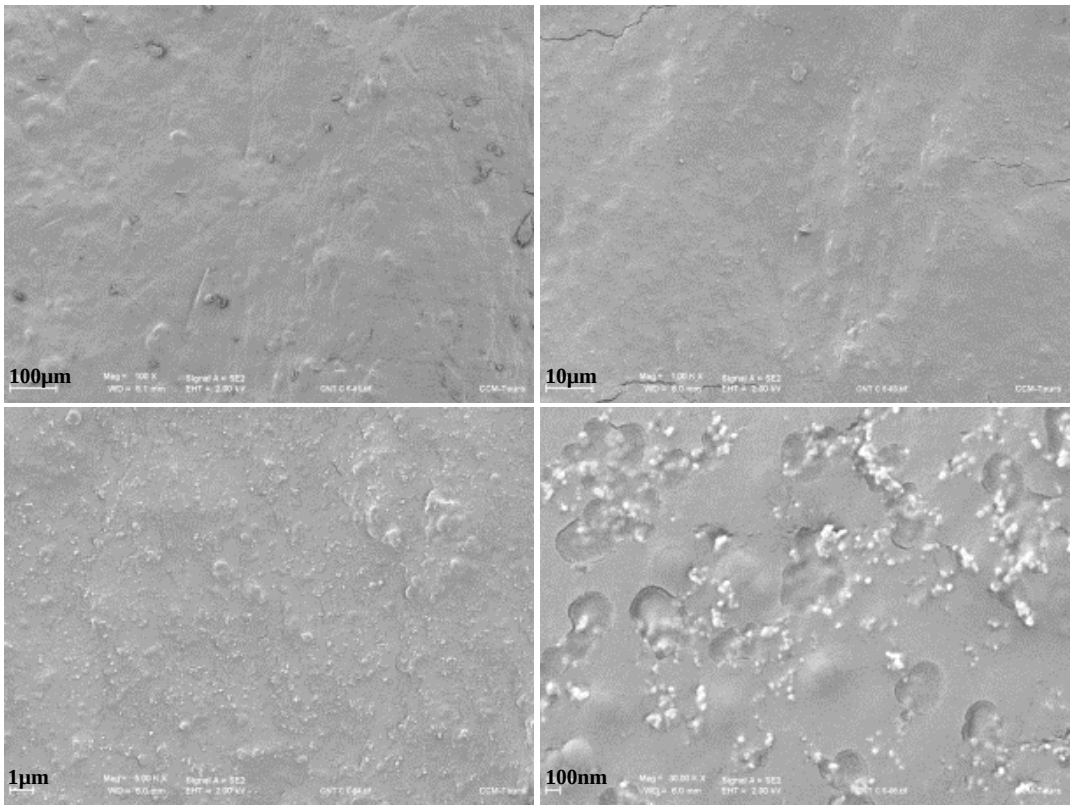


Figure 133 : Clichés MEB de la surface d'un film G+R+CNT-CO_5phr réticulé.

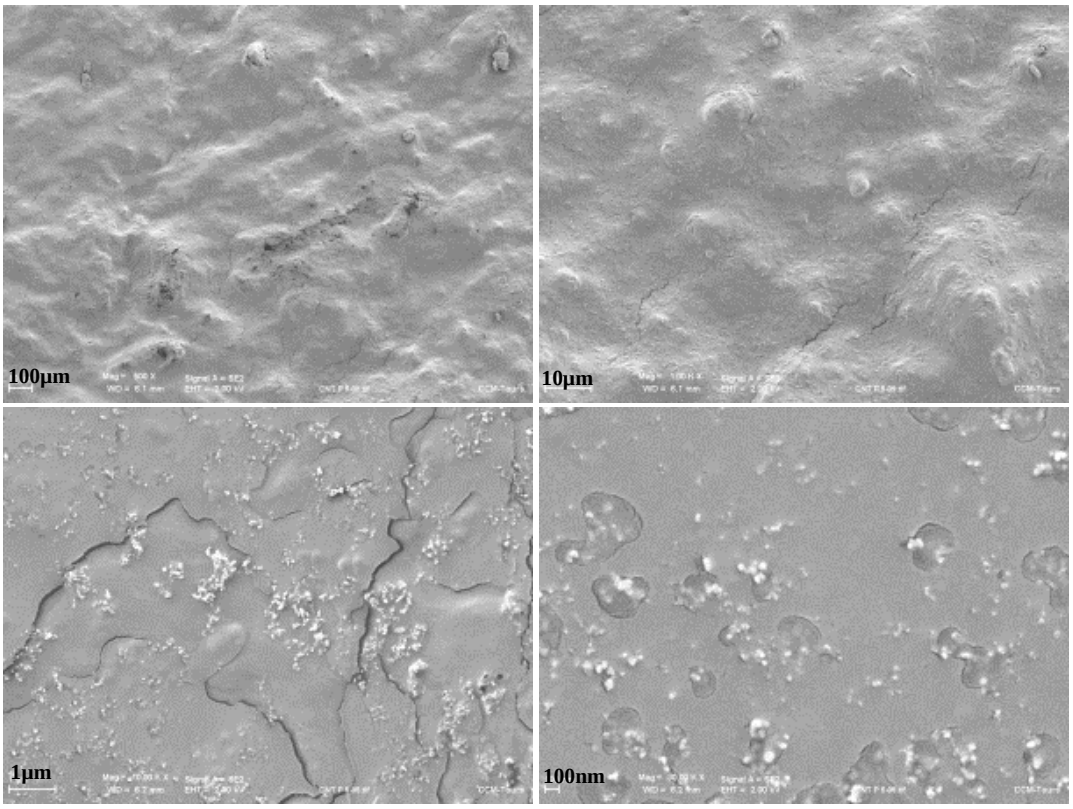


Figure 134 : Clichés MEB de la surface d'un film G+R+CNT-NP_5phr réticulé.

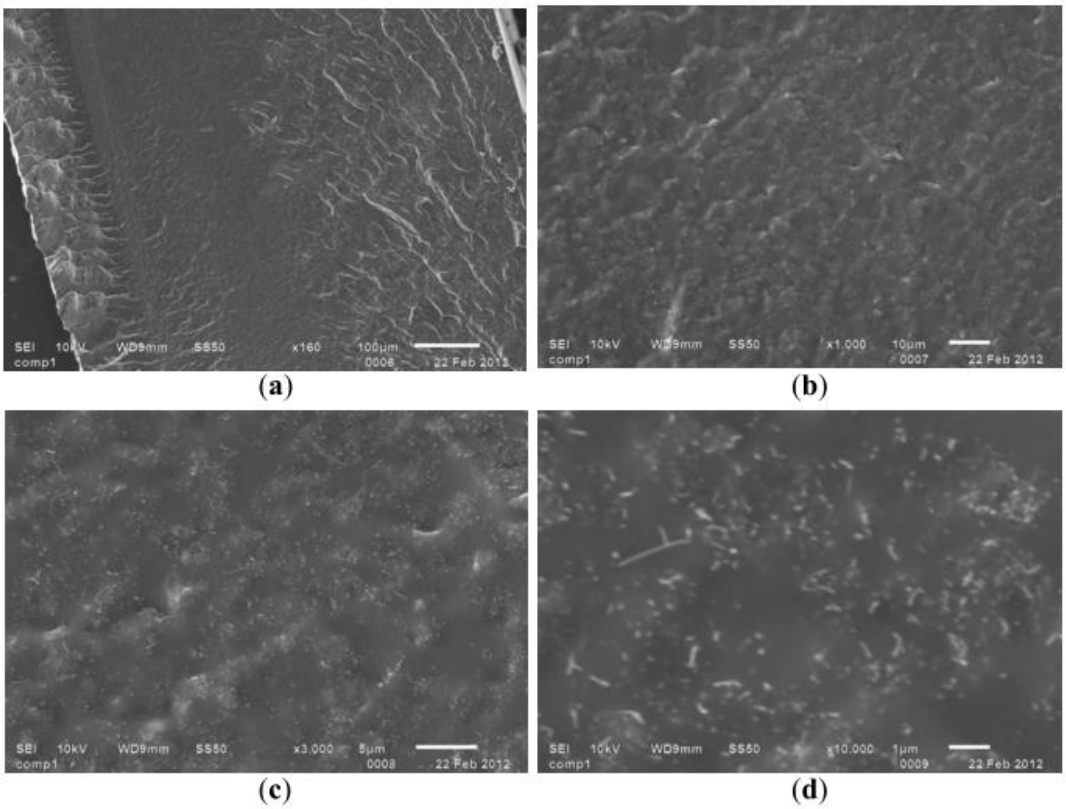


Figure 135 : Images MEB montrant des MWCNT dispersés sur une coupe transversale de nanocomposite PDMS/CNT. Le nanocomposite contient environ 7phr de nanotubes de carbone fonctionnalisés répartis dans toute sa matrice. L'observation a été faite sur la même zone de surface avec le grossissement croissant suivant: (a) x160 ; (b) x1000 ; (c) x3000 ; et (d) x10 000 [232].

3-II.4. Bilan dispersion des CNT

La dispersion de nos mélanges a été optimisée dans des conditions de laboratoire. Il est à noter que le format de fabrication complique la tâche et semble moins adapté à la fabrication des nanocomposites FKM/CNT que des méthodes par obtention de plaque. La caractérisation thermomécanique des mélanges est présentée pour mettre en évidence l'impact des CNT sur les propriétés thermomécaniques du polymère de référence et étudier plus en détail l'impact du format de fabrication sur ce nanocomposite.

3-III. Caractérisation thermiques du G+R+CNT

Afin de mettre en évidence l'intérêt des CNT pour améliorer les caractéristiques thermomécaniques de notre nanocomposite, nous allons dans un premier temps procéder à une caractérisation thermique des mélanges présentés précédemment, puis leurs propriétés mécaniques et enfin thermomécaniques sont élucidées.

3-III.1. Analyses DSC du G+R+CNT

Des essais DSC ont été réalisés sur les nanocomposites bruts et vulcanisés. Une température de transition vitreuse (Tg) est clairement observée dans tous les cas (Figure 136). Les pics exothermiques détectés lors du chauffage des films composites crus peuvent être attribués à la réaction de réticulation activée thermiquement. L'enthalpie correspondante (ΔH) a été mesurée à partir de l'aire des pics exothermiques des thermogrammes. Toutes les données sont résumées dans le Tableau 34. La caractérisation des échantillons crus permet de valider, en analysant l'évolution de $\Delta H_{Théorique}$ (rapporté à la masse réelle de G+R), si l'ajout de CNT influence l'enthalpie de réaction de vulcanisation. Les mélanges ont été analysés suivant les programmes 1 et 2.

Tableau 34 : Résultats des analyses DSC pour le nanocomposite G+R+CNT cru et réticulé. (ΔH_{Total} : mesure de la masse totale de l'échantillon et $\Delta H_{Théorique}$: mesure rapportée à la masse réelle de G+R)

G+R	Cru	T_g (°C)	-16,8 ±0,1	
		ΔH_{Total} (J/g)	-24,6 ±0,7	
	Vulcanisé	T_g (°C)	-16,2 ±0,1	
		phr	5	10
G+R+CNT-NP	Cru	T_g (°C)	-18,4 ±0,2	-16,7 ±0,3
		ΔH_{Total} (J/g)	-16,7 ±3,5	-15,3 ±1,2
		$\Delta H_{Théorique}$ (J/g)	-23,5	-22,4
	Vulcanisé	T_g (°C)	-14,9 ±0,5	-17,2 ±0,1
G+R+CNT-CO	Cru	T_g (°C)	-17,8 ±0,3	-17,3 ±0,07
		ΔH_{Total} (J/g)	-16,3 ±2,1	-2,5 ±0,1
		$\Delta H_{Théorique}$ (J/g)	-23,5	-22,4
	Vulcanisé	T_g (°C)	-15,7 ±0,6	-17,4 ±0,2

Malgré de faibles variations, deux observations ressortent de ces analyses : une baisse de la Tg sur les échantillons crus contenant les CNT et une sensible augmentation de la Tg pour ces mêmes échantillons vulcanisés.

Analyse des échantillons crus :

La sensible augmentation de Tg observée avec l'augmentation de la quantité de CNT pour le composé cru suggère une augmentation des interactions CNT/FKM. La diminution du $\Delta H_{Théorique}$ en présence de CNT peut indiquer que les CNT gênent la réaction de réticulation (Tableau 34). Il n'y donc pas de réaction chimique avec la matrice. La Figure 136 montre l'évolution de l'enthalpie de la réaction de réticulation. On remarque que le ΔH_{Total} diminue très rapidement avec les CNT fonctionnalisé. Cela pourrait s'expliquer par une réaction des CNT-CO avec le système de réticulation (Tableau 34 et Figure 136b). Certaines études ont indiqué que l'ajout de CNT fonctionnalisés pouvait absorber des espèces accélératrices de réticulation et par conséquent retarder la vulcanisation. Par conséquent, le taux de vulcanisation de la matrice diminue. Lee et al. [150] indiquent que la présence de MWNT dans la matrice entrave la réaction de réticulation du FKM en affectant la mobilité des chaînes polymères. Ils affirment que cela a déjà été observé et ce dans divers systèmes composites [150].

On suppose ainsi que les particules agissent principalement comme un plastifiant, apportant un volume libre supplémentaire. Cependant, ces variations restent minimes, les interactions intermoléculaires avec le FKM restent faibles. Avec les CNT fonctionnalisés, on observe une diminution de la Tg par rapport au mélange G+R quel que soit le taux de charges (Tableau 34). La diminution de la Tg avec des CNT fonctionnalisés par les groupes -OH ou -COOH a déjà été observée dans une matrice époxy [221]. Ils attribuent la baisse de la Tg à deux phénomènes : un espace plus large entre la matrice et les CNT (phénomène de répulsion) et une quantité de polymère en augmentation autour des CNT fonctionnalisés (meilleure dispersion en raison de la fonctionnalisation). Ainsi, les segments de chaîne époxy ont plus de liberté pour changer de position, même à une température relativement basse, induisant une Tg plus faible.

Au regard des résultats obtenus avec les CNT-NP, on observe que à 5phr la diminution de la Tg est plus importante que celle obtenue avec les CNT-CO (Tableau 34). On peut attribuer ce phénomène par un effet plastifiant de la charge, apportant un volume libre supplémentaire. Cela pourrait expliquer qu'à 10phr la Tg pour les FKM/CNT-NP soit sensiblement plus haute que celle des FKM/CNT-CO, avec des valeurs pour ce dernier toujours inférieures ou égales à celles du mélange G+R.

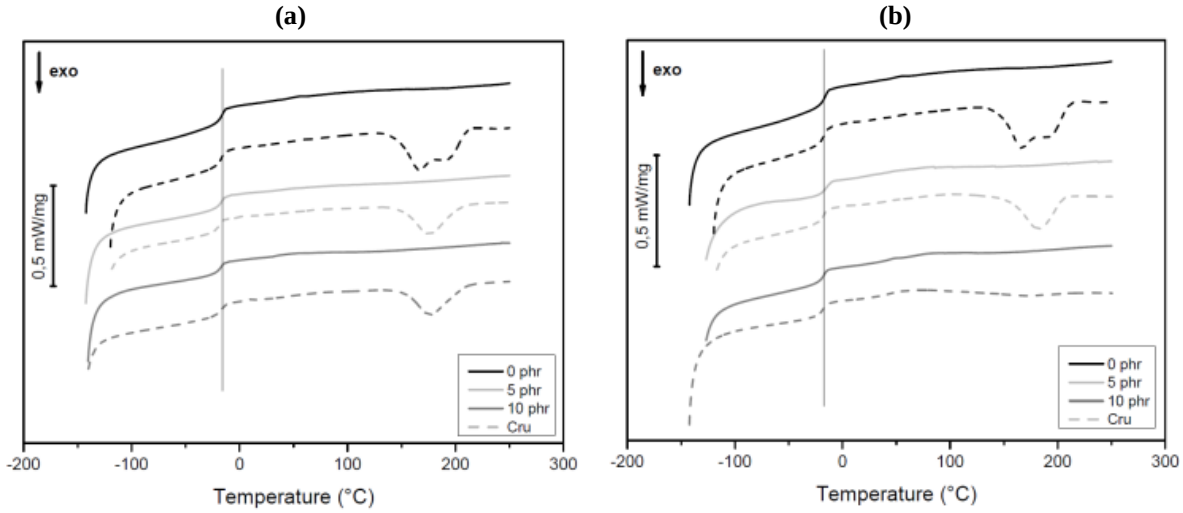


Figure 136 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} du (a) G+R+CNT-NP et (b) G+R+CNT-CO, cru (courbes pointillées) et réticulé (traits pleins).

Analyse des échantillons réticulés :

La vulcanisation des composites conduit à une sensible augmentation de la Tg qui annule l'effet plastifiant de la charge dans la matrice crue (Tableau 34). Les Tg semblent se décaler vers les basses températures avec l'augmentation du taux de CNT. C'est une tendance car les écarts restent faibles vis-

à-vis de l'erreur de la machine. Sur la base de la littérature précédente [150] [221], une augmentation de la quantité de CNT conduit à une augmentation de la Tg par rapport au mélange non chargé réticulé. Par ailleurs, les groupes fonctionnels introduits à la surface des CNT-CO peuvent entraîner une adsorption physique et une interaction chimique avec le caoutchouc, réduisant la mobilité moléculaire de la matrice dans les composites [241]. En effet, l'ajout de charges agit comme des groupes latéraux volumineux autour des chaînes polymères ralentissant le mouvement segmentaire de la chaîne [109]. Une légère augmentation de la Tg avec l'ajout de charges est alors attendue sur les mélanges réticulés [126].
Heidarian et al. [109] obtiennent une Tg de -17°C pour un composite FKM(TFE-HFP-VF_2)/CNT chargé à 10phr avec des charges non fonctionnalisées. Ces valeurs sont similaires de celles obtenues dans notre étude.
Dans une autre étude, Sabet et al. [241] ont étudié l'impact de la dispersion sur l'évolution de la Tg d'un mélange réticulé. Ils indiquent qu'une qualité de dispersion insuffisante des CNT conduit à une diminution de la Tg du nanocomposite. Cependant, elle peut aussi être due à des phénomènes de ré-agglomération des CNT. Dans leur étude, la matrice est une résine époxy à base d'ester vinylique. Il est bien établi [18] que dans les résines polymérisées via des radicaux libres, les radicaux libres générés par la décomposition de l'agent réticulant peuvent être facilement piégés dans les réseaux de nanotubes enchevêtrés. Ces derniers peuvent réduire la densité de réticulation, en particulier au voisinage des agglomérats [21], et diminuer considérablement la Tg des nanocomposites.

Dans notre cas et sur la base de la littérature citée qui donne des tendances différentes selon les systèmes étudiés, le cumul de plusieurs phénomènes peut être envisagé et permet de faire deux hypothèses. La première, en raison du taux de charges élevé, est que l'agglomération des CNT est d'autant plus probable. Et la seconde, en raison du système de réticulation employé (présenté en partie 2-I.2) implique des réactions secondaires générant des radicaux libres.

3-III.2. Analyses TGA du G+R+CNT

Les nanocomposites G+R+CNT chargé entre 5 et 15phr en CNT ont été analysés en utilisant une TGA sous atmosphère oxydante (Figure 137 et Figure 139) et sous atmosphère inerte (azote) (Figure 138 et Figure 140) (programmes 1 et 2). Le Tableau 35 regroupe les paramètres caractéristiques qu'il est possible d'étudier à partir des thermogrammes obtenus. Les mesures ont été réalisées suivant le protocole développé dans la partie 2-IV.2.2.2. L'objectif est d'évaluer l'effet des nanocharges sur la stabilité thermique du composite.

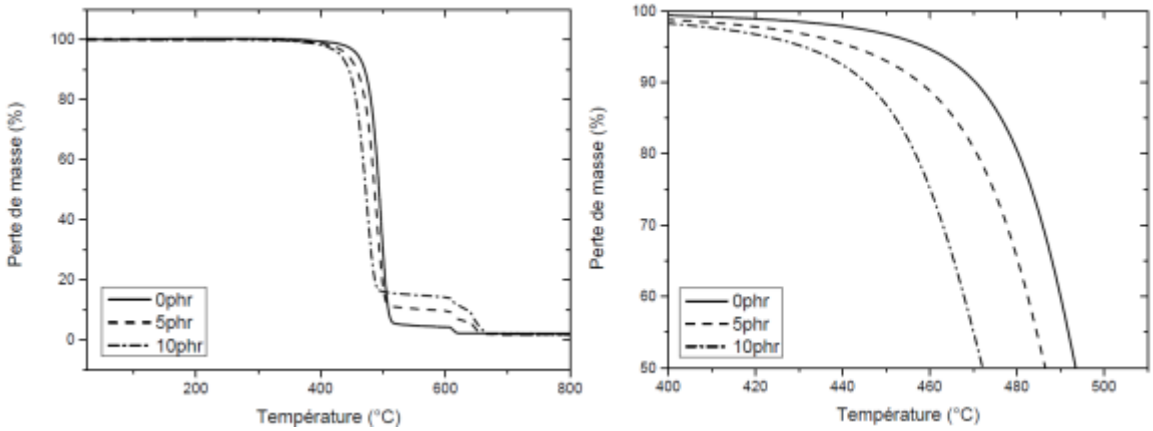


Figure 137 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-NP réticulé sous air.

Tableau 35 : Résultats des analyses TGA pour les nanocomposites G+R+CNT réticulés.

Atmosphère	G+R+CNT	Taux de charges (phr)	T_{Onset} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Résidu (%)
Air		0	456 ±4	430 ±1	447 ±1	488 ±1	2,0 ±0,09
	CNT_NP	5	451 ±3	425 ±2	445 ±3	482 ±3	1,2 ±0,3
		10	434 ±3	413 ±2	430 ±4	467 ±3	1,9 ±0,09
		15	431 ±4	410 ±3	428 ±4	467 ±2	1,8 ±0,09
	CNT_CO	5	449 ±3	417 ±5	444 ±4	482 ±3	1,5 ±0,2
		10	442 ±5	407 ±4	437 ±4	477 ±5	1,7 ±0,03
Azote		0	467 ±2	458 ±2	470 ±1	497 ±1	1,8 ±0,2
	CNT_NP	5	458 ±2	440 ±3	455 ±3	487 ±2	2,0 ±0,04
		10	441 ±4	429 ±2	443 ±3	472 ±1	1,6 ±0,09
		15	436 ±4	428 ±3	445 ±3	476 ±2	1,8 ±0,02
	CNT_CO	5	459 ±3	445 ±1	461 ±2	494 ±1	1,8 ±0,1
		10	448 ±4	424 ±4	452 ±4	488 ±3	1,8 ±0,07

La bibliographie laisse penser que l'ajout de CNT améliore la stabilité thermique du composite FKM en raison de l'excellente stabilité thermique des MWNT [111], [110], [113], or les résultats TGA que nous avons obtenus ne vont pas dans ce sens (cf. 1-III.4.1). Ils indiquent que la température de début de dégradation et la température de décomposition des composites diminuent avec l'addition de MWNT. Cela signifie que la stabilité thermique des nanocomposites a plutôt été diminuée avec l'ajout de nanocharges.

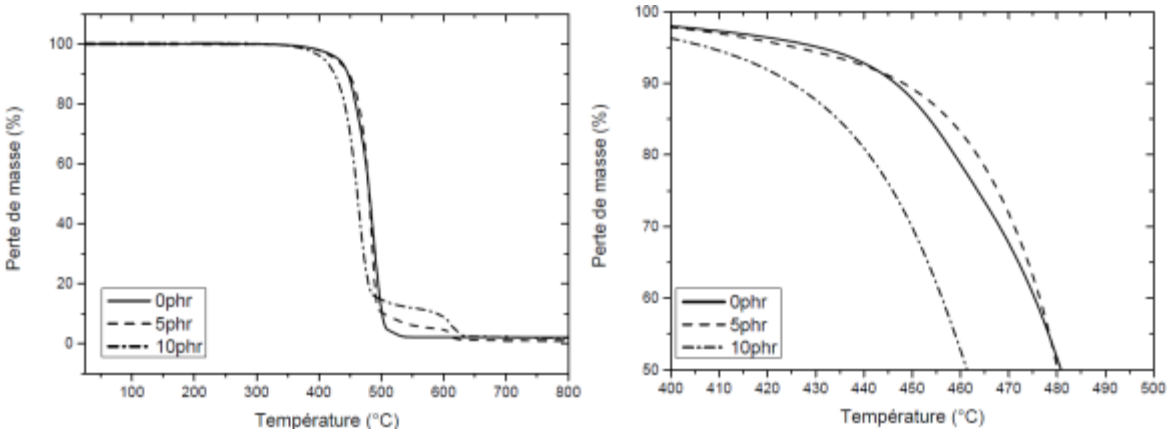


Figure 138 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-NP réticulé sous diazote.

Avec l'augmentation du taux de charges et d'après la littérature, une augmentation des températures de décomposition, soit un décalage du T_{onset} vers les hautes températures aurait dû être constaté (environ +10°C [109][111]). Cette augmentation est attribuée à deux raisons principales [109][111] :

- la présence de CNT rend les centres actifs de la chaîne principale fluorocarbonée inactifs. Les interactions entre le CNT et la matrice conduisent à des points de réticulation physiques et chimiques augmentés qui empêchent la dégradation des chaînes de polymère.
- l'augmentation de la température de dégradation peut être attribuée à la nature antioxydante des CNT. Des études récentes de Watts et al. [31] vont dans ce sens. Pour une grande variété de matrices polymères telle que le polystyrène, le polypropylène, le polyéthylène et le poly(fluorure de vinylidène), ils ont attribué ce phénomène à l'affinité électronique élevée des CNT (environ 2,65eV) agissant ainsi comme capteur de radicaux. Sachant que la dégradation des polymères peut s'opérer par une réaction

radicalaire en chaîne, dans le cas de scission de chaînes (cf. 2-V2.2.2), celles-ci impliquent des radicaux alkyles et alkylperoxyles susceptibles d'être inhibés par des réactifs capables de piéger de tels radicaux.

Néanmoins, l'observation des Figure 137 et Figure 140 met en évidence une augmentation du taux de résidu entre 500°C et 600°C par rapport au mélange non chargé. Pour les mélanges testés sous diazote, cette augmentation est plus prononcée. Cela s'explique par la procédure utilisée impliquant un switch sous air à 500°C pour mettre en évidence la combustion du carbone et par conséquent le taux de carbone du mélange (cf. 2-IV.2.2.1). Le pourcentage de résidu entre 500°C et 600°C correspond alors au pourcentage de CNT incorporé dans la matrice. La pyrolyse des FKM conduit à la formation de carbone résiduel (cf. partie 2-V.2.2.2). L'augmentation du taux de résidu en présence de CNT peut alors aussi s'expliquer par une plus grande quantité de FKM non dégradée (Annexe 17). Par conséquent, la présence de CNT améliorerait la stabilité thermique de la matrice ce qui entraîne un pourcentage plus élevé du nanocomposite restant non dégradé, à des températures plus élevées par rapport au mélange non chargé. Ainsi, les résultats inattendus (notamment vis-à-vis de la littérature) en début de décomposition pourraient être attribués à la technique de fabrication. Ce point sera réexaminé par la suite.

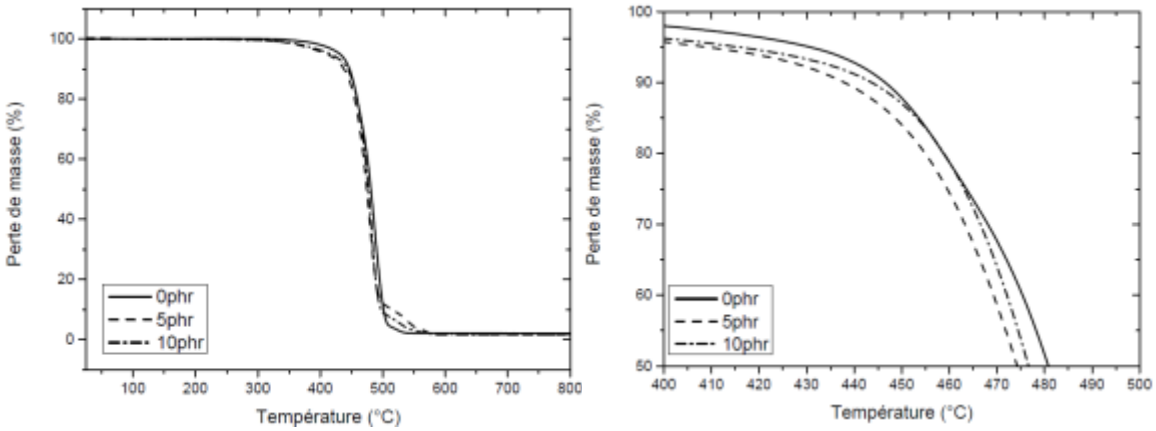


Figure 139 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-CO réticulé sous air.

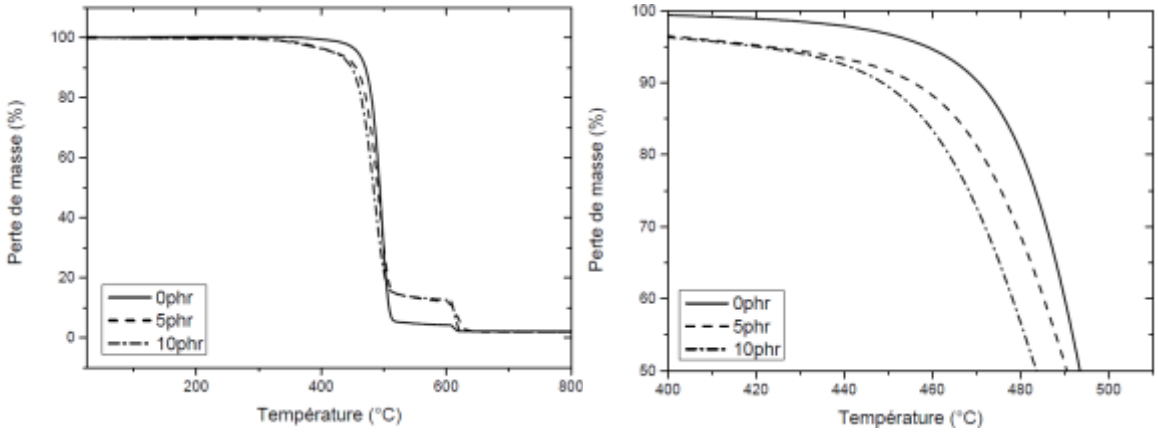


Figure 140 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} du G+R+CNT-CO réticulé sous diazote.

3-IV. Analyse du comportement mécanique du G+R+CNT

Les comportements mécaniques en statique et dynamique sont maintenant étudiés par le biais des essais de traction à rupture et des essais DMA.

3-IV.1. Comportement mécanique en statique du G+R+CNT

Des essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes de type HC suivant le protocole décrit en chapitre II-3.6. Les éprouvettes ont été découpées dans les films minces, parallèlement à la direction du dépôt et au moyen d'un emporte-pièce. Les essais ont été conduits jusqu'à rupture des éprouvettes. Après chaque essai, les modules à différents pourcentages de déformation, la contrainte à rupture et la déformation à rupture sont enregistrés (Tableau 36). Les courbes de la contrainte en fonction de la déformation sont présentées sur la Figure 141 et la Figure 142 pour les différents mélanges.
La résistance à la traction peut être considérée comme une déchirure catastrophique, des fissures provoquées par des défauts accidentels, des microvides, des répulsions de charges [111]. Si le réseau élastomère est capable de dissiper cette énergie d'entrée en chaleur, il y aura moins d'énergie élastique pour rompre le réseau de polymères. L'incorporation de charges est une source majeure de dissipation d'énergie, augmentant ainsi la résistance à la traction des nanocomposites. Les courbes de traction à rupture montrent une augmentation de la rigidité du matériau pour toutes les éprouvettes testées. Cette augmentation est proportionnelle à l'ajout de nanocharges. Par conséquent, une diminution de l'allongement à rupture assez spectaculaire est remarquée. Néanmoins, ce type de comportement est classique avec l'ajout de nanoparticules qui réduit le mouvement moléculaire.

Tableau 36 : Résultats des essais de traction uniaxiale pour G+R+CNT.

	G+R	**G+R+CNT_NP**		**G+R+CNT_CO**	
phr		**5**	**10**	**5**	**10**
Module à 100% (MPa)	0,7 ± 0,05	1,7 ± 0,2	-	-	-
Contrainte à rupture (MPa)	2,4 ± 0,7	1,9 ± 0,75	1,1 ± 0,04	2,9 ± 0,7	2,4 ± 1,2
Allongement à rupture (%)	278,3 ± 45,2	120,6 ± 42	5,8 ± 4,4	13,3 ± 3,6	8,3 ± 5,1

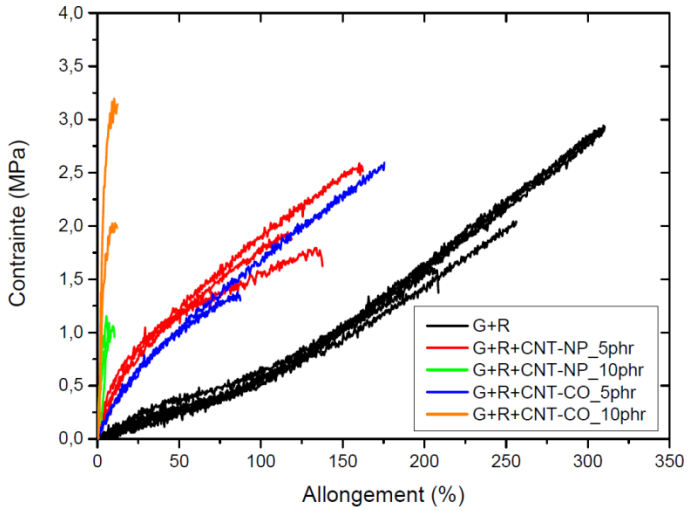


Figure 141 : Courbes des essais de traction à rupture à 1mm/min sur film de G+R+CNT réticulé à température ambiante. (Allongement mesuré avec le déplacement de la traverse).

Pham et al. [111] ont observé une augmentation continue de la résistance à la traction avec l'augmentation du taux de charges. Cependant, ils observent une stabilisation à 5phr. Il n'existe pas d'explication ou de mécanisme clair pour interpréter l'augmentation du module d'élasticité avec l'addition de charges par une théorie simple, car plusieurs interactions et de nombreuses échelles de longueur (diamètre en nanomètre et longueur en micromètre) sont impliquées [242]. Une quantité accrue de charges conduit à un plus grand nombre d'interactions matrice/charges et ainsi à une plus grande probabilité de glissements moléculaires, dissipant ainsi plus d'énergie d'entrée sous forme de chaleur et

augmentant par conséquent la contrainte à rupture. La matrice est de nature élastique et l'addition des charges dans un caoutchouc contribue à différents mécanismes dont les plus connus sont les effets de volume, également appelés interactions hydrodynamiques, basés sur l'analogie de l'augmentation de la viscosité des liquides par l'addition de particules. Le modèle développé par Witten et al. [243] pour présenter les propriétés contrainte-déformation des caoutchoucs renforcés avec des charges prédit une compression latérale des agrégats. Dans le cas des charges renforçantes comme le noir de carbone, il est largement admis que la contribution au renforcement à petite échelle peut être attribuée à la structure complexe des agrégats de charges ramifiés ainsi qu'à une forte interaction de surface du polymère, conduisant à ce que l'on appelle le caoutchouc lié (cf. 1-II.3). L'observation des faciès de rupture permet de mettre en évidence une adhérence de la gomme sur les CNT. Il est admis que les particules sont revêtues de chaînes polymères et que la liaison (physique ou chimique) des chaînes élastomères à la surface des particules modifie de manière significative les propriétés élastiques du matériau à l'échelle macroscopique [111]. L'analyse des faciès de rupture Figure 143 met en évidence une différence entre les deux types de nanocomposites. En effet, les mélanges avec CNT-CO présentent des faciès beaucoup plus accidentés. En raison d'une résolution insuffisante, l'adhérence des chaînes polymères sur la surface CNT est moins évidente (Figure 143).

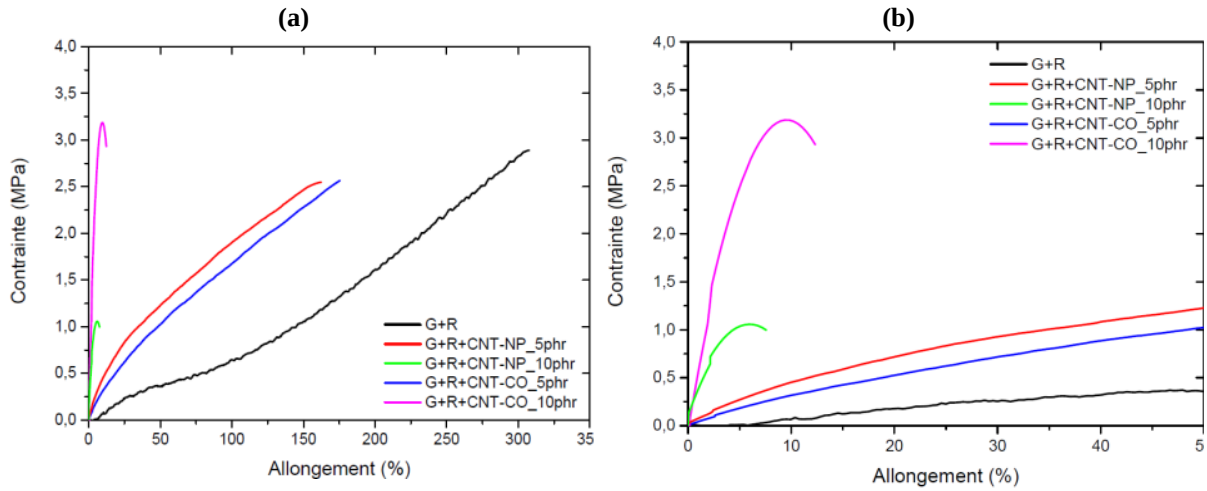


Figure 142 : (a) Courbes moyennes des essais de traction à rupture à 1mm/min sur film de G+R+CNT réticulé à température ambiante. (b) zoom sur les courbes.

L'allongement peut se définir comme la capacité à s'étirer sans se rompre. Lorsqu'une force de traction est appliquée dans une direction uniaxiale, ces chaînes tendent à s'étirer. Cette orientation est cependant limitée par le redressement de l'angle de la liaison C-F (encombrement stérique). La présence de nanoparticules dans le caoutchouc modifie le champ de contrainte, augmente la déformation locale des chaînes et conduit à des hétérogénéités locales. Il est bien connu que les propriétés mécaniques de ces matériaux dépendent de la topologie de la surface de la charge et des propriétés d'adsorption des chaînes. Avec l'ajout de MWNT l'espace libre entre les chaînes est rempli, privant ainsi les chaînes de redressement et réduisant ainsi l'allongement. Ceci est évident à partir de la Figure 142, qui montre un allongement diminuant drastiquement avec le passage de 5 à 10phr de CNT. L'augmentation du taux de charges entraîne une surface spécifique plus élevée, piégeant ainsi les extrémités libres des chaînes de polymère, ce qui conduit à une immobilisation accrue de celles-ci [113]. Un comportement similaire est observé entre CNT-NP et CNT-CO, cependant à 10phr de meilleurs résultats (+2,8% d'allongement par rapport à G+R+CNT-NP_10phr) sont obtenus pour les CNT fonctionnalités (Tableau 36). Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature.

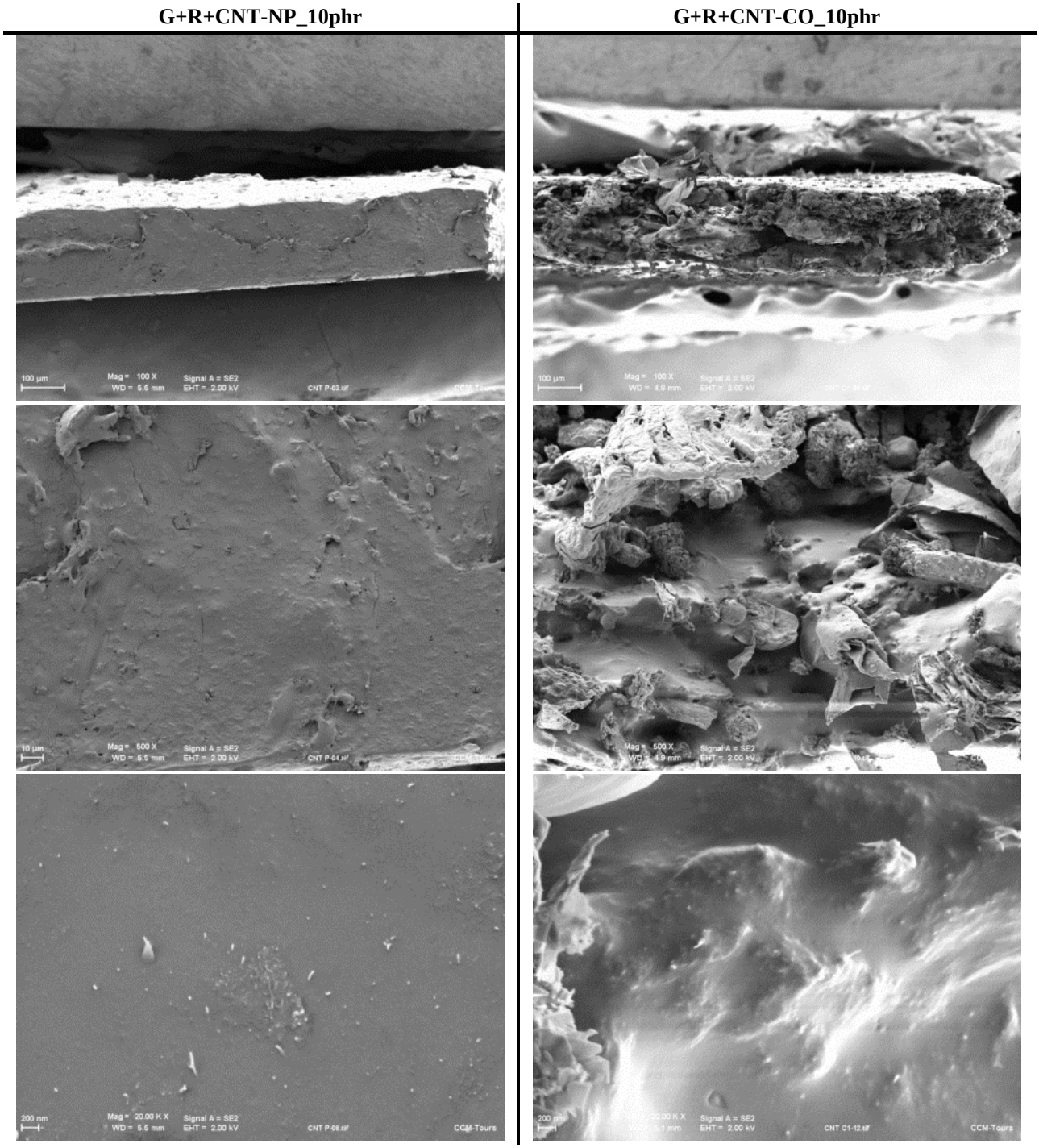


Figure 143 : Clichés MEB des faciès de rupture d'une éprouvette HC des mélanges G+R+CNT.

Si les tendances observées sont cohérentes avec ce qui est obtenu dans la littérature, nos résultats restent cependant très inférieurs aux propriétés mécaniques de certains composites de composition similaire. Par exemple, pour 5phr de CNT non fonctionnalisés, Pham et al. [111], obtiennent une contrainte à rupture de 6,4MPa et un allongement à rupture de 400% pour une matrice (TFE-HFP-VF_2) (cf. Figure 33, partie 1-III.4.1). Lee et al. [113], obtiennent à même taux de charges (non fonctionnalisé) une contrainte à rupture de 15MPa et un allongement à rupture de 220% pour une matrice (HFP-VF_2) chargé également à 30phr de carbonate de silicium (application antistatique). Ces différences peuvent s'expliquer par l'utilisation de charges classiques qui augmentent naturellement les propriétés de

contrainte à rupture mais également l'utilisation de techniques de mise en œuvre plus classiques (mélangeur interne ou à cylindres + obtention de plaques).

3-IV.2. Comportement mécanique en dynamique du G+R+CNT

Les essais présentés visent à mesurer la température de transition vitreuse et à observer l'évolution du module de stockage en fonction de la température. L'analyse en dynamique à déformation imposée, est réalisée avec un balayage en température allant de -25°C à 250°C par paliers de 3°C. L'amplitude de déformation pour ces essais a été choisie de façon à se placer dans la zone viscoélastique (linéaire) du matériau (amplitude de déformation de 0,05 µm).
Les Figure 144 et Figure 145 présentent le module de stockage et les courbes de tanδ des nanocomposites développés. Les valeurs caractéristiques obtenues à partir de ces courbes sont présentées dans le Tableau 37. A partir des courbes du modules de stockage, on peut observer clairement que celui des composites a été augmenté avec l'augmentation des concentrations en CNT, ce qui est cohérent avec les essais statiques. Le module élevé et les surfaces spécifiques des CNT améliorent la rigidité du FKM, ce qui entraîne une augmentation du module de stockage des nanocomposites, comme cela a été montré par Sui et al. [125]. L'augmentation significative du module de stockage peut s'expliquer par la formation d'un réseau de charges [244].

Tableau 37 : Résultats des essais de balayage en température pour les Films G+R+CNT.

	Taux de charges (phr)	**Température au pic de tanδ Tg (°C)**	**tanδ à la température de Tg (T=Tg)**	**Module de stockage à 100°C (MPa)**	**Module de stockage à 200°C (MPa)**	**Largeurs à la moitié des maxima de pointe (partie droite sous tan δ)**
G+R		-0,4 ±0,1	1,5 ±0,1	3,0 ±0,3	1,3 ±0,4	25,2 ±0,5
CNT-NP	5	-2,7 ±0,3	0,9 ±0,01	11,5 ±1,4	3,0 ±1,3	16,6 ±0,6
	10	-3,0 ±0,8	0,6 ±0,04	15,8 ±2,1	5,1 ±3,4	11,6 ±0,5
CNT-CO	5	-0,9 ±0,3	1,1 ±0,1	6,5 ±2,6	2,1 ±1,1	18,2 ±0,7
	10	-7,2 ±0,5	0,4 ±0,01	47,8 ±10,9	17,9 ±5,6	7,5 ±0,8

A partir des essais de balayage en température, les hauteurs, largeurs et valeurs de température au pic obtenues pour chaque échantillon peuvent être comparées. Il est alors possible de faire une comparaison relative des interactions polymère-charges, de la densité de réticulation et de la température de transition vitreuse des composites. La hauteur du pic tan δ diminue à mesure que la concentration en CNT augmente et cela quel que soit le type de CNT (tanδ à la température de Tg, Tableau 37). Cette dissipation d'énergie est fortement liée aux interactions polymère-charges. La polarité du FKM permet des interactions spécifiques avec les CNT qui lient le caoutchouc. A mesure que les interactions entre les charges et le polymère augmentent, la quantité de chaînes libres diminuent, ce qui entraîne une diminution de la hauteur de tanδ [245]. Par conséquent, une diminution progressive de tanδ en augmentant le taux de charges peut être expliquée par une interaction charge-matrice plus élevée. La largeur du pic tanδ peut être liée à la densité de réticulation. Pour en estimer la diminution, un calcul de la demi-aire sous le pic de la tanδ a été réalisé sur la base des travaux de Chonkaew et al. [246] et est présenté dans le Tableau 37. Le rétrécissement de la largeur de pic observé pour tous les nanocomposites lors de l'augmentation du taux de charges peut s'expliquer en supposant une densité de réticulation inférieure, ce qui conduit à une réduction globale des contraintes élastiques imposées par les jonctions de réticulation. Ce résultat est cohérent avec la nette diminution de la déformation à rupture observée dans les tests de traction. La Tg a été influencée par la réduction de mobilité des chaînes polymère, comme évoqué lors de l'analyse des Tg des échantillons vulcanisés par DSC.

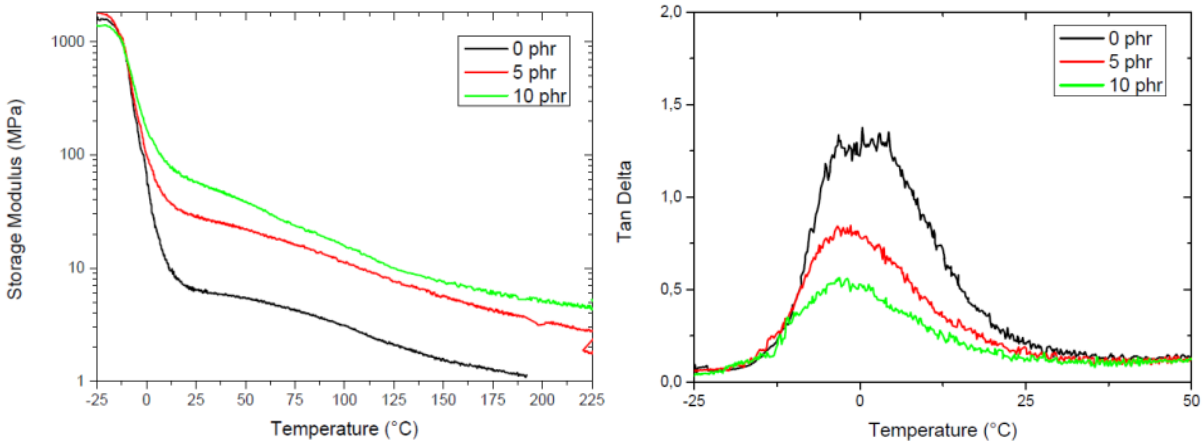


Figure 144 : Balayage en température des films de G+R+CNT-NP réticulé, f= 1Hz, déformation = 0,05%

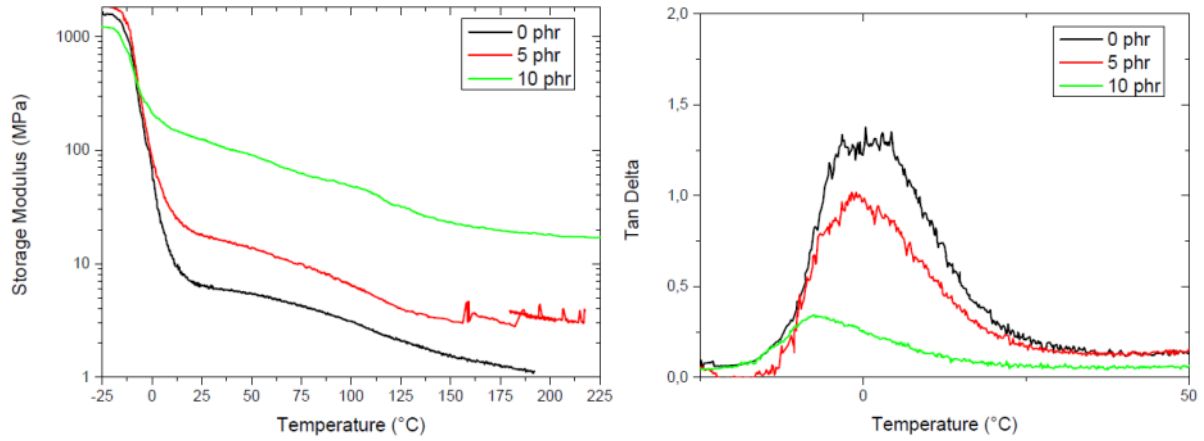


Figure 145 : Balayage en température des films de G+R+CNT-CO réticulé, f= 1Hz, déformation = 0,05%

A partir des essais de caractérisation mécanique, il semble que l'addition de CNT est supposé générer des réseaux de charges ayant restreint la mobilité des chaînes polymères et augmenté significativement la Tg des composites. La température du pic tanδ se décale vers les basses températures lorsque le taux de charges augmente (Tableau 37). Deux raisons sont envisagées [113] :

- une diminution de la densité de réticulation qui provoque une diminution de la Tg,
- une augmentation des interactions polymère-charges qui provoque une diminution de la Tg.

On peut ainsi supposer que les réseaux de charges n'ont finalement pas affecté la valeur Tg pour les composites vulcanisés. Par conséquent, la diminution de la Tg pour CNT-CO est attribuée à une mobilité accrue de la chaîne polymère causée par une réticulation moindre ; prédominante vis-à-vis d'une possible diminution de la mobilité de la chaîne polymère causée par le phénomène de caoutchouc lié (quantité de polymère lié à la charge avant vulcanisation et qui ne peut pas être extrait).
L'augmentation du tan δ, après 50°C a été observée (augmentation de la dissipation d'énergie), et a été attribuée par Lee at al. [113] au glissement des réseaux de CNT, sous déformation cyclique à faibles amplitudes de déformation avec l'augmentation de la température.

La forte augmentation de la stabilité thermomécanique des nanocomposites peut s'expliquer par l'augmentation des interactions entre les chaînes de polymères et la surface des nanotubes, mais la formation d'un réseau de nanotubes intriqués à l'intérieur du matériau doit être prise en compte. Les enchevêtrements entre nanotubes peuvent expliquer l'augmentation du module d'élasticité quel que soit la température mesurée dans cette large gamme de températures (où la matrice pure se comporte comme

un fluide visqueux). La Figure 146 montre la différence entre un contact simple et un contact enchevêtré entre deux nanotubes. Les enchevêtrements à l'intérieur d'une structure fibreuse sont en effet responsables de la réponse élastique de celle-ci.

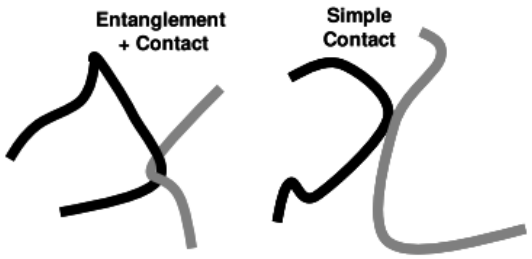


Figure 146 : Représentation de l'enchevêtrement conduisant à un contact entre deux fibres et un simple contact fibre/fibre [82].

3-V. Bilan caractérisation des nanocomposites G+R+CNT

L'objectif de ce chapitre est d'identifier le comportement thermomécanique d'un composite FKM/CNT et d'étudier l'impact de la fonctionnalisation de ces charges. Les propriétés des CNT seuls ont été présentées au travers de caractérisations microstructurales, thermiques et chimiques. La technique de mise en œuvre des nanocomposites a ensuite été détaillée en s'appuyant sur une recherche bibliographique et à l'aide d'analyses microstructurales. Ceci a permis de mettre en évidence que la technique de dispersion dans les conditions adoptées n'endommageait pas les CNT (absence de réduction de longueur, ou de modification de surface par « wrapping »). L'influence des paramètres de dispersion est un point crucial responsable de la qualité des états de surface ainsi que des propriétés thermomécaniques du produit final. Dans le cas de cette étude et avec des moyens de laboratoire, il s'est avéré que la réalisation de ces mélanges, par le biais d'un Hand Coater, n'est pas la plus adaptée. Des forts taux de charges ont été choisis, en s'inspirant des travaux d'Endo et al (soit 5, 10 et 15phr). L'état de surface des films minces obtenus est visuellement rugueux. Au cours du séchage, les zones dans lesquelles la matrice n'a pu pénétrer les amas de CNT ont agi comme des « vides » lors de l'évaporation du solvant. Ces observations laissent suggérer que c'est la technique de dépôt plus que les nanoparticules qui est inadaptée. De plus la littérature citée réalise une caractérisation des mélanges généralement sous format de plaque avec une réalisation des mélanges sur mélangeur interne ou à cylindres.

La caractérisation des nanocomposites a montré que l'ajout de CNT n'a pas l'effet escompté sur les propriétés thermomécaniques. La première raison est sûrement due à l'utilisation d'un taux de charges trop important vis-à-vis de la technique de mise en œuvre, diminuant ainsi le nombre de zone de gomme occlue. De plus à fort taux de charges, un phénomène de répulsion des charges, compte tenu du rapprochement entre CNT peut amplifier ce phénomène (les charges sont statistiquement plus proches les unes des autres).

L'ensemble des résultats permet de conclure à un gain en propriétés de contrainte à rupture (+21% pour G+R+CNT-CO_5phr par rapport à G+R) mais à une diminution de l'allongement à rupture (-95% pour le même mélange) en raison d'une réduction de la mobilité moléculaire des chaînes polymères. Concernant le tenue thermique, seule une augmentation sous atmosphère inerte est observée à un taux de 5phr quels que soient les CNT employés (+0,4% G+R+CNT-NP et +0,7% G+R+CNT-CO). Le rapport gain de propriétés mécaniques / perte de propriétés thermiques ne permet pas, en l'état, d'envisager ce nanocomposite pour l'application visée. En effet, vis-à-vis du cahier des charges industriel l'allongement à rupture ne doit pas être inférieur à 218% et la contrainte à rupture inférieure à 5,4MPa (cf. Tableau 28, partie 2-V.4.4). Pour améliorer les contraintes à rupture obtenues, l'ajout de

charges classiques telles que du noir de carbone pourrait être envisagé mais l'allongement à rupture resterait insuffisant.

Dans le chapitre suivant, des nanocomposites à bases de POSS sont présentés.

Chapitre 4 :
Etudes des nanocomposites FKM/POSS

Chapitre 4 : Etudes des nanocomposites FKM/POSS 175
4-I. Présentation et caractérisation des POSS 177
4-I.1. Présentation et observations microstructurales des POSS sélectionnées 177
4-I.2. Caractérisation thermique des POSS 179
4-I.2.1. Analyses par DSC 179
4-I.2.2. Analyses par TGA 181
4-I.3. Caractérisation Infrarouge 182
4-I-4. Bilan de la caractérisation des charges seules 184
4-II. Mélanges réalisés 185
4-II.1. Nanocomposites G+R+POSS étudiés 185
4-II.2. Protocole de réalisation 185
4-II.2.1. Premier protocole de dispersion (dispersion classique) 185
4-II.2.2. Second protocole de dispersion (dispersion aux ultrasons) 186
4-II.2.3. Comparaison mode de dispersion POSS étape 1 186
4-II.3. Caractérisation de l'état de dispersion 189
4-II.3.1. Etat de dispersion obtenue avec le premier protocole 189
4-II.3.2. Etat de dispersion obtenu avec le protocole aux ultrasons 190
4-II.4. Bilan de la dispersion des POSS 192
4-III. Analyses thermiques et chimiques du G+R+POSS 192
4-III.1. Analyses DSC 192
4-III.2. Analyses TGA 195
4-III.3. Analyses FTIR 199
4-III.4. Analyses TGA couplée FTIR 203
4-III.5. Cinétique de dégradation et Energie d'activation 204
4-III.5.1. Modèle cinétique – Présentation générale 204
4-III.5.2. Modèles existants pour estimer les paramètres cinétiques 206
4-III.5.3. Estimation des énergies d'activation - Comparaison des modèles et discussion 209
4-III.6. Bilan de l'analyse thermique 211
4-IV. Comportement mécanique du G+R+POSS 212
4-IV.1. Analyses en statique 212
4-IV.2. Analyses dynamique 215
4-IV.3. Modélisation du comportement mécanique 217
4-IV.3.1. Modèles existants 217
4-IV.3.2. Modèles sélectionnés pour l'étude 221
4-IV.3.3. Hypothèses et choix de modélisation 223
4-IV.3.4. Loi de comportement - Première approche et validation des paramètres de modélisation avec le mélange F10 MC 224
4-IV.3.5. Caractéristiques du modèle numérique de la gaine 225
4-IV.3.6. Résultats et discussion 228
4-IV.4. Bilan de l'analyse mécanique 230
4-V. Essais de vieillissement thermique du G+R+POSS-A 231
4-V.1. Procédure expérimentale 231
4-V.1.1. Mélanges sélectionnés 231
4-V.1.2. Conditions de vieillissement 232
4-V.2. Caractérisation mécanique des échantillons vieillis 233
4-V.3. Caractérisation thermique des échantillons vieillis 237
4-V.4. Bilan du vieillissement thermique 238
4-VI. Conclusion 240

Dans ce dernier chapitre, des nanocomposites intégrant des POSS dans une matrice FKM réticulée sont présentés. La démarche d'étude est identique à celle appliquée dans le précédent chapitre.
Trois types de POSS sont sélectionnés pour cette étude. Une présentation rapide, complémentaire à l'état de l'art proposé dans le chapitre 1 est faite et nous permet de justifier nos choix de sélection. Les charges sont dans un premiers temps, étudiées seules par analyses thermiques, physicochimiques et microstructurales.
Ensuite, le protocole de réalisation des nanocomposites est présenté et une étude de l'évaluation de la qualité de la dispersion est proposée. Les paramètres influençant l'état de dispersion sont discutés.
L'analyse des propriétés thermochimiques des nanocomposites est établie au travers des essais DSC, TGA et FTIR. Les résultats obtenus nous ont conduits à étudier la cinétique de dégradation par TGA à travers l'évaluation des énergies d'activation. Cette première phase de caractérisation nous permettra d'éliminer une charge sur les trois sélectionnées pour cette étude.
Les propriétés mécaniques en « statique » par des essais de traction à rupture et en dynamique au travers des essais de DMA sont effectuées. Une proposition de la modélisation de la gaine (mélange caoutchouc sous forme de tube) par élément finis est réalisée sur le mélange référence industriel F10 MC réticulé et sur le nanocomposite présentant les meilleures caractéristiques.
Enfin, l'analyse du comportement thermomécanique après un vieillissement thermique est réalisée pour confirmer les tendances et mettre en exergue l'intérêt de ces charges associées à un fluoroélastomère.

4-I. Présentation et caractérisation des POSS

Les POSS ont été largement décrits dans le chapitre 1. Ici, la présentation et la caractérisation des charges seules sont détaillées. Le but est d'identifier la structure des particules plutôt que leur état de dispersion pour mettre en évidence les caractéristiques afin de mieux appréhender le comportement du composite.

4-I.1. Présentation et observations microstructurales des POSS sélectionnées

La plupart des POSS sont des poudres blanches solides sachant qu'il en existe aussi d'autres qui sont des liquides incolores (Annexe 18). Il est important de noter que les poudres sont des agglomérats de tailles microniques compris dans une gamme de 1 à 100µm. Les dimensions nanoscopiques des POSS sont obtenues après dispersion dans une matrice et/ou un solvant. Hybrid Plastics peut également fournir des mélanges-maîtres de POSS pré-dispersés dans un polymère.

Tableau 38 : Spécificités techniques des POSS sélectionnés.

Propriétés	**POSS-A**	**POSS-P**	**POSS-F**
Nom commercial	POSS Acryloisobutyl	POSS Octaphenyl	POSS Trifluoropropyl
Référence	MA0701	MS0840	FL0578
Format	Poudre		
Structure	T_8	T_8	T_{12}
Diamètre moyen (nm)	3		

Trois types de POSS $(RSiO_{1,5})_n$ fournis par Hybrid Plastics ont été sélectionnés pour notre recherche (Tableau 38) : POSS-P, POSS-F et POSS-A. Les POSS-F ont une structure en cage T_{12} (portant douze groupements trifluoropropyles (CF_3-)), les POSS-P, une structure T_8 (avec huit groupements phényles (C_6H_5-)) et les POSS-A une structure T_8 (avec sept chaînes alkyles branchées isobutyle (C_4H_9-) et un groupe fonctionnel acryloyl (-$C_6O_2H_{10}$)). La structure chimique des différents POSS étudiés dans cette

étude est détaillée Figure 147. Des interactions spécifiques avec le FKM peuvent être attendues pour chaque type de POSS. Pour justifier ces trois choix, le POSS-A est susceptible d'être greffé par liaison covalente sur le FKM en raison de la présence d'un groupe fonctionnel réactif acryloyle sur sa surface, tandis que le POSS-P et le POSS-F mèneront seulement à des interactions physiques de nature différentes. En particulier, la présence de substituants fluorés sur le POSS-F doit fournir une compatibilité chimique améliorée avec le fluoropolymère.

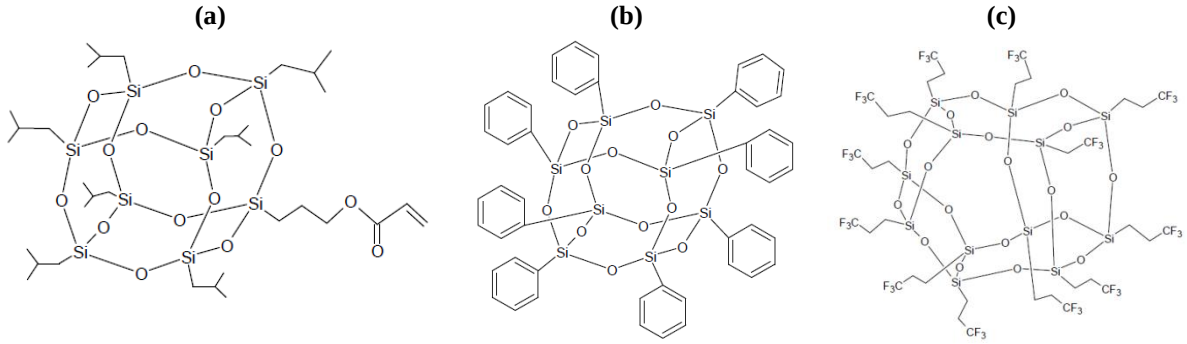


Figure 147 : Structure chimique des POSS sélectionnés (a) POSS-A, (b) POSS-P et (c) POSS-F.

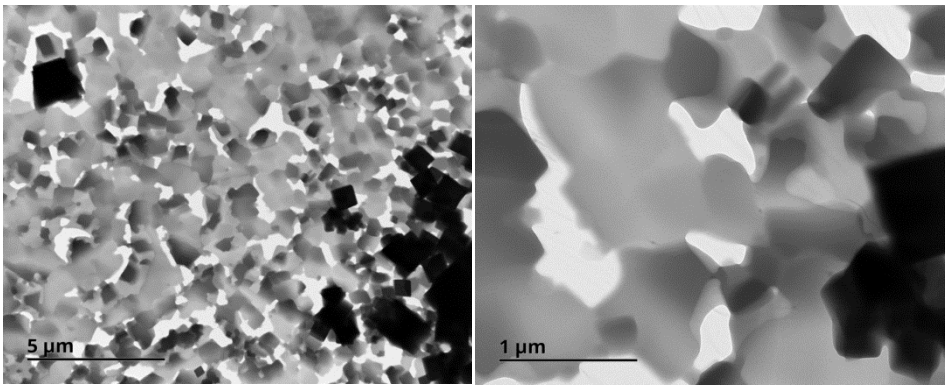


Figure 148 : Clichés MET du POSS-A

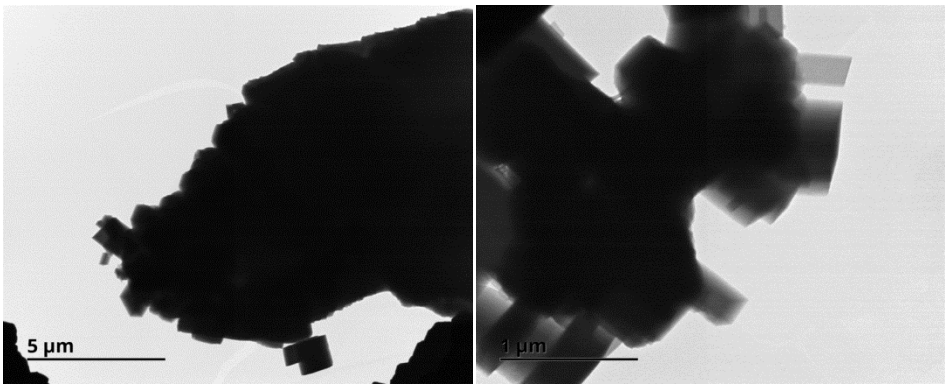


Figure 149 : Clichés MET du POSS-P

La structure des nanoparticules seules est illustrée par MET après une courte dispersion dans un solvant (Figure 148, Figure 149 et Figure 150). Les POSS ont un aspect cristallin avec une architecture spécifique pour chacun. Les contrastes noir et blanc correspondent aux différentes orientations du cristal. Les POSS-P présentent une taille de particules et des agrégats plus grands que pour les POSS-A et les POSS-F. De plus, étant donné les images obtenues, on peut dire que les POSS-A semblent mieux se disperser dans l'acétone que le POSS-P tandis que les POSS-F semblent s'être déstructurés.

Les POSS ont été choisis pour les raisons suivantes :

- La différence de fonctionnalité. Les POSS monofonctionnels permettent leur greffage sur la chaîne polymère alors que les POSS sans groupe fonctionnel sont utilisés tels des charges.
- Les différents groupes organiques doivent permettre de moduler la compatibilité avec un solvant ou la matrice polymère Cette solubilité différente est supposée donner lieu à différentes agrégations et/ou à des cristallisations des POSS.
- Les groupes organiques portés par les POSS peuvent moduler la Tg du composite. En effet, des espèces flexibles et mobiles peuvent agir comme plastifiants internes conduisant à une diminution de la Tg [247].

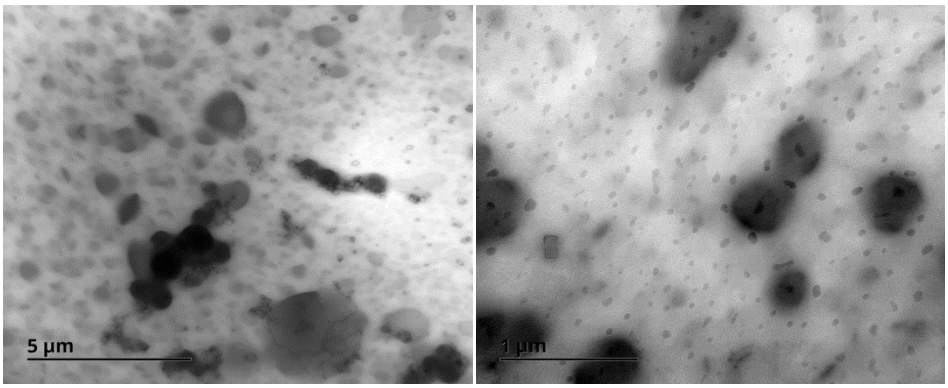


Figure 150 : Clichés MET du POSS-F.

4-I.2. Caractérisation thermique des POSS

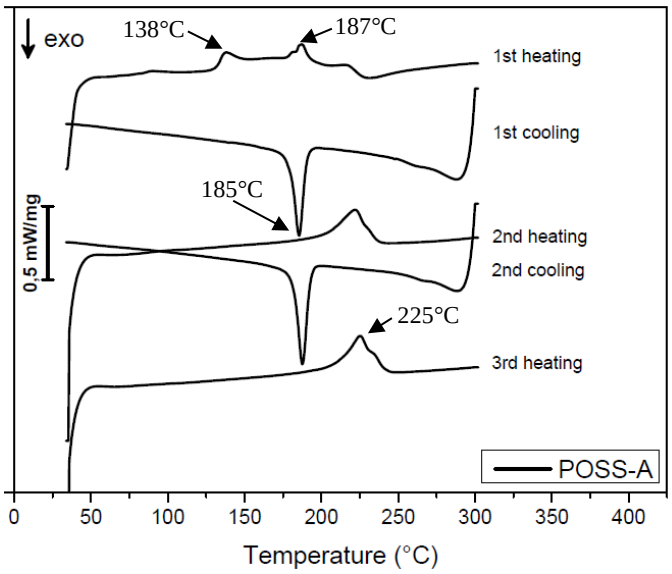
Les POSS sont utilisés pour améliorer les propriétés thermiques du fluoroélastomère. Pour expliquer les futurs résultats, il est important de connaître les propriétés thermiques des charges qui sont ensuite utilisées comme référence. Les transitions thermiques ont ainsi été déterminées et analysées par DSC et TGA.

4-I.2.1. Analyses par DSC

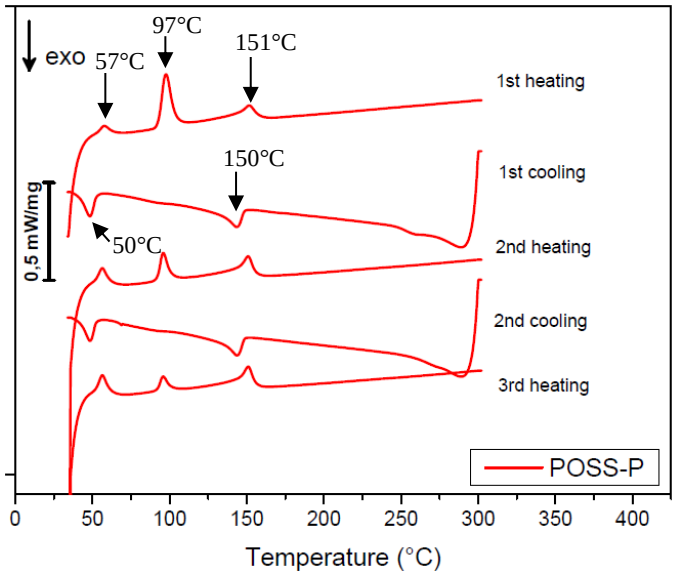
Les nanocharges ont été étudiées par DSC avec des cycles de chauffe-refroidissement-chauffe, selon le programme 3 (Figure 151). Ces essais visent à obtenir une première estimation du comportement des POSS au cours d'un cycle thermique. Les pics endothermiques et exothermiques, ici discutés, correspondent à des agglomérats. Comme évoqué partie 4-I.1, sans dispersion, les POSS poudres sont des agglomérats avec des dimensions de 1 à 100µm.

Pour les POSS-P (Figure 151b), trois pics endothermiques de fusion apparaissent avec des maxima à 57°C, 97°C et 151°C. Lors de chaque refroidissement, seuls deux pics exothermiques de cristallisation sont détectés à 50°C et 150°C. Ainsi, deux phénomènes de cristallisation ont lieu. L'intensité du pic à 97°C diminue avec le nombre de cycles thermiques, ce qui peut suggérer une modification de la zone cristalline et de la morphologie au cours des cycles thermiques.

(a)



(b)



(c)

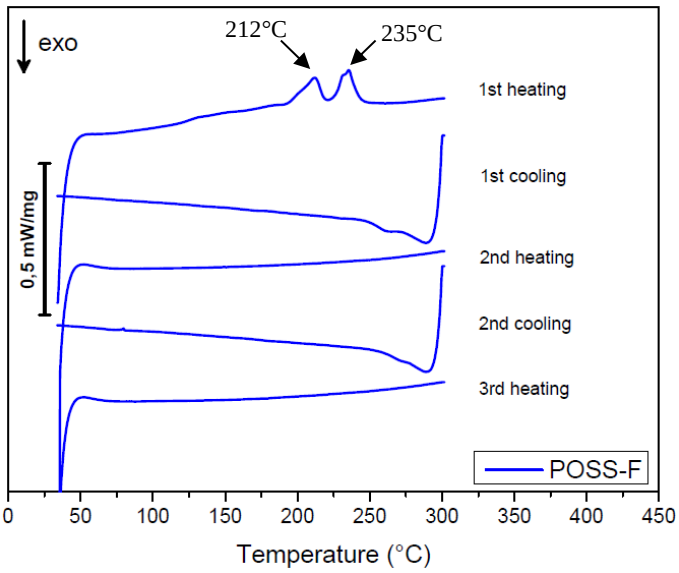


Figure 151 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} sous atmosphère d'azote réalisés sur : (a) POSS A, (b) POSS-P (c) et POSS-F.

Pour le POSS-A (Figure 151a), des phénomènes similaires au POSS-P sont observés, avec deux pics endothermiques à 138°C et 187°C lors du premier chauffage et, un seul pic exothermique à 185°C lors du premier refroidissement enregistrés. Pour la deuxième et la troisième montée en température, un seul pic de fusion subsiste (recristallisation, Figure 151a). Après le premier chauffage, il semble se produire une modification de la structure cristalline. Les observations réalisées en creuset fermé fournissent des informations complémentaires (Annexe 19). Dans le cas du POSS-A, un pic exothermique à 225°C est observé pendant le premier chauffage. Le pic exothermique peut suggérer un phénomène de polycondensation (réaction avec dégagement d'eau ou d'un autre composé qui s'évapore) ou de polymérisation thermique des acrylates. Le phénomène de polycondensation est supposé car ce type de réaction conduit à deux réactions simultanées : une réaction endothermique et une réaction exothermique. Le pic exothermique peut être affecté à une réaction chimique avec évaporation conduisant à des phénomènes endothermiques (volatilisation du produit).

Pour le POSS-F (Figure 151c), deux pics endothermiques sont observés à 212°C et 235°C lors de la première chauffe qui représenteraient la fusion de cristallites. Cependant, aucun pic de cristallisation n'est observé lors du balayage retour. Après fusion des phases cristallines, les nanoparticules après refroidissement semblent rester amorphes. Ceci pourrait expliquer la différence de structure observée par MET entre POSS-F, POSS-A et POSS-P (Figure 150).

4-I.2.2. Analyses par TGA

Les POSS sont analysés sous atmosphères oxydante et non oxydante (azote) afin de caractériser la stabilité thermique de chaque système (TGA, procédure 3 ; cf.2-IV.2.2.2) (Figure 152). Les données caractéristiques exploitables sont listées dans le Tableau 39. Dans l'air, le comportement en température peut être très différent de celui observé en atmosphère inerte, car l'oxygène joue un rôle actif dans le processus de dégradation.
Indépendamment de l'atmosphère utilisée, les POSS-P ont la meilleure résistance thermique (Figure 152). La température de dégradation ($T_{5\%}$) pour le POSS-P semble meilleure dans l'air que sous azote jusqu'à 550°C.

Tableau 39 : Résultats des analyses TGA pour les POSS.

	Atmosphère azote			**Atmosphère air**		
	POSS A	POSS P	POSS F	POSS A	POSS P	POSS F
$T_{5\%}$ (°C)	321 ±3	518 ±1	331 ±2	300 ±1	538 ±1	319 ±1
$T_{10\%}$ (°C)	346 ±7	567 ±1	347 ±4	340 ±5	563 ±1	337 ±1
$T_{20\%}$(°C)	375 ±9	631 ±2	365 ±3	407 ±4	601 ±2	355 ±2
Résidu (%)	3,8 ±0,8	74,7 ±0,2	0,9 ±0,1	47,4 ±0,9	45,3 ±0,2	0,06 ±0,3

Pour le POSS-P, la dégradation s'effectue en deux étapes successives sous air et sous azote. Le pourcentage de résidus (74,7%) est plus élevé que la fraction massique inorganique de Si-O (environ 40% en masse). Cette observation peut être attribuée au piégeage du carbone des groupes phényles dans la structure, probablement dû à la condensation du groupe phényle en présence d'azote [144]. Dans l'air, le taux de résidu est proche de la valeur théorique pour une conversion totale de la cage cubique (liaisons Si-O) en silice (structure SiO_2), par transformation oxydative [143].

Pour le POSS-A, la perte de masse se fait en une seule étape dans l'azote et en trois étapes sous air. La dégradation sous atmosphère inerte est presque complète, avec un taux de résidu de 3,8% (fraction Si-O inorganique dans environ 45% de POSS-A), laissant une quantité négligeable de résidu à 550°C sous

azote. Cela signifie que la majeure partie de la cage cubique s'est sublimée tandis qu'une partie minoritaire a été convertie en silice. Ce type de POSS est plus sensible à la dégradation oxydative (45,3%) due à la présence d'atomes d'oxygène et de doubles liaisons dans le groupe fonctionnel acryloyl ($C_6O_2H_{10}$). Dans ce cas, la perte de masse se fait en trois étapes, avec des maxima à 300°C, 440°C et 502°C.

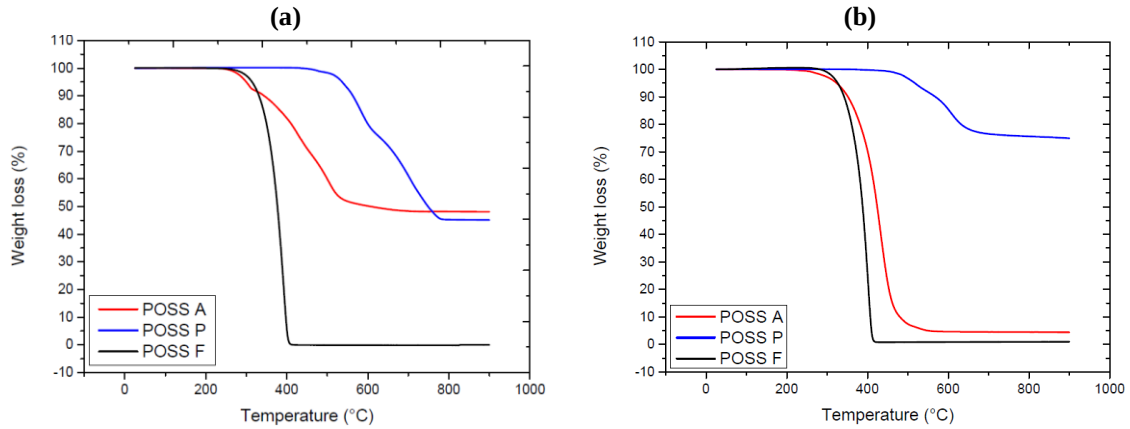


Figure 152 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des POSS étudiés (a) sous air et (b) sous azote.

Pour le POSS-F, la perte de masse s'effectue en une seule étape et elle est presque complète, laissant une quantité négligeable de résidus à environ 450°C à la fois dans l'azote et dans l'air. Le POSS F s'est sublimé comme décrit par Fina et al [144]. Ils attribuent ce phénomène à la taille des substituants présents sur la cage. Ils observent une sublimation pour des POSS-méthyle (vers 263°C) tandis que les POSS contenant des substituant à chaînes plus longues s'évaporent au-dessus de la température de fusion.

En conclusion, l'effet de l'oxygène sur les modes de dégradation des POSS n'est pas négligeable. La stabilité thermique est meilleure pour les POSS-P avec dans ce cas, une résistance thermique meilleure sous atmosphère oxydante que sous atmosphère inerte. Les POSS-A se dégradent avec un résidu très faible sous azote. Les POSS-P et POSS-A sont thermiquement stables respectivement jusqu'à 500°C et 300°C dans l'air et produisent un résidu considérablement plus élevé en comparaison au POSS-F à la fois dans l'azote et dans l'air. Dans la réalisation des nanocomposites, les POSS sont incorporés dans une matrice et en petite quantité, ces deux aspects rendent alors la sublimation des POSS-F négligeable dans le nanocomposite FKM/POSS-F.

4-I.3. Caractérisation Infrarouge

L'analyse FTIR permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire des charges (Figure 153). Cinq zones principales sont identifiées : de 2930cm^{-1} à 2870cm^{-1}, de 1700cm^{-1} à 1750cm^{-1}, de 1400cm^{-1} à 1200cm^{-1}, de 1200cm^{-1} à 900cm^{-1} et de 900cm^{-1} à 600cm^{-1}.
Les POSS sont des cages de SiO_2, avec des bandes caractéristiques de Si-O-Si de 1210cm^{-1} à 900cm^{-1}, 1123cm^{-1} (ν Si-O), 1264cm^{-1} (ν Si-CH_3), 1410cm^{-1}(δ Si-CH_3), 985cm^{-1} (ν Si-H), 839cm^{-1} (δ Si-OCH_3), et 800cm^{-1} (ν Si-OH) [137][248][249]. Les bandes caractéristiques de vibration d'étirement des groupes Si-CH=CH_2 et Si-H sont respectivement de 1637 et 2186cm^{-1} [139][250][153]. Les bandes d'absorption à 2963 et 2905cm^{-1} correspondent aux vibrations asymétriques et symétriques d'étirement C-H_2 et C-H_3 des différents Si-CH_x [249][146]. Les bandes de vibration correspondant aux différents POSS ont été attribuées et sont présentées dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Bandes de vibrations des POSS

Bande de vibration (cm^{-1})	Attributions potentielles	Observé pour :	Références
3690	Elongation =C-H des groupes acrylo	POSS-A	
3000 - 2860	Elongation C-H_x symétrique et asymétrique	POSS-A, POSS-P et POSS-F	
2627	Elongation O-H	POSS-A et POSS-P	
1975		POSS-A, POSS-P et POSS-F	
1784	Elongation carbonyl O=C-R	POSS-A	[248]
1730	Elongation C=O	POSS-A	[248]
1637	Elongation C=C du $CH=CH_2$ et élongation C=C des fonctions acrylates	POSS-A	[139] [153] [250][251] [252]
1620		POSS-A et POSS-P	
1595	Elongation C-C des groupes phényles	POSS-P	[249]
1465	Elongation C=C	POSS-A et POSS-P	
1449	Elongation C=C	POSS-F	
1431	Phenyle structure C-H aromatique	POSS-P	[153]
1410	Déformation asymétrique C-H du Si-CH_3	POSS-F	[155]
1403	Elongation C-H	POSS-A, POSS-P et POSS-F	
1384		POSS-A et POSS-P	
1374	Elongation C-F	POSS-F	
1366		POSS-A et POSS-P	
1332		POSS-F	
1317		POSS-F	
1296		POSS-A, POSS-P et POSS-F	
1276	Elongation C-C	POSS-P	
1270	Elongation C-F_2	POSS-F	
1264	Déformation symétrique C-H du Si-CH_3	POSS-A	[155]
1230		POSS-A et POSS-P	
1210	Elongation Si-O	POSS-A, POSS-P et POSS-F	[137][248][249]
1192		POSS-A et POSS-P	
1169		POSS-A et POSS-P	
1183	Elongation C-C	POSS-A, POSS-P et POSS-F	
1160	Elongation C-F_2	POSS-F	
1090	Elongation Si-O	POSS-A, POSS-P et POSS-F	[148]
1038	Elongation Si-O-Si	POSS-A, POSS-P et POSS-F	
985	Elongation Si-H	POSS-A et POSS-P	[137][248][249]
922		POSS-A et POSS-P	
899	Elongation C-F_3	POSS-F	
838	Déformation Si-OCH_3	POSS-A, POSS-P et POSS-F	[137][248][249]
810	Elongation Si-C et élongation C=C des fonctions acrylates	POSS-A, POSS-P et POSS-F	[148] [144] [251] [252]
741		POSS-A, POSS-P et POSS-F	
704		POSS-F	
693	Phényle structure =C-C aromatique	POSS-P	[153]
685	Elongation =C-C	POSS-A	
621		POSS-A, POSS-P et POSS-F	
607		POSS-A, POSS-P et POSS-F	

Les trois types de POSS possèdent des groupes distinctifs qui sont attribués comme suit :

- POSS-A : 2626cm^{-1} (ν O-H), 1637cm^{-1} (ν C=C), 810cm^{-1} (ν C=C) et 685cm^{-1} (ν =C-C).
- POSS-P : 2626cm^{-1} (ν O-H), 1595cm^{-1} (ν C-C), 1431cm^{-1} (ν C=C phényle), 1276cm^{-1} (ν C-C), 693cm^{-1} (ν =C-C).
- POSS-F : 1374cm^{-1} (ω C-F), 1160cm^{-1} (ν C-F_2) et à 899cm^{-1} (ν C-F_3).

Ainsi les trois POSS peuvent être identifiés à l'aide de leurs bandes caractéristiques.

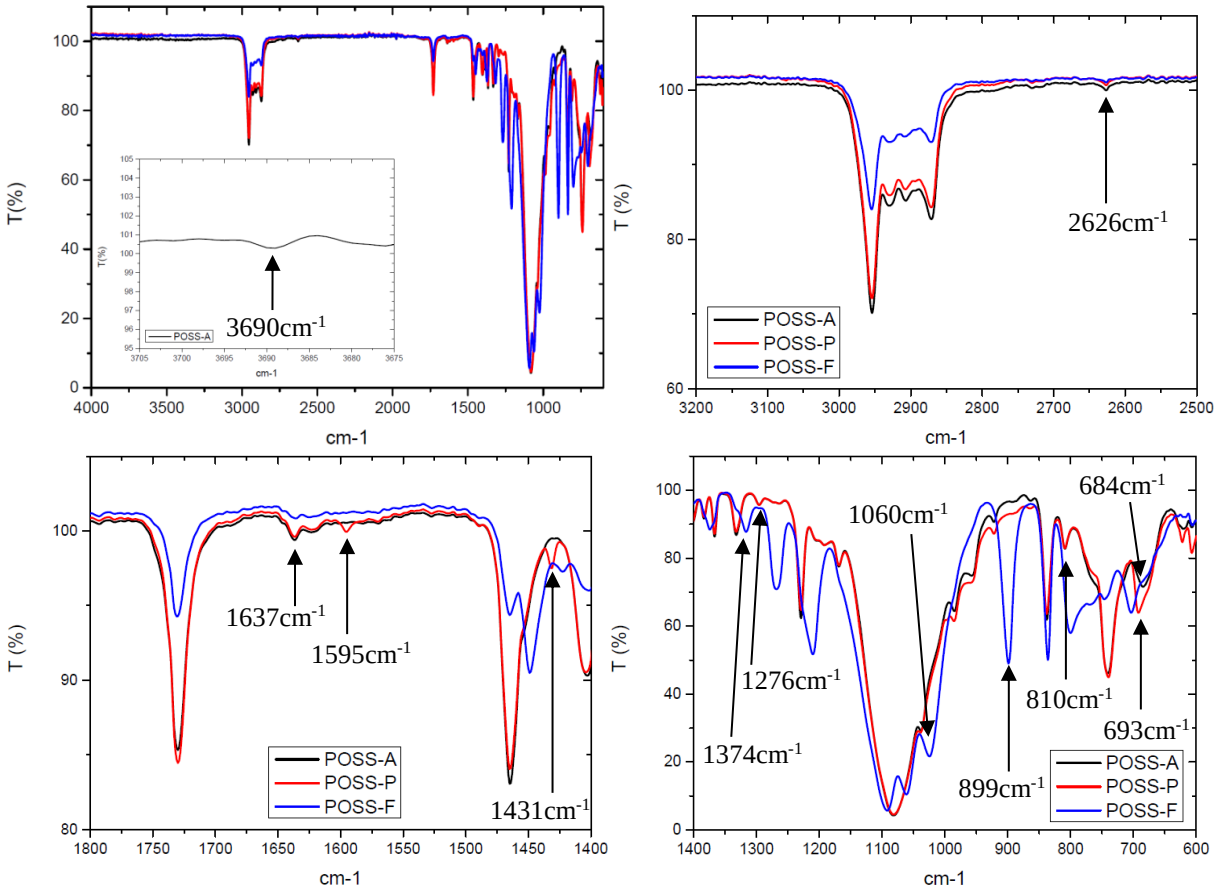


Figure 153 : Spectres infrarouges réalisés sur les poudres de POSS.

4-I-4. Bilan de la caractérisation des charges seules

Les trois POSS ont des comportements et propriétés différents en fonction des groupes présents sur la périphérie de la cage. La structure est cristalline quel que soit le POSS. Cela a été mis en évidence par les analyses MET et DSC.

En termes de tenue thermique, les analyses TGA mettent en évidence une meilleure stabilité thermique des POSSA et des POSS-P dans une atmosphère oxydante. Les POSS-F semblent sujet au phénomène de sublimation quelle que soit l'atmosphère d'essai. Contrairement à nos attentes, il est possible que ce type de POSS n'apporte pas les propriétés thermiques escomptées en raison d'une perte de masse intervenant relativement tôt, même si le phénomène de sublimation sera négligé dans le nanocomposite. Les résultats DSC semblent montrer qu'un traitement thermique peut permettre de changer la microstructure des cristaux de POSS.

L'analyse des charges seules permet de mieux appréhender l'évolution des propriétés qui sera observée avec l'intégration des POSS dans le mélange G+R. Avant la présentation de ces résultats, l'influence du protocole de réalisation des nanocomposites sur la qualité de la dispersion obtenue ainsi que sur la caractérisation de cet état de dispersion va maintenant être présentée.

4-II. Mélanges réalisés

4-II.1. Nanocomposites G+R+POSS étudiés

Il n'y a pas de taux de charges optimal universellement applicable dans l'étude des nanocomposites, ce qui rend les investigations existantes difficilement généralisables. Les POSS sont utilisés à plus de 50phr pour certaines applications notamment en cosmétique [133]. À titre indicatif, le taux de charges utilisé est compris entre 10 et 80phr pour les thermodurcissables, les élastomères et les revêtements et entre 0,5 et 10phr pour les thermoplastiques. Dans leur utilisation comme agent facilitant la dispersion ils peuvent être incorporés dans une gamme comprise entre 1 à 5phr.
Les composites étudiés sont présentés dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Mélanges des nanocomposites FKM/POSS réalisés.

Nom du mélange	Taux de charges
G + R	
G + R + POSS-A	5, 10, 20 et 40phr
G + R + POSS-P	5, 10, 20 et 40phr
G + R + POSS-F	10 et 20phr

4-II.2. Protocole de réalisation

Deux protocoles de dispersion ont été étudiés aux cours de ces travaux. Le premier protocole est celui utilisé pour toute l'étude de caractérisation thermomécanique. Le second protocole a été développé en fin de thèse pour mettre en évidence le comportement observé sur les analyses DSC des charges seules (changement de la microstructure des cristaux de POSS).

4-II.2.1. Premier protocole de dispersion (dispersion classique)

Dans un premier temps, et pour l'ensemble des essais présenté par la suite, la dispersion utilisée est dite « mécanique » avec un agitateur magnétique. C'est un des modes de dispersion, avec les mélangeurs à cylindres ou mélangeurs internes, le plus employé dans les travaux développés dans la littérature (Annexe 1).

Le protocole de dispersion employé est présenté sur la Figure 154. La première étape est une étape de pré-dispersion utilisée pour faciliter la désaglomération des aggrégats de POSS. Elle est réalisée dans le solvant seul pour faciliter la dispersion (milieu moins visqueux que celui de la matrice). Le système de réticulation (étape 2) et la matrice (étape 3) sont ensuite ajoutés. L'ensemble de ces étapes s'effectue à température ambiante.
L'étape 4 correspond à la mise en forme de notre suspension en film mince. Ce procédé a déjà été présenté dans la partie 2-III.3. La qualité des films minces obtenus est aussi à prendre en compte. Un temps de séchage à température ambiante est obligatoire (étape 5). Le choix de sécher à température ambiante dans une pièce thermostatée est pour les mêmes raisons que celles évoquées pour les nanocomposites FKM/CNT (cf. 3-II.2.4).

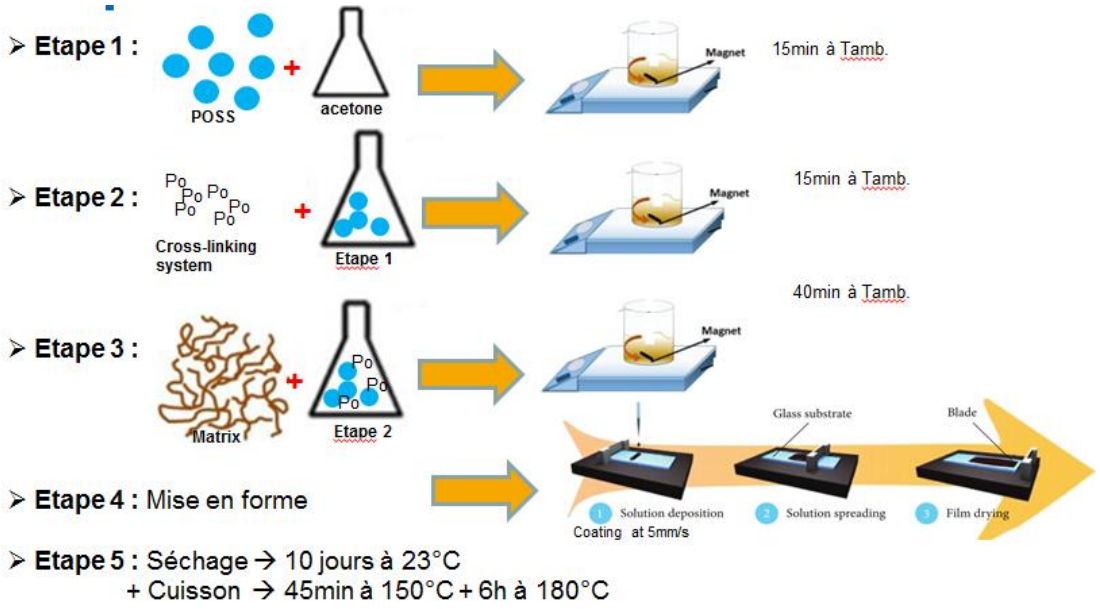


Figure 154 : Protocole de dispersion « classique » des POSS.

4-II.2.2. Second protocole de dispersion (dispersion aux ultrasons)

Le protocole de dispersion est le même que celui présenté avec l'agitateur magnétique. Dans l'étape 1 (Figure 154) l'agitateur magnétique est remplacé par une sonde à ultrasons. Les ultrasons sont appliqués aux POSS en plongeant directement la microsonde dans le mélange acétone/POSS. La sonde à ultrasons employée (Hielscher UP400S) est la même que celle utilisée pour les CNT. L'amplitude de vibration est fixée à 90% de l'amplitude de vibration maximale (210 µm). Les ultrasons ne sont pas appliqués de manière continue mais sous forme de pulsations à des intervalles de 2s d'application pour 2s d'arrêt. Dans ces conditions et en fonction de ce qui est observé précédemment, un temps de dispersion aux ultrasons de 30min est fixé dans l'étape 1. Aucun refroidissement n'est appliqué. Les autres étapes du protocole présenté sur la Figure 154 (*i.e.* avec un agitateur magnétique) restent identiques.

4-II.2.3. Comparaison mode de dispersion POSS étape 1

Il est important de souligner le rôle de l'étape 1 avec ou sans ultrasons. Le phénomène de dispersion est observé en fonction de la technique utilisée et se recoupe avec les analyses DSC réalisées. La dispersion des particules de POSS-A sous l'effet de l'agitation thermique amenée par les ultrasons génère une suspension transparente traduisant des tailles de particules nanométriques (Figure 155). Ce qui n'est pas le cas avec une simple agitation. Pour le POSS-P, l'agitation sous ultrasons ne conduit pas à une solution transparente. Dans ce cas, après agitation aux ultrasons, un dépôt indiquant des tailles d'agrégats différents se déposant au fond du contenant par gravitation est observé. Pour les POSS-F, la suspension est transparente quel que soit le mode de dispersion.
Le temps de dispersion correspondant à l'étape 1 (Figure 154) a été investigué pour mettre en évidence une possible évolution (Annexe 20).

Le nouvel aspect des charges après évaporation du solvant est présenté sur la Figure 156 et sur la Figure 157. L'aspect de poudre pour les POSS-P est retrouvé après les deux types de dispersion, mais pour les POSS-A (Figure 156b) seulement dans le cas avec agitation magnétique. Les ultrasons confèrent aux POSS-A un nouvel état cristallin. Cela permet d'expliquer les résultats DSC, où un réarrangement cristallin a été observé. A partir du second cycle de montée en température, les charges avec leurs

nouvelles organisations ont été observées par MET. Pour les deux types de charges, la taille des cristaux diminue avec une dispersion aux ultrasons (Tableau 42).

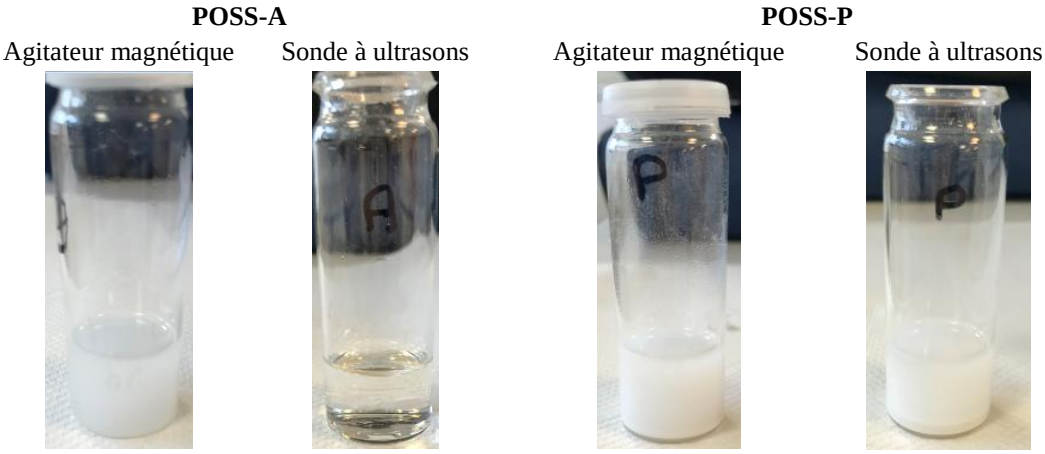


Figure 155 : Dispersion de POSS-A dans l'acétone pendant 30min.

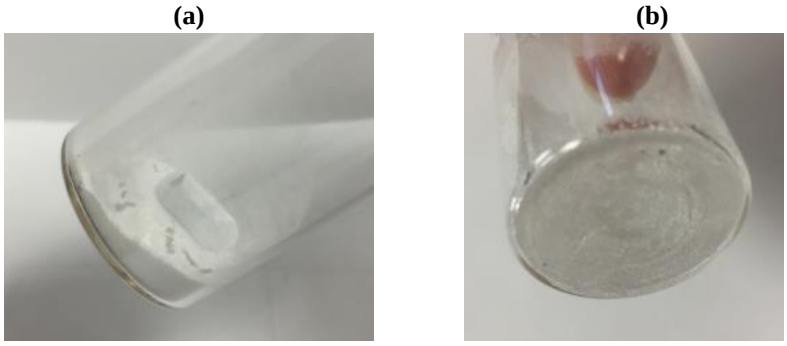


Figure 156 : Aspect des poudres de POSS-A après évaporation de l'acétone après (a) dispersion par agitateur magnétique et (b) dispersion aux ultrasons.



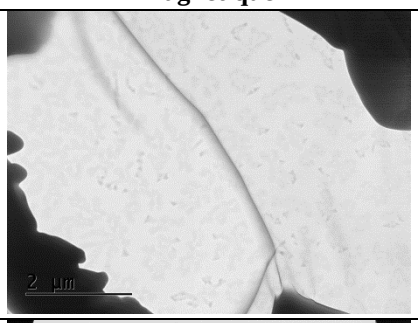
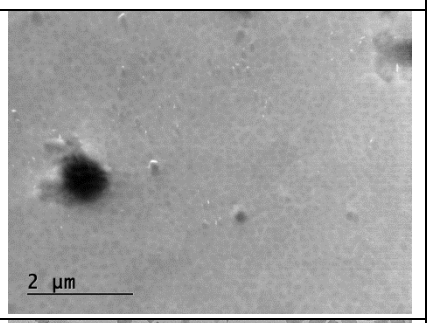
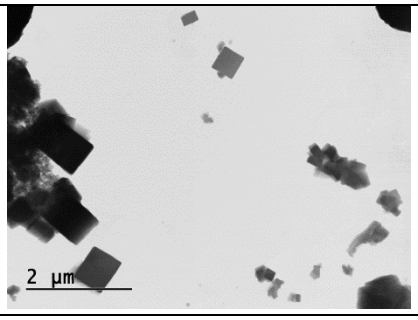
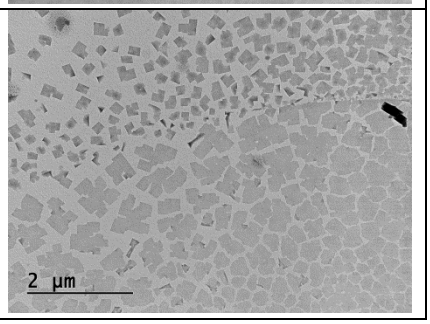
Figure 157 : Aspect des poudres de POSS-P après évaporation de l'acétone après (a) dispersion par agitateur magnétique et (b) dispersion aux ultrasons.

Des analyses DSC des charges sous le nouveau format poudre obtenues (Figure 156 et Figure 157) sont réalisées pour comparer l'impact du traitement thermique sur le réarrangement cristallin avant et après dispersion (Figure 158).

La dispersion impacte la structure des POSS. Dans leur état de poudre non dispersée, l'analyse DSC correspond aux agrégats de POSS, comme évoqué dans la partie 4-I.2.1. Après dispersion, des agrégats sont toujours présents mais à des dimensions inférieures, comme constaté en comparant les Figure 148

et Figure 149 (cf. 4-I.1) avec le Tableau 42 (agrégats de 1-2µm et >5µm avant dispersion, contre 200nm et 400-600nm après dispersion aux ultrasons, respectivement pour les POSS-A et POSS-P).

Tableau 42 : Clichés MET des POSS-A et POSS-P après dispersion et évaporation du solvant. Mise en évidence de l'impact des ultrasons sur la taille des cristaux de POSS.

	Dispersion par agitateur magnétique	**Dispersions aux ultrasons**
POSS-A		
POSS-P		

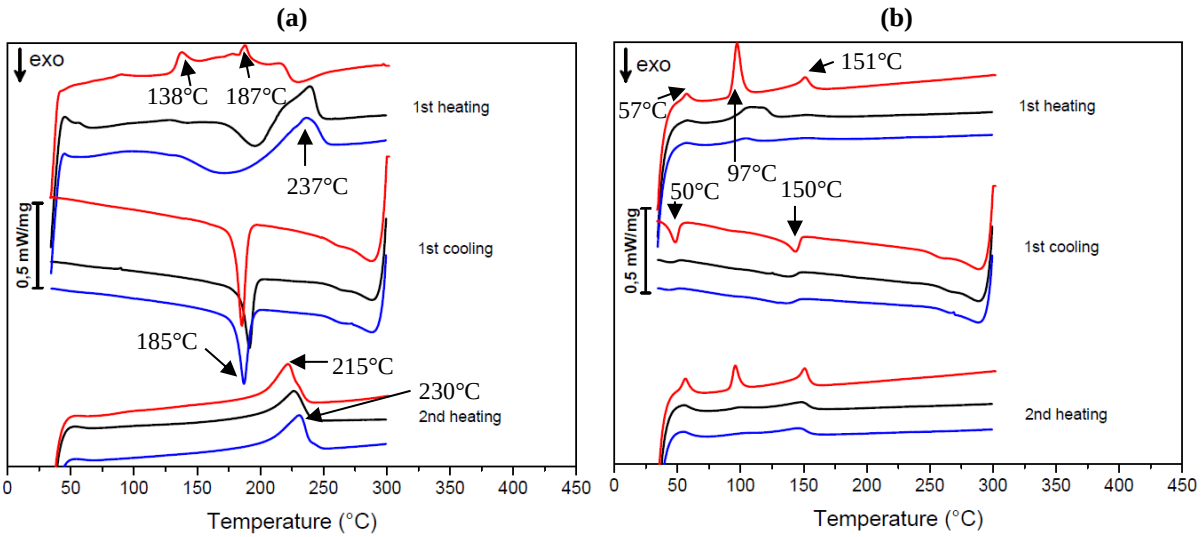


Figure 158 : Thermogrammes DSC à 20°C.min^{-1} sous atmosphère diazote réalisées sur : (a) POSS A et (b) POSS-P. Les courbes rouges, noires et bleues correspondent respectivement aux poudres non dispersées, dispersées dans l'acétone 10 min par agitateur magnétique et dispersées dans l'acétone 30 min aux ultrasons.

Pour le POSS-A, les pics endothermiques à 138°C et 187°C observés avant dispersion (courbe rouge, Figure 158a) se transforment en pics exothermiques suivis d'un pic endothermique (courbe noire et bleue, Figure 158a). Le pic exothermique s'élargit avec le traitement thermique et pourrait être affecté à une réaction chimique mais qu'il est difficile de définir précisément. Le pic exothermique à 185°C observé lors du premier refroidissement est toujours présent après dispersion mais celui-ci se décale de +7°C avec une dispersion par agitateur magnétique. Pour le deuxième chauffage, un seul pic de fusion subsiste à 215°C. Ce pic se décale progressivement avec la dispersion (+15°C avec une dispersion aux

ultrasons). La dispersion conduit ainsi à une modification de la structure cristalline, s'observant dès le premier chauffage.

Pour les POSS-P (Figure 158b), les trois pics endothermiques de fusion observés avant dispersion (courbe rouge) perdent en intensité au cours du second cycle thermique. Les pics à 57°C et 151°C disparaissent presque tandis que le pic à 97°C se décale à 110°C après dispersion. La diminution de l'intensité du pic à 97°C observé sur la Figure 151 (cf. 4-I.2.1) est attribuée à une modification de la zone cristalline et de la morphologie, après différents cycles thermiques. Cela est confirmé par les analyses MET (Tableau 42) et par le décalage de ce pic (Figure 158b). Au regard de la courbe de refroidissement les deux phénomènes de cristallisation observés avant dispersion sont toujours présents (pics exothermiques à 50°C et 150°C).

Le traitement thermique semble avoir un impact plus prononcé sur la dispersion des POSS-A que celle des POSS-P. En effet, pour ce dernier, les mêmes phénomènes sont observés avant et après dispersion mais à des intensités relativement plus faibles en raison de la diminution de la taille des agrégats. Pour le POSS-A, le décalage des pics de fusion suggère un impact sur la structure cristalline observé sur la Figure 156.

4-II.3. Caractérisation de l'état de dispersion

L'optimisation de l'état de dispersion est une étape primordiale directement responsable de la qualité des résultats mécaniques qui sont obtenus. L'analyse microstructurale a été réalisée avec un MET et un MEB afin de caractériser l'état de dispersion et la morphologie de surface des films minces G+R+POSS réticulés préparés. L'état de dispersion est étudié pour les deux protocoles.

4-II.3.1. Etat de dispersion obtenue avec le premier protocole

Les micrographies MEB illustrent la surface des trois nanocomposites G+R+POSS réticulés obtenus avec le protocole de dispersion par agitateur magnétique (Figure 159). Les composites réticulés obtenus avec les POSS-A et POSS-P présentent une morphologie de surface lisse, alors que pour ceux obtenus avec les POSS-F la surface est hétérogène avec des zones fissurées et lamellaires. Pour les mélanges G+R+POSS-A et G+R+POSS-P réticulés, les charges semblent bien dispersées. Les faces rectangulaires des POSS-A, observées lors des analyses MET pour les charges seules sont visibles à la surface du film G+R+POSS-A (Figure 148, cf. 4-I.1). Les phases cristallines des POSS-P et POSS-F ne sont pas mises en évidence à la surface des films, à partir des images MEB.

Afin d'étudier la dispersion des charges au sein de la matrice réticulée, des analyses MET ont été effectuées (Figure 160). Les petites particules sombres correspondent au sulfate de baryum provenant de la matrice FKM et les grands domaines brillants (> 10 µm) sont attribués aux agrégats du système de réticulation dispersés dans la matrice (cf. 2-V.2.1. et 2-V.3.1.). Les agrégats de particules POSS correspondent à des zones hétérogènes, sombres et brillantes, probablement dues à des orientations cristallines différentes. L'état de dispersion des POSS dans les nanocomposites peut être considéré comme acceptable puisque les agrégats de POSS sont de taille inférieure à celles des agrégats attribués au système de réticulation (*i.e.* <10 µm).

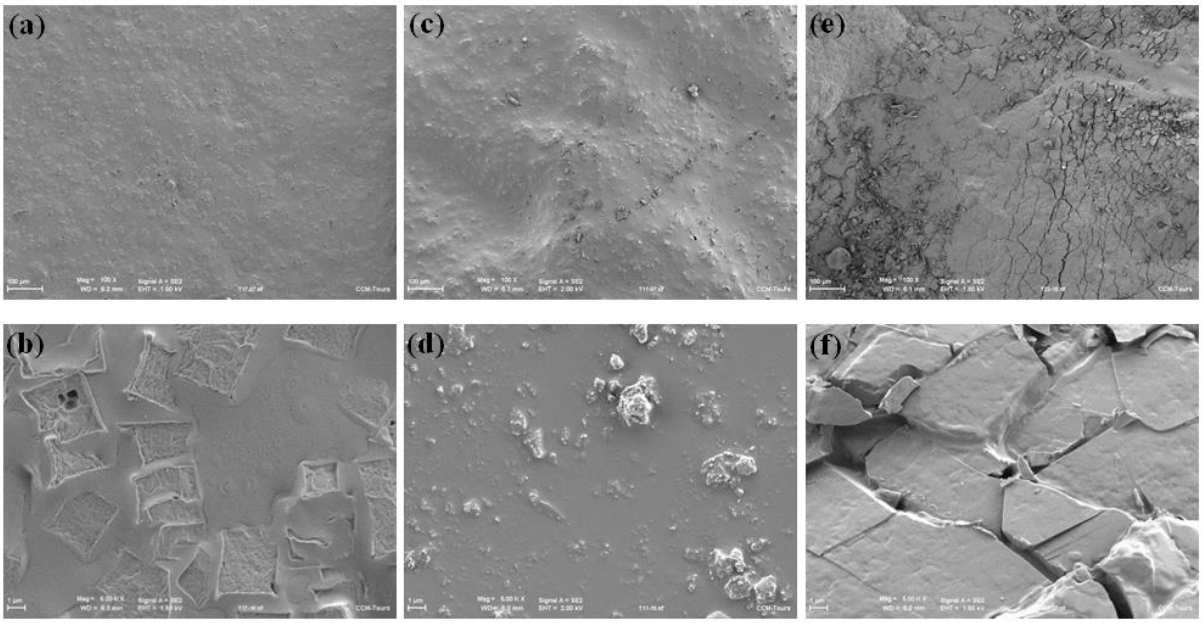


Figure 159 : Clichés MEB de G+R+POSS_20phr réticulé : (a et b) POSSA, (c et d) POSS-P et (e et f) POSS-F.

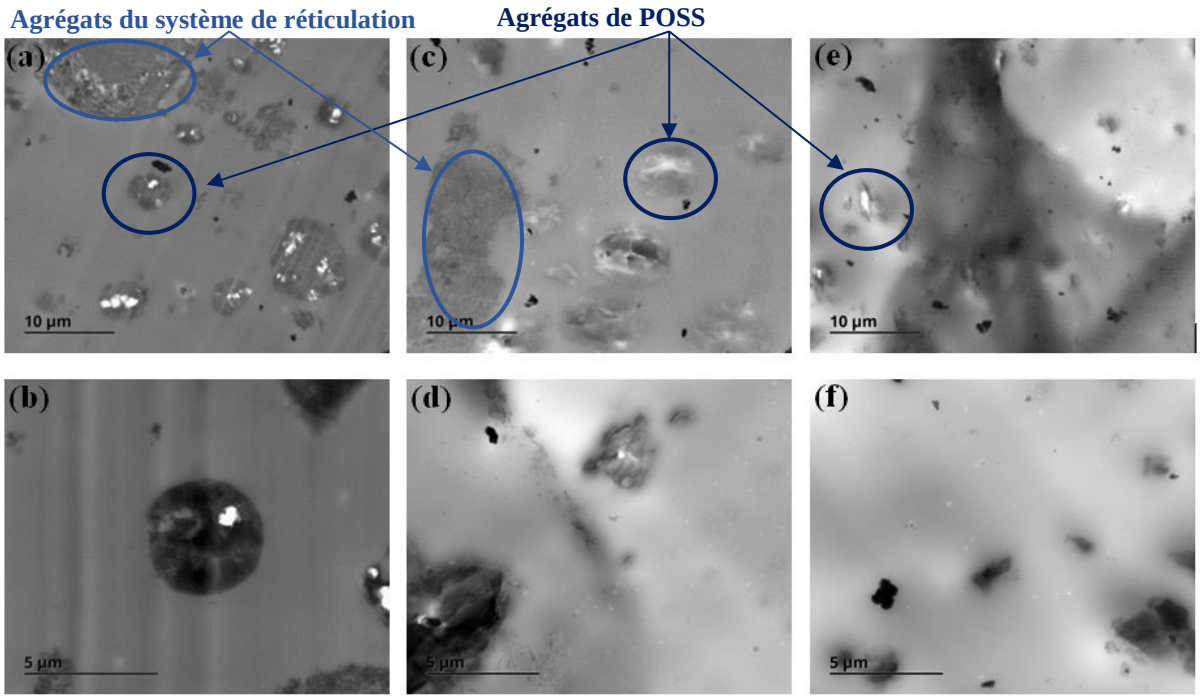


Figure 160 : Clichés MET de G+R+POSS_10phr réticulé : (a et b) POSSA, (c et d) POSS-P et (e et f) POSS-F.

4-II.3.2. Etat de dispersion obtenu avec le protocole aux ultrasons

L'état de dispersion obtenu avec le protocole aux ultrasons a été analysé par MEB et MET. Dans le Tableau 43 et le Tableau 44, les différences apportées avec l'utilisation d'une agitation ultrasonore sont visibles. Pour les POSS-A, la forme des particules observée par MET, est nettement modifiée (billes blanches) (Tableau 43).

Tableau 43 : Clichés MET de G+R+POSS _5phr réticulé. Mis en évidence de l'impact de l'ultrason.

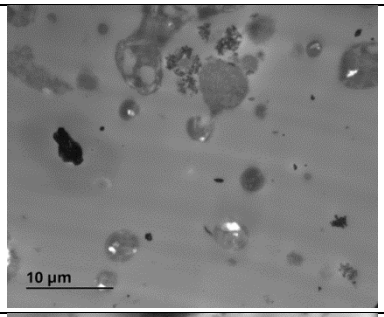
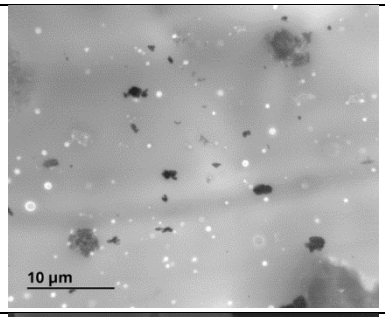
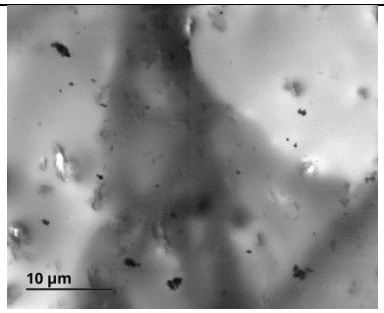
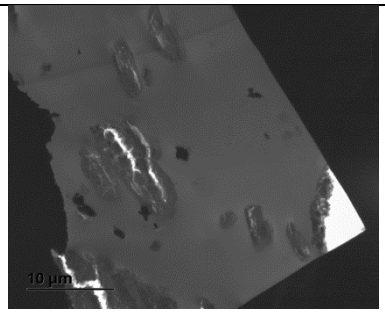
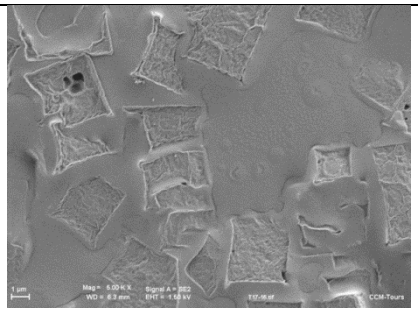
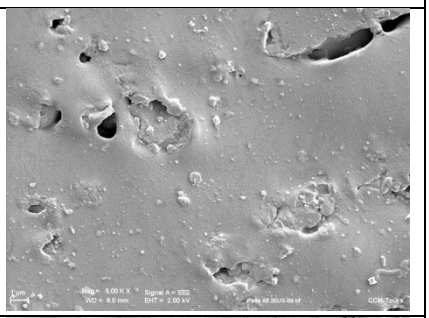
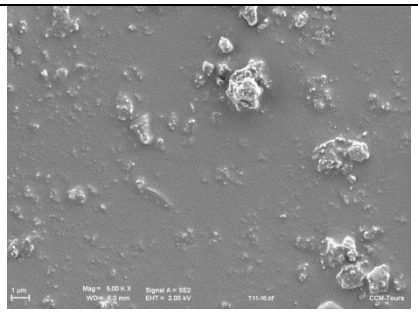
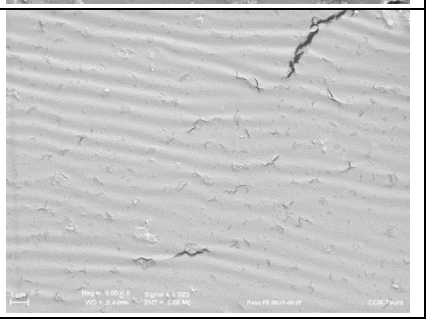
A coeur	**Dispersion par agitateur magnétique**	**Dispersions aux ultrasons**
POSS-A		
POSS-P		

Tableau 44 : Clichés MEB de G+R+POSS _5phr réticulé. Mis en évidence de l'impact de l'ultrason.

En surface	**Dispersion par agitateur magnétique**	**Dispersions aux ultrasons**
POSS-A		
POSS-P		

En ce qui concerne le POSS-P, le changement est plus flagrant avec les observations MEB (Tableau 44). La surface apparait plus lisse, les agrégats visibles précédemment sont moins apparents sur la surface sondée. Tandis que pour les POSS-A, on constate, une fois de plus le changement de forme des cristaux.

Pour aller plus loin, une étude rapide de l'impact de ce nouveau mode de dispersion sur les propriétés thermiques et mécaniques a été réalisée. Par soucis de clarté, cette étude est présentée en Annexe 21. Les mélanges réalisés et étudiés sont : G+R+POSS-A réticulé et G+R+POSS-P réticulé à 5 et 10 phr.

4-II.4. Bilan de la dispersion des POSS

Les trois POSS ont été incorporés dans le mélange G+R. Les nanocomposites ont été étudiés sous forme de films minces. La technique de dispersion classique est acceptable. L'imagerie MEB/MET révèle un état de dispersion convenable avec la présence de domaines « POSS » de taille micronique plus petits que les agrégats attribués au système de réticulation. En fonction des POSS choisis, l'état de dispersion est différent, ce qui s'explique par la nature des différents groupes organiques présents sur la cage. Ceci est en accord avec les observations des charges seules qui présentent déjà des structures différentes.
Une estimation du classement par taille des POSS au sein de la matrice est possible grâce aux observations MEB : POSS-P > POSS-A > POSS-F.

Remarque : Le mode de dispersion aux ultrasons conduit à un état de dispersion différent. Pour ne pas nuire à la compréhension de l'étude, les essais qui vont maintenant être présentés sont réalisés avec le premier protocole de dispersion. Cependant et en raison du développement tardif du second protocole, quelques essais ont tout de même été réalisés (Annexe 21).

4-III. Analyses thermiques et chimiques du G+R+POSS

L'influence des interactions spécifiques POSS/FKM sur la structure du réseau FKM et la stabilité thermique du fluoroélastomère sont étudiées pour chaque type de POSS. Ceci est fait dans le but de sélectionner les charges les plus appropriées et le taux de charges optimal, la finalité étant d'améliorer les propriétés thermiques des composites fluoroélastomères. Les propriétés thermiques des composites sont caractérisées par DSC et TGA pour différents taux de charges de POSS. Les propriétés chimiques des composites sont quant à elles caractérisées par FTIR.

4-III.1. Analyses DSC

Des mesures DSC sont réalisées sur les nanocomposites crus et vulcanisés (programmes 1 et 2). Une température de transition vitreuse (Tg) est clairement observée dans tous les cas (Figure 161). Les pics exothermiques observés lors de la montée en température des mélanges crus peuvent être attribués à la réaction de réticulation. La quantité d'énergie de cette réaction (ΔH) est mesurée à partir de l'aire du pic. Le $\Delta H_{Théorique}$ est la quantité d'énergie rapportée à la masse réelle de G+R. Les données sont résumées dans le Tableau 45.

Les POSS n'ont qu'une influence limitée sur la Tg de la matrice FKM. La Tg du mélange G+R est de -16,8°C et augmente très légèrement jusqu'à -16,2°C lors de la vulcanisation. Avec la présence des POSS, la Tg des composites crus est légèrement inférieure, quel que soit le groupe fonctionnel des POSS et son taux de charges. Ceci indique que les POSS agissent principalement comme plastifiants dans la matrice non réticulée, apportant un volume libre supplémentaire [247]. L'effet plastifiant des POSS est comparable à celui obtenu avec les CNT. En effet, l'ajout de ces deux types de nanoparticules semble conduire à des décalages de Tg similaires sur mélange cru.
Toujours pour les mélanges crus et à plus haute teneur en POSS (>10phr), la Tg augmente à nouveau pour G+R+POSS-A et G+R+POSS-F (mais reste inférieure à celle du G+R), ce qui peut être lié à un effet concurrent des interactions POSS/FKM [253]. Ces variations restent faibles par rapport à certaines études, où la Tg d'un PDMS [148] et d'un PS (Polystyrène) [253] est fortement dépendante de la nature des groupes fonctionnels présents sur les particules POSS. Cela suggère que les interactions intermoléculaires avec le FKM sont faibles même pour des POSS à groupement fluorés. L'unique étude

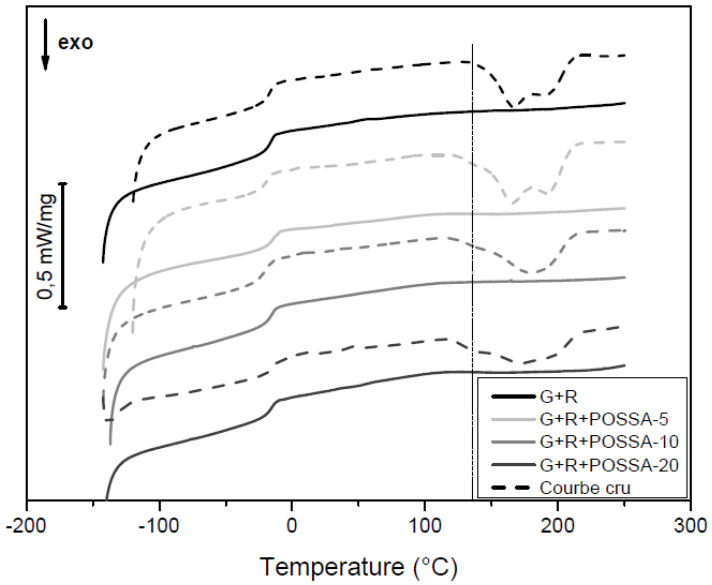
[147], à notre connaissance évoquant l'évolution de la Tg dans un composite FKM/POSS fait état d'un décalage de +12°C vers les hautes températures par rapport à la matrice seule (sans système de réticulation) cependant, dans cette article les POSS sont utilisés tel un agent de réticulation (présence de trois groupes fonctionnels méthacrylate). La vulcanisation des composites conduit, dans ce cas, à une augmentation notable de la Tg qui contrebalance l'effet plastifiant de la charge [147].
Les valeurs moyennes de Tg mesurées sur les échantillons vulcanisés sont toutes analogues ou même légèrement supérieures à la Tg de la matrice FKM réticulée sans POSS. La précision de la mesure (± 1°C) ne permet pas de déterminer une tendance particulière liée au type ou à la quantité de POSS dans le composite.

Tableau 45 : Résultats des analyses DSC. Présentation des Tg et des ΔH des mélanges G+R+POSS. (ΔH_{Total} : mesure de la masse totale de l'échantillon et $\Delta H_{Théorique}$: mesure rapportée à la masse réelle de G+R)

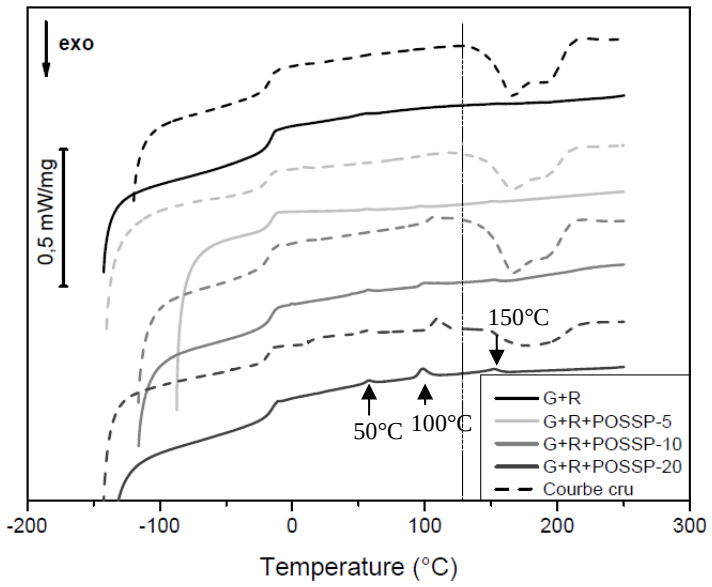
G+R	Cru	T_g (°C)	-16,8 ±0			
		ΔH_{Total} (J/g)	-24,6 ±0,7			
	Réticulé	T_g (°C)	-16,2 ±0			
	phr		**5**	**10**	**15**	**20**
G+R+POSS-A	Cru	T_g (°C)	-18,8 ±0,6	-21,0 ±2,3	-19,7 ±2,4	-16,1 ±0,2
		ΔH_{Total} (J/g)	-30,8 ±2,7	-22,7 ±0,2	-23,7 ±0,2	-23,3 ±1
	Réticulé	T_g (°C)	-15,6 ±0,4	-16,5 ±0,1	-14,8 ±0,2	-16,5 ±0,1
G+R+POSS-P	Cru	T_g (°C)	-18,8 ±0,9	-17,4 ±0,1	-17,1 ±0,7	-18,1 ±0
		ΔH_{Total} (J/g)	-20,5 ±2,9	-24,1 ±1	-15,6 ±1,2	-13,7 ±4,4
		$\Delta H_{théorique}$ (J/g)	-23,5	-22,4	-21,5	-20,7
	Réticulé	T_g (°C)	-16,2 ±0,1	-16,7 ±0,1	-16,4 ±0,1	-15,8 ±0,1
G+R+POSS-F	Cru	T_g (°C)	-16,4 ±0,7	-22,6 ±1	-20,5 ±1,3	-19,7±0,1
		ΔH_{Total} (J/g)	-21,7 ±0,5	-18,2 ±0,2	-22,3 ±0,8	-22,9 ±0,7
		$\Delta H_{théorique}$ (J/g)	-23,5	-22,4	-21,5	-20,7
	Réticulé	T_g (°C)	-14,4 ±0,8	-14,6 ±0,4	-15,5 ±0,3	-15,9±0,1

Le niveau de réticulation peut-être estimé en comparant les ΔH. Les valeurs des ΔH enregistrées pour les composés G+R+POSS-P diminuent lorsque la teneur en charges augmente, indiquant que les POSS-P limitent la réaction de réticulation. Cela est confirmé par la diminution des ΔH_{Total} vis-à-vis des $\Delta H_{Théorique}$. On peut également remarquer que le début du pic de réaction exothermique est décalé vers une température plus élevée (environ +10°C pour 20phr, Figure 161b) indiquant une énergie plus importante à fournir pour initier la réticulation. Au contraire, le processus de vulcanisation n'est pas impacté par la présence des POSS-F. La température à laquelle la réticulation est initiée reste inchangée et les ΔH sont proches de ceux mesurés pour le G+R.
La vulcanisation des composés G+R+POSS-A présente un comportement plus complexe. Lors de l'incorporation de POSS-A, un décalage de la température initiale de début de réaction T_{onset} apparaît sur les thermogrammes en plus des pics de réticulation exothermiques caractéristiques, et les réactions exothermiques commencent à une température plus basse (le début est décalé de 20°C, passant de 145°C à 125°C) (Figure 161a). Ce phénomène est attribué au greffage de POSS sur les chaînes polymères par les groupes fonctionnels acrylates. La littérature indique que les groupes fonctionnels

(a)



(b)



(c)

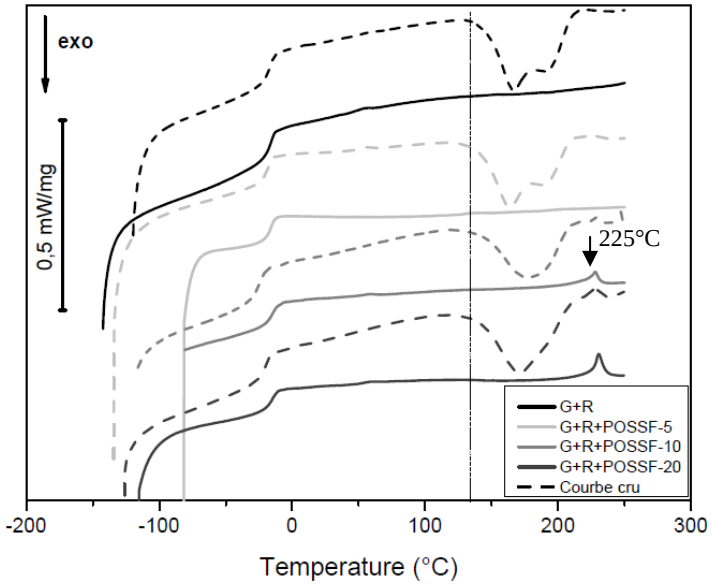


Figure 161 : Courbes DSC à 20°C.min^{-1} des nanocomposites (a) G+R+POSS-A, (b) G+R+POSS-P et (c) G+R+POSS-F.

acrylates sont fortement dépendants de la température [254] [255]. En conséquence, la chaleur de réaction globale est logiquement fortement augmentée pour 5phr. Les chaînes sont plus réactives que les unités VF_2 et pourraient expliquer l'augmentation globale du ΔH (pas de calcul de $\Delta H_{Théorique}$, car les POSS-A réagissent avec la matrice). Cependant, on peut remarquer que ΔH diminue à un taux supérieur à 5phr. Cela pourrait être dû à un encombrement stérique induit par les POSS-A qui agissent alors comme un bouclier diminuant la réactivité des chaînes. Il y a très probablement une compétition entre les réactions de greffage et de réticulation, car les particules POSS greffées réduisent le nombre de sites de réticulation disponibles sur les chaînes FKM (Figure 162). En effet, comme décrit dans la partie 1-IV.3.1, avec un seul groupe fonctionnel, les POSS-A ne peuvent que se greffer sur la matrice. En outre, des particules ayant des doubles liaisons n'ayant pas réagies pourraient également rester dans la matrice et/ou potentiellement réagir ensemble.

Les réactions de greffage et de réticulation sont difficiles à quantifier, car les plages de température de ces deux phénomènes semblent se chevaucher.
Des tests de gonflement ont été considérés afin de quantifier la réticulation de la matrice. Cependant, avec cette technique, les POSS n'ayant pas réagis pourraient être libérés dans le solvant de gonflement et pourraient perturber l'interprétation de l'expérience en participant à la perte de masse. De plus, avec ce test, il serait difficile de distinguer la part de réaction de réticulation, de la réaction de greffage.

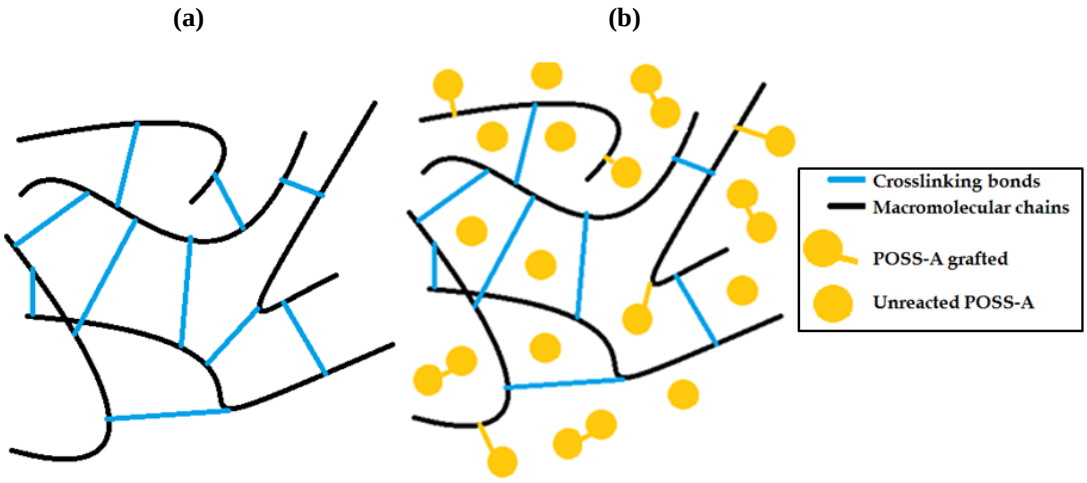


Figure 162 : Schéma du FKM réticulé: (a) sans charge et (b) avec POSS-A en tant que groupes pendants

La Figure 161b et la Figure 161c présentent respectivement des pics endothermiques à ~50°C, ~ 100°C et ~150°C pour le POSS-P et à ~225°C pour le POSS-F. L'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation de la charge et est attribuée aux pics de fusion des charges seules observés sur la Figure 151 (cf. 4-I.2.1).

4-III.2. Analyses TGA

Les nanocomposites G+R+POSS réticulés chargés entre 5-40 phr en POSS ont été analysés en utilisant une TGA sous atmosphère oxydante (Figure 163 et Figure 165) et sous atmosphère inerte (azote) (Figure 164, Figure 166 et Figure 167) (programme 1 et 2). L'incorporation de POSS dans la matrice polymère peut conduire à une amélioration notable ou à une diminution de la stabilité thermique en fonction de la périphérie du POSS (Tableau 46). Les $T_{5\%}$ pour les différents composites sont fortement influencées par la stabilité thermique des POSS eux-mêmes. Par conséquent, la température à la perte de masse maximale (environ 50% de perte de poids dans tous les cas) peut fournir une évaluation plus appropriée

de la stabilité thermique des composites car elle est susceptible de refléter principalement la dégradation globale du réseau FKM. Le T_{onset}, qui représente la température de départ extrapolée, c'est-à-dire le début du processus de dégradation impliqué, est également un indicateur commun [256]. Ce critère prend en compte le début de la décomposition et la vitesse de dégradation.

Tableau 46 : Résultats des analyses TGA pour G+R+POSS réticulés.

			G+R	G+R+POSSA			
		Phr	**0**	**5**	**10**	**20**	**40**
Atmosphère	Azote	T_{onset}	467 ±2	469 ±2	474 ±3	478 ±3	481 ±1
		$T_{5\%}$	458 ±1	450 ±4	449 ±2	419 ±2	328 ±4
		$T_{50\%}$	497 ±1	497 ±1	501 ±1	502 ±2	502 ±1
		Résidu (%)	1,8 ±0,2	2,2 ±0,3	2,3 ±0,02	3,8 ±0,9	5,7 ±0,9
	Air	T_{onset}	456 ±4	465 ±1	467 ±1	470 ±2	474 ±2
		$T_{5\%}$	430 ±1	426 ±1	421 ±2	399 ±1	336 ±2
		$T_{50\%}$	488 ±1	493 ±1	493 ±2	492 ±2	493 ±3
		Résidu (%)	2,0 ±0,1	2,2 ±0,08	2,4 ±0,2	4,7 ±0,4	12,3 ±0,8
		Résidu théorique (%)		2,3	4,3	7,9	13,5
				G+R+POSSP			
		Phr		**5**	**10**	**20**	**40**
Atmosphère	Azote	T_{onset}		465 ±3	468 ±3	468 ±3	469 ±1
		$T_{5\%}$		450 ±3	452 ±4	455 ±3	452 ±1
		$T_{50\%}$		495 ±1	499 ±1	501 ±1	499 ±2
		Résidu (%)		2,0 ±0,1	2,1 ±0,01	3,02 ±0,9	3,5 ±0,5
	Air	T_{onset}		460 ±2	459 ±1	466 ±2	463 ±2
		$T_{5\%}$		428 ±1	429 ±3	428 ±2	434 ±1
		$T_{50\%}$		493 ±1	495 ±1	496 ±1	494 ±1
		Résidu (%)		1,5 ±0,06	1,6 ±0,1	2,4 ±0,1	2,5 ±0,2
		Résidu théorique (%)		2,2	4,1	7,6	12,9
					G+R+POSSF		
		Phr			**10**	**20**	
Atmosphère	Azote	T_{onset}			467 ±1	470 ±1	
		$T_{5\%}$			354 ±1	317 ±2	
		$T_{50\%}$			497 ±1	497 ±1	
		Résidu (%)			1,7 ±0,2	1,2 ±0,3	
	Air	T_{onset}					
		$T_{5\%}$					
		$T_{50\%}$					
		Résidu (%)					

Pour rappel, la forte stabilité thermique de la matrice FKM a été étudiée dans le chapitre 2. Le $T_{5\%}$ est de 452°C sous azote et de 398°C sous air. L'addition d'un système de réticulation augmente les propriétés thermiques de 6°C sous azote et de 32°C sous air pour le mélange réticulé. En raison des structures rigides de la cage POSS (liaison Si-O : 397 kJ/mol), l'incorporation de ces nanocharges dans la matrice polymère peut apporter une amélioration de la stabilité thermique grâce aux groupes (fonctionnels et non réactifs) présents sur la périphérie des POSS et aux interactions de surface. Dans cette étude, l'addition de POSS peut conduire à deux phénomènes en fonction du type de POSS. La zone périphérique joue un rôle important dans la température de décomposition. Dans la réalisation des

mélanges, les POSS sont incorporés dans la matrice en petite quantité, ceci rend la sublimation des POSS (POSS-F en particulier), évoquée lors de l'analyse des charges seules, relativement limitée (vis-à-vis du taux de charges employé dans la matrice).

Les POSS-A et POSS-F présentent une perte de masse significative à plus basse température que la matrice FKM. Le $T_{5\%}$ des composites G+R+POSS-A réticulé et G+R+POSS-F réticulé diminue par conséquent lors de l'addition de POSS. Alors que la résistance thermique du POSS-P est meilleure, cela ne se traduit pas par un $T_{5\%}$ plus élevé pour le mélange G+R+POSS-P réticulé. Indépendamment de l'atmosphère, les POSS-P se décomposent plus rapidement et complètement en présence de la matrice (Figure 165 et Figure 166), ce qui suggère qu'il y a libération d'anions fluorures, issue de la dégradation de la matrice, attaquant la cage des POSS. La libération d'acide fluorhydrique lors de la dégradation du FKM est connue pour se produire par déshydrofluoration, conduisant à la formation de doubles liaisons carbone sur le squelette du polymère [185], [186]. Les POSS se décomposent idéalement sous forme de silice [143]. Les résidus théoriques (pourcentage de résidus) pour une conversion totale des POSS sont calculés (Tableau 46). Le taux de résidus obtenu pour le POSS-P est plus élevé sous atmosphère d'azote (74,7%) par rapport à la fraction minérale Si-O (environ 40% en poids) (Tableau 39, cf. 4-I.2.2), cela pourrait être attribué au piégeage du carbone dans la structure, résultant de la décomposition des POSS [144]. La masse résiduelle des cendres G+R+POSS-P réticulé est nettement inférieure à la masse des cendres théorique, ce qui confirme la suppression de la formation de résidus de SiO_2 [147].

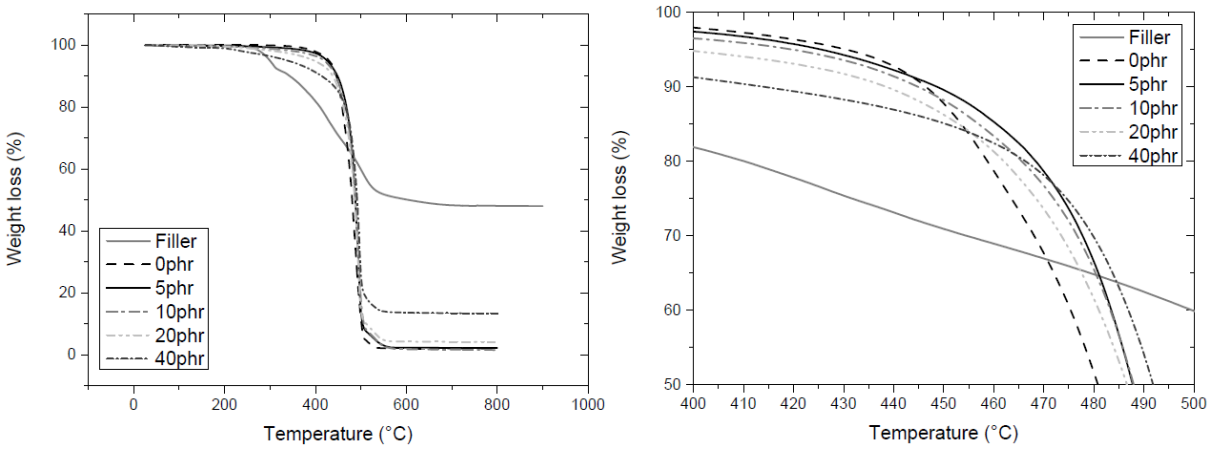


Figure 163 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-A réticulé sous air.

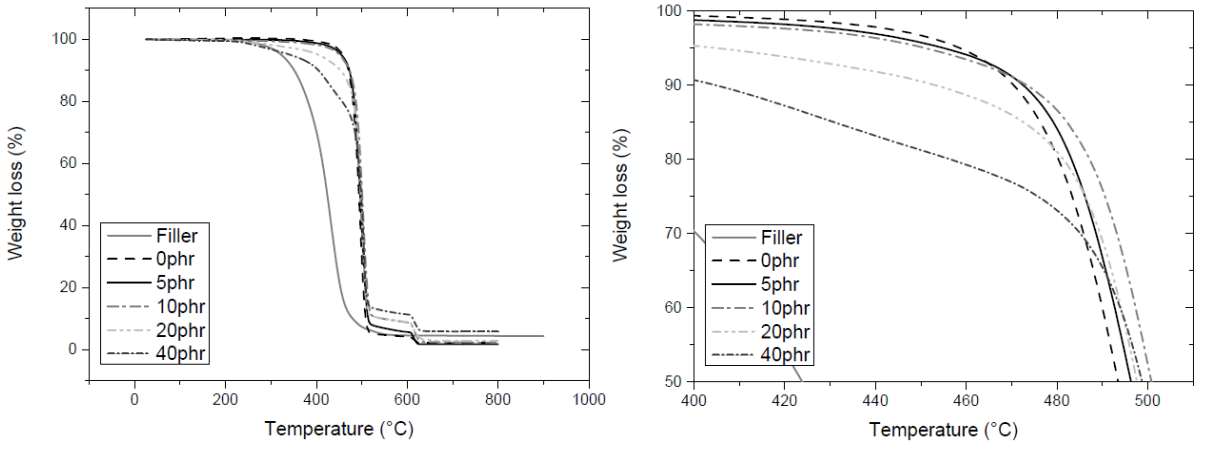


Figure 164 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-A réticulé sous azote.

Plus important encore, les POSS-A et POSS-P conduisent à des valeurs de T_{onset} et $T_{50\%}$ plus élevées. Le T_{onset} augmente avec le taux de charges. Le mélange G+R+POSS-A réticulé présente une meilleure amélioration sous air que sous azote (+18°C contre +14°C à 40phr par rapport à G+R réticulé). De même, en ce qui concerne le T_{onset}, le G+R+POSS-P réticulé semble présenter une meilleure résistance thermique sous air (+10°C à 20phr sous air contre +2°C à 40phr sous azote). Cette amélioration de la résistance à la dégradation thermique oxydative pourrait être liée à la formation d'une couche de silice (SiO_2) sur la surface, servant ainsi de barrière et empêchant la dégradation de la matrice [257]. Le $T_{50\%}$ pour le mélange G+R+POSS-A réticulé montre une tendance similaire, avec des valeurs atteignant 493°C (+5°C) et 502°C (+5°C) respectivement, sous air et azote.

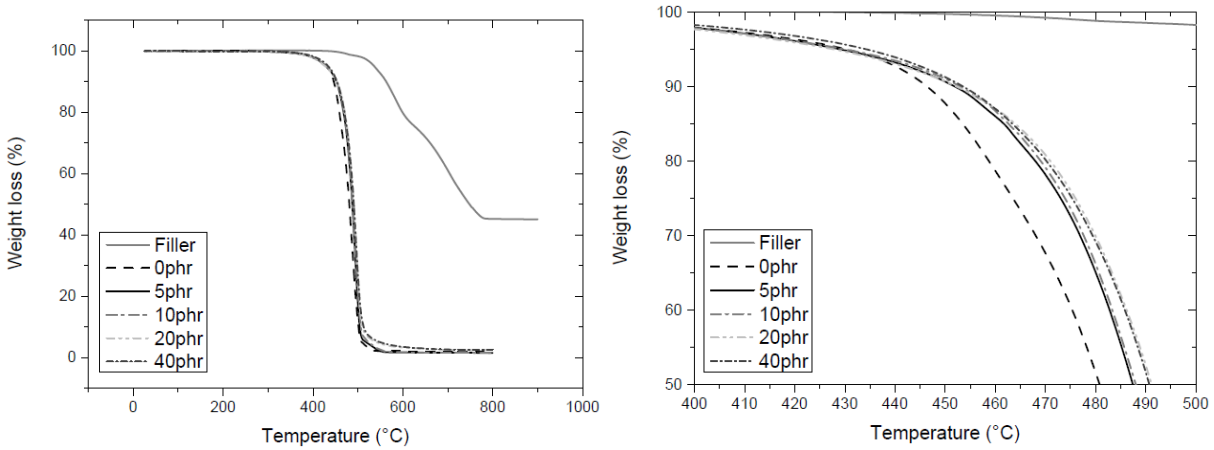


Figure 165 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-P réticulés sous air.

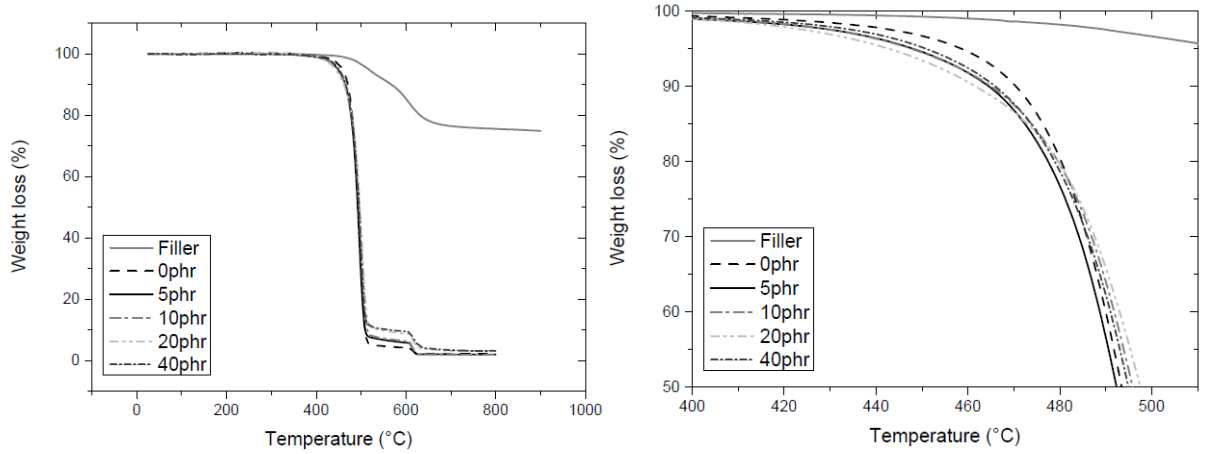


Figure 166 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-P réticulés sous azote.

Pour G+R+POSS-P réticulé, le $T_{50\%}$ atteint jusqu'à 496°C (+8°C) et 501°C (+4°C) respectivement sous air et sous azote. Ainsi, en supposant que les valeurs de T_{onset} et $T_{50\%}$ donnent un aperçu du seuil de décomposition du réseau FKM, on peut conclure que les POSS-A et les POSS-P améliorent la stabilité thermique des nanocomposites, en décalant de 5°C le seuil de dégradation de la matrice vers les hautes températures. Aucune amélioration significative n'est observée avec l'incorporation des POSS-F, ces derniers n'auraient donc qu'un très faible impact sur la tenue thermique de nos mélanges (Figure 167). Cette dernière constatation, couplée à des états de surface très accidentés comme évoqué précédemment (cf. analyses MEB, Figure 159e et f), nous amène à ne pas pousser plus loin les investigations sur ce mélange. Les caractérisations qui suivront sont donc réalisées uniquement avec les nanocomposites G+R+POSS-A et G+R+POSS-P.

Seurer et al. ont constaté une augmentation de +30°C ($T_{2\%}$=319°C) de la température à 2% de dégradation par TGA avec des POSS phényle, mais leur essais sont réalisés à 10°C/min et dans le cas d'un copolymère FKM(octafluoropentylacrylate)/POSS. Un positionnement quantitatif par rapport à une littérature peu développée avec des matrices FKM est délicat en raison du panel d'application des POSS dans un nanocomposite.

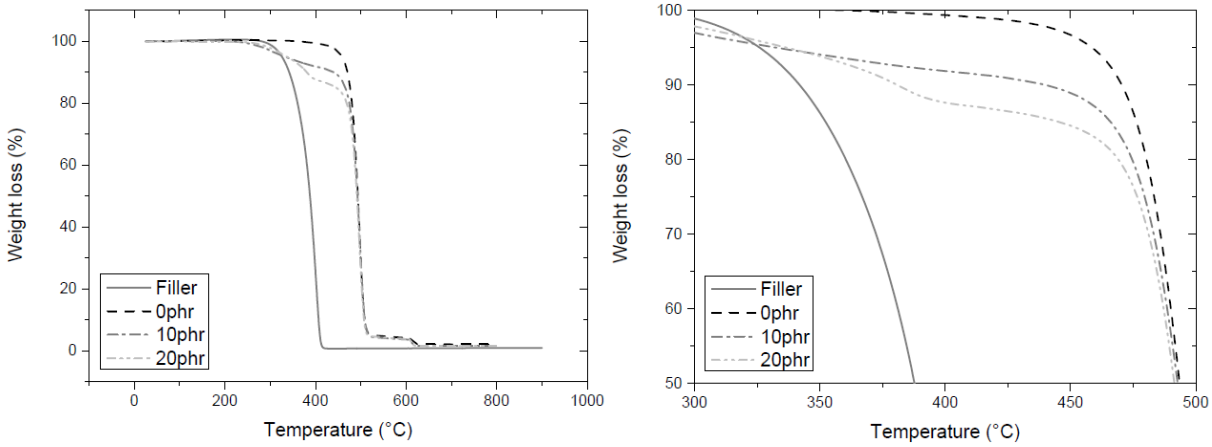


Figure 167 : Thermogrammes TGA à 20°C.min^{-1} des mélanges G+R+POSS-F réticulés sous azote.

4-III.3. Analyses FTIR

La chimie de surface des composites G+R+POSS-A et G+R+POSS-P a été étudiée par FTIR/ATR. Les spectres IR obtenus sont présentés sur la Figure 168 et la Figure 171. Pour aider à l'interprétation, le spectre IR de la charge seule est ajouté. Les résultats similaires mais avec le spectre du G+R à la place de la charge seule sont répertoriés sur la Figure 170 et la Figure 172.

La différence majeure entre les deux nanocomposites intervient entre 3600 et 3200cm^{-1}. Cette bande, en augmentation pour le POSS-A, correspondrait à de l'eau résiduelle et est attribuée à l'élongation O-H. Cela suggère que les mélanges G+R+POSS-A sont plus susceptibles de capter des molécules d'eau. Une analyse après étuvage d'une heure à 80°C montre la disparition de cette bande (Figure 240, Annexe 22). Lorsque le taux de charges augmente, les bandes entre 2950 et 2800cm^{-1} sont plus marquées pour le POSS-A que le POSS-P. Ces pics augment en intensité relative avec l'augmentation du taux de POSS-A.

Pour les deux nanocomposites, un décalage de la bande des C-F_2 la plus intense est observé. Ce décalage s'effectue vers la droite par rapport à la matrice seule (Figure 170d et Figure 172d). Le décalage de ce pic peut s'interpréter comme une augmentation des interactions FKM/POSS qui modifie le nombre d'onde de vibration de la liaison C-F_2. Nous pouvons ainsi remarquer que l'augmentation du taux de charges de 5 à 20phr semble augmenter la force d'interaction matrice/nanoparticule puisque l'on observe un décalage du maximum de la bande de 1150 cm^{-1} pour G+R à 1134cm^{-1} pour 5phr en POSS-A puis 1120cm^{-1} pour 20phr en POSS-A. Cet effet du taux de charges n'est pas visible pour le POSS-P ou le décalage de 1134cm^{-1} est indépendant de la proportion de nanoparticules (Figure 172d).

Une analyse du mélange G+R+POSSA-20phr cru et cuit est réalisée pour mettre en évidence l'impact du POSS-A sur la réticulation (Figure 169). Pour mettre en évidence le greffage des POSS-A sur la matrice FKM, l'analyse des bandes associées au coagent (isocynurate de triallyl) est étudiée : 1696 cm^{-1} (ν C=O), 1457cm^{-1} (ν C-H_2) et 1353cm^{-1} (ν C-H_3). On observe que le pic à 1457cm^{-1} (ν C-H_2, coagent)

s'élargit en raison de la création d'un nouveau pic. Ce pic apparait à 1460cm^{-1} et seulement pour le mélange réticulé et est attribué à la réaction de greffage en raison de son absence sur le spectre du matériau cru et sur le spectre de la charge seule. La bande à 1460cm^{-1} est attribuée aux C-H_2 des différents réactifs.

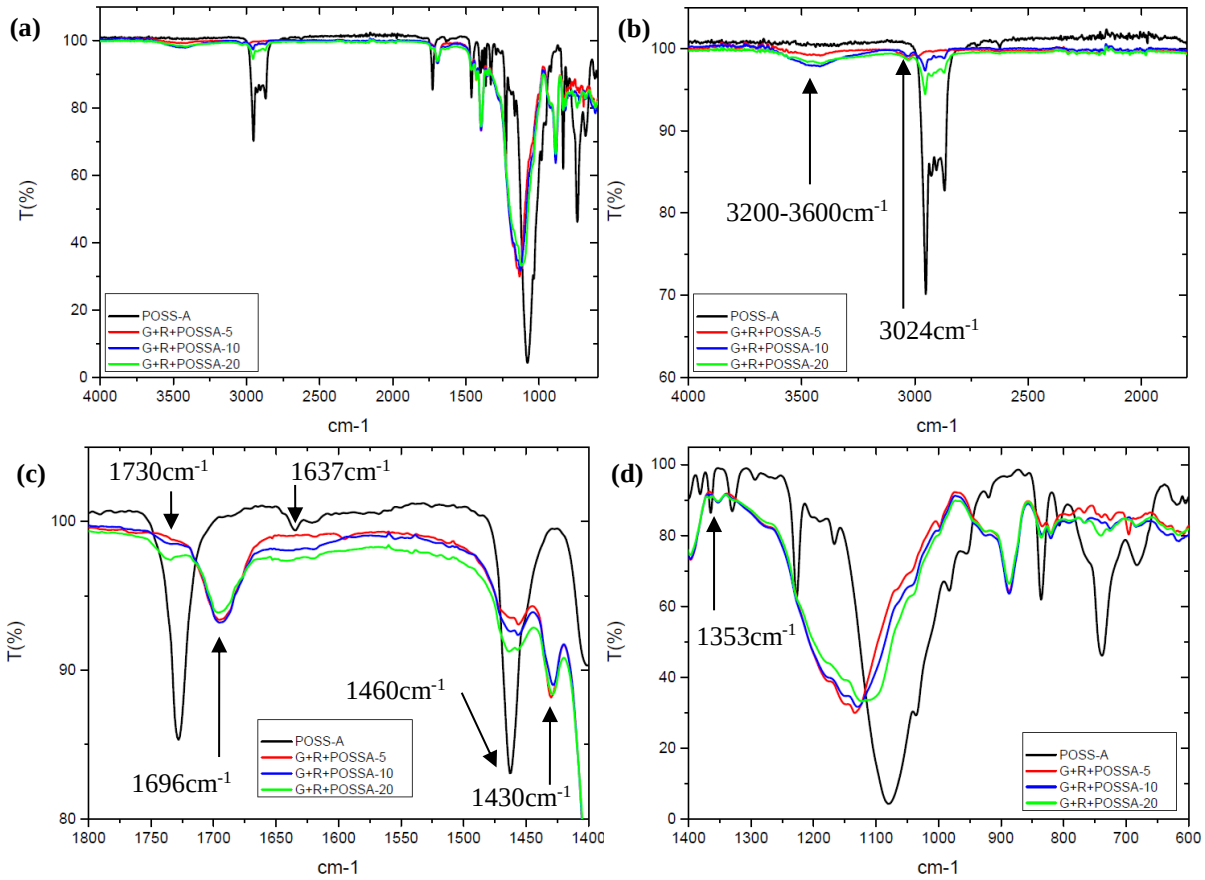


Figure 168 : Spectres infrarouge réalisés sur les POSS-A et les films G+R+POSSA à 5, 10 et 20phr.

Ces observations ajoutées à la diminution de l'intensité relative des bandes à 1696 et 1353cm^{-1} peuvent être attribuées à une intervention des charges par greffage sur des sites de réticulation (Figure 168c et d ; et Figure 170c et d). Les POSS ont un impact sur le du processus de réticulation. Cela est en lien direct avec les observations faites concernant l'évolution du ΔH par DSC (cf. 4-IV.2.1).

La création de liaisons est effective avec le POSS-A. Les bandes à 1730cm^{-1}, 1637cm^{-1} et 1270cm^{-1}, sont respectivement attribuées à l'élongation C=C, à l'élongation C=O et à la déformation C-H de la fonction carbonyle présente sur le groupe fonctionnel acryloyle [249]. L'intensité de ces bandes augmente avec l'augmentation du taux de charges (Figure 168c et d ; et Figure 170c et d). Le greffage peut ainsi être établi par la création de liaison C-H.

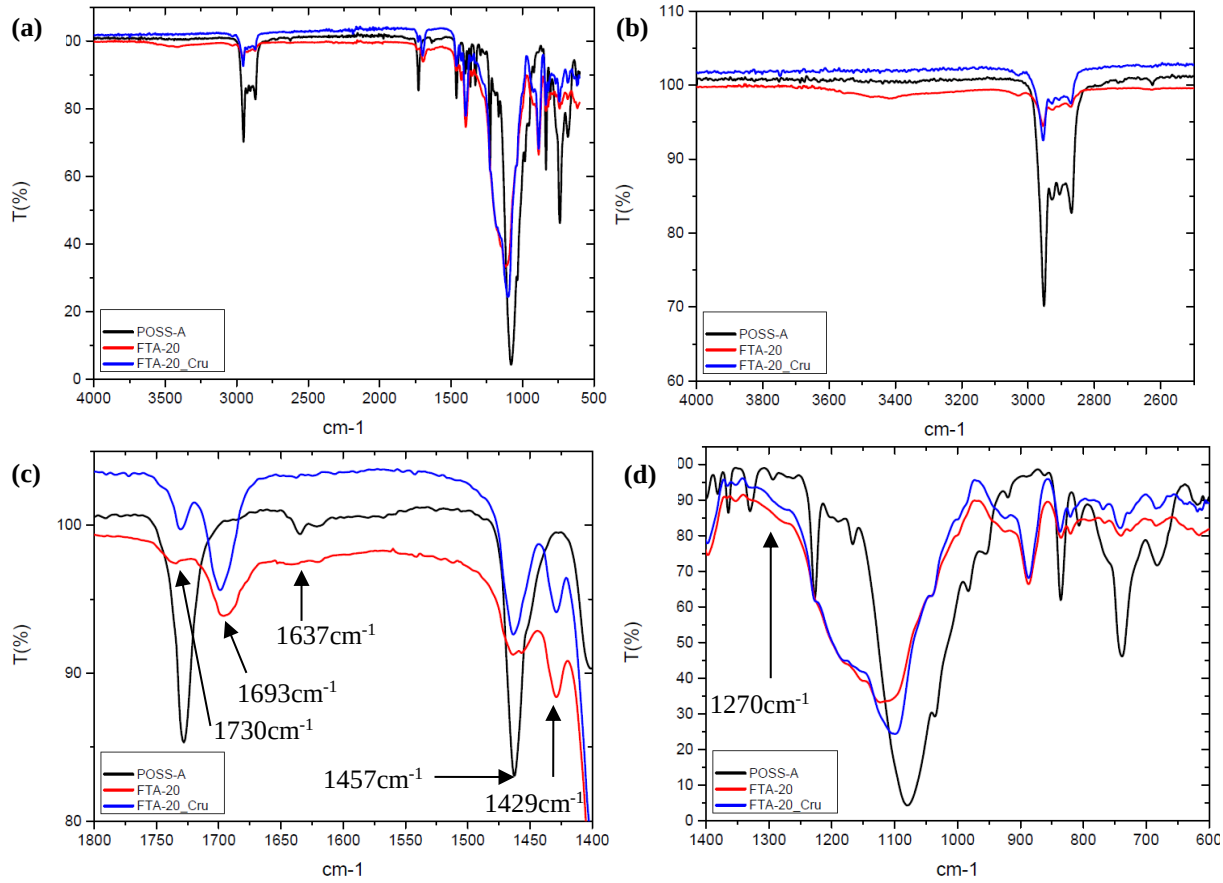


Figure 169 : Spectres infrarouge réalisés sur les POSS-A et les films G+R+POSSA_20phr cru et cuit.

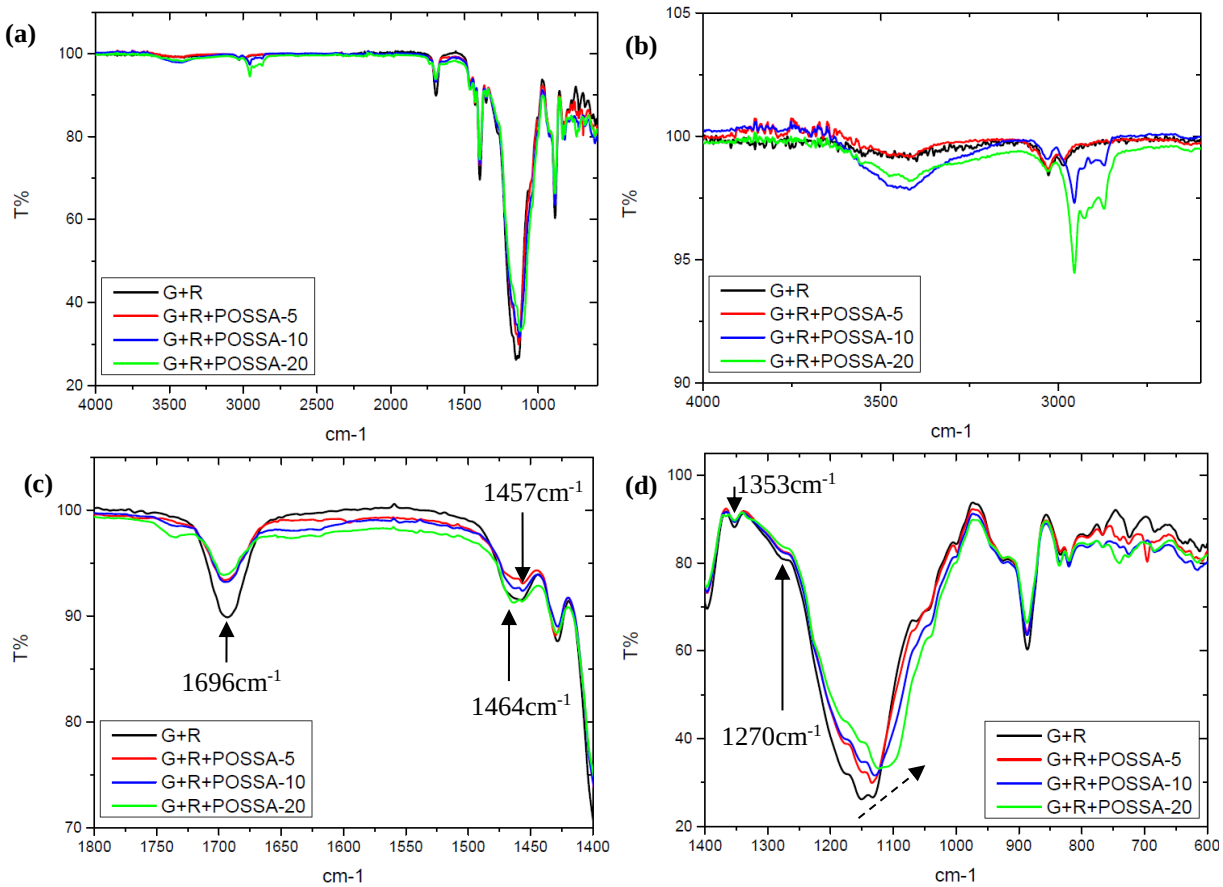


Figure 170 : Spectres infrarouge réalisés sur G+R et les films G+R+POSSA à 5, 10 et 20phr.

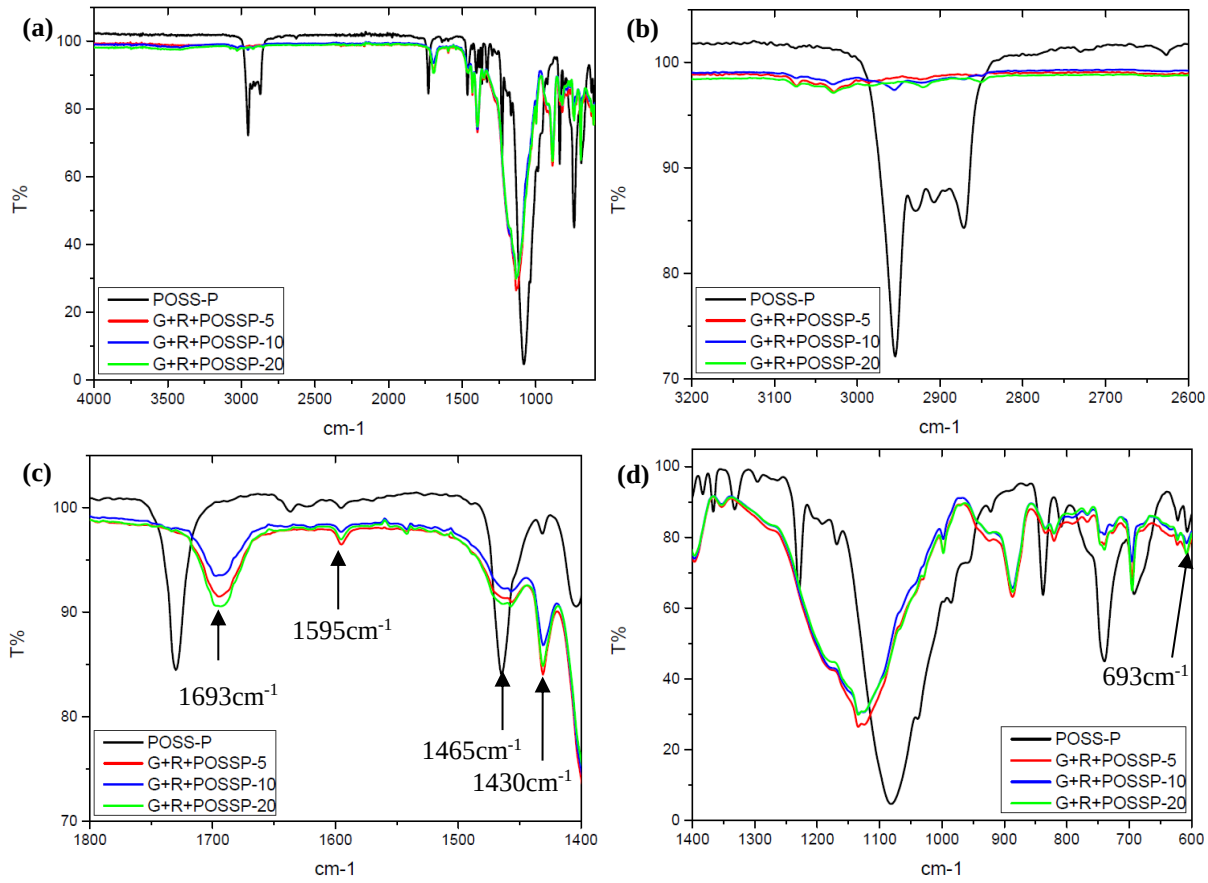


Figure 171 : Spectres infrarouge réalisés sur les POSS-P et les films G+R+POSSP à 5, 10 et 20phr.

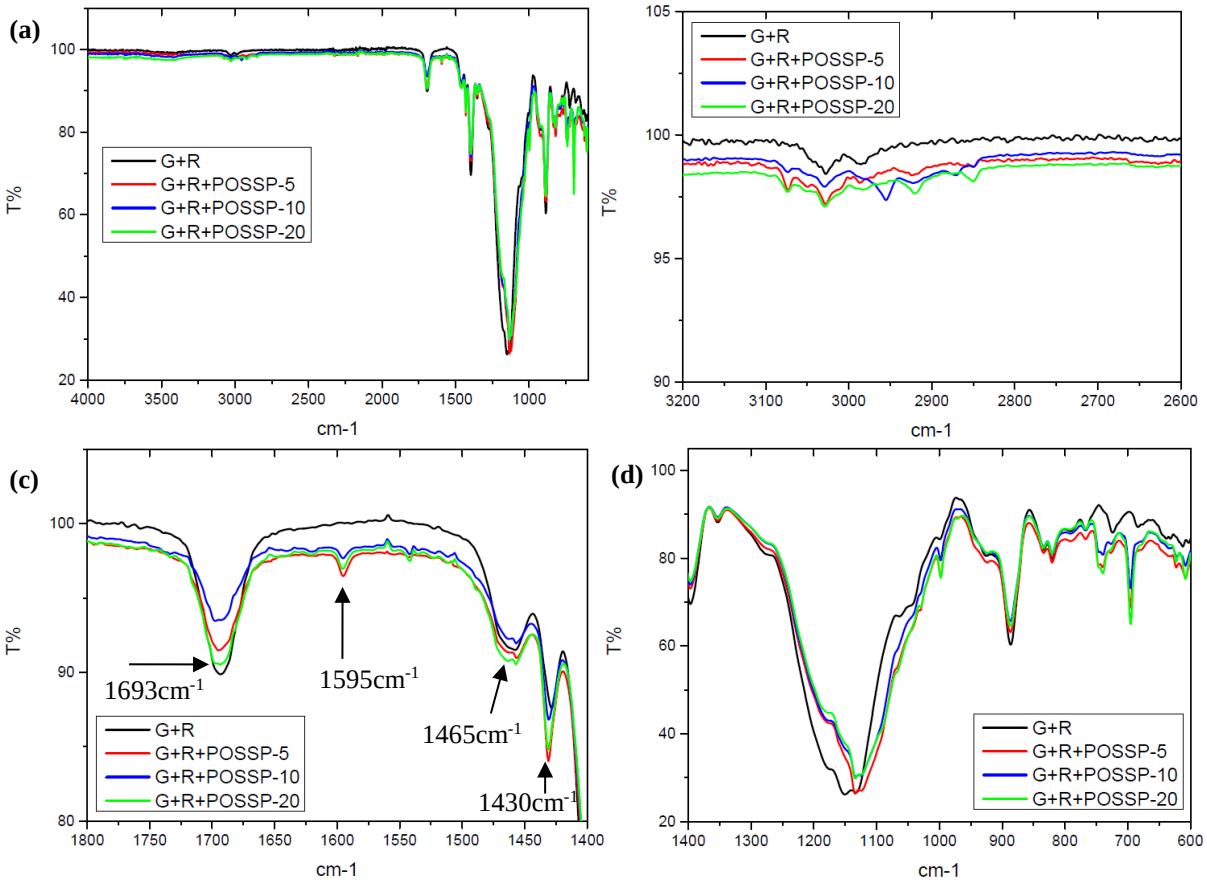


Figure 172 : Spectres infrarouge réalisés sur G+R et les films G+R+POSSP à 5, 10 et 20phr.

Avec l'incorporation de POSS-P dans le mélange, une évolution de l'intensité de certaines bandes de vibration est observée. L'évolution de l'intensité relatives des bandes à 1693cm^{-1} et à 1465cm^{-1} avec l'augmentation du taux de charges est moins nette (Figure 171c et Figure 172c), contrairement aux POSS-A. Cependant, la sensible augmentation de leur intensité avec l'augmentation du taux de charges, peut être liée avec les observations du ΔH par DSC, et montre une fois encore que ces charges semblent gêner la réaction de réticulation (cf. 4-IV.2.1). La bande à 1595cm^{-1} correspond aux liaisons C=C dues au phényle. Il est donc normal que l'intensité relative de ce pic, déjà présent sur l'analyse de la charge seule, augmente avec l'augmentation du taux de charges. Les intensités relatives des bandes à 1430cm^{-1} et 693cm^{-1} augmentent également par rapport au G+R, ces derniers correspondant aussi aux groupes phényle (Figure 171d et Figure 172c).

4-III.4. Analyses TGA couplée FTIR

La combinaison de l'analyse TGA avec une analyse des gaz de dégradation par FTIR est un outil de compréhension des voies de dégradation du polymère ou combinaison de l'un de ces additifs. Les échantillons G+R+POSSA et G+R+POSSP ont été analysés sous diazote avec le protocole présenté partie 2-IV.3.2. Les thermogrammes sont réalisés entre 50°C et 550°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 173.

Ces analyses permettent de détecter les éléments volatils inhérents à la dégradation accéléré du composite et de les attribuer par analyse des longueurs d'onde.

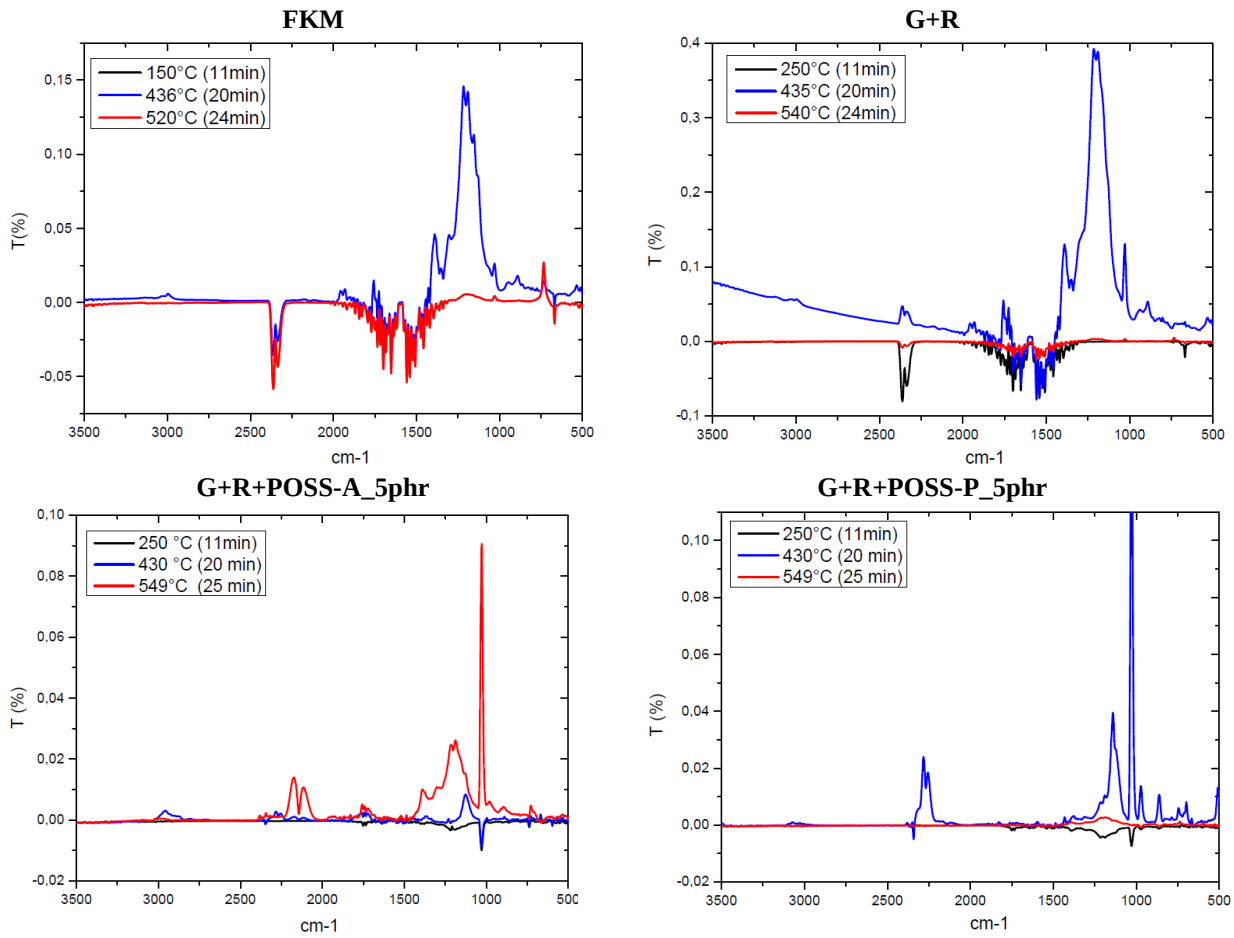


Figure 173 : Spectres FTIR obtenus par analyses des gaz de décomposition des différents mélanges à 20°C.min^{-1} sous diazote.

Pour simplifier l'analyse trois temps ont été sélectionnés (11min, 20 min et 24min) correspondant à des températures de 150°C, 436°C et 520°C. L'intensité des bandes varie et celles-ci n'apparaissent pas au mêmes instants car les mécanismes de dégradation intervenant sont différents entre les mélanges et impactés par la quantité de charges. L'analyse de la décomposition du FKM et du G+R montre relativement à la courbe à blanc de l'essai qu'une bande apparait entre 1110 et 1400 cm^{-1} et est attribuée au C-F_2 (Figure 173).
L'intensité relative de la bande comprise entre 1110 et 1400 cm^{-1} est plus intense pour G+R que pour le FKM en raison de la réticulation de la matrice qui améliore ses propriétés thermiques (cf. 2-V.3.2.2). De ce fait, à temps équivalent, la bande est moins intense car la stabilité thermique du mélange est améliorée par la réticulation du mélange.
Les analyses réalisées montrent que c'est la matrice qui se dégrade en premier. Les POSS ne sont donc pas à remettre en cause dans le processus de dégradation. Le processus de dégradation de la matrice FKM a été présenté en partie 2-V.2.2.2. Celle-ci est réalisée à travers la génération création de fluorure d'hydrogène

L'analyse du nanocomposite FKM/POSS montre également que les liaisons C-F_2 sont les premières à se volatiliser (Figure 173). On remarque qu'à 430°C, l'intensité de la bande entre 1110 et 1400 cm^{-1} pour le FKM/POSS-A est très inférieure à celle observée pour le G+R. Cela met en avant l'impact des POSS-A à agir comme inhibiteur de la dégradation du réseau polymère. Pour le nanocomposite FKM/POSS-P, le pouvoir inhibiteur est moins conséquent puisque la bande du C-F_2 est plus importante à 430°C sur le G+R+POSS-P que sur le G+R+POSS-A. Ces analyses rejoignent les observations faites dans le Tableau 46, partie 4-III.2.
Compte tenu des observations faites et étant donné les résultats de l'analyse TGA obtenus avec les nanocomposites FKM/POSS-F (Figure 167, partie 4-III.2.), on peut supposer que, par l'introduction de groupe CF_3 sur la périphérie des POSS, il est normale d'avoir observé la formation de produits volatiles dès 210°C.

4-III.5. Cinétique de dégradation et Energie d'activation

Dans cette partie, sur la base de modèles cinétiques existants, une estimation des énergies d'activation des différents mélanges développés est réalisée. L'énergie d'activation (E_a) se définit comme l'énergie nécessaire aux molécules pour passer d'une position d'équilibre à une autre, c'est ce qui permet d'activer la réaction de dégradation [246], [258]. L'objectif est de mettre en évidence d'un point de vue réactionnel, l'impact des nanocharges sur le procédé de dégradation thermique.
La littérature est riche et possède une grande diversité de modèles de pyrolyse, partant des plus simples basés sur des lois empiriques, aux plus complexes visant à la description des évolutions physiques et chimiques à la micro-échelle. Cette étude est destinée à étudier la cinétique de dégradation à partir de trois modèles utilisés classiquement, afin de connaitre la crédibilité de ce type de modélisation.

4-III.5.1. Modèle cinétique – Présentation générale

L'enjeu ici n'est pas de dresser une liste exhaustive de tous les modèles de pyrolyse. Le lecteur est invité pour plus de détail à consulter diverses publications faisant la synthèse de l'ensemble de ces modèles [259] [260].
Il est important d'estimer les paramètres cinétiques pour déterminer les mécanismes de réaction et simuler le processus de pyrolyse. L'effet de la température sur les réactions chimiques peut être mesuré de différentes manières : études isothermes (température fixe, et différents essais à différentes

températures) [261], [262], non isothermes [263] et essais mécaniques après vieillissements thermiques [264][265].

En condition non isotherme, une seule expérience est théoriquement suffisante pour identifier le modèle cinétique. Ce type d'étude permet de rendre compte des modèles de transformation lorsque la température varie au cours de la réaction. Les avantages de faire varier la température au cours de la réaction sont nombreux et ont contribué au développement de ce type d'étude largement détaillée dans la littérature [25], [28]-[30]. Carrasco [268] détaille les principaux avantages comme suit :

- Etude et modélisation de la réaction sur un large domaine de températures plus rapides, pas de difficulté à amener l'échantillon en température de palier sans transformation.
- Une expérience suffit pour connaître l'évolution des grandeurs cinétiques en fonction de la température, ce qui n'est pas le cas en condition isotherme, où il faut réaliser toute une série d'expériences à différentes températures pour balayer le même domaine. Il est cependant admis que les analyses cinétiques basées sur des méthodes n'exploitant qu'une seule vitesse de chauffe ne sont pas fiables [269]. Les méthodes utilisant différentes vitesses de chauffe sont préférables.
- En présence d'échantillons très hétérogènes, l'utilisation d'un seul échantillon pour étudier tout un domaine de température simplifie considérablement l'étude.

L'équation d'Arrhenius décrit la dépendance de la température pour une réaction chimique. En réalité, il peut y avoir plusieurs réactions plus ou moins complexes. Les mêmes réactions sont supposées se produire quelles que soient les conditions de service ou d'essai. L'énergie d'activation est considérée indépendante de la température [270]. Il existe plusieurs études remettant en causes ces deux hypothèses conduisant à un comportement non-Arrhenius, considéré comme un comportement non-linéaire. Ces études sont passées en revue par Celina et al [271]. Gillen et al. [272] ont étudié les limites de l'utilisation de l'équation IV-4. Par exemple, l'oxydation souvent donnée par une simple équation décrite par l'équation d'Arrhenius, est en réalité un ensemble de réactions chimiques. Par analyse des états stationnaires, il est prédit que le E_a peut être non constant.

Etant données les courbes TGA présentées précédemment, la réaction de dégradation de la matrice FKM s'effectue en une seule grande étape. En première approximation, une seule réaction chimique globale a donc été prise en compte pour la construction du modèle cinétique de la dégradation des nanocomposites. Cette dégradation des nanocomposites est décrite de la manière suivante :

$$\text{A (solide)} \rightarrow \text{B (solide)} + \text{C (gaz)} \qquad \text{(IV-1)}$$

Cette dégradation est caractérisée par le degré d'avancement α, défini comme suit :

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \qquad \text{(IV-2)}$$

où w_0, w_t et w_f représentent respectivement la masse initiale, la masse à l'instant t et la masse finale de l'échantillon. La vitesse de la réaction supposée être une fonction de la température et du degré d'avancement α, est définie comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \qquad \text{(IV-3)}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction qui suit une loi de variation de type Arrhénius, telle que :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{(IV-4)}$$

où Ea est l'énergie d'activation (J/mol), k_0 le facteur pré-exponentiel (s^{-1}), R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température de réaction (K).

Pour une vitesse de chauffe constante et contrôlée, $\beta = \frac{dT}{dt}$ ($K.s^{-1}$), l'équation de la vitesse de réaction globale de la pyrolyse devient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{(IV-5)}$$

Pour f(α), on suppose une cinétique d'ordre n, avec n représentant l'ordre de la réaction, soit :

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad \text{(IV-6)}$$

Et g(α), sa forme intégrée :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{(IV-7)}$$

Le processus de dégradation des polymères est complexe et peut être influencé à la fois par la nature des matériaux et les conditions d'essai. Cette complexité génère une grande variation dans les paramètres cinétiques trouvés dans la littérature. Dans le cas d'essais non-isothermes, des vitesses de chauffe élevées ne peuvent pas conduire à des résultats cinétiques satisfaisants, car les transferts de masses et les transferts thermiques peuvent alors devenir les phénomènes prépondérants. Ainsi, la décomposition thermique doit être effectuée à des vitesses de chauffe faibles ou modérées pour maintenir l'effet des transferts de masse et de chaleur à des niveaux faibles.

4-III.5.2. Modèles existants pour estimer les paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques déterminés à partir de données thermogravimétriques dans des conditions non-isothermes, proposées sur la base de l'équation Eq.5 ont donné naissance à plusieurs méthodes d'iso-conversion. La dégradation thermique des solides peut s'envisager avec deux types d'approche : la méthode intégrale dans laquelle la fonction f(α) est utilisée ou la méthode différentielle dans laquelle la fonction g(α) est utilisée (équations IV-6 et IV-7). La différence majeure entre toutes ces méthodes repose sur la base mathématique. Les plus classiques sont celles développées par Flynn-Wall-Ozawa, Friedman et Kissinger. Toutes ces méthodes sont simples et faciles à mettre en œuvre, ce qui explique leur popularité.

Un certain nombre d'études a comparé deux ou plusieurs méthodes d'analyse. Les méthodes intégrales sont plus simples puisqu'aucune détermination des taux n'est nécessaire, mais aucune itération n'est requise pour les méthodes différentielles. Les méthodes intégrales ont pour principal inconvénient de devoir fixer l'ordre pour obtenir l'énergie d'activation ou vice versa. Les méthodes différentielles sont

basées sur le taux de perte de masse en fonction d'une relation de température. Leur application est souvent rendue difficile en raison de la dispersion expérimentale. L'utilisation d'une courbe dérivée directe obtenue à partir de certains outils peut aider à atténuer ce problème. Comme dans les méthodes intégrales, les paramètres déterminés en utilisant plusieurs essais à différentes vitesses de chauffe donnent des résultats plus représentatifs puisque les changements qui peuvent survenir dans le mécanisme cinétique sont traités de façon plus adéquate, sans effet d'historique thermique. Flynn et Wall concluent même que seules les méthodes impliquant des essais à différentes vitesses de chauffe sont viables pour l'établissement des paramètres déterminés [44][45].

La dégradation d'un polymère est un phénomène très complexe composé de diverses réactions élémentaires difficiles à analyser séparément et dont les contributions quantitatives au processus global de dégradation sont pratiquement impossibles à distinguer. Pour ces raisons, même si le processus global n'a pas de signification réelle en ce qui concerne le mécanisme de réaction, il est utile de quantifier la vitesse de réaction à des fins d'interprétation ou de comparaison.
Certains auteurs soutiennent que la décomposition de polymères est probablement mieux étudiée par des méthodes différentielles telles que la méthode de Friedman [275]. Car les méthodes intégrales reposent sur des valeurs cumulées de données expérimentales. Cependant, dans le cas de dégradations complexes, les méthodes intégrales présentaient de meilleurs résultats [275][268]. Cardwell et Luner [275] ont conclu que la méthode différentielle de Friedman et la méthode intégrale de Flynn et Wall sont les meilleures approches pour l'analyse cinétique dans chaque catégorie.

La simplicité des méthodes explique leur popularité. Leur avantage est qu'elles sont dites « model-free », c'est-à-dire qu'elles ne sont basées sur aucune hypothèse tant sous la forme mathématique de la fonction d'avancement f(α) que sur le mécanisme de réaction. Cependant, Starink [276] a mis en doute l'exactitude de certaines, car basées sur des approximations. C'est pour ces raisons que des méthodes d'estimation générique comme la méthode des moindres carrés peuvent également être utilisées [277]. Dans le cadre de cette étude, les E_a sont déterminées à l'aide de trois méthodes : Flynn-Wall-Ozawa, Friedman et Kissinger.

4-III.5.2.1- Méthode de Flynn-Wall-Ozawa

La méthode de Flynn-Wall-Ozawa est une méthode intégrale développée par Flynn et Wall et indépendamment par Ozawa qui utilise la forme intégrale de l'équation IV-5 [273], [274], [278].

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \qquad \text{IV-8}$$

qui devient :

$$g(\alpha) \cong \frac{k_0 E_a}{\beta R} \int_y^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = \frac{k_0 E_a}{\beta R}\, p(y) \qquad \text{avec } y = \frac{E_a}{RT} \text{ et } p(y) = \int_y^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \qquad \text{IV-9}$$

d'où :

$$\log\big(g(\alpha)\big) = \log\left(\frac{k_0 E_a}{R}\right) - \log(\beta) + \log(p(y)) \qquad \text{IV-10}$$

Une approximation linaire de $\log(p(y))$ suggérée par Doyle [279] est utilisée dans la méthode de Flynn-Wall-Ozawa :

$$\log(p(y)) \cong -2{,}315 - 0{,}457y \qquad \text{IV-11}$$

Les approximations les plus connues et comment celles-ci se rapportent les unes aux autres ont été étudiées par Starink [276]. L'approximation de l'équation IV-11 est valable uniquement pour $y \in [20\,;\,60]$, elle conduit pour une vitesse de chauffe constante, à l'expression suivante :

$$\log(\beta) \cong \log\left(\frac{k_0 E_{Doyle}}{g(\alpha)R}\right) - 2{,}315 - 0{,}457\frac{E_{Doyle}}{RT} \qquad \text{IV-12}$$

Avec E_{Doyle} l'énergie d'activation calculée par l'approximation de Doyle.
Pour des degrés d'avancement α fixés, les tracés de log(β) = f(1/T) donnent des droites ayant une pente proportionnelle à l'énergie d'activation et égale à -0,457 E_{Doyle}/R. Comme souligné par Staring [276], l'approximation de Doyle peut être imprécise suivant la valeur de y et conduire à des écarts sur l'estimation de l'énergie d'activation supérieurs à 10%. Pour corriger cet effet, un facteur de correction doit être appliqué à l'énergie d'activation estimée E_{Doyle}. Cette énergie d'activation corrigée peut être calculée d'après l'expression suivante [274] :

$$E_a = E_{Doyle}.F(y) \qquad \text{avec F(y) un facteur de correction} \qquad \text{IV-13}$$

4-III.5.2.2- Méthode de Friedman

La méthode de Friedman n'est pas une méthode intégrale [276], [280]. Elle est basée sur la détermination de la vitesse de réaction à un degré d'avancement donné α pour différentes vitesses de chauffe. En prenant le logarithme de l'équation Eq. IV.4 et après réarrangement, l'équation suivante est obtenue :

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(k_0) + \ln(f(\alpha)) \qquad \text{IV-14}$$

Les tracés de ln (βdα/dT) en fonction de 1/T donnent des droites ayant une pente proportionnelle à l'énergie d'activation et égale à $-E_a/R$.
Comme la méthode de Flynn-Ozawa-Wall, la méthode de Friedman ne suppose pas l'existence d'une énergie d'activation constante. Elle permet d'estimer la variation de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement α.

4-III.5.2.3- Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger est une approche isoconvertionnelle [260], [74], [266], [281]. C'est une méthode différentielle basée sur le fait que, pour une vitesse de chauffe β donnée, la courbe DTG atteint un maximum à une température T_{max} pendant la montée en température. L'intérêt est qu'elle permet d'obtenir une évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction et ce, sans fixer au préalable un mécanisme réactionnel. Toutefois, elle est applicable seulement pour des schémas réactionnels à une seule étape ou alors avec des étapes distinctes les unes des autres.

L'hypothèse sous-jacente à cette méthode est que le taux maximum de dégradation se produit à un même degré d'avancement αmax (0,42 ±0,02). Or, aux maxima des courbes DTG, $d^2\alpha/dt^2 = 0$. L'expression résultante est alors réécrite pour donner :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}{}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{max}} + \ln\left(-\frac{k_0 R}{E_a}\frac{df}{d\alpha}(\alpha_{max})\right) \qquad \text{IV-15}$$

Selon l'équation, ln (β/T_{max}^2) est une fonction linéaire de $1/T_{max}$, avec une pente égale à $-E_a/R$. Le tracé de ln (β/T_{max}^2) en fonction de $1/T_{max}$ doit être réalisé pour les différentes vitesses de chauffe β.
La méthode de Kissinger est la plus simple de toutes les méthodes, cependant, elle n'exploite qu'un seul point de mesure ($T_{50\%}$) par essai à une vitesse de chauffe donnée. Dans le cas de réactions complexes où différents phénomènes se superposent, il n'y a pas de régression linéaire satisfaisante.

4-III.5.3. Estimation des énergies d'activation - Comparaison des modèles et discussion

L'énergie d'activation est déterminée à partir d'essais TGA à trois vitesses de chauffe : 10°C/min 20°C/min et 40°C/min (suivant le programme 2). La vitesse de 40°C/min se rapproche le plus de l'application finale du produit. Les énergies d'activation estimées par les différentes méthodes sont regroupées dans le Tableau 47.

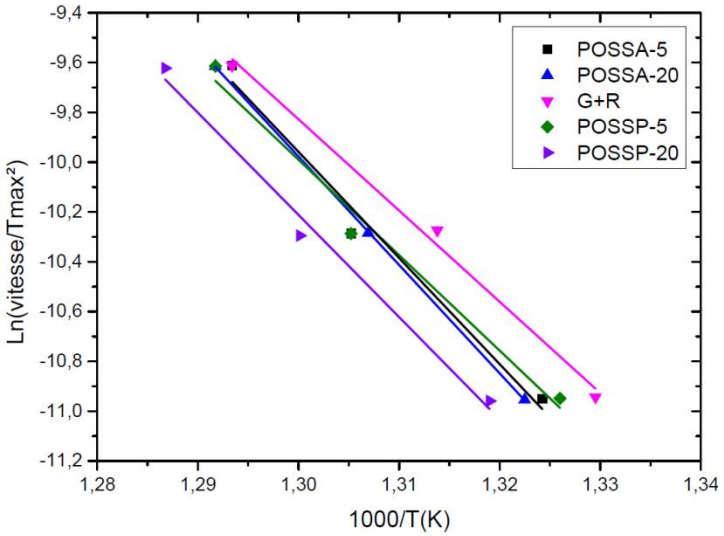


Figure 174 : Calcul des énergies d'activation par la méthode de Kissinger pour un degré d'avancement fixé (Tmax).

Afin de comparer les résultats, les énergies d'activation ont été recalculées pour des valeurs de α suivantes : 0,95 ($T_{5\%}$ par TGA) et 0,5 ($T_{50\%}$ par TGA) et pour $0,80 < \alpha < 0,95$ (T_{onset}). Les valeurs indiquées correspondent à la réalisation de trois essais par échantillon. Les coefficients de détermination pour le calcul de ces énergies d'activation sont supérieurs à 0,97.
Les résultats obtenus pour l'ensemble des matrices testées sont présentés sur la Figure 174, ils correspondent au calcul avec la méthode de Kissinger.

Pour les deux autres méthodes et en raison du nombre de points de mesures qu'elles nécessitent, seuls les résultats pour le POSS-A_5phr sont présentés en Figure 175 et Figure 176 ; respectivement pour les méthodes de Flynn-Wall-Ozawa et Friedmann.

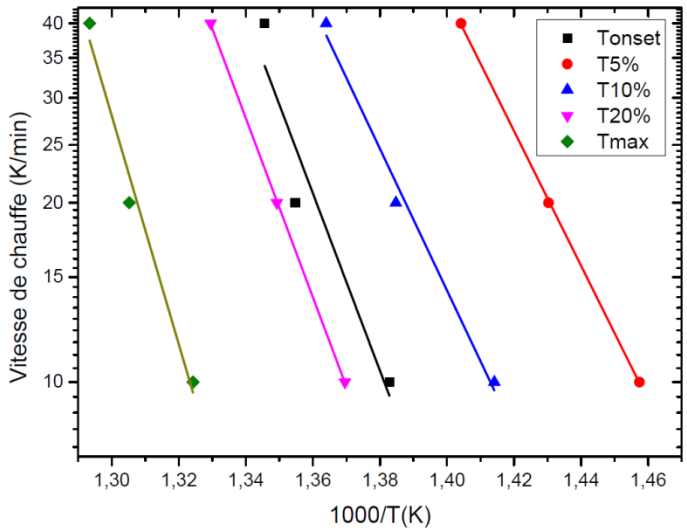


Figure 175 : Calcul des énergies d'activation par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa pour différents degrés d'avancement fixés du G+R+POSSA_5phr.

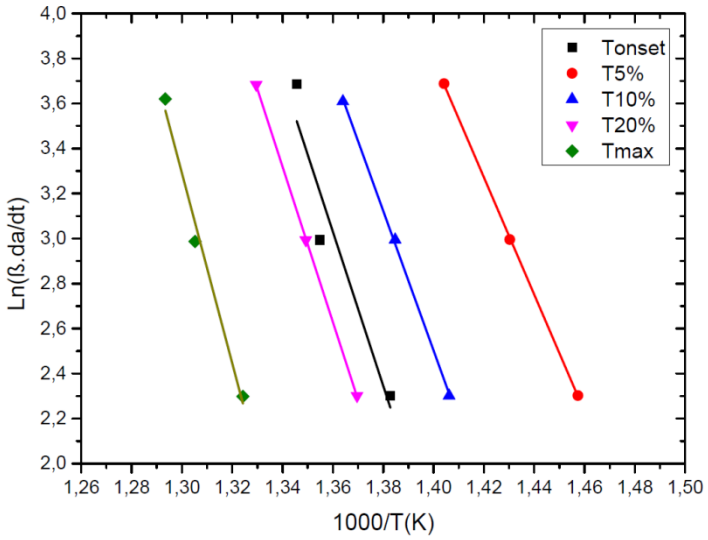


Figure 176 : Calcul des énergies d'activation par la méthode de Friedmann pour différents degrés d'avancement fixés du G+R+POSSA_5phr.

L'énergie d'activation du réseau G+R est proche de celle trouvée dans la littérature : 268kJ.mol-1 [282], 255,3kJ.mol^{-1} [283], 255,3kJ.mol^{-1} et 286,4kJ.mol^{-1} [262].

L'évolution des énergies d'activation calculées est similaire aux tendances obtenues avec l'évolution des paramètres par TGA. La méthode de Kissinger, en raison d'une détermination de E_a sur la base d'une seule étape réactionnelle ($T_{50\%}$) (Figure 174) fournit une estimation rapide mais une incertitude sur la valeur de E_a. Une énergie d'activation quasi-constante est détectée pour α =0,5 ($T_{50\%}$) avec un écart moyen de 10kJ.mol^{-1} entre les trois méthodes. Ce résultat est intéressant et met en évidence avec la valeur du coefficient de corrélation que ces méthodes « simples » s'appliquent bien dans le cas de notre étude [260]. Pour ce qui est des valeurs de α comprissent entre 0,95 et 0,90, les écarts entre les méthodes de Flynn-Ozawa-Wall et Kissinger sont plus conséquents. Cela s'explique par les différences au niveau

de l'approche mathématique de calcul des deux méthodes et par la superposition des réactions complexes où différents phénomènes se superposent.

Tableau 47 : E_a (kJ.mol^{-1}déterminés par les différentes méthodes d'estimation pour différents mélanges.

Méthode		**Flynn-Ozawa-Wall**		**Friedmann**		**Kissinger**
		0,85<α< 0,80	α = 0,5	0,95<α< 0,90	α = 0,5	α = 0,5
F10 MC		330,8	348,2	351,3	349,5	359,7
G+R		250,4	298,3	264,1	314,2	304,7
POSS-A	5phr	268,9	343,3	284,5	351,1	354,5
	10phr	471,1	351,4	513,5	372,8	363,1
	20phr	274,2	350,5	290,4	371,6	362,1
POSS-P	5phr	226,4	311,2	237,8	328,7	318,8
	10phr	353,7	324,9	377,1	344,4	334,1
	20phr	538,8	331,7	583,2	351,6	341,2

E_a est supérieure pour les nanocomposites par rapport au G+R. L'augmentation de l'énergie d'activation signifie que l'énergie nécessaire au système pour passer d'un état à un autre est augmentée. Ce résultat s'explique par la présence des nanoparticules qui limitent la mobilité des macromolécules. Cette tendance est liée au fait qu'à partir de cette valeur du taux de dégradation, le système commence à se « figer » [284]. Les POSS agissent comme un inhibiteur de la dégradation dans le mélange étudié. Les POSS-P suivent une augmentation graduelle du E_a avec l'augmentation du taux de charges tandis que les POSS-A passent par un maximum. Ce phénomène peut s'expliquer par le greffage des POSS-A sur la chaîne polymère. En effet, un taux plus important de charges peut conduire au greffage des charges entre elles de par la présence des groupes acryloyles plus sensibles, agissant comme des points de faiblesses dans le processus de dégradation.

Avec ce type de nanocomposites, peu d'études s'intéressent à la détermination de l'énergie d'activation, et aucune n'a été trouvée avec une matrice élastomère. Nos tendances vont donc être comparées aux tendances obtenues avec un nanocomposite polystyrène (PS)/POSS.
Blanco et al. [285], avec la méthode de Kissinger, observent également une augmentation du E_a avec l'augmentation du taux de charges. Pour 5phr, ils obtiennent 170kJ.mol^{-1}, soit 29kJ.mol^{-1} de plus que la matrice non chargée. Cependant, E_a diminue à partir de 10phr (perte de 10kJ.mol^{-1} par rapport à 5phr), phénomène que nous avons également constaté avec le POSS-A mais à partir de 10phr. Dans cette étude les POSS sont utilisés tel un monomère (présence de deux groupes fonctionnels).
Bianchi et al. [286] avec une méthode d'iso-conversion développée par Cai et al. [287], observent également une augmentation du E_a avec des POSS (méthacrylate-phényle) à un groupe fonctionnel. Pour 5phr (seul taux de charges étudié), un E_a de 120J.mol^{-1} est calculé soit 30J.mol^{-1} de plus que la matrice non chargée. Ce second exemple, est plus proche de nos recherches avec les nanocomposites FKM/POSS-A, possédant également un groupe fonctionnel. Les énergies d'activation obtenues dans le cadre de la présente étude sont supérieures à celles citées dans la littérature, en raison d'une matrice ayant une tenue thermique et des processus de dégradation différents. Cependant, les augmentations observées restent dans l'ordre de grandeur obtenu avec les matrices PS.

4-III.6. Bilan de l'analyse thermique

L'influence des substituants périphériques POSS et du taux de charges sur les propriétés thermiques et chimiques a été étudiée. Bien que les charges POSS aient peu d'impact sur la température de transition vitreuse, elles interfèrent dans le processus de vulcanisation. En particulier, les mesures DSC montrent

que les POSS-P limitent la réaction de réticulation, alors que l'apparition d'un nouveau pic exothermique associé à celui de la réticulation avec une chaleur de réaction supérieure, peut révéler un greffage covalent des POSS-A sur le réseau FKM. Ce greffage des POSS-A dans la matrice a été mis en évidence par les essais de FTIR. Les composites G+R+POSS-A réticulé et G+R+POSS-P réticulé présentent une stabilité thermique améliorée, avec des valeurs à 50% de perte de masse atteignant 493°C et 502°C pour G+R+POSS-A sous air et azote, respectivement (~+5°C par rapport à la matrice G+R) et 494°C pour G+R+POSS-P réticulé sous air et azote, respectivement (~+3°C par rapport à la matrice G+R réticulé). Basé sur la morphologie du film et les propriétés thermiques des composites, les POSS-A et POSS-P sont parmi les charges les plus appropriées. En raison des caractéristiques thermiques par TGA obtenues pour les POSS-F, ceux-ci ont été écartés. En effet, ils rajoutent au processus de dégradation la formation de produits volatiles gênants pour cette application. Ce fait est cohérent avec les résultats d'essais de TGA/ FTIR où on observe que les premiers groupes à se volatiliser sont les CF_3, groupes organiques présents à la surface des POSS-F.

Cette partie a permis d'expliquer l'effet des trois types de POSS dans la matrice FKM. Lorsque la dispersion des nanoparticules est homogène et que les interactions entre charge et matrice sont favorisées, les POSS entrainent une amélioration de la stabilité thermique, mise en évidence avec le T_{onset} et l'augmentation de l'énergie d'activation. Les variations de ces propriétés peuvent s'expliquer ainsi par la nature des interactions entre les POSS et la matrice, des interactions physiques pour les POSS-P et physicochimiques pour les POSS-A.

4-IV. Comportement mécanique du G+R+POSS

Un premier filtre a permis de retenir parmi les trois types de POSS seulement deux. Les résultats des analyses thermiques ont un intérêt particulier pour l'utilisation des POSS-A et des POSS-P dans la matrice FKM. L'obtention de films de nanocomposites avec un bon état de surface et un comportement thermique prometteur, les composites FKM/POSS-A et FKM/POSS-P sont sélectionnés pour l'étude de leurs propriétés mécaniques.
Une campagne d'essais mécaniques en traction quasi-statique est réalisée. Et par DMA, le balayage en température permet d'estimer la valeur des modules de stockage en température. Enfin, et à partir des essais réalisés dans le chapitre 2, une modélisation de la gaine Zodiac (mélange sous forme de tube extrudé) est proposée dans un premier temps avec le mélange de référence F10 MC puis avec le nanocomposite sélectionné.

4-IV.1. Analyses en statique

Les mesures sont réalisées sans élimination de l'effet Mullins [34]. L'effet Mullins se caractérise au cours d'essais de chargement cyclique par un adoucissement notable entre la première boucle de chargement et les suivantes. Tous les élastomères, chargés ou non, vulcanisés ou non, présentent ce phénomène d'adoucissement dès le premier cycle de chargement avec une importance plus grande pour les élastomères chargés. Le comportement mécanique est alors modifié après l'application d'une première extension. Celle-ci entraîne une perte de rigidité pour les déformations suivantes et une déformation rémanente.
Les propriétés à rupture des nanocomposites sont mesurées à une vitesse de déplacement de la traverse de 1mm/min (ou $\dot{\varepsilon} = 0{,}083\%.s^{-1}$) et à température ambiante (Figure 177). Les valeurs de la contrainte à rupture, de l'allongement à la rupture, des modules à 10% et 100% d'allongement pour les différents nanocomposites sont indiquées dans le Tableau 48.

Pour les mélanges G+R+POSS-A, un changement significatif du comportement mécanique caractérisé par une augmentation du module à l'origine est mis en évidence. La résistance à la traction augmente de 35% et une légère augmentation de la déformation à la traction (3%) est observée pour 5phr par rapport au G+R. Les modules à 10% et 100% augmentent progressivement avec l'augmentation du taux de charges pour le mélange G+R+POSS-A. A 20phr, le module à 100% augmente de 116% par rapport au composé sans charge tandis que l'allongement à la rupture diminue de 19,5% par rapport à l'échantillon 5phr.

Tableau 48 : Résultats des essais de traction à rupture réalisés à température ambiante.

	G+R	**G+R+POSS-A**		**G+R+POSS-P**	
phr		**5**	**20**	**5**	**20**
Module à 10% (MPa)	0,07 ±0,03	0,2 ±0,04	0,6 ±0,1	0,07 ±0,02	0,2 ±0,03
Module à 100% (MPa)	0,6 ±0,05	0,9 ±0,08	1,3 ±0,09	0,4 ±0,06	0,3 ±0,02
Contrainte à rupture (MPa)	2,4 ±0,7	3,23 ±0,4	2,6 ±0,2	1,2 ±0,1	0,5 ±0,07
Allongement à rupture (%)	278,3 ±45	286,0 ±37	279,2 ±25	243,4 ±15	180,4 ±14

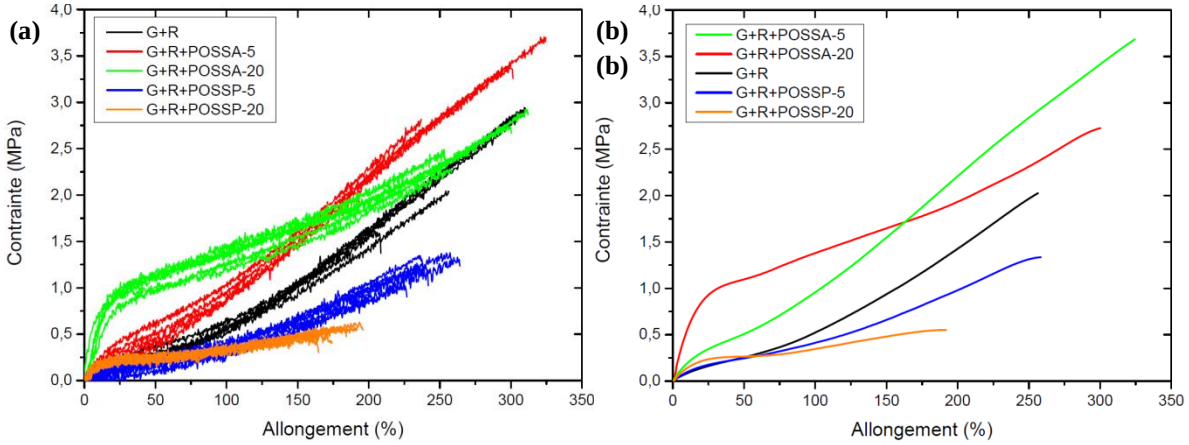


Figure 177 : Comparaison des propriétés à rupture des G+R+POSS réticulés. (a) Courbes des essais de traction à rupture. (b) Courbes moyennes des nanocomposites.

Au contraire, l'incorporation de POSS-P s'avère avoir un impact négatif sur les propriétés mécaniques. Le module à 10% de déformation reste relativement inchangé, tandis que le module à 100%, la contrainte et l'allongement à la rupture diminuent avec l'augmentation du taux de particules (Figure 177). La diminution de la pente à l'origine observée par rapport à G+R suggère que les domaines de POSS de taille micronique observés sur la Figure 159 et la Figure 160 (cf. 4-II.3.1), du fait de l'agrégation de nanocharges, peuvent se comporter comme des points d'affaiblissement lors du chargement mécanique du matériau [136]. Comme de tels micro-agrégats sont, a priori, aussi présents dans les composites G+R+POSS-A, pour ces derniers les propriétés mécaniques améliorées peuvent être attribuées à des interactions spécifiques entre les chaînes du FKM et les POSS-A. Ceci est en accord avec l'abaissement de la température à laquelle l'initiation thermique des réactions exothermiques se produit (résultats DSC), en raison de la présence d'unités fonctionnelles réactives à la surface des POSS-A. Il existe, comme indiqué au cours des analyses DSC, un seuil critique de greffage des POSS sur le FKM (diminution du ΔH à partir de 10phr). Dans une étude similaire avec un POSS possédant un groupe fonctionnel sur sa structure, Pan et al. [139] ont conclu que l'augmentation des propriétés finales d'un polymère PDMS était due à la création de liens entre la matrice et les POSS. Il convient également de mentionner que les meilleurs résultats de contrainte et d'allongement à rupture ont été obtenus pour le 5phr de POSS-A, correspondant au plus haut niveau de réticulation estimé avec les ΔH, d'après les

thermogrammes DSC (cf. 4-III.1). Par conséquent, l'amélioration de la résistance et de l'allongement à rupture peut résulter d'un compromis entre une densité de greffage et de réticulation suffisante.

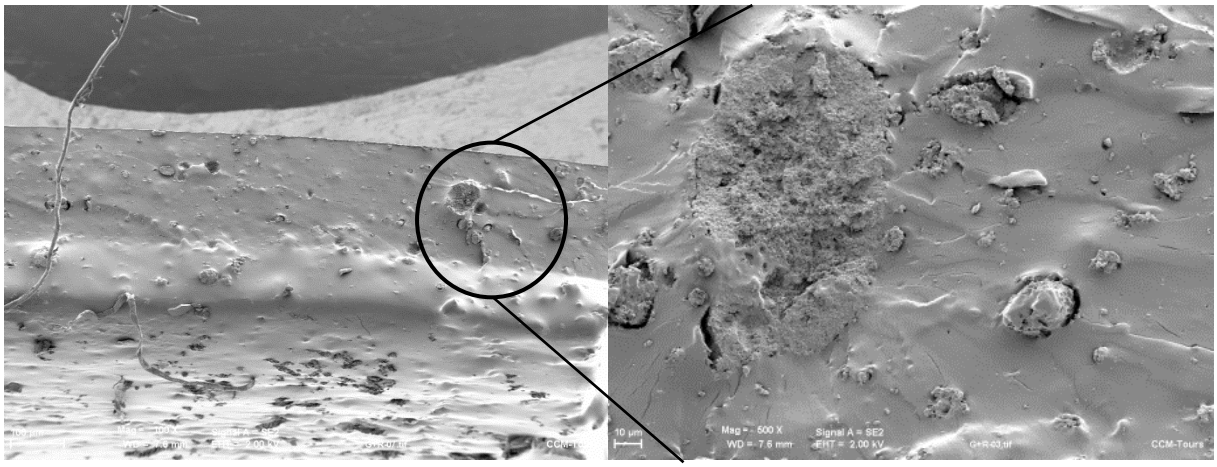


Figure 178 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R réticulé.

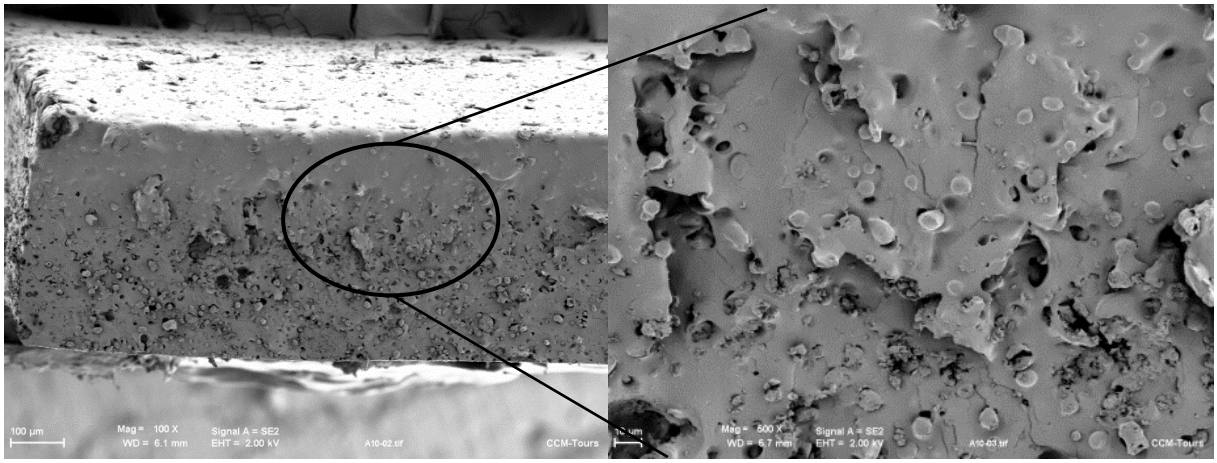


Figure 179 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSA-10phr réticulé.

Des faciès post-mortem ont été analysés par MEB. Pour le mélange référence G+R, la zone d'initiation de fissures semble se situer dans un agglomérat qui correspond ici au système de réticulation (Figure 178). La taille de ces agglomérats a déjà été évoquée dans la partie d'analyse des états de dispersion. Pour les mélanges nanochargés, le point de départ de la rupture est moins net. En effet, pour le mélange avec POSS-A, il semble qu'il n'y ait pas de zone d'initiation mais plutôt une multi-fissuration diffuse, ceci pourrait laisser penser que le mélangeage (et donc la dispersion) est de meilleure qualité (Figure 179). Pour le POSS-P, aucune zone de départ ou de « couche » de caoutchouc laissant penser que la matière a mieux résisté n'est observée, l'état de surface est extrêmement accidenté. Des décohésions semblent être présentes autour des nanocharges (Figure 180). Ce phénomène est directement attribué à un manque de compatibilité entre la charge et la matrice FKM. Les charges agissent ici comme des micro-domaines se comportant comme autant de zones d'initiation de fissures. Ceci expliquerait les propriétés mécaniques moindres pour ces mélanges.

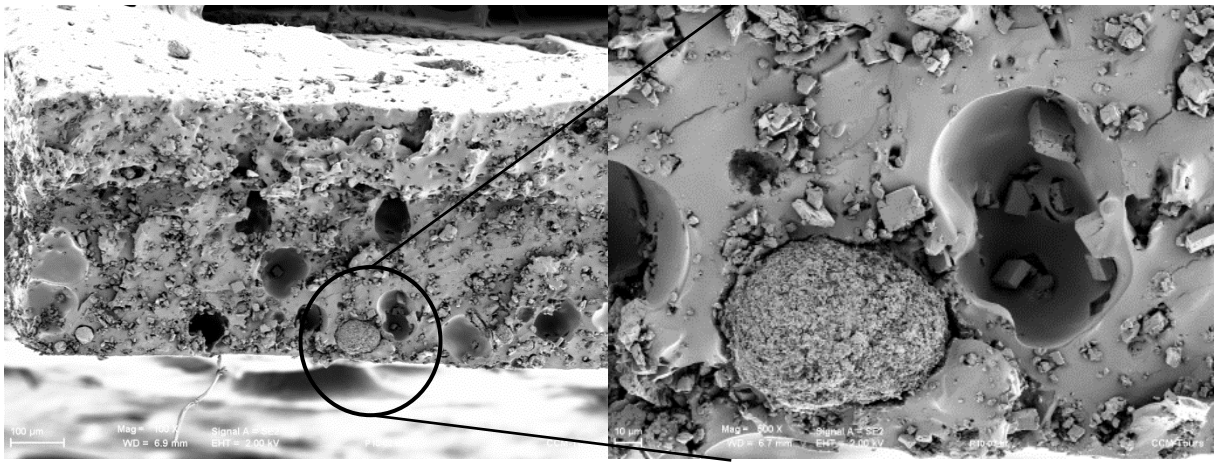


Figure 180 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSP-10phr réticulé.

4-IV.2. Analyses dynamiques

Les balayages en température réalisés par DMA permettent de déterminer la température de transition vitreuse et l'état caoutchoutique (Figure 181 et Figure 182). La relaxation de tan δ est associée à une modification du module de conservation et se produit à une température supérieure à la Tg mesurée par DSC, comme cela est généralement observé dans la littérature [288]. Le pic de la courbe de tan δ est couramment utilisé pour estimer la zone de transition vitreuse [244]. La hauteur (amplitude) de la courbe est directement liée à la capacité du matériau à dissiper l'énergie à travers un mouvement segmentaire et la largeur du pic informe sur l'homogénéité d'un système. En effet, la hauteur du pic de tan δ est associée à la variation de l'amplitude du mouvement à mesure que les segments de polymère amorphe passent de l'état vitreux à l'état caoutchoutique [289]. Les paramètres pertinents sont résumés dans le Tableau 49.

A partir des résultats obtenus, deux phénomènes principaux peuvent être observés. Premièrement, les POSS influencent le comportement du nanocomposite autour de la transition vitreuse. Une diminution du maximum de tan δ est observée avec une l'augmentation du taux de POSS. Les systèmes avec des pics tan δ plus faibles ont des rapports visqueux plus faibles. La diminution de la hauteur du pic tan δ peut être reliée à une réponse dynamique en terme de mouvement plus restreinte du fait de la présence de POSS dans la matrice [149]. Ces observations suggèrent que le mouvement des chaînes est entravé par la présence des charges. Pour G+R+POSS-A réticulé et G+R+POSS-P réticulé, comparés au mélange G+R réticulé, les valeurs de Tg augmentent légèrement. Cependant, une diminution de Tg pour G+R+POSSA-20 réticulé et observée et peut être dû à une densité de greffage plus faible en raison d'un taux de charges plus élevée.

Ce paradoxe pourrait expliquer les tendances des POSS-A à réagir entre eux au lieu de se greffer sur des chaînes de polymère au cours du processus de vulcanisation (Figure 162, cf. 4-III.1). En effet, les POSS prennent par leur greffage sur la chaîne polymère, la place de pont de réticulation. La présence de site de réticulation sur la chaîne polymère en nombre limité, ajoutée à la présence d'un fort taux de charges peut laisser supposer que celles-ci réagissent entre elles. Des mesures de taux d'extractible pour extraire le polyacrylate formé permettrait de confirmer cette hypothèse.
Deuxièmement, l'évolution de E' en température montre une forte amélioration avec l'augmentation du taux de charges à haute température (Figure 183a). Le phénomène est plus significatif pour les composites G+R+POSSA réticulé. Le mélange faisant intervenir 20phr de POSS-A présente la plus forte augmentation du E' à 200°C (+210% par rapport à G+R contre +127% pour le mélange à 20phr de

POSS-P). Ainsi, les caractéristiques DMA suggèrent moins de mouvements de la structure macromoléculaire dans le réseau et confirment que le greffage des POSS-A pourrait jouer un rôle important.

Tableau 49 : Résultats des analyses DMA des mélanges G+R+POSS réticulés (3°C/min, 1Hz).

	Température au pic de tanδ Tg (°C)	**tanδ à (T=Tg)**	**Module de stockage à 100°C E'$_{100}$ (MPa)**	**Module de stockage à 200°C E'$_{200}$ (MPa)**
G+R	-2,8 ±0,2	1,6 ±0,09	3,05 ±0,3	1,3 ±0,4
G+R+POSSA-5	1,4 ±0,2	1,5 ±0,07	4,0 ±0,1	2,1±0,07
G+R+POSSA-10	1,5 ±0,1	1,4 ±0,2	4,8 ±0,8	2,7 ±0,6
G+R+POSSA-20	0,2 ±0,07	0,9 ±0,01	9,2 ±1,6	4,0 ±0,6
G+R+POSSP-5	-1.8 ±0,09	1,5 ±0,2	3,9 ±0,1	1,8 ±0,4
G+R+POSSP-10	-0,9 ±0,02	1,3 ±0,07	4,4 ±0,2	2,0 ±0,7
G+R+POSSP-20	1,1 ±0,1	1,05 ±0,03	5,6 ±0,4	2,4 ±0,2

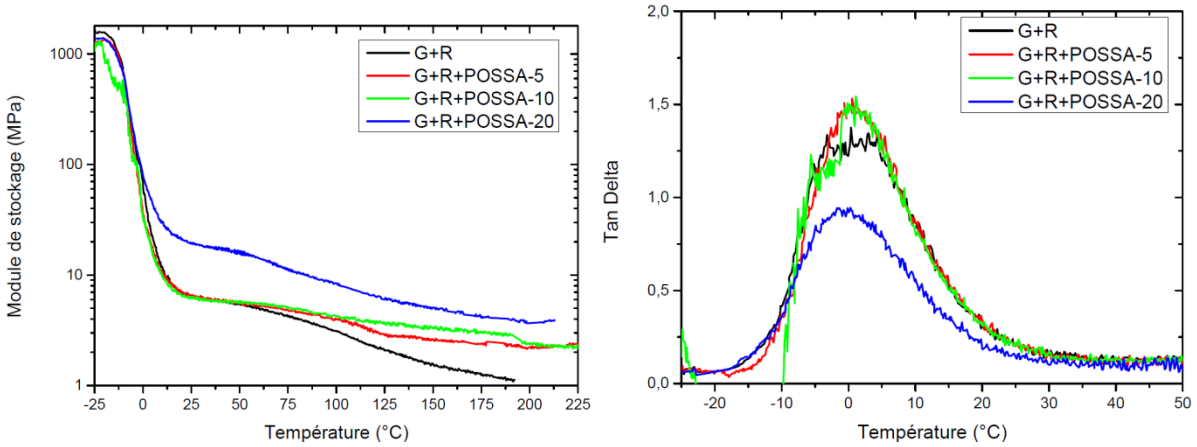


Figure 181 : Courbes DMA des mélanges G+R+POSS-A réticulés avec variation du taux de charges.

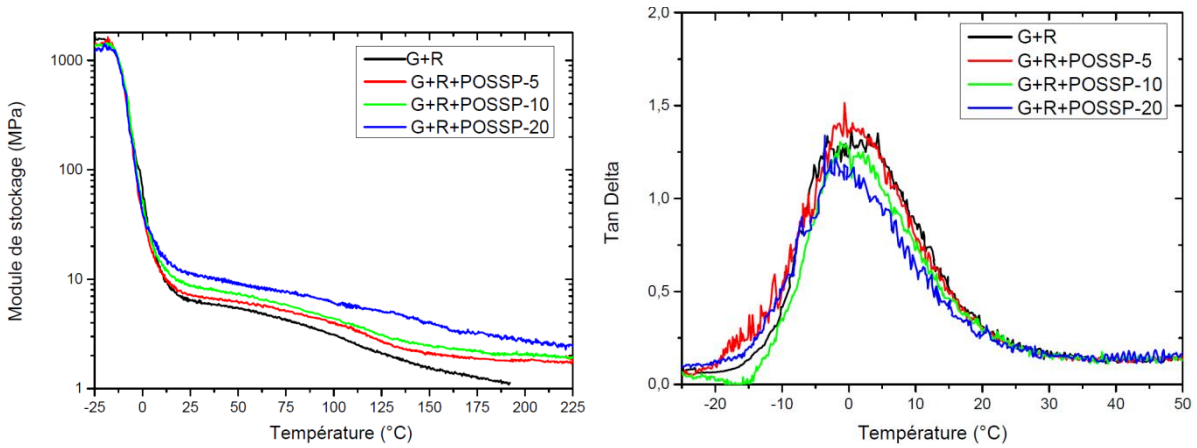


Figure 182 : Courbes DMA des mélanges G+R+POSS-P réticulés avec variation du taux de charges.

La formation de réseau de charges rigides fournit généralement des niveaux supplémentaires de renforcement. Les interactions matrice-charges et charges-charges sont unanimement associées à la diminution du module dynamique avec l'amplitude de la déformation, connue sous le nom d'effet Payne. Ce renforcement a été mis en évidence et est présenté en Annexe 23. La nette amélioration des valeurs de E' dans la région du plateau caoutchoutique indiquent que les POSS-A peuvent être vue comme une

charge renforçante particulièrement appropriée dans les fluoroélastomères et notamment pour des applications à haute température.

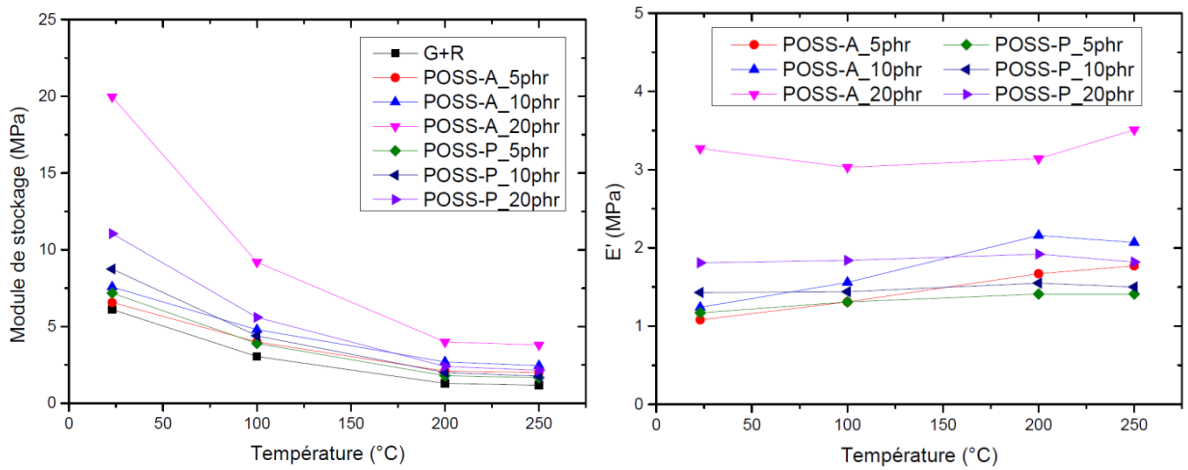


Figure 183 : (a) Evolution des modules de stockage en températures (b) Evolution des modules de stockage en températures normé par rapport à la référence G+R.

La Figure 183b présente l'évolution des modules normés par rapport aux modules du mélange G+R. Ceci permet de mieux apprécier l'impact de ces charges sur les modules à hautes températures. On remarque une fois de plus que le POSS-A fournit les meilleurs résultats notamment pour 20phr.

4-IV.3. Modélisation du comportement mécanique

La caractérisation mécanique des mélanges étant établie, un modèle du comportement du matériau est proposé. Pour cela, une modélisation de la gaine est proposée. Dans un premier temps les modèles utilisés sont présentés ensuite une démarche de modélisation proposée et les résultats obtenus seront discutés.

4-IV.3.1. Modèles existants

Ce paragraphe présente quelques définitions et résultats cinématiques de base qui seront utilisés dans cette section. Les informations ci-après sont tirées de la documentation Abaqus : ABAQUS (2017) `ABAQUS 6.14-5 Documentation', Dassault Systèmes, Providence, RI, USA.

4-IV.3.1.1- Présentation générale

Soit un solide S évoluant dans un référentiel $\mathfrak{R}$. Il occupe le domaine Ω dans la configuration C_0 que nous considérons comme la configuration initiale. Il occupera à l'instant t le domaine ω dans la configuration C_t (Figure 184) [290].

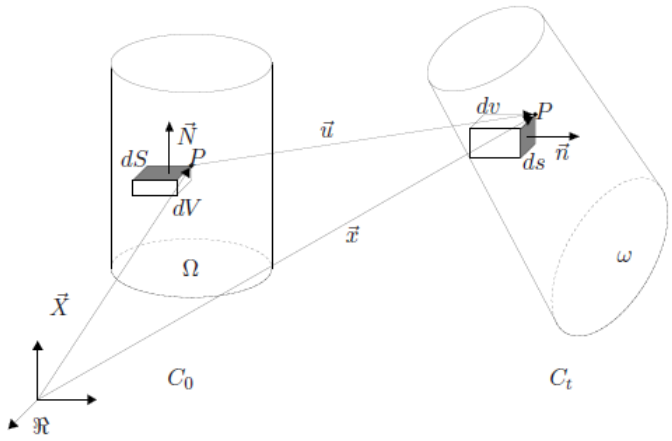


Figure 184 : Système de configuration [290].

On peut définir une fonction position $\emptyset$, qui à la position $\overrightarrow{X}$ d'une particule *P* dans C_0, associe $\vec{x}$ sa position dans C_t :

$$\emptyset \left| \begin{matrix} C_0 \to C_t \\ \overrightarrow{X} \to \vec{x} = \emptyset(\vec{X}, t) \end{matrix} \right. \qquad \text{IV-15}$$

En introduisant $\vec{u}$, le vecteur déplacement, (IV-15) peut se mettre sous une forme équivalente :

$$\vec{x} = \overrightarrow{X} + \vec{\mathrm{u}}(\vec{X}, t) \qquad \text{IV-16}$$

La transformation locale au voisinage de la particule *P*, s'introduit par l'application linéaire tangente **F** associée à la fonction $\emptyset$. **F** (appelé aussi gradient de la transformation) traduit le "transport" de C_0 vers C_t :

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathrm{x}}{\partial \mathrm{X}} \qquad \text{IV-17}$$

Alors J, le changement de volume total au point, est :

$$\mathrm{J} = \det(\mathbf{F}) \qquad \text{IV-18}$$

Pour la simplifier, nous définissons la partie incompressible de la transformation :

$$\bar{\mathbf{F}} = \mathrm{J}^{-\frac{1}{3}}\mathbf{F} \qquad \text{IV-19}$$

Le gradient de transformation avec le changement de volume est ainsi éliminé. La matrice étirée déviatorique (le tenseur de déformation Cauchy-Green de gauche) $\bar{\mathbf{F}}$ est introduit :

$$\bar{\mathbf{B}} = \bar{\mathbf{F}}.\bar{\mathbf{F}}^{\mathrm{T}} \qquad \text{IV-20}$$

Le premier invariant de déformation peut ainsi être défini comme :

$$\bar{\mathrm{I}}_1 = \mathrm{trace}\bar{\mathbf{B}} = \mathbf{I}:\mathbf{B} \qquad \text{IV-21}$$

où est une **I** matrice unitaire, et le seconde invariant :

$$\bar{I}_2 = \frac{1}{2}\left(\bar{I}_1{}^2 - \text{trace}(\bar{\mathbf{B}}.\bar{\mathbf{B}})\right) = \frac{1}{2}\left(\bar{I}_1{}^2 - \mathbf{I}:\bar{\mathbf{B}}.\bar{\mathbf{B}}\right) \quad \text{IV-22}$$

Si $\boldsymbol{\sigma}$ sont les composantes du tenseur de Cauchy ("vrai"), la contrainte peut se décomposer en contrainte de pression équivalente, comme suit :

$$p = -\frac{1}{3}\mathbf{I}:\boldsymbol{\sigma} \quad \text{IV-23}$$

La contrainte deviatorique devient :

$$\mathbf{S} = \boldsymbol{\sigma} + p\mathbf{I} \quad \text{IV-24}$$

Pour un matériau compressible, les variations de contrainte sont arbitraires. Cette équation définit les composants de contrainte pour un tel matériau comme :

$$\mathbf{S} = \frac{2}{J}\text{dev}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{I}_1} + \bar{I}_1\frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2}\right)\bar{\bar{B}} - \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2{}^2}\bar{\bar{B}}.\bar{\bar{B}}\right] \quad \text{IV-25}$$

et,

$$p = -\frac{\partial U}{\partial J} \quad \text{IV-26}$$

Pour les matériaux isotropes compressibles, l'énergie de déformation U, est une fonction de, $\bar{I}_1, \bar{I}_2$ et J :

$$U = U(\bar{I}_1, \bar{I}_2, J) \quad \text{IV-27}$$

On admet alors classiquement la décomposition additive de l'énergie de déformations (*i.e.* une contribution déviatorique + une volumique).

$$U = W(\bar{I}_1 - 3, \bar{I}_2 - 3) + W_{\text{volumétrique}}(J - 1) \quad \text{IV-28}$$

Pour modéliser le comportement hyperélastique, il existe deux types d'approches [291], [292], [293] :

- **L'approche statistique :** celle-ci est basée sur des considérations microstructurales et/ou macromoléculaires des chaînes.
- **L'approche phénoménologique :** celle-ci donne des expressions de l'énergie de déformation en se basant sur des concepts mathématiques. Elles sont en général déduites d'observations expérimentales macroscopiques et requièrent une bonne compréhension des phénomènes qui entrent en jeu.

La Figure 185 fait une liste, non exhaustive, des modèles existants du comportement hyperélastique issus de chacune des deux approches décrites précédemment.

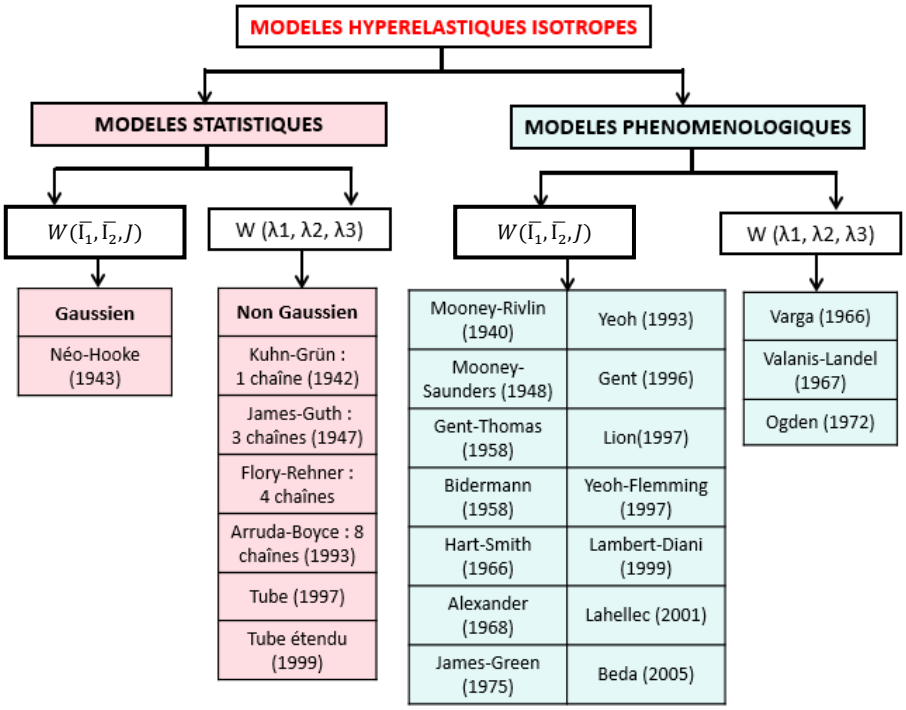


Figure 185 : Quelques modèles hyperélastiques.

4-IV.3.1.1-2) Approche statistique

Approche statistique gaussienne

Cette approche est basée sur l'estimation de la distance entre les extrémités d'une macromolécule, sous l'hypothèse d'une orientation aléatoire des chaînes polymères, par une distribution de probabilité gaussienne [294]. Chaque chaîne de polymère est représentée par un assemblage de monomères de mêmes longueurs. Il s'agit de calculer la probabilité de trouver l'extrémité de la chaîne dans une coque de rayon r et d'épaisseur dr (Figure 186).

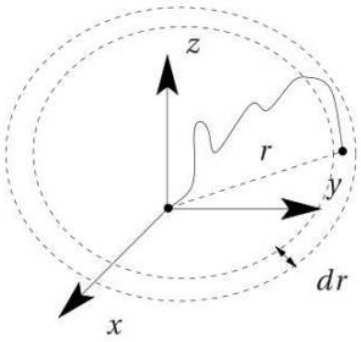


Figure 186 : Représentation d'une chaîne de polymère.

La probabilité s'écrit alors :

$$P(r) = \left(\frac{1}{l}\sqrt{\frac{3}{2n\pi}}\right)^3 \exp\left[-\frac{3r^2}{2nl^2}\right] \qquad \text{IV-29}$$

Avec n le nombre de monomères constituant la chaîne de longueur l.

Potentiel de Néo-Hooke

En considérant une distribution gaussienne de la distance entre les extrémités de chaînes et en appliquant le principe de superposition de Boltzmann, on peut définir l'entropie pour chaque chaîne sous l'hypothèse que l'entropie du système complet est la somme des entropies de chaque chaîne. On obtient ainsi l'expression de l'énergie libre spécifique néo-hookéenne :

$$W_{NH} = C_{10}(I_1 - 3) \qquad \text{IV-30}$$

où :

$$C_{10} = \frac{1}{2} N k_B T \qquad \text{IV-31}$$

Avec :

N : le nombre de chaînes polymères par unité de volume du solide non déformé,

k_B : constante de Boltzmann

T : la température absolue

$\mu = Nk_BT$ est le module de cisaillement

Remarque : Approche adaptée que pour des déformations modérées (déformation limitée de l'ordre de 50%). Pour des déformations plus importantes, on adopte une approche non-gaussienne.

4-IV.3.2. Modèles sélectionnés pour l'étude

Le comportement constitutif d'un matériau hyperélastique est défini comme une relation « contrainte totale » - « déformation totale », plutôt que comme la formulation de la vitesse. Les matériaux hyperélastiques sont souvent incompressibles ou presque ; par conséquent, des formulations mixtes ("hybrides") peuvent être utilisées. Dans cette section, les modèles hyperélastiques fournis dans Abaqus et utilisés dans le cadre de la modélisation sont définis [295].

4-IV.3.2.1- Modèle de Mooney Rivelin

La forme de Mooney-Rivlin peut être considérée comme une extension de la forme néo-hookéenne (discutée ci-dessous) en ce qu'elle ajoute un terme qui dépend du second invariant du tenseur de Cauchy-Green gauche. Dans certains cas, cette forme donnera un ajustement plus précis aux données expérimentales que la forme néo-hookéenne ; en général cependant, les deux modèles donnent une précision similaire puisqu'ils n'utilisent que des fonctions linéaires des invariants. Ces fonctions ne permettent pas de représenter le "retournement" à des niveaux de déformation plus élevés dans la courbe contrainte-déformation.

Des formes particulières du modèle polynomial peuvent également être obtenues en mettant des coefficients spécifiques à zéro. Si tous les C_{ij} avec $j \neq 0$ sont à zéro, une forme polynomiale réduite est obtenue :

$$U = \sum_{i=1}^{N} C_{i0} (\bar{I}_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{D_i} (J - 1)^{2i} \qquad \text{IV-32}$$

D'après Yeoh, la justification de la réduction de l'expansion de la série polynomiale générale en omettant la dépendance au second invariant provient des observations suivantes :

- La sensibilité de la fonction d'énergie de déformation aux changements du deuxième invariant est généralement beaucoup plus faible que la sensibilité aux changements du premier invariant.
- La dépendance $\bar{I}_2$ est difficile à mesurer, il est donc préférable de la négliger plutôt que de la calculer en fonction de mesures potentiellement inexactes.
- L'omission de la dépendance sur le second invariant. En effet, la connaissance des données pour un seul mode de déformation particulier peut améliorer la prédiction pour d'autres états de déformation.

4-IV.3.2.2- Modèle d'Ogden

Le potentiel d'énergie de déformation d'Ogden est exprimé par deux parties :

$$U = \mu \sum_{i=1}^{N} \frac{2\mu_i}{\alpha_m^i} \left(\lambda_1^{-\alpha_i} + \lambda_2^{-\alpha_i} + \lambda_3^{-\alpha_i} - 3\right) + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{D_i} (J-1)^{2i} \qquad \text{IV-33}$$

Où

$$\bar{\lambda_i} = J^{-\frac{1}{3}} \lambda_i \rightarrow \bar{\lambda_1}\bar{\lambda_2}\bar{\lambda_3} = 1 \qquad \text{IV-34}$$

Par conséquent, la première partie de la fonction d'énergie de déformation d'Ogden dépend seulement de $\bar{I_1}$ et $\bar{I_2}$. La fonction d'énergie d'Ogden ne peut pas être écrite explicitement en termes de $\bar{I_1}$ et $\bar{I_2}$. Il est cependant possible d'obtenir des expressions de forme fermée pour les dérivées de U par rapport à $\bar{I_1}$ et $\bar{I_2}$.

Dans la forme d'Ogden, le module de cisaillement initial dépend de tous les coefficients :

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \qquad \text{IV-35}$$

4-IV.3.2.3- Modèle d'Arruda Boyce

Le potentiel hyperélastique d'Arruda Boyce se définit comme suit :

$$U = \mu \sum_{i=1}^{5} \frac{C_i}{\lambda_m^{2i-2}} \left(\bar{I_1}^i - 3^i\right) + \frac{1}{D}\left(\frac{J^2-1}{2} - \ln J\right) \qquad \text{IV-36}$$

Avec :

$$C_1 = \frac{1}{2} \qquad C_1 = \frac{1}{20} \qquad C_1 = \frac{11}{1050} \qquad C_1 = \frac{19}{7000} \qquad C_1 = \frac{519}{673750}$$

où ε_t découle de la température et du coefficient de dilatation thermique isotrope défini.

La partie déviatorique de la densité énergétique de contrainte provient d'Arruda et Boyce. Ce modèle est également connu sous le nom de modèle à huit chaînes, car il a été développé à partir d'un élément de volume représentatif où huit ressorts émanent du centre d'un cube à ses coins. Les valeurs des coefficients C_1 à C_5 proviennent d'une expansion en série de la fonction inverse de Langevin, qui apparaît

dans le traitement statistique des chaînes non gaussiennes. L'expansion de série est tronquée après le cinquième terme. Le coefficient λ_m est appelé étirement de verrouillage. Approximativement à cet endroit, la pente de la courbe contrainte-déformation augmentera significativement. Le module de cisaillement initial μ_0 est lié à μ par l'expression suivante :

$$\mu_0 = \mu\left(1 + \frac{3}{5\lambda_m^2} + \frac{99}{175\lambda_m^4} + \frac{513}{875\lambda_m^6} + \frac{42039}{67375\lambda_m^8}\right) \quad \text{IV-37}$$

4-IV.3.3. Hypothèses et choix de modélisation

La méthodologie mise en place a été définie par les objectifs de la modélisation numérique. Les choix de modélisation prédéterminent la stratégie et le type d'approche expérimentale à mettre en place. Ainsi, les résultats issus des essais expérimentaux permettront de caractériser le matériau et donc d'identifier les paramètres matériaux de la loi de comportement à utiliser sur le modèle numérique.

4-IV.3.3.1- Modélisation du comportement hyperélastique seul à température ambiante

Dans une première approche, l'objectif est de modéliser le comportement de la gaine pendant sa durée de vie, c'est-à-dire lorsque le matériau constituant la gaine a un comportement stabilisé. La déformation imposée par la géométrie du faisceau électrique est constante et le temps de relaxation est atteint. De ce fait, le comportement du matériau est sera considéré comme hyperélastique et à une température donnée (ici 23°C). Naturellement, en fonction des résultats attendus, comme par exemple la détermination des états des contraintes et des déformations lors de la mise en place de la gaine, ou en phase de vol imposant au matériau des températures très basses (<-50°C) ou très élevées (>200°C) les résultats que nous présenterons seront nuls et non avenus. La démarche que nous présentons est plus à voir comme une étude de faisabilité et une première approche.

Comme dit précédemment, les influences de la température et le caractère visqueux du matériau sont négligés, ce qui revient finalement à modéliser une gaine à l'équilibre thermique (globalement à 23°C) et mécanique. Plusieurs modèles ont été envisagés : Arruda-Boyce, Mooney Rivlin ou Ogden, avec différents niveaux de troncature pour ces deux derniers. Ces trois modèles sont déjà implémentés dans la plupart des codes industriels et sont performants. Afin d'identifier les paramètres de ceux-ci, via le module destiné à cet effet dans le logiciel ABAQUS, des essais (obtenus en régime quasi-statique) de traction uniaxiale et des essais de cisaillement pur sont utilisés pour le F10 MC et uniquement de traction uniaxiale pour le mélange POSS-A-5phr[2]. La partie sphérique de l'énergie de déformation est aussi identifiée via le même module en utilisant une valeur mesurée expérimentalement (par corrélation d'image) du coefficient de Poisson en début des essais de traction uniaxiale.

4-IV.3.3.2- Hypothèses de modélisation

Pour simplifier la modélisation sur ABAQUS, on considère les hypothèses suivantes pour le matériau :

[2] Il est évident que dans ce cas les résultats d'identification seront à prendre avec grande précaution, car une identification sur un unique essai de traction risque de conduire à des lois instables, ou ne permettant pas de rendre convenablement compte du comportement du matériau dans un cas de chargement autre que de la traction pure.

- Isotropie : la réponse du matériau est supposée indépendante de la direction de sollicitation. Les lois constitutives du matériau sont invariantes pour toute rotation de solide rigide de la configuration de référence.
- Homogène : les propriétés sont identiques en tout point du matériau.
- Quasi-incompressible **:** le matériau étant un élastomère, il présente peu de variation de volume.

Les élastomères peuvent être considérés comme des matériaux incompressibles. Cependant, il s'agit d'une hypothèse très forte puisque dès lors que le milieu est confiné, la compressibilité des élastomères n'est plus négligeable. Pour notre application, ce n'est pas le cas. De plus, dans le cadre de la modélisation, cette hypothèse d'incompressibilité peut entrainer des difficultés dans la résolution numérique du problème. Il est alors nécessaire d'introduire une faible compressibilité.

- Matériau vierge thermiquement **:** aucun vieillissement thermique préalable ni couplage thermomécanique en première approche ne sont considérés.

Remarque : Le couplage thermomécanique est intégré dans un second temps.

- Toute production interne de chaleur est supposée nulle. Par conséquent, l'auto-échauffement de l'élastomère sous sollicitation est négligé (essais quasi-statique).
- Effet Mullins **:** Nos futures simulations rendront compte de la mise en place d'une gaine sur un mandrin, ainsi c'est un matériau « vierge » de toute sollicitation mécanique préalable qui est impliqué. Ainsi, c'est le comportement sans élimination de l'effet Mullins qui est identifié et utilisé.

4-IV.3.4. Loi de comportement - Première approche et validation des paramètres de modélisation avec le mélange F10 MC

Comme dit précédemment, avant d'initier la modélisation de la mise en place d'une gaine sur un mandrin, une étude préliminaire permettant d'identifier les paramètres matériaux de la loi de comportement hyperélastique du matériau est réalisée. Ces paramètres sont identifiés *via* le module d'identification inverse sur ABAQUS.

Les paramètres matériaux des modèles hyperélastiques de Arruda-Boyce, Mooney-Rivlin et Ogden sont les suivants :

- Coefficient de Poisson déterminé expérimentalement : $\nu = 0,47$
- Planar tension test (cisaillement pur) (e=0,35mm)
- Uniaxial tension test (traction uniaxiale) (e=0,39mm)

Le Tableau 50 présente l'évaluation des modèles d'Arruda-Boyce, de Mooney-Rivlin et d'Ogden à partir des résultats en traction uniaxiale et en cisaillement pur.
Le modèle de Mooney-Rivlin d'ordre 2 ainsi que le modèle d'Ogden d'ordre 6 sont équivalents. Le modèle d'Arruda-Boyce fournit les meilleures performances, pour la suite, c'est ce modèle qui est retenu.

Tableau 50 : Evaluation et comparaison des performances (*i.e.* domaine de stabilité en déformation) de chaque modèle.

			Mooney-Rivlin		**Ogden**		**Arruda-Boyce**
			Ordre 1	Ordre 2	Ordre 3	Ordre 6	Stable
Traction uniaxiale	Instable	**ε >**	0,2300	0,8000	0,5400	0,7000	Stable
Compression uniaxiale	Instable	**ε <**	-0,2028	-0,2818	-0,2938	-0,3056	Stable
Traction biaxiale	Instable	**ε >**	0,1200	0,1800	0,1900	0,2000	Stable
Compression biaxiale	Instable	**ε <**	-0,0983	-0,2546	-0,1942	-0,2330	Stable
Cisaillement pur en traction	Instable	**ε >**	0,2000	0,3800	0,3900	0,4300	Stable
Cisaillement pur en compression	Instable	**ε <**	-0,1667	-0,2754	-0,2806	-0,3007	Stable

4-IV.3.5. Caractéristiques du modèle numérique de la gaine

4-IV.3.5.1- Objectif et démarche

Le but global de la modélisation est de représenter la mise en place ainsi que le comportement au cours de la vie de la gaine sur des faisceaux électriques. Il peut y avoir sur ces faisceaux des connecteurs et des férules de fixation (Figure 187).

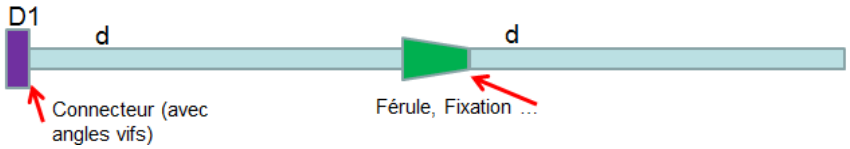


Figure 187 : Représentation schématique du faisceau électrique.

L'intérêt de cette modélisation est de développer, à terme, un outil prédictif de dimensionnement des gaines pour Zodiac Aerospace. Actuellement, Zodiac réalise des essais dits de VRT (Variation Rapide en Température) sur les gaines qu'il développe. Il s'agit d'un essai propre à Zodiac. Celui-ci sert à évaluer comment une déchirure engendrée par un bord tranchant de connecteur ou de férule de fixation se propage dans la gaine au cours d'une sollicitation thermique cyclique prolongée. Il s'agit d'un mandrin en acier avec un épaulement (géométrie représentative de l'ensemble faisceau électrique + connecteurs/férules) sur lequel est mis en place un échantillon de gaine. L'ensemble gaine + mandrin est alors soumis à une sollicitation thermique cyclique (-70°C à 250°C) pendant 3000h (Figure 188).



Figure 188 : Eprouvette normalisée Zodiac pour les essais de VRT.

Dans le but d'identifier les éventuels points bloquants de la modélisation, une démarche graduelle est appliquée :

- Etape 1 : Réalisation de la maquette (gaine + mandrin) avec une loi de comportement élastique uniquement. Ce modèle n'a aucun sens physique. Cette première étape permet de modéliser le contact entre les deux parts avant d'ajouter le comportement hyperélastique du matériau procurant des non-linéarités au modèle.

- Etape 2 **:** Ajout du comportement hyperélastique (comportement de l'élastomère étudié)

4-IV.3.5.2- Géométrie et propriétés du matériau

Nous faisons le choix de réaliser un modèle 2D axisymétrique pour simplifier le calcul. L'ensemble est modélisé sur ABAQUS CAE en deux parts, de la façon suivante :

- Part « Outil » : L'ensemble faisceaux électriques et connecteurs est considéré comme une part de forme cylindrique avec changements de section. Cette « part » est un corps rigide (« Axisymetric » + « Analytical rigid » avec un « Reference point » assigné à la part). En effet, la rigidité du mandrin étant très supérieure à celle de la gaine, il peut être considéré comme infiniment rigide devant celle-ci.
- Part « Gaine » **:** La gaine est une part « axisymetric deformable ».

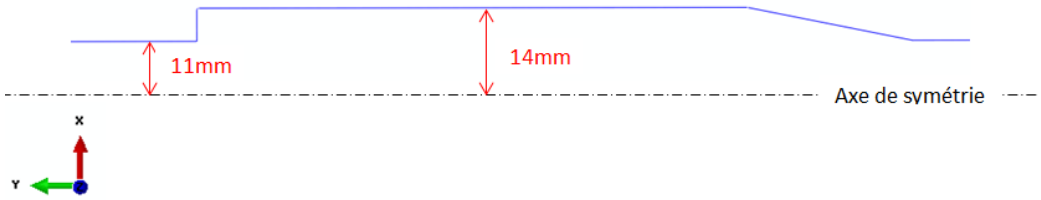


Figure 189 : Géométrie du mandrin.

Seule la gaine aurait pu être modélisée en appliquant des conditions aux limites dont les effets auraient été équivalents à ceux du mandrin. Cependant, pour éviter que le calcul ne soit piloté qu'en conditions aux limites et ainsi pour éviter des singularités (notamment au niveau de l'épaulement) les deux parties sont modélisées.
La gaine mesure 90mm de long et 20mm de diamètre, avec une épaisseur de 0,7mm. Les dimensions du mandrin sont données dans la Figure 189. Les zones où le rayon de la section du mandrin change ont été adoucies par des congés.

Les propriétés du F10 MC réticulé sont les suivantes :

- Etape 1 : Comportement élastique
  Module d'Young : $E = 5MPa$
  Coefficient de Poisson : $\nu = 0{,}47$
- Etape 2 : Comportement hyperélastique, modèles de Mooney Rivlin, d'Ogden et d'Arruda-Boyce
  Coefficient de Poisson : $\nu = 0{,}47$

4-IV.3.5.3- Chargement et condition aux limites

Dans le but d'être complété par la suite, le modèle ABAQUS est réalisé en 4 « steps » qui intègrent l'étape de gonflement de la gaine et de sa mise en place sur les faisceaux. Le procédé de mise en place de la gaine exige que celle-ci soit déformée au maximum à 50% (critère industriel). C'est dans ces étapes que le comportement viscoélastique intervient majoritairement et pourra être ajouté ultérieurement. Les résultats attendus dans le cadre du projet se limiteront au comportement de la gaine lorsqu'elle est positionnée sur le mandrin.

La Figure 190 représente schématiquement les conditions en déplacement :

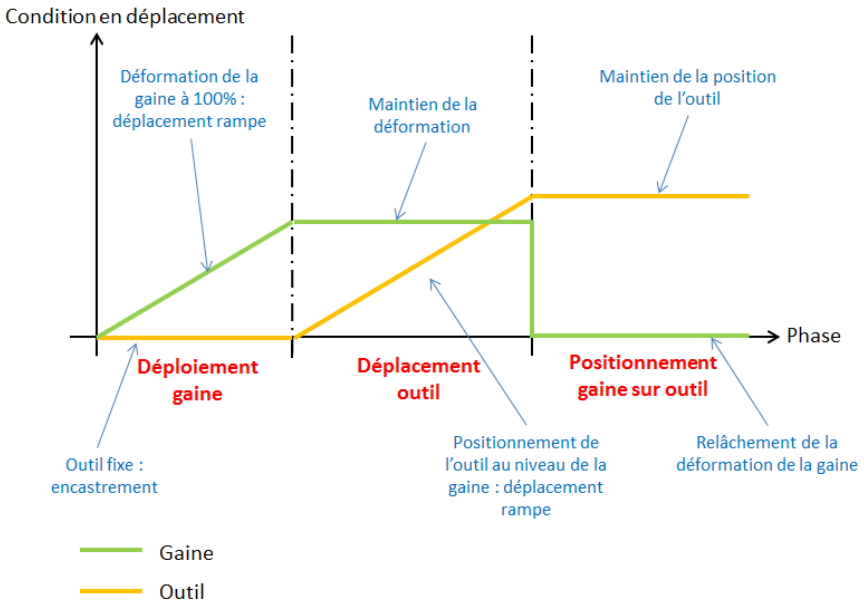


Figure 190 : Conditions en déplacement appliquées à la gaine et à l'outil.

Les 4 « steps » sont décrits ci-dessous :

- Initial **:** décrit les conditions aux limites à l'état initial du système. Ces conditions sont les suivantes :
  - Encastrement (tous les déplacements et rotations sont bloqués) de l'outil jusqu'à son déplacement vers la gaine où cette condition est alors désactivée.
  - Conditions de symétrie sur la gaine (XASYMM : U2=U3=UR1=0) pour éviter les mouvements de corps rigide. Cependant, celle-ci a pour conséquence de ne pas autoriser la gaine à se contracter lors de son gonflement. Cependant, cet effet de Poisson reste visible sur l'épaisseur (on observe une contraction de l'épaisseur).
- Déploiement gaine : la gaine est gonflée jusqu'à atteindre 50% de déformation max.
- Déplacement outil : l'outil vient se positionner au niveau de la gaine qui est encore gonflée à ce « step » évitant ainsi le contact entre la paroi interne de la gaine avec la surface externe de l'outil.
- Positionnement gaine **:** la gaine se met en place sur l'outil. Il y a alors contact entre les deux surfaces. Les frottements sont considérés comme négligeables entre les deux surfaces.

4-IV.3.5.4- Maillage

La (quasi)-incompressibilité des élastomères génère des instabilités numériques appelées verrouillage volumétrique. Pour surmonter cette difficulté, nous utilisons des éléments finis hybrides. Ces éléments introduisent des variables supplémentaires (formulation U-P, *i.e.* degrés de libertés du problème mixtes pression et déplacement) pour éviter les phénomènes de verrouillage.
Des éléments CAX8H quadrangles axisymétriques quadratique en déplacement et linéaire en pression sont utilisés. Du fait de la géométrie de la gaine, un maillage structuré composé de 1505 éléments et 5765 nœuds et raffiné au nouveau de l'épaulement est aisément appliqué. Les éléments discrétisant la part « gaine » sont tous de même taille, 0,1mm. Le maillage est suffisamment affiné pour éviter des singularités notamment au niveau de l'épaulement.

4-IV.3.6. Résultats et discussion

A ce stade, une première modélisation de la gaine a été réalisée. Le calcul avec la loi hyperélastique d'Arruda Boyce converge. Les paramètres de la loi hyperélastique utilisés dans abaqus sont donnés dans le Tableau 51. Pour ce modèle, un coefficient de poisson de 0,47 déterminé pour le mélange F10 MC au travers d'essais de cisaillement suivis par stéréo-corrélation, est utilisé. Pour le mélange G+R+POSS-A_5phr, ce coefficient n'a pas été identifié. Nous faisons le choix d'utiliser la même valeur que celle obtenue pour le F10 MC. Il est rappelé ici que les mélanges, de par le process de réalisation favorisant l'introduction de microbulles d'air peut justifier une telle valeur de coefficient de poisson, valeur en *deçà* du 0,49 classiquement employé pour les caoutchoucs. En utilisant, la même valeur pour les deux mélanges, une hypothèse forte est faite.
L'identification de la loi de comportement du mélange F10 MC est réalisée à partir d'essais de traction uniaxiale et d'essais de cisaillement pur. Tandis que l'identification de la loi de comportement du mélange G+R+POSS-A_5phr est réalisée seulement à partir d'essais de traction uniaxial. Il aurait été préférable de mettre en place un essai supplémentaire afin d'apporter d'avantage de crédit au comportement identifié.
L'objectif de cette modélisation est de proposer une première approche du comportement du matériau.

Dans abaqus, il est difficile d'obtenir les mesures des déformations que l'on souhaite. Sur la Figure 191 et la Figure 193, on s'intéresse à la « déformation d'abaqus », ie :

$$\bar{\bar{V}} - \bar{\bar{1}} \qquad \text{IV-38}$$

où

$$\bar{\bar{V}} = \sqrt{\bar{\bar{F}}.\bar{\bar{F}}^T} \qquad \text{IV-39}$$

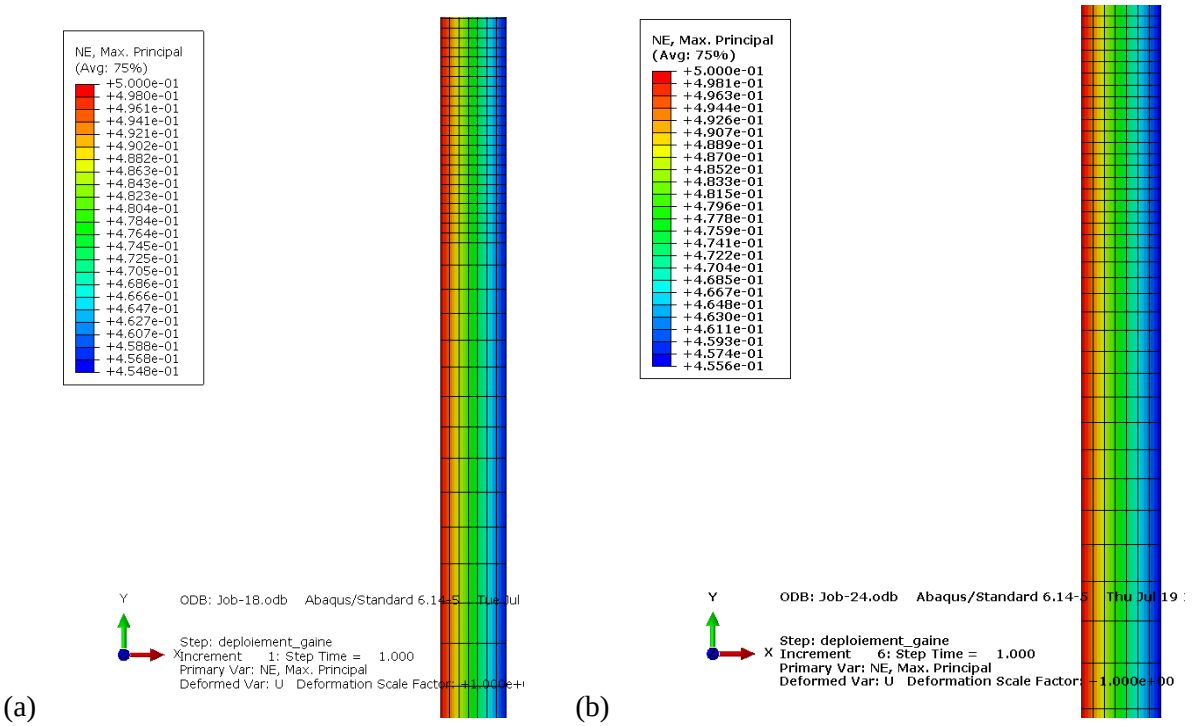
Et plus précisément à la première déformation principale. En traction pure, la première valeur propre de $\bar{\bar{V}} - \bar{\bar{1}}$ aura pour valeur $\frac{\Delta L}{L_0}$. Donc, les valeurs qui apparaissent sont à comparer à l'allongement à rupture obtenu en traction (cf. 4-IV.1).

Tableau 51 : Paramètres de la loi hyperélastique d'Arruda Boyce.

Paramètres		**μ**	**μ_0**	**λ_m**	**D**
Valeurs	F10 MC	0,757097341	0,880515008	2,15294824	0,274079921
	G+R+POSSA-5	0,510004981	0,548157002	2,99539112	0,147915799

La Figure 191 présente le déploiement de la gaine, qui correspond à sa déformation de 50% nécessaire à sa mise en position sur l'outil. Les déformations principales pour les deux mélanges sont de 50%. La mesure en fin de déploiement est montrée (Figure 191). Cette valeur correspond à l'allongement imposé à la matière lors de l'étape 1, avant positionnement sur l'outil.
La Figure 192 montre une vue d'ensemble de la modélisation de la gaine, et plus particulièrement la première déformation principale en fin de retour élastique, c'est-à-dire quand la gaine est positionnée sur l'outil. Pour simplifier l'observation, la Figure 193 présente uniquement la zone qui subit le plus de contrainte. La zone du changement de section déforme la gaine, sur la section la plus grande de l'outil à 40% et sur la section la plus petite à 10% de déformation. Une déformation identique de 40% maximum est identifiée pour les deux mélanges. En comparant, avec les résultats d'allongement à rupture, on observe que pour la loi de comportement permet de modéliser le comportement de la gaine et qu'aux états de déformations imposés à 23°C, aucun critère ne différencie en l'état, les deux mélanges. L'intégration de paramètres thermiques en complément d'analyses mécaniques supplémentaires pour le

mélange G+R+POSS-A permet d'établir des critères pouvant mettre en évidence les différences entre de ces mélanges, sur ce type de modélisation.



(a) (b)

Figure 191 : Déformation en fin de déploiement obtenue lors de l'étape1 du déploiement de la gaine (avant positionnement sur l'outil). (a) Modélisation obtenu pour le mélange F10 MC, (b) Modélisation obtenue pour le mélange G+R+POSS-A_5phr.

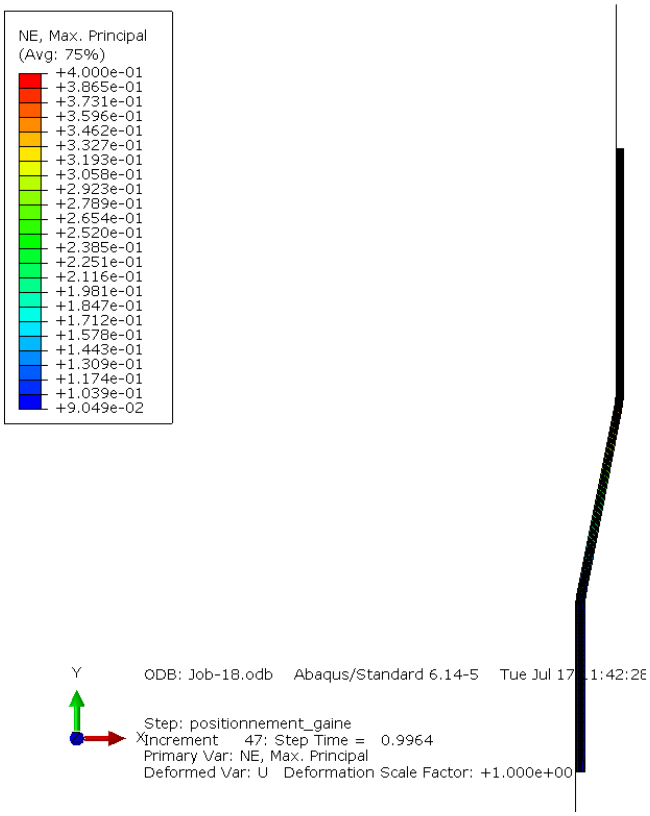


Figure 192 : Vue d'ensemble de la modélisation de la gaine. Observation de la première déformation principale (Déformation Nominale ABAQUS) en fin de retour élastique pour le mélange F10 MC (Gaine positionnée sur l'outil).

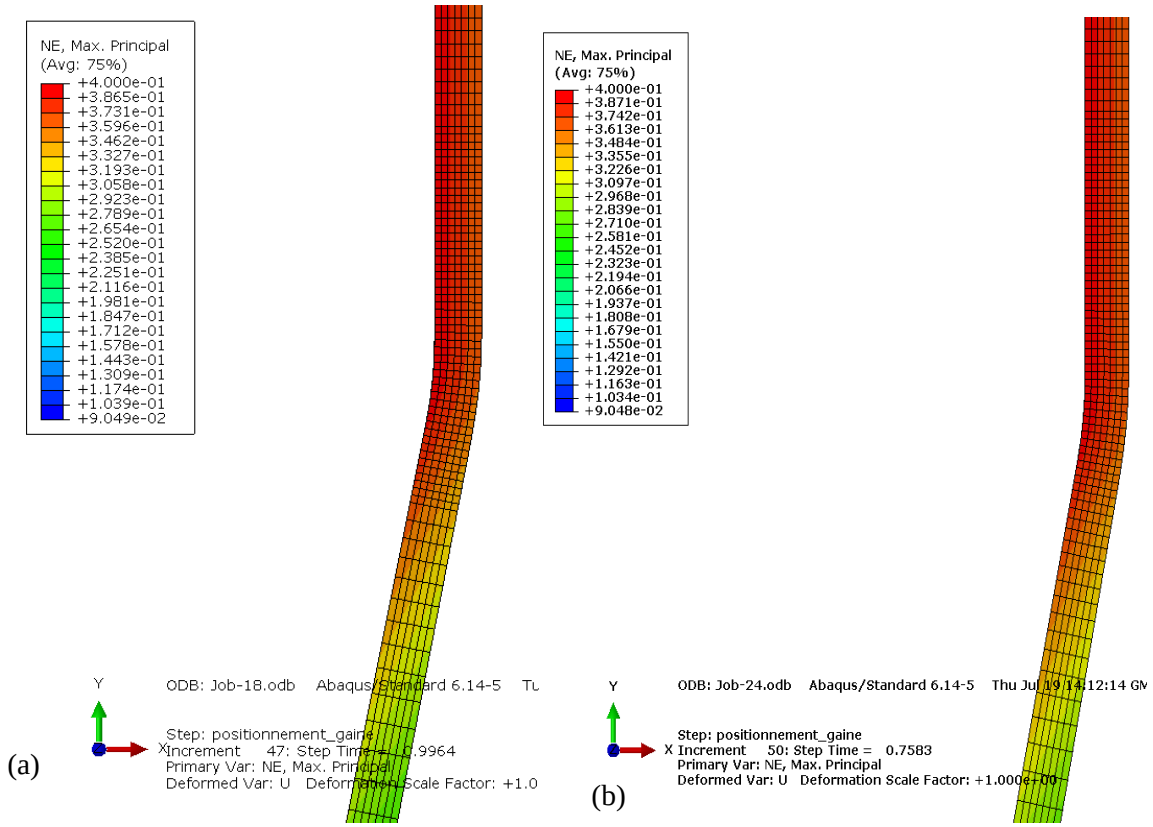


Figure 193 : Zoom sur la section avec variation de diamètre. Observation de la première déformation principale (Déformation Nominale ABAQUS) en fin de retour élastique (Gaine positionnée sur l'outil). (a) Modélisation obtenu pour le mélange F10 MC, (b) Modélisation obtenue pour le mélange G+R+POSS-A_5phr.

Plusieurs perspectives de modélisation sont proposées :

- Intégrer l'influence de la température, par la détermination des coefficients de dilatation. Cette étude pourrait compléter l'étude du vieillissement thermique en donnant des états de déformation à différents durées du vieillissement thermique.
- Réaliser une étude de convergence avec le maillage pour alléger les temps de calcul. Il pourrait être envisagé d'utiliser l'outil « Bias » de ABAQUS, pour réaliser un maillage non uniforme qui ne serait raffiné que sur les zones critiques de la gaine, c'est-à-dire au niveau des zones où il y a des changements de sections sur le mandrin.
- Ajouter une loi de comportement viscoélastique au modèle pour identifier et évaluer numériquement comment se comporte la gaine au moment de sa mise en place sur le mandrin.
- Etudier l'évolution de la propagation d'une fissure avec maillage en Xfem.

4-IV.4. Bilan de l'analyse mécanique

L'incorporation de charges conduit à un module accru. Le composite devient également plus rigide et cassant. Les variations de ces propriétés s'expliquent ainsi par des interactions entre le POSS et la matrice : des interactions physiques pour les POSS-P et physicochimiques pour les POSS-A. Par conséquent, l'augmentation de la rigidité conduit à une diminution de la réponse mécanique des composites G+R+POSS-P en raison de l'encombrement des chaînes induit par la présence de particules POSS. Cependant, le greffage des POSS-A joue un rôle essentiel dans l'amélioration des propriétés mécaniques des composites. La traction et l'allongement à rupture obtenus pour G+R+POSSA-5phr semblent être le meilleur compromis entre densité de réticulation et greffage. De plus, le module de

stockage E' est fortement amélioré dans la région du plateau caoutchoutique jusqu'à 4,0MPa à 200°C avec une charge de 20phr (+210% par rapport à G+R). Ainsi, les POSS-A se comportent comme agent de renforcement prometteur dans les FKM pour des applications à haute température.
Des expériences avec dispersion aux ultrasons (Annexe 21) pour améliorer davantage la dispersion ont été réalisées. Ces essais ont permis d'obtenir une amélioration de 15% de l'allongement à rupture et de 17% de la contrainte à rupture par rapport pour le G+R+POSSA-5phr.
Une première approche de modélisation numérique de la gaine a été possible. Pour cela le comportement hyperélastique du mélange référence F10 MC et du mélange G+R+POSS-A_5phr ont été identifié. Les résultats numériques sont prometteurs. Des essais supplémentaires doivent être réalisés pour ajouter du crédit au comportement de la gaine avec le nanocomposite POSS-A.

Maintenant que la caractérisation des nanocomposites à température ambiante et en balayage en températures a été réalisé, l'évolution des propriétés thermomécaniques des nanocomposites et mélanges référents, à la suite d'un vieillissement thermique à haute température, est prospectée.

4-V. Essais de vieillissement thermique du G+R+POSS-A

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur le comportement thermomécanique instantané du matériau. L'objet de ce qui suit porte sur le vieillissement thermique de nos nanocomposites et des conséquences résultant d'une exposition à long terme et en continu à une température élevée.
Un vieillissement correspond à un phénomène ayant une évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition du matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [296].

4-V.1. Procédure expérimentale

4-V.1.1. Mélanges sélectionnés

Des vieillissements thermiques sont réalisés pour connaitre la tenue à des expositions en température. Des essais mécaniques et thermiques sont ensuite réalisés comme ceux décrit précédemment afin de comparer l'évolution du comportement.
Les polymères sont sujets à différents types de vieillissement se traduisant par des évolutions des propriétés du matériau. Compte tenu des applications industrielles, des vieillissements accélérés sont préconisés afin de prévoir le comportement du matériau à long terme et/ou dans des milieux endommageants.

Une exposition en température n'est pas anodine pour un caoutchouc et est responsable de vieillissements physico-chimiques gouvernés par des cinétiques de diffusion spécifiques. Il existe deux grands types de vieillissement [297] :

- Le vieillissement physique : Il existe avec ou sans transfert de masse. L'interaction physique pure se traduit par un gonflement et une plastification (baisse de la Tg et du seuil de plasticité du matériau). Ce phénomène peut être examiné par mesures gravimétriques après absorption puis désorption. Ce sont principalement des pertes d'adjuvants dont les mécanismes associés sont : l'évaporation, l'exsudation, l'extraction, la biodégradation et la migration.

- Le vieillissement chimique : Il est principalement provoqué par des réactions impliquant des coupures de chaîne et des réticulations ultérieures.

Le vieillissement thermochimique se définit par un vieillissement chimique en température en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un seul paramètre externe : la température [298]. Le vieillissement des matériaux polymères (sous l'action des contraintes chaleur, dioxygène, UV, …) suit des processus radicalaires qui conduisent à la formation de fonctions chimiques oxydées tels que des alcools, des cétones et des acides carboxyliques [299]. La coupure des chaînes macromoléculaires est le résultat le plus courant, mais pour certains polymères, notamment certains élastomères, des réactions de réticulation peuvent se produire. L'exposition d'un polymère à la chaleur sous air peut provoquer des changements chimiques irréversibles conduisant à une perte de résistance mécanique, une diminution de la ténacité mécanique et/ou un début de fragilisation [300]. Un vieillissement en étuve permet de connaitre les effets des nanocharges sur les propriétés mécaniques. L'effet du vieillissement thermique sur un FKM dans l'air et/ou d'autres environnements a également été vérifié. Les changements physiques et chimiques associés à la dégradation à la surface, sous la surface et à cœur des joints d'étanchéité en FKM dans l'huile moteur et les additifs ont été étudiés par Smith et al. [301]. La dégradation de ces matériaux a été signalée comme étant limitée à la région proche de la surface des échantillons jusqu'à une profondeur d'environ 50µm. Ce processus a entraîné la libération de F_2 ou de HF [110].
Dans notre étude, les mélanges et les taux de charges sélectionnés pour ces analyses sont présentés en Tableau 52.

Tableau 52 : Formulation des mélanges réticulés sélectionnés pour le vieillissement thermique.

Désignation	Taux de charges
F10 MC	
G+R	
G+R+POSS-A	5 et 10 phr
G+R+POSS-P	5 et 10 phr

Les taux de charges à 5 et 10phr sont sélectionnés car ce sont ceux présentant les meilleurs résultats pour notre application. Le nombre total d'éprouvettes testées est de 230 éprouvettes.

4-V.1.2. Conditions de vieillissement

Les conditions de vieillissement sont les suivantes :

- Vieillissement en étuve
- Eprouvettes HC déposées sur plaque de verre
- 10 éprouvettes par type de matériau
- Température d'exposition : 250°C
  Temps maximum : 3 000h

Les temps de vieillissement sélectionnés sont présentés dans le Tableau 53 et le
Tableau 54 en fonction du mélange étudié. Les durées 7 jours et 125 jours correspondent à des standards imposés par Zodiac. D'autres durées sont choisies de manière exponentielle. Les standards Zodiac sont réalisés à 260°C, les essais sont réalisés à 250°C en raison de la limite thermique de l'étuve.
Après vieillissement thermique, les éprouvettes sont laissées à température ambiante durant 24 heures, pour être ensuite testées en traction rupture à 23°C, par TGA et par DSC avec les protocoles présentés dans le chapitre 2.

Tableau 53 : Temps de vieillissement et répétabilité des essais pour le mélange F10 MC réticulé.

Nb d'éprouvettes HC traction	10	10	10	10	10	10	10	10
Temps t (en jours)	3	7	14	28	56	84	112	125

Tableau 54 : Temps de vieillissement et répétabilité des essais pour les mélanges G+R réticulé et G+R+POSS réticulé.

Nb d'éprouvettes HC traction	50	50	50
Temps t (en jours)	7	28	56

Il est important de noter que l'aspect des éprouvettes change au cours du vieillissement. Les éprouvettes sont de plus en plus sèches et cassantes, les rendant plus fragiles à la manipulation. Dès 84 jours, les éprouvettes F10 MC sont inexploitables (Figure 194). La surface en contact avec la plaque de verre garde son aspect lisse alors que l'autre surface, en contact avec l'air, présente un aspect rugueux et poreux. Ceci justifie pourquoi les mélanges G+R, G+R+POSS-A et G+R+POSS-P n'ont pas été testés au-delà de 56 jours.
Il est rappelé que le format d'étude est un film mince, ainsi la sévérité du vieillissement en exposition en continu à 250°C est bien plus élevée que pour un tube extrudé.

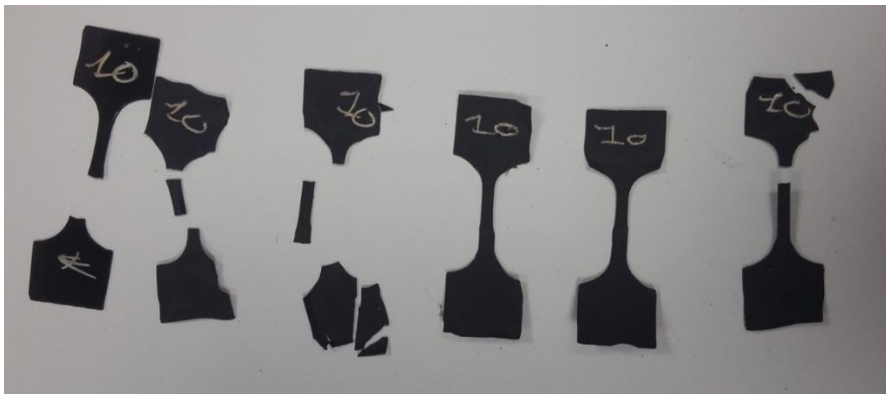


Figure 194 : Eprouvettes F10 MC réticulées après exposition 84 jours à 250°C.

4-V.2. Caractérisation mécanique des échantillons vieillis

La caractérisation mécanique a été réalisée uniquement en traction rupture. Les résultats obtenus dans ce cadre sont présentés sur les Figure 195-Figure 197, respectivement pour le G+R réticulé et les G+R+POSS réticulés. Ceux obtenus pour le F10 MC réticulé sont présentés sur la Figure 199
La Figure 198 indique l'évolution de la contrainte, de la déformation à rupture ainsi que les modules à 10% et 100% de déformation en fonction du temps de vieillissement.

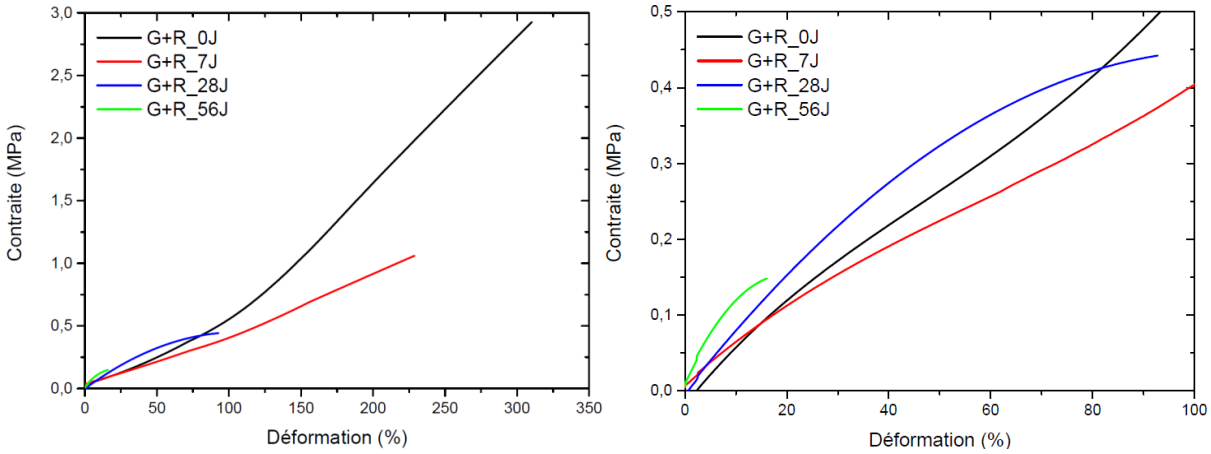


Figure 195 : Comparaison des propriétés à rupture des G+R réticulés en fonction du temps d'exposition à 250°C en étuve.

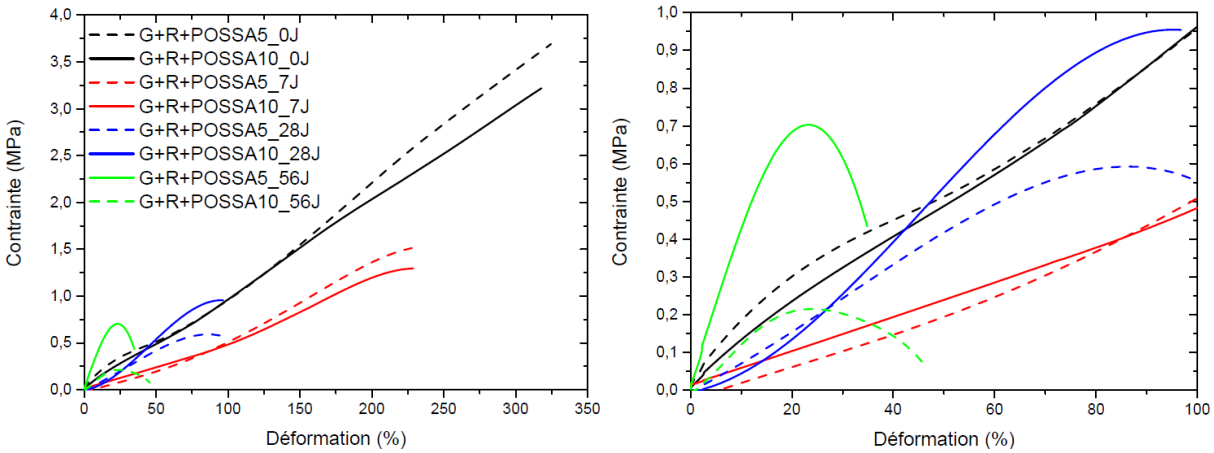


Figure 196 : Comparaison des propriétés à rupture des mélanges G+R+POSS-A réticulés à différent durées d'exposition à 250°C en étuve.

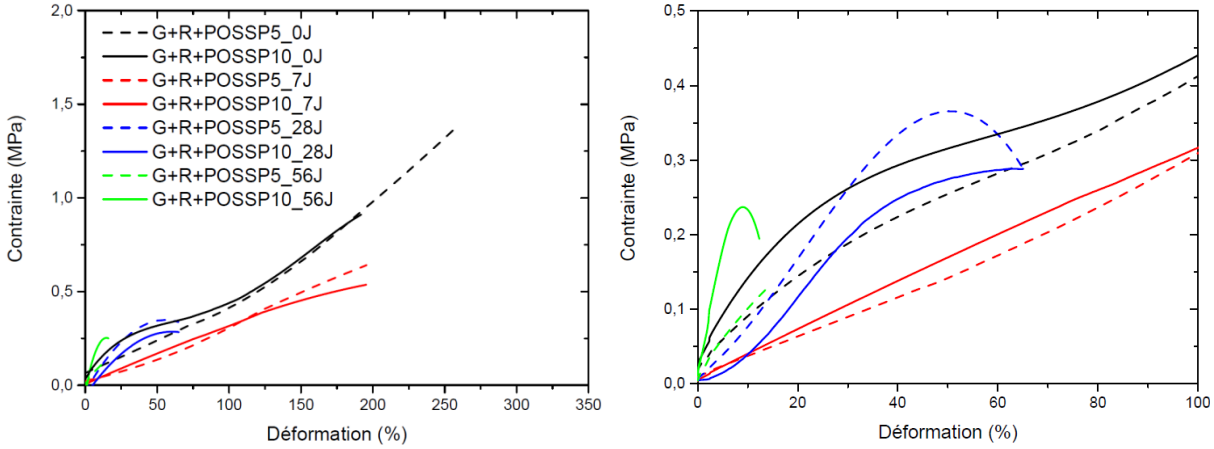


Figure 197 : Comparaison des propriétés à rupture des mélanges G+R+POSS-P réticulés à différent durées d'exposition à 250°C en étuve.

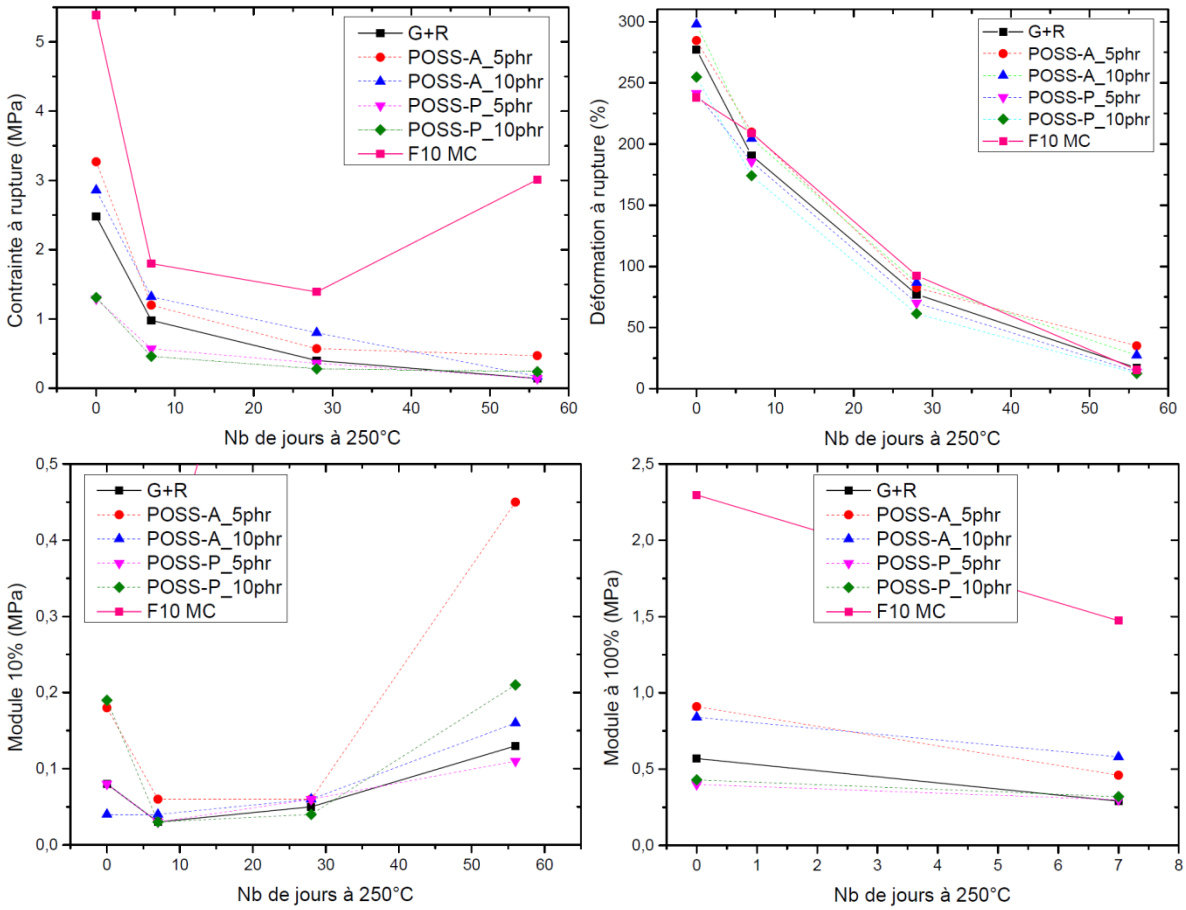


Figure 198 : Evolution du module à 10 et 100 %, de la contrainte et de la déformation à rupture en fonction du nombre de jours à 250°C en étuve.

L'impact du vieillissement thermique sur les nanocomposites, sur le G+R réticulé et sur le F10 MC réticulé se traduit par une diminution de la contrainte et de l'allongement à rupture, ainsi que du module à 100% de déformation. Par contre, le module à 10% de déformation, représentatif de la rigidité du matériau évolue de manière différente en fonction des matériaux. Pour le G+R réticulé, le module diminue jusqu'à 7 jours puis ré-augmente pour des valeurs supérieures à la valeur initiale. Le même phénomène est observé pour tous les mélanges, sauf pour le F10 MC réticulé, pour lequel une plus large gamme de durées de vieillissement a été réalisée ; le module diminue jusqu'à 14 jours au lieu de 7 jours.

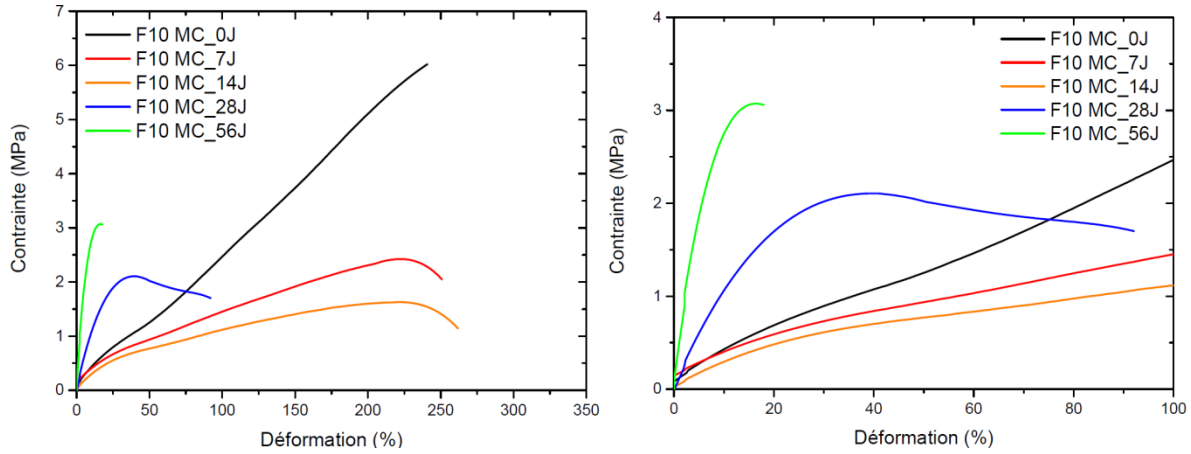


Figure 199 : Comparaison des propriétés à rupture des F10 MC réticulé en fonction du temps d'exposition à 250°C en étuve.

Ces premiers résultats de vieillissement sont encourageants car ils montrent que l'utilisation de POSS-A procure une meilleure tenue mécanique par rapport au mélange FKM/POSS-P.
Les faciès de rupture vieillis à 56 jours sont analysés par MEB (Figure 200-Figure 202) et sont comparés aux faciès non vieillis (Figure 178-Figure 180, cf. 4-IV.1). Les observations confirment la fragilisation des structures.

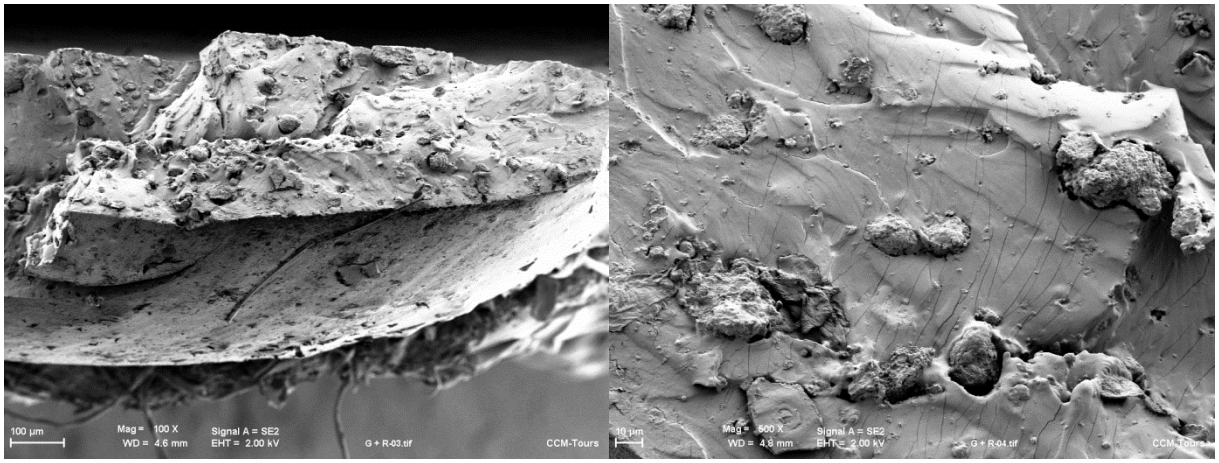


Figure 200 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R réticulé après une exposition de 56 jours à 250°C.

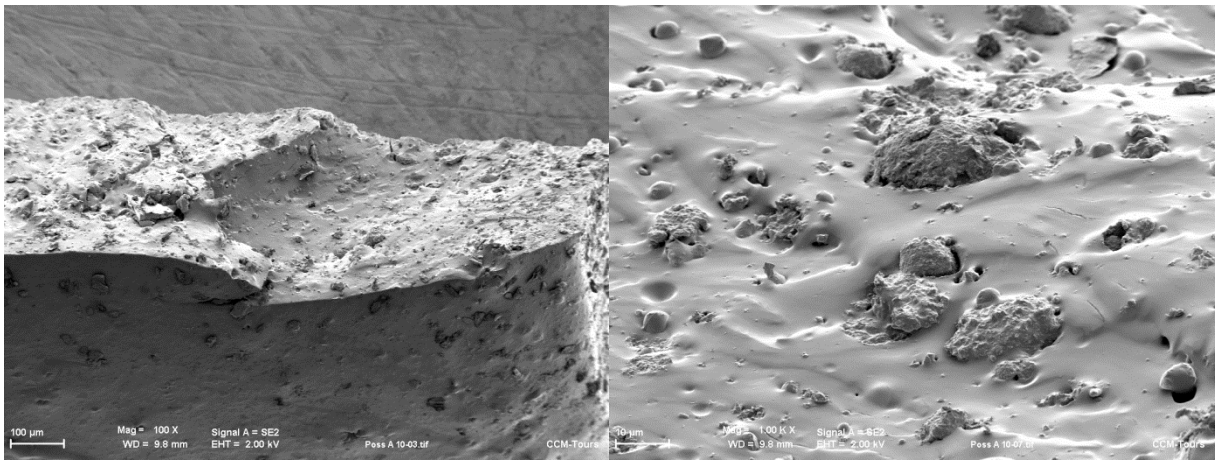


Figure 201 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSA-10phr réticulé après une exposition de 56 jours à 250°C.

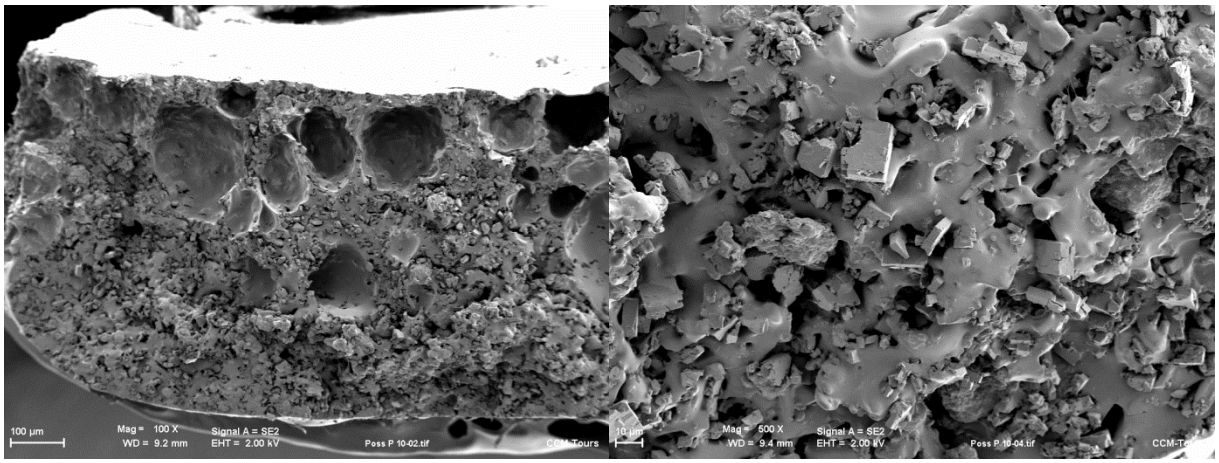


Figure 202 : Clichés MEB, faciès de rupture d'une éprouvette HC du mélange G+R+POSSP-10phr réticulé après une exposition de 56 jours à 250°C.

4-V.3. Caractérisation thermique des échantillons vieillis

Les deux techniques d'analyse thermochimique sont utilisées et les résultats d'évolution de la Tg par DSC et des T_{onset} et $T_{50\%}$ par TGA sont respectivement présentés dans le Tableau 55, le Tableau 56, le Tableau 57 et sur la Figure 203.

Une augmentation de la T_g avec la durée de vieillissement thermique est observée pour tous les mélanges. Pour le G+R+POSS_5phr réticulé, la T_g est similaire entre les échantillons vieillis à 0, 7 et 28 jours, et stable de 0 à 7 jours avec le 10phr.
Pour les matériaux références, on observe une augmentation de la Tg plus rapide dès 7 jours.

Tableau 55 : Evolution de la température de la Tg (°C) au cours du vieillissement thermique.

Durée de vieillissement (jours)	0	7	28	56
F10 MC	-17,1 ±0,1	-14,6 ±0,1	-12,9 ±0	-12,6 ±0.1
G+R	-16,2 ±0	-15,1 ±0,1	-12,6 ±1,6	-14,0 ±0,1
G+R+POSS-A_5phr	-14,4 ±0,1	-14,5 ±0,1	-14,5 ±0,1	-12,2 ±0,2
G+R+POSS-A_10phr	-15,8 ±0	-14,2 ±0,1	-12,8 ±0,3	-12,8 ±0,1
G+R+POSS-P_5phr	-15,6 ±0,1	-13,2 ±0,3	-14,9 ±0	-11,9 ±0,3
G+R+POSS-P_10phr	-15,3 ±0,2	-14,5 ±0,2	-13,3 ±0,1	-12,7 ±0,2

Tableau 56 : Evolution de la température de la T_{onset} (°C) au cours du vieillissement thermique.

Durée de vieillissement (jours)	0	7	28	56
F10 MC	456 ±4	457 ±2	455 ±4	454 ±1
G+R	456 ±4	455 ±1	460 ±3	456 ±2
G+R+POSS-A_5phr	465 ±1	460 ±2	460 ±1	460 ±4
G+R+POSS-A_10phr	467 ±1	458 ±2	455 ±4	461 ±2
G+R+POSS-P_5phr	460 ±2	457 ±1	458 ±1	453 ±1
G+R+POSS-P_10phr	459 ±1	457 ±1	451 ±1	452 ±2

Tableau 57 : Evolution de la température de la $T_{50\%}$ (°C) au cours du vieillissement thermique.

Durée de vieillissement (jours)	0	7	28	56
F10 MC	489 ±1	490 ±3	488 ±2	485 ±1
G+R	488 ±1	495 ±1	491±3	488 ±1
G+R+POSS-A_5phr	493 ±1	493±1	490 ±1	491±1
G+R+POSS-A_10phr	493 ±2	492 ±1	487 ±2	490 ±1
G+R+POSS-P_5phr	493 ±1	493 ±1	491 ±2	490 ±1
G+R+POSS-P_10phr	495 ±1	488 ±1	488 ±4	485 ±4

Concernant le $T_{onset,}$ les mélanges références présentent des valeurs équivalentes. L'incorporation de nanoparticules conduit à un décalage progressif vers les basses températures sous l'effet du vieillissement. Il est à noter que même après 56 jours, les T_{onset} obtenues pour les G+R+POSS-A réticulé restent supérieures aux T_{onset} des mélanges références ce qui n'est pas le cas du G+R+POSS-P réticulé.

Pour les $T_{50\%}$, les évolutions sont moins flagrantes, les mêmes tendances globales sont toutefois observées. Pour ces deux paramètres $T_{5\%}$ et $T_{50\%}$, les mélanges G+R+POSS-P_10phr réticulé se dégradent plus rapidement que les mélanges G+R+POSS-A réticulés.

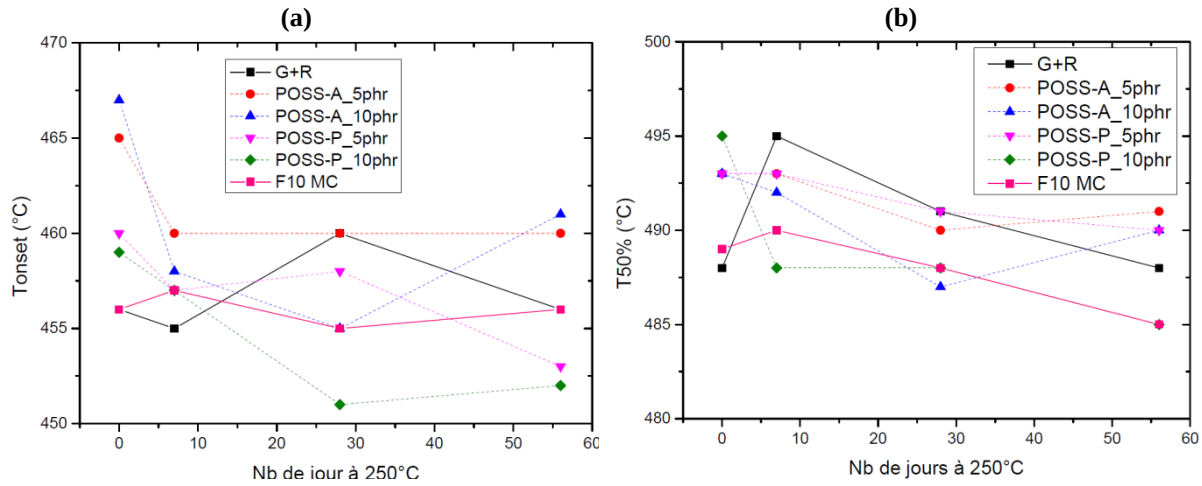


Figure 203 : Evolution de (a) T_{onset} et (b) $T_{50\%}$ en fonction du nombre de jours vieilli à 250°C.

4-V.4. Bilan du vieillissement thermique

Ici trois facteurs sévérisants entrent en jeu, le choix de la température d'exposition (250°C), le format film mince (épaisseur de 400µm) et la durée de vieillissement.
Il faut rappeler qu'à 250°C aucun phénomène n'a été observé dans les nanocomposites ni par TGA, ni par DSC sous diazote à une vitesse de chauffe de 20°C.min^{-1}. Un phénomène important est à relever concernant les POSS-A (charge seule) : sous air, par TGA, ils se dégradent dès 254°C. Par ailleurs, la température de 250°C est supérieure aux températures de vulcanisation et de post-vulcanisation. A partir de ces deux observations, on peut donc en déduire que cette température ne se situe pas dans une zone propice à des transformations thermochimiques à ces vitesses. En se référant à l'étude bibliographique propre aux FKM, sa tenue entre 230 et 260°C est comprise entre 1000 et 3000h [18]. On s'attend donc à ce que la température de vieillissement n'ait pas une influence aussi importante sur les propriétés mécaniques dès 7 jours. Ceci est sans doute lié au format film mince.

Jusqu'à 7 jours (et 14 jours pour le F10 MC), l'évolution de l'allure des courbes de traction à rupture suggère un assouplissement du matériau et plus particulièrement de la matrice. Sachant que les températures Tg, T_{onset} et $T_{50\%}$ ne varient pas dans cet intervalle pour les références, l'hypothèse de l'assouplissement est renforcée, cela se traduit par l'intervention d'un vieillissement de type physique avec comme conséquence une relaxation structurale. Les observations pour le F10 MC nous permettent de supposer qu'il y aurait un phénomène comparable à un effet Mullins car l'allongement à rupture ne varie pas par rapport à l'échantillon non-vieilli. En effet, les éprouvettes testées sans vieillissement n'ont subi aucun chargement cyclique préalable.
Par contre, en ajoutant les POSS, un phénomène supplémentaire semble s'ajouter, se traduisant par une baisse de la contrainte et de la déformation à rupture pour les deux POSS et par une diminution des températures de dégradation, et pouvant s'expliquer par une modification des interactions charges/matrice.

Au-delà de 7 jours, une fragilisation des matériaux conduit à une diminution des propriétés à la rupture et à une augmentation du module à 10% de déformation. Ce comportement mécanique s'accompagne d'une sensible augmentation de la Tg et d'une sensible diminution des températures de dégradation. L'augmentation de la T_g peut être assimilée à un vieillissement chimique puisque des pontages supplémentaires peuvent se former. Ces pontages peuvent correspondre à une réticulation et par conséquent à une rigidification du matériau. Un réarrangement moléculaire s'opère assimilable à un pontage (similaire à de la sur-réticulation) mais qui n'est pas dû à la présence de l'agent de vulcanisation sinon ce phénomène serait apparu plus tôt. L'agent de vulcanisation étant du peroxyde, après l'étape de vulcanisation puis de post-vulcanisation, il n'y a plus de pontage possible. L'analyse par DSC ne permet pas de déterminer la nature de ces pontages. Par conséquent, il pourrait bien s'agir de nouveaux ponts qui se forment (réarrangement de radicaux) mais qui ne seraient pas des ponts de réticulation, mais plutôt des ponts ayant une énergie de liaisons plus faibles ce qui expliquerait que le début de la dégradation se manifeste prématurément.
A partir de 28 jours, un changement de comportement mécanique est très marqué et correspond à une forte rigidification menant à une rupture très rapide. Cela suggère qu'il y a un réarrangement morphologique maximal ayant pour conséquence la stabilisation des paramètres thermiques. La dégradation doit être suffisante à cœur pour impacter la tenue thermique. En effet, de par leur format, les films conduisent à une thermo-oxydation plus rapide en raison d'une diffusion de l'oxygène plus rapide à cœur. Lorsque le temps de vieillissement augmente, la surface en contact avec l'air présente un aspect de plus en plus rugueux et poreux.

Pour conclure, il y a une compétition entre différents processus de vieillissement. Un vieillissement physique vient impacter les matériaux dans un premier temps, puis un vieillissement chimique a lieu correspondant à la fois à des réactions de réticulation suivies par des réactions de coupures de chaînes initiant prématurément la dégradation. Le rôle des POSS-A ici, est de ralentir ces processus, en agissant comme barrière thermique et chimique. Les POSS-P semblent au contraire aggraver le processus de dégradation. Des particules de noirs de carbone pourraient être intégrées au mélange G+R+POSSA réticulé pour améliorer les caractéristiques de contrainte à rupture. En effet, un mélange élastomère est un compromis entre plusieurs types de charges et d'ingrédients permettant un optimum de propriétés. A l'image des résultats obtenus avec le calcul de l'énergie d'activation de dégradation par TGA, le mélange avec POSS-A_5phr semble se démarquer à la fois pour l'amélioration des propriétés thermiques mais aussi pour sa tenue au vieillissement à 250°C.
En perspectives, il serait souhaitable de confirmer ces hypothèses en réalisant un suivi du vieillissement thermique par FTIR, des essais de cyclage mécanique et de mesures de E_a pour les cinétiques de

dégradation afin de s'assurer d'une part de l'apparition de liaisons chimiques symptomatiques d'une dégradation du nanocomposites et d'autre part du caractère irréversible du vieillissement.

4-VI. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des nanocomposites FKM/POSS. Trois types de charges ont été étudiés : POSS-A, POSS-F et POSS-P. Les nanocomposites ont été fabriqués sous forme de films minces. L'imagerie MEB/MET et EDX révèle un état de dispersion relativement approprié avec la présence de domaines de taille micronique qui sont plus petits que les agrégats attribués au système de réticulation. Suite à plusieurs travaux de recherche, nous avons constaté que la dispersion de ces charges dans la matrice reste une phase délicate, en raison des différents paramètres qui interviennent dans le processus de dispersion et qui impactent directement les propriétés finales. Une technique de dispersion apportant plus d'énergie au mélange semble plus appropriée à la désagglomération des amas de charges sous forme de cristaux. L'ultrason est donc un moyen à utiliser avec ce type de nanoparticules. L'ensemble de l'étude a été réalisée avec un mélangeur magnétique. Une comparaison des techniques a montré que seules les propriétés mécaniques étaient améliorées avec l'ultrason.

Pour connaitre le type de nanoparticule le plus susceptible d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de la matrice, une recherche exploratoire a été réalisée. L'influence des substituants présents sur la périphérie de la cage des POSS et du taux de charges sur les propriétés thermomécaniques ont été étudiées. Bien que les POSS aient peu d'influence sur la température de transition vitreuse, elles interfèrent avec le processus de vulcanisation. En particulier, les mesures DSC montrent que les POSS-P limitent l'énergie de la réaction de réticulation, alors que l'apparition d'un nouveau pic exothermique à basse température avec une chaleur de réaction accrue est révélatrice d'une participation des POSS-A à rendre la chaîne macromoléculaire plus réactive sur le réseau FKM. La mesure de la densité de réticulation n'a pas été réalisée en raison de la difficulté, avec des moyens classiques, de distinguer la part de réaction de réticulation, de la réaction de greffage.
Les composites G+R+POSSA et G+R+POSSP réticulés présentent une stabilité thermique améliorée, avec des valeurs à 50% de perte de masse atteignant 493°C et 502°C pour G+R+POSS-A sous air et diazote, respectivement (+5°C sous air par rapport à la matrice FKM non chargée). Cette première phase de caractérisation thermique a permis d'éliminer les POSS-F. Les POSS-A et POSS-P sont choisis comme les charges les plus appropriées, sur la base de la morphologie du film et des propriétés thermiques des composites. L'incorporation de la charge conduit à un module plus élevé. Par conséquent, l'augmentation de la rigidité est suivie d'une diminution de la réponse mécanique des G+R+POSS-P réticulés en raison de l'encombrement du mouvement moléculaire induit par la présence de POSS. Cependant, le greffage covalent des POSS joue un rôle essentiel dans l'amélioration des propriétés mécaniques des composites. La traction et l'allongement à la rupture obtenus avec 5phr de POSS-A semblent le meilleur compromis entre la densité de réticulation et de greffage. De plus, le module de stockage E' est fortement amélioré, jusqu'à 4MPa à 200°C à 20phr (+210% par rapport à G+R). Les variations de ces propriétés peuvent s'expliquer ainsi par des interactions de type différent entre le POSS et la matrice, des interactions physiques pour les POSS-P auxquelles s'ajoutent des interactions chimiques pour les POSS-A. Ainsi, les POSS-A apparaissent comme un agent de renforcement prometteur dans les fluoroélastomères pour des applications haute température.

L'énergie d'activation apparente en début de dégradation est plus forte dans le cas du composite. Cette donnée est corrélée aux mesures de Tg réalisées en DMA et suggère que la présence de POSS entraine une mise en mouvement bien plus difficile des chaînes du polymère. Outre son influence sur les propriétés du matériau, il a été démontré grâce à l'application des méthodes isoconversionnelles que les

nanoparticules possèdent un pouvoir inhibiteur sur la dégradation du composite en présence de POSS-A. Les essais de vieillissement thermique ont également montré que les POSS-A donnent de bonnes propriétés mécaniques avec un allongement à rupture plus important et des propriétés de dégradation supérieures (+5°C) à la référence F10 MC réticulé.

Le Tableau 58 présente la comparaison des paramètres thermomécaniques du cahier des charges de l'industriel. Comme évoqué précédemment, les améliorations les plus probantes sont obtenues avec les POSS-A. En comparaison à la référence industrielle, que ce soit avec ou sans vieillissement thermique, l'amélioration du T_{onset} (+2% à 23°C) et de l'allongement à rupture (+28% à 23°C) sont observés pour ce mélange. L'ajout de charges classiques (noir de carbone et silice) dans la formule F10 MC justifie les valeurs de contrainte à rupture plus élevées obtenues.

Tableau 58 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus et comparaisons aux références.

		G+R	**F10 MC**	**G+R+POSS-A_5phr**	**G+R+POSS-P_5phr**
A 23°C	Tg par DSC (°C)	-16,2 ±1	-16,9 ±1	-15,6 ±0,4	-16,2 ±0,8
	T_{onset} sous air par TGA (°C)	456 ±4	456 ±2	465 ±1	460 ±2
	Contrainte à rupture à (MPa)	2,4 ±0,7	5,4 ±0,5	3,2 ±0,4	1,2 ±0,1
	Allongement à rupture (%)	278 ±45	238 ±7	286 ±37	243 ±15
Après 56j à 250°C	Tg par DSC (°C)	-14,0 ±0,1	-12,6 ±0,1	-12,2 ±0,2	-11,9 ±0,3
	T_{onset} sous air par TGA (°C)	456 ±2	454 ±1	460 ±4	453 ±1
	Contrainte à rupture à (MPa)	0,14 ±0,1	3,0 ±0,07	0,5 ±0,08	0,1 ±0,03
	Allongement à rupture (%)	17 ±0,8	15 ±3,0	35 ±4,1	14 ±1,8

Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans un projet développé entre la Société Zodiac Interconnect et les laboratoires de l'Université de Tours : le Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé et le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie. L'objectif est de développer un nouveau produit répondant à un cahier des charges drastique devant respecter des normes aéronautiques pointues. Cette thèse est ainsi une passerelle entre le monde industriel et le monde académique.

Au préalable, un matériau industriel a servi de base au démarrage de l'étude. En s'appuyant sur les premiers travaux, la première étape indispensable a été de redéfinir et d'adapter l'échelle de travail aux contraintes du laboratoire. Un nouveau cahier des charges élaboré aux nouvelles dimensions a été établi, pour être utilisé comme référence de cette étude.

Des nanocomposites ont été développés constitués d'une matrice en fluoroélastomère et de deux types de nanoparticules sélectionnées pour l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques : les CNT et les POSS. La matrice FKM est une de celles qui présentent, sur la base des travaux déjà existants dans la littérature, le meilleur compromis en termes de propriétés mécaniques, thermiques et chimiques.

En ce qui concerne les nanocharges, l'exploration a été complexe. Et, il est nécessaire d'examiner au cas par cas leur incorporation dans la matrice FKM à des taux différents pour évaluer leurs effets. Deux familles de charges ont été sélectionnées, parmi lesquels trois types de POSS et deux types de CNT. Des nanotubes non fonctionnalisés et fonctionnalisés à l'acide carboxylique ont été sélectionnés. Les POSS ont été choisis en fonction des groupes présents sur la cage SiO_2 : les POSS phényle, trifluoropropyle et acryloisobutyle. Pour connaitre le type de nanoparticule le plus susceptible d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de la matrice, une étude expérimentale approfondie a été réalisée. L'élaboration de ces nanocomposites sous forme de films minces est délicate et impacte, surement, un certains nombres de paramètres expérimentaux. Cependant, ce choix d'élaboration a été maintenu car il présente tout de même de nombreux avantages notamment, son aspect pratique et sa facilité de mise en œuvre.

Au cours de ces travaux, les propriétés des charges seules ont été présentées à travers une caractérisation microstructurale, thermique et chimique.
La technique de mise en œuvre des nanocomposites a ensuite été validée en s'aidant d'une recherche bibliographique, et les états de dispersion ont été évalués grâce à des analyses microstructurales.
Ainsi, les analyses MEB/MET et EDX ont permis de mettre en évidence que la technique de dispersion dans les conditions utilisées n'endommage pas les CNT, que ce soit en réduction de longueur ou en modification de surface « wrapping ». Pour les POSS, l'imagerie microscopique révèle un état de dispersion relativement approprié avec la présence de domaines de taille micronique qui sont plus petits que les agrégats attribués au système de réticulation.
Force est de constater que l'étape de dispersion reste une étape délicate et fondamentale, en raison des différents paramètres qui interviennent dans le processus et qui impactent directement les propriétés finales du nanocomposites.

Dans le cas des mélanges FKM/CNT, il s'est avéré que la réalisation de mélanges par la technique film mince n'était pas adaptée. Le choix de travailler à fort taux de charges (minimum 5 phr) a rendu leur réalisation difficile. Les CNT n'ont pas eu l'effet escompté sur les propriétés thermomécaniques. La première raison est surement l'utilisation d'un taux de charges trop important vis-à-vis des moyens de mises en œuvre provoquant des états de surface inacceptables. La mise en relation de l'ensemble des résultats permet cependant d'établir un gain en propriété mécanique (réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires). Le prorata entre gain de propriétés mécaniques et perte de propriétés thermiques

ne permet pas, en l'état, d'envisager ce nanocomposite pour l'application visée. Pour les raisons évoquées, il est apparu évident de mettre de côté l'étude avec CNT tant que le moyen de fabrication n'évoluerait pas.

Dans le cas des mélanges FKM/POSS, l'influence de la nature du POSS et du taux de charges sur les propriétés thermomécaniques a été étudiée. Bien que les charges POSS aient peu d'influence sur la température de transition vitreuse mesurée par DSC, elles interfèrent avec le processus de vulcanisation. Elles semblent modifier le processus lors de la réaction de réticulation du FKM. Notamment pour les POSS-A, pour lesquels peuvent venir s'ajouter des greffages entre charges et sites réactif du FKM.
Les composites G+R+POSS-A réticulés et G+R+POSS-P réticulés ont une stabilité thermique améliorée par rapport au G+R réticulé avec des valeurs à 50% de perte de masse par TGA atteignant respectivement sous air et sous azote 493°C et 502°C pour G+R+POSSA-5phr réticulé (+5°C par rapport à la matrice G+R réticulée). Le POSS-F a été rapidement éliminé compte tenu des mauvais états de surface et d'une dégradation thermique prématurée, en sa présence. Les POSS-A et POSS-P sont ainsi choisis car ils permettent de conduire à des propriétés thermiques les plus proches des exigences industrielles. D'un point de vue propriétés mécaniques, l'incorporation du POSS-P provoque une baisse des modules et des caractéristiques à la rupture tandis que l'ajout de POSS-A améliore les paramètres analysés. Concernant le taux de charges de POSS-A, le plus adapté, les analyses mécaniques, de la même manière que les analyses thermiques, montrent que 5phr est le meilleur taux.
Les processus de dégradation peuvent être évalués grâce aux énergies d'activation apparentes calculées. Les résultats montrent que ces énergies d'activation apparentes en début de dégradation sont plus fortes dans le cas des nanocomposites avec POSS-A. Cette donnée se corrèle avec les mesures de Tg réalisées par DMA et montre que la présence de POSS entraine une mise en mouvement bien plus difficile des chaînes du polymère. Outre son influence sur les propriétés du matériau, il a été démontré, grâce à l'application des méthodes isoconversionnelles que les nanoparticules POSS-A possèdent un pouvoir inhibiteur sur la dégradation du composite. Les essais de vieillissement thermiques ont également montré que les POSS-A donnent de bonnes caractéristiques mécaniques avec un allongement à rupture plus important que la référence F10 MC réticulé au bout de 56 jours. Les variations de ces propriétés s'expliquent ainsi par des interactions différentes entre les POSS et la matrice. Les POSS-A apparaissent comme un agent de renforcement prometteur dans les fluoroélastomères pour des applications hautes températures.

Les essais investigués ont montré leur capacité à caractériser le comportement thermomécanique des nanocomposites développés mais n'ont pas permis d'éliminer une charge au profit d'une autre à cause de la technique d'élaboration qui si elle est changée peut amener à d'autres résultats. Cependant, le choix d'une charge semble se préciser : les POSS-A en raison de l'interaction chimique avec la matrice. Le taux de 5phr semble fournir les meilleurs résultats.

Par rapport au cahier des charges visé, les résultats du FKM/POSS-A sont prometteurs, une amélioration du T_{onset} (+2% à 23°C) et de l'allongement à rupture (+28% à 23°C) en comparaison à la référence industrielle sous format film mince est obtenue. Les gains en propriété thermiques restent cependant en deçà du besoin industriel, plusieurs raisons sont possibles comme le changement du mode de fabrication, mais seule une prospection le certifiera.

En conclusion, ces travaux ouvrent plusieurs orientations quant à l'amélioration de la tenue thermique :

- Changer le moyen de mise en œuvre : En effet, le format employé (film mince) a montré ses limites, notamment avec les CNT. De plus, les mécanismes de dégradation thermique sont liés

à l'épaisseur de l'échantillon. Des propriétés thermiques supérieures et un vieillissement thermique moins rapide sur un format plus épais peuvent être attendus.

L'utilisation systématique de l'ultrason dans l'étape de pré-dispersion (avant intégration dans la matrice) pour la dispersion des nanocharges : cette technique de dispersion apporte plus d'énergie au mélange et semble plus appropriée à la désagglomération des amas de charges sous forme de cristaux et sous forme de pelotes denses. L'ultrason est donc un moyen à employer à la fois pour les CNT et pour les POSS.

- Utiliser des charges fonctionnalisées et comportant des groupes fonctionnels : L'étude avec les POSS suggère que les methacrylates sont des groupements chimiques compatibles avec les FKM. Il pourrait être envisagé de fonctionnaliser les CNT avec ce type de groupement pour assurer une compatibilité avec la matrice.

  Il serait également intéressant d'utiliser des POSS possédant au moins trois groupements fonctionnels sur la cage, pour assurer la création d'un réseau tridimensionnel qui viendrait s'ajouter et/ou compléter le réseau de réticulation pour renforcer d'avantage le nanocomposite. En effet, comme observé dans cette thèse, les POSS agissent comme inhibiteur de la réaction de dégradation et pourraient, par la création d'un réseau de charges performant, ralentir d'avantage la dégradation thermique des nanocomposites.
- Evaluer le degré de réticulation : En effet, cela permettrait de mieux comprendre les processus mis en jeu, notamment en présence des POSS. Un essai pourrait être développé pour essayer de quantifier la part de greffage et/ou son impact sur la densité de réticulation.
- Tester d'autres taux de charges : l'étude avec les POSS suggère que le taux de 5phr est le plus adapté parmi les taux testés pour optimiser les propriétés thermomécaniques. Il pourrait être envisagé de faire varier ce taux entre 1 et 5phr pour étudier les propriétés qui peuvent évoluer dans cette gamme de valeur.

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu, plusieurs aspects pourraient être étudiés :

- Le phénomène d'adoucissement observé lors des essais de traction uniaxiale au cours du vieillissement thermique pourrait être expliqué avec des essais de cyclages mécaniques.
- Le greffage des POSS-A dans le mélange G+R+POSS-A, pourrait être confirmé par l'identification des liaisons méthacrylates. Pour cela, des analyses FTIR sur une gamme de longueur d'ondes plus conséquente serait à envisager.
- L'apparition de liaisons chimiques symptomatiques d'une dégradation du nanocomposites au cours du vieillissement thermique pourrait être identifiée par FTIR.
- La forme cristalline des POSS suggérée par les analyses microstructurales et par DSC pourrait être mise en évidence par des analyses de cristallographie aux rayons X (DRX).
- La modélisation Abaqus de la gaine pourrait être complétée, en prenant en compte l'effet de la dilatation thermique sur les propriétés mécaniques en relaxation, par des mesures du coefficient de dilatation thermique.

Bibliographie

[1] A. Vandenbroucke, “Etude du comportement mécanique pour différentes d’un élastomère : caractérisations expérimentale et numérique,” Université de Bretagne Sud, 2013.
[2] ConcepTEC.net, “Structure intermoléculaire : amorphe et semi cristalline,” *Plastiques et polymères*. [Online]. Available: https://conceptec.net/techniques-de-base/materiaux/polymeres-plastiques/58-structure-intermoleculaire-amorphe-et-semi-cristalline. [Accessed: 01-Mar-2018].
[3] F. Lacroix, “Etude du comportement en fatigue des coutchoucs synthétiques,” Université Francois Rabelais de Tours, 2004.
[4] M. Akiba and A. S. HASHIM, “Vulcanization and crosslinking in elastomers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 475–521, 1997.
[5] S. Segard, “Dévulcanisation des caoutchoucs par micro-ondes : Inflence des liquides ioniques,” Université Francois Rabelais de Tours, 2015.
[6] H. Teng, “Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry,” *Appl. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 496–512, 2012.
[7] B. Améduri, B. Boutevin, and G. Kostov, “Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 105–187, Feb. 2001.
[8] J. Bonnet, “Polymères fluorés,” *Tech. l’ingénieur*, vol. am3390, p. 22, 2004.
[9] M. Biron, “Elastomères Fluorocarbonés,” *Tech. l’ingénieur*, vol. n2820, p. 5, 2008.
[10] Zrunek Gummitechnik, “The Difference between FPM, FKM and Viton®,” *Fluoroelastomer Centre*. [Online]. Available: http://www.zrunek.at/uk/viton/competence/fluoroelastomer/properties/difference-viton-fkm-fpm.html. [Accessed: 14-Oct-2015].
[11] B. Ameduri and B. Boutevin, “Update on fluoroelastomers: from perfluoroelastomers to fluorosilicones and fluorophosphazenes,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 126, no. 2, pp. 221–229, Feb. 2005.
[12] R. A. Rhein, “Thermally Stable elastomers : A review,” California, 1983.
[13] “FKM rubber compounds.” [Online]. Available: https://www.polycomp.nl/fkm-advantages/. [Accessed: 21-Nov-2015].
[14] T. Report, “Fluoroelastomers,” *Mater. Des.*, vol. 4, no. 1, pp. 671–673, Feb. 1983.
[15] T. Information, “DuPont ™ Viton ® Selection Guide,” Reference No. VTE-H68134-00-G0710, 2010.
[16] J. G. Drobny, “Fluoropolymers in automotive applications,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 117–121, Feb. 2007.
[17] V. V. Korshak, *Heat-Resistant Polymers*. Jerusalem: Academy of science of the USSR - Institut of Hetero-Organic Compounds, 1971.
[18] Zrunek Gummitechnik, “Temperature Resistance of ZruElast® FPM,” *Fluoroelastomer Centre*. [Online]. Available: http://www.zrunek.at/uk/viton/competence/fluoroelastomer/properties/temperature-resistance-zruelast-fpm-viton-fkm.html. [Accessed: 22-Mar-2016].
[19] H. Freimuth, C. Sinn, and M. Dettenmaier, “Structure and deformation behaviour of a vinylidene-fluoridetetrafluoroethylene-hexaf luoropropylene terpolymer,” *Polymer (Guildf).*, vol. 37, no. 5, pp. 831–836, 1996.
[20] J. G. Drobny and A. L. Moore, *Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User’s Guide*, Plastics D. Norwich: William Andrew Publishing, 2006.
[21] L. Sauguet, “Synthèse de co- et terpolymères fluorés à base de fluorure de vinydène et porteurs de fonctions acides sulfoniques pour l’élaboratio de membranes pour piles à combustible,” Université de Montpellier II, 2005.
[22] D. Wyart, “Les caoutchoucs fluorés (FKM) : élaboration et propriétés,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 1312, pp. 1–8, 2014.
[23] A. Vandenbroucke, “Etude du comportement mécanique pour différents elastomère : caractérisations expérimentale et numérique,” Université de Bretagne Sud, 2013.
[24] “Kalrez® Application Guide: Kalrez® 4079,” 2010.
[25] “Kalrez® Application Guide: DuPont™ Kalrez® Spectrum ™ 7090,” 2010.
[26] “Kalrez® Application Guide: DuPont™ Kalrez® 7090,” 2010.
[27] R. G. Arnold, A. L. Barney, and D. C. Thompson, “Fluoroelastomers,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 46, no. 3, pp. 619–652, 1973.
[28] E. Dorfman, W. E. Emerson, R. J. Gruber, A. A. Lemper, B. M. Rushton, and T. L. Graham, “Poly(2,4-perfluoroalkylene-6-Perfluoroalkyltriazine)s, new high temperature elastomers,” *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 16/17, no. Nr. 206, pp. 75–82, Apr. 1971.
[29] E. Cole, “How to select a perfluoroelastomer grade,” 2014. [Online]. Available: http://www.upstreampumping.com/article/offshore/mar-2014/how-select-perfluoroelastomer-grade. [Accessed: 10-Aug-2018].
[30] G. Caporiccio and G. Bargigia, “Triazine Ring-containing Fluorinated Elastomers,” 1975.
[31] C. Arnold, “Stability of high-temperature polymers,” *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 265–378, 1979.

[32] R. C. Evers, “Perfluoroalkylene Bibenzoxadole Polymers,” 1977.
[33] H. C. Brown, “Thermally stable polymers from condensation polymerization of perfluoroalkylamidines,” *J. Polym. Sci.*, vol. 44, no. 143, pp. 9–22, May 1960.
[34] G. F. L. Ehlers, K. R. Fisch, and W. R. Powell, “Thermal degradation of polymers with phenylene units in the chain. II. Sulfur-containing polyarylenes,” *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 7, no. 10, pp. 2955–2967, Oct. 1969.
[35] I. Basiulis and P. Salisbury, “Studies of new perfluoroether elastomeric sealants,” Culver City, CA, NASA, 1981.
[36] J. M. Cox, B. A. Wright, and W. W. Wright, “Thermal degradation of fluorine-containing polymers. Part I. Degradation in vacuum,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 2935–2950, 1964.
[37] J. M. Cox, B. A. Wright, and W. W. Wright, “Thermal degradation of fluorine-containing polymers. PART II. Degradation in oxygen,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 2951–2961, 1964.
[38] S. P. Krukovsky, A. A. Yarosh, A. A. Glazkov, D. V. Batizat, and T. N. Redina, “New fluorine-containing oligomers and polymers,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 96, no. 1, pp. 31–33, 1999.
[39] J. G. Drobny, *Technology of fluoropolymers*, CRC Press. Boca Raton: CRC Press, 2000.
[40] E.-S. Park, “Processibility and mechanical properties of micronized polytetrafluoroethylene reinforced silicone rubber composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 1, pp. 372–381, Jan. 2008.
[41] S. N. Gaeta, H. Zhang, E. Drioli, and A. Basile, “Polyorganophosphazene Membranes : Preparation and Transport Properties,” *Desalination*, vol. 80, pp. 181–192, 1991.
[42] V. Doyer, “Greffage de polyorganophosphazenes sur polymères organique. Application au greffage sur copolymere ethylene-alcool vinylique et sur polyethylene haute densité,” Université des sciences et technologies de Lille, 1995.
[43] S. Penczek and G. Lapienis, “Phosphorus-Containing Polymers,” in *HandBook of Polymer Synthesis - Part B*, Marcel Dek., H. R. Kricheldorf, Ed. New York: Library of Congress, 1992, pp. 1077–1090.
[44] M. Zeldin, “Kinetics of Thermal Degradation of Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene],” *Macromolecules*, vol. 13, pp. 1163–1167, 1980.
[45] A. Kahouli *et al.*, “Structural and dielectric properties of parylene-VT4 thin films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 3, pp. 908–914, 2014.
[46] M. B. Keyrouz, “Etude des matériaux isolants d’encapsulation pour la montée en température des modules de puissance haute tension,” 2011.
[47] Y. M. Elkasabi, “Multifunctional Polymer Coatings via Chemical Vapor Deposition Copolymerization,” The University of Michigan, 2009.
[48] M. a. Spivack and G. Ferrante, “Determination of the Water Vapor Permeability and Continuity of Ultrathin Parylene Membranes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, no. November 1969, p. 1592, 1969.
[49] O. Talon, “Polyimides linéaires,” *Tech. l’ingénieur*, vol. AM3398, pp. 1–12, 2007.
[50] J. K. Fink, *High performance polymers*, Industrial. Leoben, Austria: William Andrew Inc., 2008.
[51] L. W. McKeen, “Polyimides,” in *The effect of creep and other time related factors on plastics and elastomers*, 2009, pp. 167–195.
[52] R. A. Azzam, S. K. Mohamed, R. Tol, V. Everaert, H. Reynaers, and B. Goderis, “Synthesis and thermo-mechanical characterization of high performance polyurethane elastomers based on heterocyclic and aromatic diamine chain extenders,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 7, pp. 1316–1325, Jul. 2007.
[53] S. Oprea and V. O. Potolinca, “Synthesis and Thermo-Mechanical Properties of Poly(urethaneurea) Elastomers Based on Heterocyclic Cross-linkers and Purine Diamine as a Chain Extender,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–6, Apr. 2015.
[54] M. Patel and A. C. Swain, “Thermal stability of poly(m-carborane–siloxane) elastomers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 3, pp. 539–545, 2004.
[55] S. Packirisamy, “Decaborane(14)-based polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 707–773, 1996.
[56] F. D. Bayles and M. A. Dudley, “Method for producing a mica based insulation,” 4,107,358, 1978.
[57] A. H. Gerber and E. F. McInerney, “Survey of inorganic polymers,” Cleveland, Ohio, 1979.
[58] M. Khajehpour, “Nanofiller Modification and Incorporation into Fluoropolymer Nanocomposites and the Properties thereof,” University of Calgary, 2014.
[59] E. T. Thostenson, C. Li, and T.-W. Chou, “Nanocomposites in context,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 491–516, 2005.
[60] M. Ambid, “Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l’isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques,” Université de Toulouse, 2007.
[61] J. H. Koo, *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterisation and Applications*, Nanoscienc. New York , Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2006.
[62] D. R. Paul and L. M. Robeson, “Polymer nanotechnology: Nanocomposites,” *Polymer (Guildf).*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008.

[63] M. Arroyo, M. . López-Manchado, and B. Herrero, "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds," *Polymer (Guildf).*, vol. 44, no. 8, pp. 2447–2453, Apr. 2003.
[64] J. Ramier, "Comportement mécanique d'élastomères chargés , Influence de l'adhésion charge – polymère , Influence de la morphologie," Institut national desscience appliquées de Lyon, 2004.
[65] I. Boudimbou, "Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice elastomère," ParisTech Institut des sciences et technologies, 2011.
[66] M. Hassar, "Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique," Université de Technologie de Compiègne, 2013.
[67] M. R. Ayatollahi, S. Shadlou, M. M. Shokrieh, and M. Chitsazzadeh, "Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites," *Polym. Test.*, vol. 30, no. 5, pp. 548–556, Aug. 2011.
[68] H. Zimmermann and R. H. Schuster, "Advanced dispersion strategies and property design for CNT/Rubber Nanocomposites," *World J. Eng.*, no. May, pp. 1369–1370, 2012.
[69] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, "Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 17, pp. 1511–1575, 2006.
[70] S. C. Tjong, "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 53, no. 3–4. 2006.
[71] S. Rooj, A. Das, and G. Heinrich, "Tube-like natural halloysite/fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical, dynamic mechanical and thermal properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 9, pp. 1746–1755, 2011.
[72] J. Gao, Z. Gu, G. Song, P. Li, and W. Liu, "Preparation and properties of organo-montmorillonite/fluoroelastomer nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 272–275, Dec. 2008.
[73] A. Kader, M.-Y. Lyu, and C. Nah, "A study on melt processing and thermal properties of fluoroelastomer nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 1431–1443, 2006.
[74] M. Maiti, S. Mitra, and A. K. Bhowmick, "Effect of nanoclays on high and low temperature degradation of fluoroelastomers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 188–200, 2008.
[75] S. Lakshminarayanan, G. A. Gelves, and U. Sundararaj, "Vulcanization Behavior and Mechanical Properties of Organoclay Fluoroelastomer Nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 5056–5063, 2012.
[76] W. Xin, "Development of Fluorothermoplastic Elastomer Nanocomposites By Dynamic Vulcanization," Washington State University, 2010.
[77] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. Novembre, pp. 56–58, 1991.
[78] H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, "Graphene/Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6515–6530, Aug. 2010.
[79] A. Bianco *et al.*, "All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 1–6, Dec. 2013.
[80] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, Nov. 1985.
[81] T. Périé, "Dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères : de la nanostructuration aux composites hautes performances," Université Pierre et Marie Curie, 2011.
[82] F. Dalmas, "Composites à matrice polymère et nano- renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques," Institut national polytechnique de Grenoble, 2005.
[83] R. M. Reilly, "Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine," *J. Nucl. Med.*, vol. 48, no. 7, pp. 1039–1042, Jul. 2007.
[84] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Physics of carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
[85] M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, "Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 31, p. 313202, Aug. 2012.
[86] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.
[87] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, and W. R. Lee, "A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 11–25, 2015.
[88] C. A. Dyke and J. M. Tour, "Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 51, pp. 11151–11159, 2004.
[89] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 2511–2514, Apr. 1996.
[90] B. Tonpheng, "Thermal and mechanical studies of carbon nanotube- polymer composites synthesized at high pressure and high temperature," Umeå University, 2011.

[91] G. Overney, W. Zhong, and D. Tomanek, "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules," *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 27, no. 1, pp. 93–96, Mar. 1993.
[92] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 381, no. 6584, pp. 678–680, Jun. 1996.
[93] E. W. Wong, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes," *Science (80-.).*, vol. 277, no. 5334, pp. 1971–1975, Sep. 1997.
[94] Yu, Lourie, Dyer, Moloni, Kelly, and Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–40, Jan. 2000.
[95] A. Brosse, "Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques," Université Pierre et marie Curie, 2009.
[96] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 49, no. 4, pp. 89–112, 2005.
[97] J. Suave, L. A. F. Coelho, S. C. Amico, and S. H. Pezzin, "Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 509, no. 1–2, pp. 57–62, 2009.
[98] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, "Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes," *Science (80-.).*, vol. 300, no. 5620, pp. 775–778, May 2003.
[99] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise, and J. S. Young, "Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 1049–1052, 2000.
[100] J. Sung *et al.*, "Control of SWNT Dispersion by Block Copolymers with a Side-Chain Polarity Modifier," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 2, pp. 176–182, Jan. 2007.
[101] E. Nativ-Roth *et al.*, "Physical Adsorption of Block Copolymers to SWNT and MWNT: A Nonwrapping Mechanism," *Macromolecules*, vol. 40, no. 10, pp. 3676–3685, May 2007.
[102] H. Shin, B. G. Min, W. Jeong, and C. Park, "Amphiphilic Block Copolymer Micelles: New Dispersant for Single Wall Carbon Nanotubes," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 26, no. 18, pp. 1451–1457, Sep. 2005.
[103] K. G. Dassios, P. Alafogianni, S. K. Antiohos, C. Leptokaridis, N.-M. Barkoula, and T. E. Matikas, "Optimization of Sonication Parameters for Homogeneous Surfactant-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 13, pp. 7506–7516, Apr. 2015.
[104] M. Eslamian, "Progress in Organic Coatings Excitation by acoustic vibration as an e ff ective tool for improving the characteristics of the solution-processed coatings and thin fi lms," *Prog. Org. Coatings*, vol. 113, no. August, pp. 60–73, 2017.
[105] Y. Liu, R. L. Vander Wal, and V. N. Khabashesku, "Functionalization of carbon nano-onions by direct fluorination," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 778–786, 2007.
[106] S. Bhattacharyya, C. Sinturel, O. Bahloul, M. L. Saboungi, S. Thomas, and J. P. Salvetat, "Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 7, pp. 1037–1045, 2008.
[107] M. Xu, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, "Carbon Nanotubes with temperate-invariant viscoelasticity from -196 to 1000," *Science (80-.).*, vol. 330, no. Decembre, pp. 1364–1368, 2010.
[108] M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, and K. Hata, "Supporting Online Material for: Carbon Nanotubes with Temperature-Invariant Viscoelasticity from -196 to 1000 C," *Science (80-.).*, vol. 330, no. 6009, pp. 1364–1368, Dec. 2010.
[109] J. Heidarian and A. Hassan, "Microstructural and thermal properties of fluoroelastomer/carbon nanotube composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 166–174, 2014.
[110] J. Heidarian, A. Hassan, N. Mas, and M. Abd, "Improving the thermal properties of fluoroelastomer (Viton GF-600S) using acidic surface modified carbon nanotube," *Polimeros*, vol. 25, no. 4, pp. 392–401, Aug. 2015.
[111] T. T. Pham, V. Sridhar, and J. K. Kim, "Fluoroelastomer-MWNT Nanocomposites-1: Dispersion, Morphology, Physico-Mechanical, and Thermal Properties," *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 2, pp. 121–130, 2009.
[112] P. C. P. Watts, P. K. Fearon, W. K. Hsu, N. C. Billingham, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, "Carbon nanotubes as polymer antioxidants," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 491–495, Feb. 2003.
[113] Y. S. Lee, S. H. Park, J. C. Lee, and K. Ha, "Multiwalled carbon nanotubes and fluoroelastomer antistatic nanocomposite for automotive fuel system components," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 3, pp. 1095–1103, Mar. 2016.
[114] M. Ito, T. Noguchi, H. Ueki, K. Takeuchi, and M. Endo, "Carbon nanotube enables quantum leap in oil recovery," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 9, pp. 1480–1484, Sep. 2011.
[115] M. Endo *et al.*, "Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 21, pp. 3403–3409, Nov. 2008.
[116] J. Hong, J. Lee, C. K. Hong, and S. E. Shim, "Improvement of thermal conductivity of poly(dimethyl

siloxane) using silica-coated multi-walled carbon nanotube," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 101, no. 1, pp. 297–302, 2010.
[117] S. K. Yadav, I. J. Kim, H. J. Kim, J. Kim, S. M. Hong, and C. M. Koo, "PDMS/MWCNT nanocomposite actuators using silicone functionalized multiwalled carbon nanotubes via nitrene chemistry," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 35, p. 5463, 2013.
[118] J. Xu, K. M. Razeeb, and S. Roy, "Thermal Properties of Single Walled Carbon Nanotube-Silicone Nanocomposites," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, no. 17, pp. 1845–1852, 2008.
[119] M. D. Frogley, D. Ravich, and H. D. Wagner, "Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1647–1654, 2003.
[120] A. T. Sepúlveda, R. Guzman de Villoria, J. C. Viana, A. J. Pontes, B. L. Wardle, and L. A. Rocha, "Full elastic constitutive relation of non-isotropic aligned-CNT/PDMS flexible nanocomposites," *Nanoscale*, vol. 5, no. 11, pp. 4854–4847, 2013.
[121] B. Pradhan and S. K. Srivastava, "Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube-graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber," *Polym. Int.*, vol. 63, no. 7, pp. 1219–1228, Jul. 2014.
[122] M. J. Jiang, Z. M. Dang, and H. P. Xu, "Significant temperature and pressure sensitivities of electrical properties in chemically modified multiwall carbon nanotube/methylvinyl silicone rubber nanocomposites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 18, pp. 1–2, 2006.
[123] L. Bokobza, "Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties," *Express Polym. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 213–223, 2012.
[124] A. M. Shanmugharaj, J. H. Bae, K. Y. Lee, W. H. Noh, S. H. Lee, and S. H. Ryu, "Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 9, pp. 1813–1822, 2007.
[125] G. Sui, W. Zhong, X. Yang, and S. Zhao, "Processing and material characteristics of a carbon-nanotube-reinforced natural rubber," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, no. 9, pp. 1020–1026, 2007.
[126] G. Sui, W. H. Zhong, X. P. Yang, Y. H. Yu, and S. H. Zhao, "Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 11, pp. 1543–1549, 2008.
[127] A. Fakhru'l-Razi, M. A. Atieh, N. Girun, T. G. Chuah, M. El-Sadig, and D. R. A. Biak, "Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber," *Compos. Struct.*, vol. 75, no. 1–4, pp. 496–500, 2006.
[128] C. F. Matos, F. Galembeck, and A. J. G. Zarbin, "Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 12, pp. 4685–4695, 2012.
[129] G. Li, L. Wang, H. Ni, and C. U. Pittman Jr., "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review," *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 11, no. 3, pp. 123–154, 2001.
[130] R. Stephen and S. Thomas, "Nanocomposites : State of the Art, New Challenges and Opportunities," in *Rubber Nanocomposites : Préparation, Properties and Applications*, WILEY., S. Thomas and R. Stephen, Eds. 2010, pp. 1–19.
[131] D. W. Scott, "Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 3, pp. 356–358, Mar. 1946.
[132] G. Pan, "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)," in *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer S., vol. second edi, J. E. Mark, Ed. New York: Springer Science + Buisness Media, 2009, pp. 577–584.
[133] Hybrid Plastics, "POSS user's guide."
[134] T. B. V. Nguyen, "Synthèse et Caractérisation de POSS (Polyhedral Oligomeric SilSesquioxane) greffé POE. Application aux Systèmes Epoxy-Amine à base Aqueuse," Université sud Toulon Var, 2010.
[135] F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, and F. Nguyen, "Syntheses of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes (R8Si8O12)," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 9, p. 1491, 1999.
[136] E. Ayandele, B. Sarkar, and P. Alexandridis, "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites," *Nanomaterials*, vol. 2, no. 4, pp. 445–475, Dec. 2012.
[137] J. Wu and P. T. Mather, "POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications," *Polym. Rev.*, vol. 49, no. 1, pp. 25–63, Feb. 2009.
[138] S. H. Phillips, T. S. Haddad, and S. J. Tomczak, "Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 21–29, Jan. 2004.
[139] G. Pan, J. E. Mark, and D. W. Schaefer, "Synthesis and characterization of fillers of controlled structure based on polyhedral oligomeric silsesquioxane cages and their use in reinforcing siloxane elastomers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 24, pp. 3314–3323, Dec. 2003.
[140] J. F. Brown and L. H. Vogt, "The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, no. 19, pp. 4313–4317, Oct. 1965.
[141] Y. Deng, "Study on RAFT polymerization and nano-structured hybrid system of POSS macromers,"

Institut national des science appliqué de Lyon, 2012.
[142] S. Laik, “Investigation of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes for improved fire retardancy of hybrid epoxy-based polymer systems,” Université de Lyon, 2014.
[143] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, and F. Rataboul, “Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 4, pp. 2081–2173, Apr. 2010.
[144] A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato, A. Frache, E. Boccaleri, and G. Camino, “Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation,” *Thermochim. Acta*, vol. 440, no. 1, pp. 36–42, Jan. 2006.
[145] S. Wang, C. Long, X. Wang, Q. Li, and Z. Qi, “Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 8, pp. 1557–1561, 1998.
[146] Y. Zhang *et al.*, “Synthesis and characterization of addition-type silicone rubbers (ASR) using a novel cross linking agent PH prepared by vinyl-POSS and PMHS,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 4, pp. 916–925, Apr. 2013.
[147] B. Seurer and E. B. Coughlin, “Fluoroelastomer Copolymers Incorporating Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 209, no. 19, pp. 2040–2048, Oct. 2008.
[148] D. Yang, W. Zhang, R. Yao, and B. Jiang, “Thermal stability enhancement mechanism of poly(dimethylsiloxane) composite by incorporating octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 1, pp. 109–114, Jan. 2013.
[149] B. X. Fu, A. Lee, and T. S. Haddad, “Styrene−Butadiene−Styrene Triblock Copolymers Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 14, pp. 5211–5218, Jul. 2004.
[150] S. J. Lee, W. G. Hahm, T. Kikutani, and B. C. Kim, “Effects of Clay and POSS Nanoparticles on the Quiescent and Shear-Induced Crystallization Behavior of High Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 317–323, 2008.
[151] J. P. Lewicki, K. Pielichowski, P. Tremnlot De La Croix, B. Janowski, D. Todd, and J. ohn J. Liggat, “Thermal degradation studies of polyurethane/POSS nanohybrid elastomers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 6, pp. 1099–1105, 2010.
[152] Y. Zhao, X. Jiang, X. Zhang, and L. Hou, “Toughened elastomer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-intercalated rectorite nanocomposites: Preparation, microstructure, and mechanical properties,” *Polym. Compos.*, vol. 38, pp. E443–E450, Sep. 2017.
[153] Y. Liu, Y. Shi, D. Zhang, J. Li, and G. Huang, “Preparation and thermal degradation behavior of room temperature vulcanized silicone rubber-g-polyhedral oligomeric silsesquioxanes,” *Polymer (Guildf).*, vol. 54, no. 22, pp. 6140–6149, Oct. 2013.
[154] H. Li, D. Yu, and J. Zhang, “A novel and facile method for direct synthesis of cross-linked polysiloxanes by anionic ring-opening copolymerization with Ph 12-POSS/D4/Ph8D4,” *Polymer (Guildf).*, vol. 46, no. 14, pp. 5317–5323, 2005.
[155] D. Chen, Y. Liu, H. Zhang, Y. Zhou, C. Huang, and C. Xiong, “Influence of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) on Thermal and Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS) Composites Filled with Fumed Silica,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 1375–1382, Nov. 2013.
[156] S. Sahoo and A. K. Bhowmick, “Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanoparticles as New Crosslinking Agent for Functionalized Rubber,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 80, no. 5, pp. 826–837, Nov. 2007.
[157] “Viton ® GBL-200S: Technical information,” USA.
[158] P. R. Dluzneski, “Peroxide vulcanization of elastomers,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 74, no. 3, pp. 451–492, 2001.
[159] J. Lemarquand and J. Triolet, “Les peroxydes et leur utilisation,” Paris, 2002.
[160] Donald E. Clark, “Peroxides and peroxide- forming compounds,” Texas, 2001.
[161] L. D. Loan, “Peroxide crosslinking reactions of polymers,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 30, no. 1–2, pp. 173–180, Jan. 1972.
[162] S. K. Henning and R. Costin, “Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I : Coagent Structure - Property Relationships,” Exton, 2005.
[163] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro, and J. Noordermeer, “Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends,” *Polym. Test.*, vol. 26, no. 4, pp. 537–546, Jun. 2007.
[164] “TAIC® TRIALLYL ISOCYANURATE,” *Nippon Kasei Chemical*. [Online]. Available: http://www.nkchemical.co.jp/ver_03/english/product_e/nkc_taic_e.pdf. [Accessed: 21-Sep-2016].
[165] Jean-Baptiste Donnet, *Carbon black science and technology*, Second edi. New York: Library of congress cataloging-in-publication data, 1993.
[166] N. Asim, S. Ahmadi, M. A. Alghoul, F. Y. Hammadi, K. Saeedfar, and K. Sopian, “Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar

Cells," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1–21, 2014.
[167] S.-R. Tseng, H.-F. Meng, K.-C. Lee, and S.-F. Horng, "Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 15, p. 153308, Oct. 2008.
[168] "SEM Q&A."
[169] G. Teyssedre and C. Lacabanne, "Caractérisation des polymères par analyse thermique-2," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 42383210, no. v2, pp. 2–3, 1996.
[170] J. Grenet and B. Legendre, "Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)," *Tech. l'ingénieur*, vol. Réf : P120, p. 32, 2010.
[171] "Analyse thermique des polymères - Manuel d'application," Schwerzenbach.
[172] E. Wirth, F. Guitteny, and C. Mathonat, "Thermogravimétrie," *Tech. l'ingénieur*, vol. P1260 V3, p. 30, 2014.
[173] A. K. Sircar, "Analysis of Elastomer Vulcanizate Composition by TG-DTG Techniques," Toronto, 1991.
[174] J. E. K. Schawe, *Elastomers - Volume 2*, Collected. Schwerzenbach: Mettler Toledo, 2002.
[175] V. M. Litvinov and P. P. De, *Spectroscopy of rubber and rubbery materials*, RAPRA Tech. Shrewsbury, 2002.
[176] Biophy Reseach, "Spectroscopie Infrarouge à Transformée De Fourier (IRTF)," Fuveau, 2013.
[177] "TGA with evolved gas analysis," Switzerland, 2005.
[178] GOM, "ARAMIS - Mesure 3D des Déformations Sans Contact."
[179] Mettler Toledo, "Analyse mécanique dynamique - extrêmement performante," Schwerzenbach, 2014.
[180] J. Majesté, "Renforcement des élastomèr," *Tech. l'ingénieur*, vol. AM8100V1, p. 29, 2017.
[181] E. A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials.2nd edition*, Academic P. San Diego: Academic Press, 1997.
[182] P. R. Morrell, M. Patel, and A. R. Skinner, "Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 6, pp. 651–656, 2003.
[183] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 60, no. 2–3, pp. 493–504, 1998.
[184] T. Sugama, T. Pyatina, E. Redline, J. McElhanon, and D. Blankenship, "Degradation of different elastomeric polymers in simulated geothermal environments at 300 °C," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 120, pp. 328–339, Oct. 2015.
[185] S. Mitra, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, K. Almdal, H. Kem Rehmeier, and A. G. Christensen, "Chemical degradation of fluoroelastomer in an alkaline environment," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 2, pp. 195–206, Feb. 2004.
[186] I. Banik, A. K. Bhowmick, S. V. Raghavan, A. B. Majali, and V. K. Tikku, "Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, no. 3, pp. 413–421, Mar. 1999.
[187] E. C. Mattos, M. F. Diniz, N. M. Nakamura, and R. de C. L. Dutra, "Determination of polymer content in energetic materials by FT-IR," *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 1, no. 2, pp. 167–175, 2009.
[188] J. A. Hiltz, "Characterization of fluoroelastomers by various analytical techniques including pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 109, pp. 283–295, 2014.
[189] H. Wang, "Synthèse et caractérisation de nouvellespolycétones aliphatiques à partir des cétènes," Institu national des sciences appliquées de Rouen, 2013.
[190] "I : Base de la résonance magnétique Nucléaire (RMN)." [Online]. Available: https://cours.espci.fr/site.php?id=41&fileid=1507.
[191] "Resonance magnetique nucleaire." [Online]. Available: http://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/magnet/rmn/rmn.pdf.
[192] E. Maes, "La resonance magnetique nucleaire," 2009.
[193] E. B. Twum, E. F. McCord, D. F. Lyons, and P. L. Rinaldi, "Multidimensional ^{19}F NMR Analyses of Terpolymers from Vinylidene Fluoride (VDF)-Hexafluoropropylene (HFP)-Tetrafluoroethylene (TFE)," *Macromolecules*, vol. 48, no. 11, pp. 3563–3576, 2015.
[194] P. K. Isbester, J. L. Brandt, T. A. Kestner, and E. J. Munson, "High-Resolution Variable-Temperature 19F MAS NMR Spectroscopy of Vinylidene Fluoride Based Fluoropolymers," *Macromolecules*, vol. 31, no. 23, pp. 8192–8200, 1998.
[195] S. Abdolmohammadi *et al.*, "Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, no. 4, pp. 4508–4522, 2012.
[196] Evonik, "AEROSIL Fumed Silica_Technical Overview," Hanau-Wolfgang, 2015.
[197] D. W. van Krevelen, "Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials," *Polymer (Guildf).*, vol. 16, no. 8, pp. 615–620, Aug. 1975.
[198] P. Bonardelli, G. Moggi, and A. Turturro, "Glass transition temperatures of copolymer and terpolymer fluoroelastomers," *Polymer (Guildf).*, vol. 27, no. 6, pp. 905–909, Jun. 1986.

[199] J. Oh, Y. H. Yoo, I.-S. Yoo, Y.-I. Huh, T. K. Chaki, and C. Nah, "Effect of plasticizer and curing system on freezing resistance of rubbers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 2, p. n/a-n/a, Jan. 2014.
[200] K. Bandzierz, L. Reuvekamp, J. Dryzek, W. Dierkes, A. Blume, and D. Bielinski, "Influence of Network Structure on Glass Transition Temperature of Elastomers," *Materials (Basel).*, vol. 9, no. 7, p. 607, Jul. 2016.
[201] C. Hirschl and G. C. Eder, "Determining the Degree of Crosslinking of Ethylene Vinyl Acetate PV - Encapsulants: a Comparative Study," *Polymers in Photovoltaics 2015*, 2015. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Gabriele_Eder/publication/273137553_Determining_the_Degree_of_Crosslinking_of_Ethylene_Vinyl_Acetate_PV_-_Encapsulants_a_Comparative_Study/links/54f984860cf2ccffe9e169b9/Determining-the-Degree-of-Crosslinking-of-Ethyle. [Accessed: 27-Aug-2018].
[202] P. Erdos, G. Balazs, S. Doszlop, and J. Varga, "A STUDY OF ELASTOMER CROSS-LINKING WITH PEROXIDES *," in *International Rubber Conference in Moscow*, 1984, p. 14.
[203] D. O. Hummel, K. -U. Heinen, H. Stenzenberger, and H. Siesler, "Infrared spectroscopic determination of the kinetic data of the polymerization of aliphatic bismaleimides," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 18, no. 7, pp. 2015–2024, Jul. 1974.
[204] M. W. Urban, "Fourier transform raman spectroscopy oàf polymers," in *Structure property relations in polymers: spectroscopy and performance (advances in chemistry no.236)*, American c., Washington, 1993.
[205] S. K. Henning and R. Costin, "Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I : Coagent Structure - Property Relationships," San Antonio, 2005.
[206] A. Y. Coran, "Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 1, pp. 24–30, Jan. 2003.
[207] M. Klüppel, "The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales," in *advanced polymer science*, no. October, 2015, pp. 1–86.
[208] A. R. Payne, "The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 6, no. 21, pp. 368–372, May 1962.
[209] A. R. Payne and R. E. Whittaker, "Effect of Vulcanization on the Dynamic Properties of Rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 1191–1212, Jul. 1972.
[210] M. Koscher, "Étude de l ' extrusion monovis de mélanges d ' élastomères : approche expérimentale et simulation numérique To cite this version : HAL Id : tel-00443625 Présentée à L ' ECOLE N ATIONALE S UPERIEURE D ES M INES D E P ARIS E TUDE DE L ' EXTRUSION MONOVIS DE," L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS, 2009.
[211] T. A, A. B, and B. B, "Crosslinking of Vinylidene Fluoride Containing Fluoropolymers," 2009.
[212] M. M. Salehi, T. Khalkhali, R. Soleyman, and M. Barari, "Effect of Carbon Black Type on the Thermal Properties of Fluoroelastomer," *Eur. J. Adv. Eng. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 27–30, 2016.
[213] G. Palmieri, M. Sasso, G. Chiappini, and D. Amodio, "Virtual fields method on planar tension tests for hyperelastic materials characterisation," *Strain*, vol. 47, no. SUPPL. 2, pp. 196–209, 2011.
[214] G. Palmieri, G. Chiappini, M. Sasso, and S. Papalini, "Hyperelastic Materials Characterization by Planar Tension Tests and Full-field Strain Measurement," in *Proceedings of the SEM Annual Conference*, 2009, pp. 1–7.
[215] J. Fröhlich, W. Niedermeier, and H.-D. Luginsland, "The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 4, pp. 449–460, Apr. 2005.
[216] T. Chaussée, "Elastomères renforcés modèles : effet de la physico-chimie d'interface à structure constante sur les propriétés viscoélastiques," UNIVERSITE PARIS 6, 2013.
[217] F. Sosson, "La Viscoélasticité des polymères," *https://wisitv.wikispaces.com/file/view/VISCOELASTICITE+-+cours+2013-2014.pdf*, 2010. [Online]. Available: https://wisitv.wikispaces.com/file/view/VISCOELASTICITE+-+cours+2013-2014.pdf.
[218] P. J. Achorn and R. G. Ferrillo, "Comparison of thermal techniques for glass transition measurements of polystyrene and cross-linked acrylic polyurethane films," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 54, no. 13, pp. 2033–2043, Dec. 1994.
[219] It. data Sheet, "Research grades NC3100 ™ Purified multiwall carbon nanotubes," Samberville, 2016.
[220] T. data Sheet, "Research grades NC3101 ™," Samberville, 2016.
[221] C. Jiang, J. Zhang, S. Lin, S. Ju, and D. Jiang, "Effects of free organic groups in carbon nanotubes on glass transition temperature of epoxy matrix composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 118, pp. 269–275, 2015.
[222] J. Che, T. Cagin, and W. A. Goddard III, "Thermal conductivity of carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 11, no. 2, p. 65, 2000.
[223] S. Xiao and W. Hou, "Studies of Size Effects on Carbon Nanotubes' Mechanical Properties by Using Different Potential Functions," *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 14, no. 1, pp. 9–16,

2006.
[224] X. Wang, Q. Jiang, W. Xu, W. Cai, Y. Inoue, and Y. Zhu, “Effect of carbon nanotube length on thermal, electrical and mechanical properties of CNT/bismaleimide composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 53, pp. 145–152, Mar. 2013.
[225] K. Shehzad *et al.*, “Influence of carbon nanotube dimensions on the percolation characteristics of carbon nanotube/polymer composites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 6, pp. 0–8, 2014.
[226] C. Balázsi, Z. Kónya, F. Wéber, L. P. Biró, and P. Arató, “Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, no. 6–8, pp. 1133–1137, Dec. 2003.
[227] S. Hussain *et al.*, “Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube (SWCNT),” *J. Mod. Phys.*, vol. 2, no. 6, pp. 538–543, 2011.
[228] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, “Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties,” *Polymers (Basel).*, vol. 4, no. 4, pp. 275–295, Jan. 2012.
[229] A. H. Barber, S. R. Cohen, S. Kenig, and H. D. Wagner, “Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, pp. 2283–2289, 2004.
[230] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, “Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications,” *Science (80-.).*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, Aug. 2002.
[231] R. Shvartzman-Cohen, Y. Levi-Kalisman, E. Nativ-Roth, and R. Yerushalmi-Rozen, “Generic Approach for Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes: The Strength of a Weak Interaction,” *Langmuir*, vol. 20, no. 15, pp. 6085–6088, Jul. 2004.
[232] C.-X. Liu and J.-W. Choi, “Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations,” *Nanomaterials*, vol. 2, no. 4, pp. 329–347, 2012.
[233] I. Szleifer and R. Yerushalmi-rozen, “Polymers and carbon nanotubes — dimensionality , interactions and nanotechnology,” *Polymer (Guildf).*, vol. 46, pp. 7803–7818, 2005.
[234] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, “Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 19, pp. 13104–13110, Nov. 2000.
[235] Hielscher - Ultrasound technology, “Probe-Type Sonication vs. Ultrasonic Bath: An Efficiency Comparison.” [Online]. Available: https://www.hielscher.com/probe-type-sonication-vs-ultrasonic-bath-an-efficiency-comparison.htm.
[236] G. Gkikas, N. M. Barkoula, and A. S. Paipetis, “Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 6, pp. 2697–2705, 2012.
[237] L. Dumée, K. Sears, J. Schütz, N. Finn, M. Duke, and S. Gray, “Influence of the Sonication Temperature on the Debundling Kinetics of Carbon Nanotubes in Propan-2-ol,” *Nanomaterials*, vol. 3, no. 1, pp. 70–85, 2013.
[238] G. T. Caneba, C. Dutta, V. Agrawal, and M. Rao, “Novel Ultrasonic Dispersion of Carbon Nanotubes,” *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 9, no. 3, pp. 165–181, 2010.
[239] Sonotronic, “Ultrasonic and cavitation principles.” [Online]. Available: https://sonotronic.de/pictures/ultrasonic-and-cavitation-principles-1/view. [Accessed: 10-Sep-2017].
[240] S. Badaire *et al.*, “Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 12, pp. 7509–7513, Dec. 2004.
[241] S. M. Sabet, H. Mahfuz, J. Hashemi, M. Nezakat, and J. A. Szpunar, “Effects of sonication energy on the dispersion of carbon nanotubes in a vinyl ester matrix and associated thermo-mechanical properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 13, pp. 4729–4740, Jul. 2015.
[242] G. Huber and T. A. Vilgis, “Universal Properties of Filled Rubbers: Mechanisms for Reinforcement on Different Length Scales,” *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 52, pp. 102–107, 1999.
[243] T. A. Witten, M. Rubinstein, and R. H. Colby, “Reinforcement of rubber by fractal aggregates,” *J. Phys. II*, vol. 3, no. 3, pp. 367–383, Mar. 1993.
[244] M. C. O. Chang, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, “Characterization of the area under loss modulus and tan δ–temperature curves: Acrylic polymers and their sequential interpenetrating polymer networks,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 409–422, Jul. 1987.
[245] Z. Li, J. Hu, Y. Zhang, G. Song, A. Meng, and Q. Li, “The m-SiCNW/FKM nanocomposites: fabrication, characterization and properties,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 42, pp. 35633–35640, 2016.
[246] W. Chonkaew, W. Minghvanish, U. Kungliean, N. Rochanawipart, and W. Brostow, “Vulcanization characteristics and dynamic mechanical behavior of natural rubber reinforced with silane modified silica.,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 3, pp. 2018–24, Mar. 2011.
[247] M. Amici, “Hybrid Inorganic / Organic polymers based on methacrylate – polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS ®) – Morphology and structure-properties relationships,” L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.

[248] A. Fina, D. Tabuani, T. Peijs, and G. Camino, “POSS grafting on PPgMA by one-step reactive blending,” *Polymer (Guildf).*, vol. 50, no. 1, pp. 218–226, Jan. 2009.
[249] D. Chen, Y. Liu, and C. Huang, “Synergistic effect between POSS and fumed silica on thermal stabilities and mechanical properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 3, pp. 308–315, 2012.
[250] D. Chen *et al.*, “Thermal behaviour and mechanical properties of novel RTV silicone rubbers using divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 4, pp. 618–626, 2010.
[251] M. Herrera Pineda, “Synthèse de Dispersions Aqueuses de Polyuréthane et de Polyuréthane acrylate ionomères,” INSA Lyon, 2006.
[252] I. Zoubir, “Elaboration et caractérisation d’un matériau composite polymère-ZnO,” Université de Tlemcen, 2017.
[253] J. Wu, T. S. Haddad, and P. T. Mather, “Vertex group effects in entangled polystyrene-polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) copolymers,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 4, pp. 1142–1152, 2009.
[254] L. Anah, N. Astrini, and A. Haryono, “The Effect of Temperature on the Grafting of Acrylic Acid onto Carboxymethyl Cellulose,” *Macromol. Symp.*, vol. 353, no. 1, pp. 178–184, Jul. 2015.
[255] K. M. Z. Hossain and A. M. S. Chowdhury, “Grafting of n-butyl acrylate with natural rubber latex film by gamma radiation: a reaction mechanism,” *Daffodil Iinternational Univ. J. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 81–88, 2010.
[256] M. Wagner, Ed., *METTLER TOLEDO Collected Applications Handbook: Termal Analysis in practice*, Mettler-To. Schwerzenbach, 2013.
[257] L. Zheng, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, “Novel Polyolefin Nanocomposites: Synthesis and Characterizations of Metallocene-Catalyzed Polyolefin Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 34, no. 23, pp. 8034–8039, Nov. 2001.
[258] V. G. Geethamma, G. Kalaprasad, G. Groeninckx, and S. Thomas, “Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 36, no. 11, pp. 1499–1506, 2005.
[259] G. Rein, C. Lautenburger, C. Fernandez-Pello, J. Torero, and D. Urban, “Application of genetic algorythms and thermogravimerty to determine the kinetics of polyuerthane foam in smoldering combustion,” *Combust. Flame*, vol. 146, pp. 95–108, 2006.
[260] B. Batiot, “Étude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides. Applicat ion à la dégradation du bois en cas d’incendie .,” ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE MÉCANIQUE ET D’AÉROTECHNIQUE, 2014.
[261] K. Chung, J. . Seferis, and J.-D. Nam, “Investigation of thermal degradation behavior of polymeric composites: prediction of thermal cycling effect from isothermal data,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 9, pp. 945–957, Sep. 2000.
[262] S. H. Kalfayan, R. H. Silver, A. A. Mazzeo, and S. T. Liu, “Long-Term Aging of Elastomers : Chemorheology of Viton B Fluorocarbon Elastomer,” *JPL Q. Tech. Rev.*, vol. 2, no. 3, pp. 32–39, 1972.
[263] E. V. Bystritskaya, T. V. Monakhova, and V. B. Ivanov, “TGA application for optimising the accelerated aging conditions and predictions of thermal aging of rubber,” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 2, pp. 197–201, 2013.
[264] A. U. Paeglis, “A Simple Model for Predicting Heat Aging of EPDM Rubber,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 77, no. 2, pp. 242–256, May 2004.
[265] M. Ben Hassine, M. Naït-Abdelaziz, F. Zaïri, X. Colin, C. Tourcher, and G. Marque, “Time to failure prediction in rubber components subjected to thermal ageing: A combined approach based upon the intrinsic defect concept and the fracture mechanics,” *Mech. Mater.*, vol. 79, no. 16, pp. 15–24, Dec. 2014.
[266] J. Farjas and P. Roura, “Exact analytical solution for the Kissinger equation: Determination of the peak temperature and general properties of thermally activated transformations,” *Thermochim. Acta*, vol. 598, pp. 51–58, 2014.
[267] J.-D. Nam and J. C. Seferis, “Generalized composite degradation kinetics for polymeric systems under isothermal and nonisothermal conditions,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 30, no. 5, pp. 455–463, Apr. 1992.
[268] F. Carrasco, “The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: comparison between established methods and the general analytical equation,” *Thermochim. Acta*, vol. 213, pp. 115–134, Jan. 1993.
[269] S. Vyazovkin, “Computational aspects of kinetic analysis.,” *Thermochim. Acta*, vol. 355, no. 1–2, pp. 155–163, Jul. 2000.
[270] E. Sellden, “Life assessment of rubber articles in fuels,” Uppsala Universitet, 2013.
[271] M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, “Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 395–404,

2005.
[272] K. T. Gillen, R. Bernstein, and D. K. Derzon, “Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 1, pp. 57–67, Jan. 2005.
[273] J. H. Flynn and L. A. Wall, “A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 323–328, May 1966.
[274] J. H. Flynn, “The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates,” *J. Therm. Anal.*, vol. 27, no. 1, pp. 95–102, May 1983.
[275] B. R. D. Cardwell and P. Luner, “Thermogravimetric Analysis of Pulps * Part II : Kinetics for Dynamic Thermogravimetric Analysis,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 10, no. 3, p. 183 198, 1976.
[276] M. . Starink, “The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods,” *Thermochim. Acta*, vol. 404, no. 1–2, pp. 163–176, Sep. 2003.
[277] A. Chariat, “Etude experimentale et modélisation pour le traitment thermique du systeme ‘Dioxyde d’uranium-résine epoxydique,’” Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2015.
[278] T. Ozawa, “Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis,” *J. Therm. Anal.*, vol. 2, no. 3, pp. 301–324, Sep. 1970.
[279] C. D. Doyle, “Kinetic analysis of thermogravimetric data,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 285–292, 1961.
[280] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, and J. Lefebvre, “Three Model-Free Methods for Calculating of Activation Energy in TG,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 78, pp. 1009–1027, 2004.
[281] R. M. R. Wellen and E. L. Canedo, “On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET,” *Polym. Test.*, vol. 40, pp. 33–38, 2014.
[282] S. E. Liu *et al.*, “New findings on thermal degradation properties of fluoropolymers: Combined kinetic analysis for a completely overlapped reaction,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 128, no. 2, pp. 675–685, 2017.
[283] J.-S. Lee, “Thermal decomposition of fluoropolymers and firing characteristics of priming compositions with fluoropolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 5, pp. 2054–2059, Sep. 2005.
[284] N. Bosq, “Nanocomposites à Matrice Polymère : Influence de Silices Nanostructurées sur la Cristallisation , la Transition Vitreuse et les Propriétés Thermomécaniques,” UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS, 2014.
[285] I. Blanco, F. A. Bottino, G. Cicala, A. Latteri, and A. Recca, “A kinetic study of the thermal and thermal oxidative degradations of new bridged POSS/PS nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 12, pp. 2564–2570, Dec. 2013.
[286] O. Bianchi, G. B. Repenning, L. B. Canto, R. S. Mauler, and R. V. B. Oliveira, “Kinetics of thermo-oxidative degradation of PS-POSS hybrid nanocomposite,” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 4, pp. 794–801, Jun. 2013.
[287] J. Cai, F. Yao, W. Yi, and F. He, “New temperature integral approximation for nonisothermal kinetics,” *AIChE J.*, vol. 52, no. 4, pp. 1554–1557, Apr. 2006.
[288] J. Wu, G. Huang, X. Wang, X. He, and J. Zheng, “Detecting different modes of molecular motion in polyisobutylene and chlorinated butyl rubber by using dielectric probes,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 19, p. 9224, 2011.
[289] “Epoxy Adhesive Application Guide,” Billerica.
[290] S. Meo, “Modélisation numérique du comportement mécanique de structures en élastomère : de l’élasticité à la thermo-visco-hyperélasticité,” Université de la méditérranée Aix-Marseille II, 2000.
[291] A. Nguessong Nkenfack, “Modélisation des matériaux caoutchouteux par une nouvelle densité hyperélastique isotrope hybride - Théorie et implémentation éléments finis,” 2016.
[292] A. Delattre, “Caractérisation et modélisation du comportement hyper-viscoélastique d’un élastomère chargé pour la simulation de pièces lamifiées élastomère-métal et étude en fatigue,” Université François Rabelais de Tours, 2014.
[293] S. Méo, “Modélisation numérique du comportement mécanique de structures en élastomère : de l’élasticité à la thermo-visco-hyperélasticité,” 2012.
[294] F. Khedimi, “Modélisation micromécanique des élastomères chargés,” UNIVERSITE AIX-MARSEILLE I, 2011.
[295] ABAQUS, “ABAQUS 6.14-5 Documentation,” Providence, RI, USA.
[296] B. Fayolle and J. Verdu, “Vieillissement physique des matériaux polymères,” *Tech. l’ingénieur*, vol. COR108 v1, pp. 0–19, 2005.
[297] M.-P. Zanni-Deffarges, “Assemblage d’acier inoxydable par un adhéif structural epoxydique : Effets du vieillissement hydrothermique,” Ecole national superieure des mines de Paris, 1994.
[298] J. Verdu, “Vieillissement chimique,” *Tech. l’ingénieur*, vol. A3151 V1, p. 31, 1990.
[299] J. Lacoste and S. Therias, “Vieillissement des matériaux polymères et des composites,” *Actual. Chim.*, vol.

395, pp. 38–43, 2015.
[300] J. Pospíšil, Z. Horák, J. Pilař, N. . Billingham, H. Zweifel, and S. Nešpůrek, “Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 82, no. 2, pp. 145–162, Jan. 2003.
[301] G. C. Smith, D. Park, K. J. Titchener, R. E. Davies, and R. H. West, “Surface studies of oil-seal degradation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 90, no. 3, pp. 357–371, Nov. 1995.
[302] L. Yang, Y. Hu, H. Lu, and L. Song, “Morphology, thermal, and mechanical properties of flame-retardant silicone rubber/montmorillonite nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 6, pp. 3275–3280, Mar. 2006.
[303] J. P. Lewicki, J. J. Liggat, and M. Patel, “The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 9, pp. 1548–1557, 2009.
[304] M. W. Simon, K. T. Stafford, and D. L. Ou, “Nanoclay reinforcement of liquid silicone rubber,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 364–373, 2008.
[305] G. Ramorino, F. Bignotti, S. Pandini, and T. Riccò, “Mechanical reinforcement in natural rubber/organoclay nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7–8, pp. 1206–1211, 2009.
[306] J. Sapkota, M. Poikelispää, A. Das, W. Dierkes, and J. Vuorinen, “Influence of Nanoclay-Carbon Black Hybrid Fillers on Cure and Properties of Natural Rubber Compounds,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 3, pp. 615–622, 2013.
[307] S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R. N. Mahaling, A. K. Bhowmick, and G. Heinrich, “Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes,” *Mater. Des.*, vol. 31, no. 4, pp. 2151–2156, 2010.
[308] J. Sharif, W. M. Z. W. Yunus, K. Z. H. M. Dahlan, and M. H. Ahmad, “Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites,” *Polym. Test.*, vol. 24, no. 2, pp. 211–217, 2005.
[309] X. Pei, G. Chen, J. Liu, and X. Fang, “Influence of crystalline polyimide hard block on the properties of poly(imide siloxane) copolymers,” *Polymer*, vol. 56. pp. 229–236, 2015.
[310] C. Bernard, “Propriétés métécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules,” Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007.
[311] M. G. Voronkov and V. I. Lavrent’yev, “Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives,” in *Inorganic Ring Systems*, Topics in., vol. 102, 1982, pp. 199–236.
[312] IFOCA, “Les essais spécifiques du caoutchouc,” Vitry sur seine, 2015.
[313] J. P. Chambard, S. Jaminion, and M. Tazeroualti, “Mesure de champs de déplacements 3D par corrélation d’images – Etude métrologique et application sur structures composites – 3D displacement field measurement by digital image correlation – Metrological study and application to composite structures – ,” 2009.
[314] D. Garcia, “Mesure de formes et de champs de déplacements tridimensionnels par stéréo-corrélation d’images,” Université de Toulouse, 2007.
[315] E. B. Twum, E. F. McCord, D. F. Lyons, and P. L. Rinaldi, “Multidimensional 19F NMR Analyses of Terpolymers from Vinylidene Fluoride (VDF)-Hexafluoropropylene (HFP)-Tetrafluoroethylene (TFE),” *Macromolecules*, vol. 48, no. 11, pp. 3563–3576, 2015.
[316] P. K. Isbester, J. L. Brandt, T. A. Kestner, and E. J. Munson, “High-resolution variable-temperature 19F MAS NMR spectroscopy of vinylidene fluoride based fluoropolymers,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 23, pp. 8192–8200, 1998.
[317] K. Saint-aubin and P. Gaillard, “Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l ’ élaboration de composites conducteurs et structurés To cite this version : HAL Id : tel-00583931 L ’ UNIVERSITÉ BORDEAUX I Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymèr,” Université de Bordeaux I, 2011.

Annexes

Annexe 1 : Pré-étude bibliographique : Nanoparticules « haute température »

	Matrice	Formule	Tenue température		Propriétés mécaniques	
			BT	HT	σ_{rup} (MPa)	ε_{rup} (%)
Nanoargile	FKM *LEVATHERM F6625* (VF2-HFP) [71]	FKM(100phr) - MgO(3phr) - Ca(OH)2(6phr) - *4,40(Hexafluroisopropylid- ene)diphenol*(4phr) - *Benzyltriphenylphosphonium Chloride* (1phr) - halloysite nanotube(5phr)	-	T10% 409 433 (+6%)	4.5 6.2 (+38%)	197 217 (+10%)
	FKM 2602 [72]	FKM(100phr) - MgO(3phr) - $Ca(OH)_2$(6phr) - *BPP(benzyltriphenylphosphonium chloride)*(0,5phr) - *Biphenyl-AF* (2phr) OMMT (3phr)	Par DMA -6,35°C -4,51°C (+27%)	464 485 (+4%)	9.7 14.5 (+49%)	280 305 (+9%)
	FKM *FC-2260* (VDF-HFP) [76]	FKM(100phr) - 2,5dimethyl-2,5-di (t-butylperoxy)-hexane(2,5phr) - Untreated-clay(2phr) - Treated clay(2phr)	Par DMA -10 -8.5 (+15%) -6.9 (+31%)	452.3 425,7 (-6%) 440,7 (-3%)	4,6 5,3 (+15%) 5,4 (+17%)	1225 1136 (-7%) 1217 (-1%)
	FKM *Viton A-500* (HFP,VF2) [73]	FKM(100phr) - Curring agent - NaMMT(10phr) - OMMT(10phr)	-	T5% 499,2 507.3 (+2%) 413.9 (-17%)	-	-
	FKM *Viton B-50* (VF2, HFP,TFE) [74]	FKM (100phr) - Hexamethylene diamine carba- mate(3phr) - Cloisite NA+(4phr) - Oclaisite(4phr)	-	433 461 (+6%) 418 (-3%)	-	-
	FKM *Dyneon FPO3741* (VDF-HFP-TFE) [75]	FKM(100phr) - ZnO(3phr) - TAIC(3phr) - Peroxide(3phr) - N990(10phr) - UntreatedCloisite NA(10phr)- Cloisite 15A(10phr) - Cloisite20A(10phr)	-	-	9.5 16.0 (+68%) 12.9 (+36%) 16.1 (+69%) 16.0 (+68%)	354.0 301.5 (-15%) 315.9 (-11%) 322.0 (-9%) 311.9 (-12%)
	PDMS (MVMQ) [302]	MVMQ(100phr) - DCBP(bis(2,4-dichlorobenzoyl)peroxide)(2.8phr) - SiO_2(20phr) - *MH* (20phr) - *RP*(5phr) - OMMT(1phr)	-	T5% 229.4 358.7 (+56%)	2.98 4.2 (+40%)	310.4 513.9 (+66%)
	PDMS (methyl vinyl silicone rubber) [303]	MVMQ (100phr) - Tetrapropylorthosilicate(curing agent) - *Tin(II)2-ethylhexanoate catalyst* - *Diphenylme-thylsilanol (DPMS) chain terminator* - Cloisite6A(8phr)	-	380 367 (-3%)	-	-
	PDMS (Elastosil LR3030/50) [304]	PDMS(100phr) - Curring agent(2phr)- Untreated Benton108(5phr) Cloisite30B(5phr)	-	-	10.9 8.2 (-25%) 8.4	563 518 (-8%) 536

					(-23%)	(-5%)
	PDMS Hydroxyl-terminated PDMS [145]	PDMS(100phr) - *Tetraethyl orthosilicate*(1,25phr) - *Dibutyltin dilaurate*(0.3phr) - NaMMT(8phr)	-	381 443 (+16%)	0.3 1.8 (+500%)	125 175 (+40%)
	NR *SMR-GP* [305]	NR(100phr) - Steric acid(2phr) - ZnO (7phr) - Sulphur(3phr) - Organoclay(22phr)	-	-	2 7.6 (+280%)	340 460 (+35%)
	NR SMR 10 [306]	NR(100phr) - stearic acid(2phr) - ZnO(8phr) - *TDAE-oil (treated distillate aromatic extract)(8phr) - TMQ(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline)(1phr) - CBS(N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide)(2.5phr) Sulfur(1.5phr) - Paraffin(1.5phr) - 6PPD (N(1,3-Dimthyl- butyl)-N0-phenyl-p-phenylenediamine)*(2phr) - N234(50phr) - Nanoclay(10phr) *avec que(40phr) N234*	-	-	25 27.5 (+10%)	500 550 (+10%)
	NR [307]	NR(100phr) - ZnO(2phr) - Stearic acid(2phr) - Sulfur(1phr) - ZDMC(vulcanizing accelerator : zinc bis-dimethyldithiocarbamat) (7phr) - HNT(10phr)- Si69(1phr)	-	272 336 (+24%) 336 (+24%)	14 18 (+29%) 15 (+7%)	1496 1270 (-15%) 1050 (-30%)
	NR *SMRL* [308]	NR(100phr) - cross linker unmodified clays(5phr) - NR/DDA-MMT (5phr) - NR/ODA-MMT(5phr)	-	360 360 360 375 (+4%)	7.5 10 (+33%) 8.3 (+11%)	675 590 (-13%) 600 (-11%)
	NR *CV 60* [63]	NR(100phr) - Steric acid(1phr) - ZnO(5phr) - Sulphur(2.5phr) - MBTS(Benzothiazyl disulfid)(1phr) - PBN(Phenyl beta naphtyl amine)(1phr) - CB(10phr) - unmodified clays(10phr) -organoclay(10phr)	-	-	4.3 4.9 (+14%) 3.6 (-16%) 15.0 (+249%)	>700 464 (-33%) 555 (-21%) >700 (+0%)
CNT	FKM *VITON GF-600S* (HFP-TFE-VDF) [109]	FKM(100phr) - Luperox 101XL-45(3phr) - ZnO(3phr) TAIC(3phr) - CNT or CB (10phr)	-6.9 -5.2 (+24%) -2.6 (+62%)	-	-	-
	FKM *G-902* [111]	FKM(100phr) - Trigonox 101 (2,5-dimethyl-2,5-bis(T-butylperoxy) hexane) - TAIC - MWCNT(6phr)	-	408 414 (+1%)	3 7 (+133%)	900 420 (-53%)
	FKM [114]	FKM - MWCNT	Par DMA -10.6	-	15.5 6.1 à 260°C	100% 40% à 260°C
	FKM *Viton 361C* (HFP-VDF) [113]	FKM (100phr) - $CaSiO_3$ (phr) Carnauba (2phr) - MgO (7phr) - $Ca(OH)_2$ (4phr) - MWCNT (9phr)	-7 -8.4	-	11 17 (+54%)	280 200 (-29%)
	FKM *VITON GF-600S*	FKM(100phr) - Luperox 101XL-45(3phr) - ZnO(3phr)	-	423.4 421.1 (+0.2%) 433.1	-	-

	(HFP-TFE-VDF) [110]	TAIC(3phr) - CNT(TNM8 pure(10phr) **or** CNT(acid modif with -COOH Content:0.49wt%) (10phr)		(+2%)		
	PDMS [117]	(Chloropropyl)methylsiloxane–dimethylsiloxane copolymer (100phr) - Curing system(0.003phr) - Hardener(1.05) - Silicone grafted MWCNT(0.5phr)	-	150 280 (+87%)	0.19 0.25 (+32%)	260 150 (-42%)
	PDMS (vinyl-terminated PDMS) [121]	vinyl-terminated PDMS(100phr) - Crosslinking agent (H_2O_2) - *Sodium nitrate($NaNO_3$) - $KMnO_4$- Tetrahydrofuran* - Sulfuric acid(H_2SO_4) - MWCNT(0.5phr) - Graphen(1phr)	-129 -126.8 (+2%) -124.5 (+3%)	421 430 (+2%) 441 (+5%)	0.32 0.42 (+31%) 0.61 (+90%)	192 113 (-41%) 165 (-14%)
	PDMS *Epusil 186* [119]	PDMS(100phr) - Hydrosiloxane curing agent - SWCNT(1phr)	-	-	3.5 3.0 (+17%)	400 250 (-37%)
	PDMS [118]	PDMS(100phr) - Curing system - SWCNT(3phr)	-115 -114 (-1%)	-	-	-
	PDMS [116]	PDMS(100phr) - curring agent = 2,5bis(tertbutylperoxy)2,5dimethylhexane, coupling agent= aminoethylaminopropyl trimethoxysilane - Acide stearic - untreated MWCNT(phr)- treated MWCNT(phr)	-	-	0.53 0.38 (-28%) 0.47 (-11%)	200 130 (-35%) 120 (-40%)
	PDMS (Bis(γ-aminopropyl) polydimethylsiloxane) [309]	PDMS(VMQ)(100phr) - MWCNT-KH500(5phr)	-	-	3.1 4.6 (+48%)	167 256 (+53%)
	PDMS [120]	PDMS - Curing agent - MWCNT sens transverse(1phr) **or** MWCNT sens longitudinal(1phr)	-126 -127 (+1%)	-	0.25 0.5 (+100%) 2 (+700%)	Étude à 25% de déformation
	NR [123]	NR(100phr) - Sulfur(1.5phr) - ZnO (3phr) - Stearic acid(2phr) - Cyclohexylbenzothiazole sulfenamide(1.5phr) - MWCNT(2phr)	-	-	8.3 7.8 (-6%)	650 490 (-25%)
	NR [124]	NR(100phr) - ZnO(5phr) - Stearic acid(3phr) - Sulfur(2phr) - Antioxidant(Polymerized trimethyl quinoline)(1phr) - MBTS(mercapto benzothiazole sulphenamide)(1.2phr) -TMT(tetramethyl thiuram disulfid)(0.6) - MWCNTpure(1phr) - MWCNT silane functionalized (0.2gsilane/1gCNT)(1phr)	-	-	21.7 20.0 (-8%) 26.2 (+21%)	593 481 (-19%) 559 (-6%)
	NR [125]	NR(100phr) - ZnO(5phr) - Stearic acid(3phr) - Sulfur(2.8phr) - *Ncyclohexyl2benzothiazolesulfenamide(1.3phr)* - *2mercaptobenzothiazole purified*(0.1phr) - PurifiedCNT(25phr) - ball-milledCNT(25phr)	-66 -64 (3%) -63.5 (+4%)	-	7.1 19.4 (+173%) 25.5 (+259%)	690 505 (-27%) 490 (-29%)
	NR *SMR CV60* [127]	NR(100phr) - Curing agent - MWCNT(5phr)	-	-	0.2 2.5 (+1150%)	740 310 (-58%)
	NR [126]	NR(100phr) - ZnO (5phr) - Stearic acid(3phr) - Sulfur(2.8) - *N-Cyclohexyl-2-benzothiazole-*	-64.2 -62.8 (+2%)	250 255 (+2%)	7.2 22.5 (+212%)	680 480 (-29%)

		sulfenamide(1.3phr) - 2Mercaptobenzothiazole Ball-milled(0.1phr) - N326(phr) **or** CNT(25phr)	-62.5 (+3%)	290 (+16%)	24.9 (+246%)	495 (-27%)
	NR [128]	NR(100phr) - formule inconnue Acide treated MWCNT(10phr)	-61 -57 (+7%)	340 355 (+4%)	0.6 1.8 (+200%)	911 616 (-32%)
POSS	FKM [156]	FKM(100phr) - CaO(3phr)- MgO(4phr) - POSS(5phr)	Par DMA -24 -12 (+50%)	-	0,15 0.22 (+47%) 0.29 (+93%)	252 185 (-27%) 372 (+48%
	FKM (poly(octafluoropentyl acrylate)) [147]	FKM(100phr) - Io13 POSS(6phr) - AIBN(Reaction initiator)	-27 -26 (+4%)	Temp à 2% deg 291 320 (+34%)	-	-
	PDMS [154]	Silicone - curing system - KOH siloxanolate - Ph12-POSS/D4/Ph8D4	-112 -109 (+3%)	Temp à10% deg 280 380 (+36%)	-	-
	PDMS (PDMS with Si-H as pendant units) [153]	Silicone(100phr) - curing system - Monofunctional phenyl POSS(5phr)	-114.4 -107.4 (+6%)	354 473 (+34%)	-	-
	PDMS [139]	PDMS(100phr) - curring system -POSS(20phr)	-	-	0.10 0.25 (+150%)	60 80 (+33%)
	PDMS [148]	PDMS - 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane(0.7phr) - octavinylPOSS(28.4phr)	-	446 474 (+6%) (dans l'argon)	-	-
	PDMS [155]	Hydroxyl-terminated PDMS(100phr) - Fumed silica(15phr) - Methyl silicone oil(10phr)- Methyltrimethoxysilane (MTMOS=cross-linker)(0.15phr) - cross-linker divinylhexa[(trimethoxysilyl)ethyl]- POSS (DVPS)(4phr)	-	470 525 (+12%)	0.58 0.75 (+44%)	26.6 124.6 (+292%)
	PDMS [146]	Vinyl terminated polydimethylsiloxane (100phr) - Fumed silica(8phr) - PMHS(polymethylhydrogenosiloxane= Cross linker)(16phr) - PH(vinyl-POSS and = Cross linker)(13.4phr)	-	Temp à10% deg 357 363 (+2%)	0.4 0.6 (+50%)	270 250 (-7%)
	NR [152]	NR(100phr) - DCP - *Octadecanoic acid* - ZnO- *CBTS(N- Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid)* - POSS_NH2(3phr)-	-62.1 -63.3 (-2%)	318 324 (+2%)	14 35 (+150%)	440 775 (+76%)

Annexe 2 : Synthèse et purification des CNT

Les premiers CNT ont été produits par une décharge électrique en utilisant des électrodes en graphite dans un environnement de gaz inerte [77]. Cette méthode, peu coûteuse, a permis de produire de grandes quantités de nanotubes. La différence des modes de synthèse e est liée à la nécessité d'utiliser un catalyseur allié à un gaz carboné à une température adaptée. Les enjeux pour la production de SWNT résident dans le contrôle du diamètre, de l'angle chiral et du taux de pureté. Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes de production des CNT mono ou multiparois (Figure 204). Ces méthodes ont des points communs : une source de carbone, des températures élevées, une atmosphère inerte et de(s) catalyseur(s) métallique(s) (Fe, Co, Ni...).

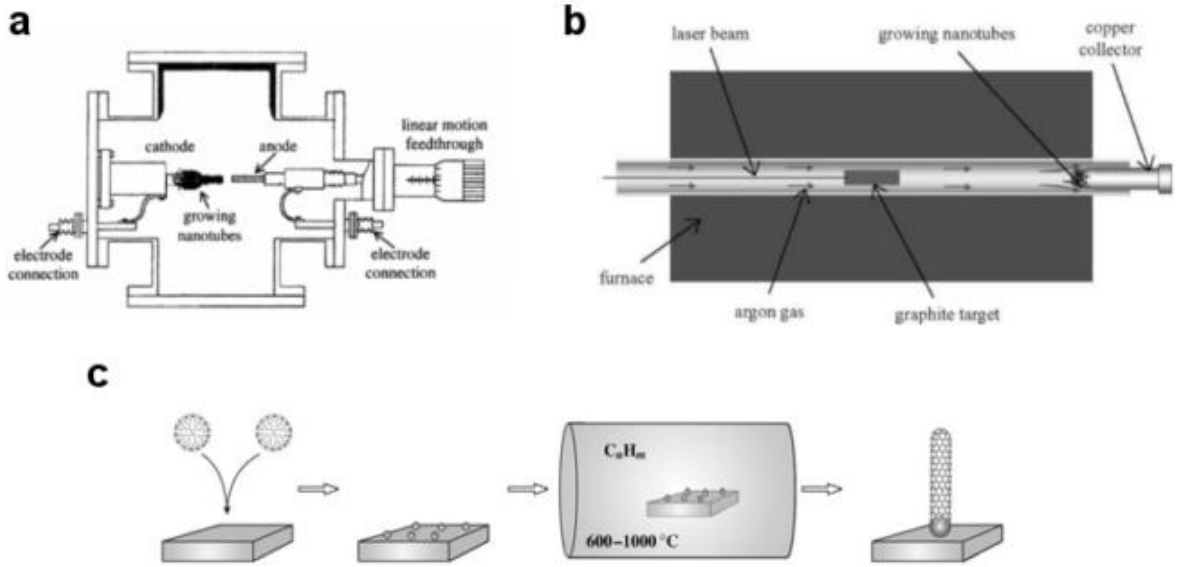


Figure 204 : a) Schéma illustrant la méthode d'arc électrique, b) Schéma du procédé d'ablation laser, c) Schéma de la méthode de décomposition chimique en phase vapeur sur un catalyseur fixe [81].

Voici une description succincte de ces méthodes [86][87][310][95] :

- L'arc électrique : Cette technique est basée sur la sublimation du graphite par un arc électrique amorcé entre deux électrodes en graphite. Un plasma chaud (~6000°C) est formé entre les deux électrodes, l'anode étant progressivement sublimée. Les espèces carbonées sublimées dans le plasma vont se recombiner à l'extérieur et les produits formés vont se déposer sur les parois du réacteur. Avec des électrodes en graphite pur, on obtient un dépôt contenant des MWNT. Cette méthode possède un rendement élevé et un faible coût, mais elle produit également beaucoup d'impuretés sans contrôle précis de la longueur et du rayon des nanotubes.
- L'ablation laser : Cette technique est basée sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, dans un four à 1200°C. La synthèse des SWNT nécessite l'utilisation d'un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite, sans quoi des MWNT sont formés. Cette technique a permis de découvrir les fullerènes. Elle permet d'obtenir des nanotubes de haute qualité mais avec un rendement faible et une mise en œuvre complexe. Une méthode identique mais plus simple utilisant un laser CO_2 continu, émettant à 10,6µm à température ambiante a été récemment développée.
- La décomposition catalytique : Egalement appelée décomposition sous haute pression de CO (HiPCO). Cette technique est utilisée pour obtenir des monoparois de très petits diamètres (~ 0,7nm). Elle s'effectue par croissance en phase gazeuse catalytique de monoxyde de carbone et de pentacarbonyle de fer ($Fe(CO)_5$), sous pression dans une enceinte à 1200°C. L'originalité de

la méthode réside dans la création du catalyseur *in situ*, par la décomposition du gaz précurseur. Cette méthode est facilement industrialisable.

- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : Cette méthode s'effectue à partir de gaz d'hydrocarbures déposés sur des surfaces catalytiques, en présence de dihydrogène (ou autre gaz type Argon et/ou acetylene) à haute température (>700°C). Les CNT se forment sur les plots de catalyseur. On obtient un contrôle précis de la qualité des CNT. Un des avantages de cette méthode est la production en continue. C'est la méthode privilégiée pour la création de MWNT car pour l'instant la technologie n'est pas applicable aux monoparois.

Les productions par voie chimique sont prisées en raison du compromis taux d'impuretés/rendement qu'elles offrent. La méthode CVD permet d'ajuster la longueur et le diamètre des CNT plus facilement en modifiant la nature du catalyseur. De plus, les rendements élevés (~10kg/jour) et le taux d'impuretés moindre rendent ce procédé plus adapté à l'industrialisation. Les MWNT produits par CVD sont vendus par FutureCarbon, Arkema, Nanocyl, Hyperion Catalysis International et les SWNTs produits par HiPco sont vendus par Carbon Nanotechnology.

Au cours de la synthèse, qui peut selon le choix augmenter considérablement le prix, des impuretés sous forme de particules de catalyseur (qui peuvent être recouvertes de feuillets graphitiques), des phases carbonées (amorphes ou en oignons) et des fullerènes non-tubulaires sont également produites. Une étape de purification est donc nécessaire. Ces défauts peuvent aussi être des cycles non hexagonaux dans le réseau de graphène qui peuvent être des pentagones ou des heptagones introduisant respectivement des courbures positives ou négatives du tube. La combinaison de ces défauts peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ils peuvent par exemple expliquer les variations de chiralité le long d'un tube ou encore la forme torsadée de certains MWNT. La Figure 23 (cf. 1-III.1.1) fait apparaître à la place des défauts « Stone-Wales », des défauts d'hybridation sp^3 ou encore des lacunes dans la structure atomique. Ces défauts de structure ainsi que les extrémités des CNT sont des zones plus réactives pouvant être facilement fonctionnalisées ou oxydées, lors de l'étape de purification.

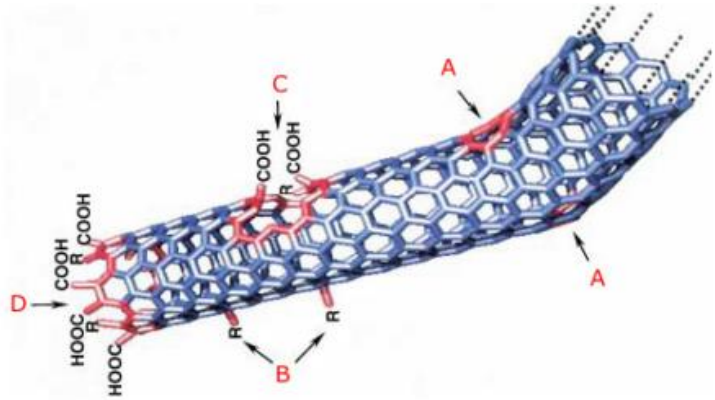


Figure 205 : Défauts usuels des SWNT [81] A : Cycles à 5 ou 7 carbones dans la structure conduisant à un coude. B : site hybridé sp3 (R = H ou OH). C : Endommagement par des conditions oxydantes laissant un trou dans la structure et des fonctions acides. D : Ouverture d'un SWNT à une extrémité et terminé par des fonctions acides. En plus des terminaisons -COOH, des terminaisons -NO2, -OH, -H et C=0 sont possibles.

Il existe principalement deux grandes techniques de purification, qui sont souvent couplées :

- L'oxydation thermique (205-750°C, sous atmosphère oxydante) ou chimique (traitement à l'acide) est basée sur le fait que la surface des nanotubes est plus résistante que ses extrémités qui sont formées de pentagones comme les polyèdres de carbone présents dans les impuretés [82]. L'oxydation permet l'ouverture des CNT et dans le cas de l'oxydation chimique la formation de fonctions OH et COOH sur les défauts des CNT (Figure 205)

- La séparation physique (filtration ou centrifugation) permet de purifier les CNT grâce à leur spécificité physique comme leur facteur de forme ou leur densité

Annexe 3 : Synthèse des POSS

Les POSS ont été découverts, il y a maintenant soixante-dix ans par Scott. Celui-ci obtient alors un $(RSi_{1.5}O)_2$, qu'il nomme méthylesilsesquioxane. Il fait cette découverte au cours de l'étude du réarrangement thermique d'une chaîne de méthylpolysiloxane synthétisée à partir de diméthyldichlorosilane et de méthyltrichlorosilane. Dix-neuf ans plus tard, Brown et Vogt [140] arrivent à synthétiser le dimère : Cyclohexyl-$T_2(OH)_4$. En augmentant le taux d'acétone dans un mélange eau/acétone destiné à l'hydrolyse de trichlorosilane ($CySiCl_3$), ils ont obtenu les produits suivants : $[Cy_7Si_7O_9(OH)_3]$, $[Cy_6Si_6O_9]$ $[Cy_8Si_8O_{11}(OH)_2]$ (Cy = Cyclohexyl) comme indiqué sur la Figure 206

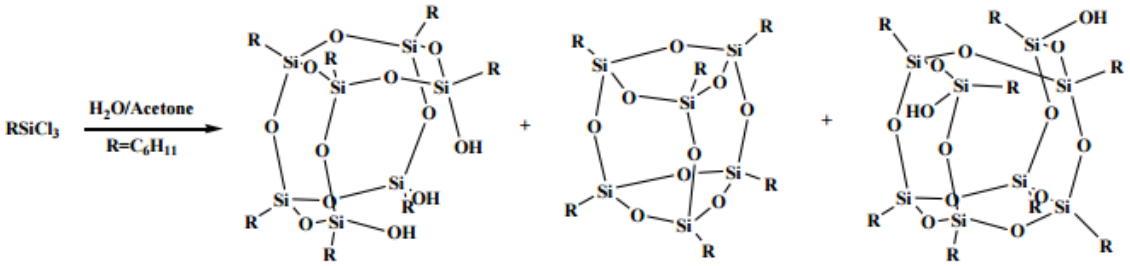


Figure 206 : Préparation du POSS par hydrolyse du trichlorosilane [141].

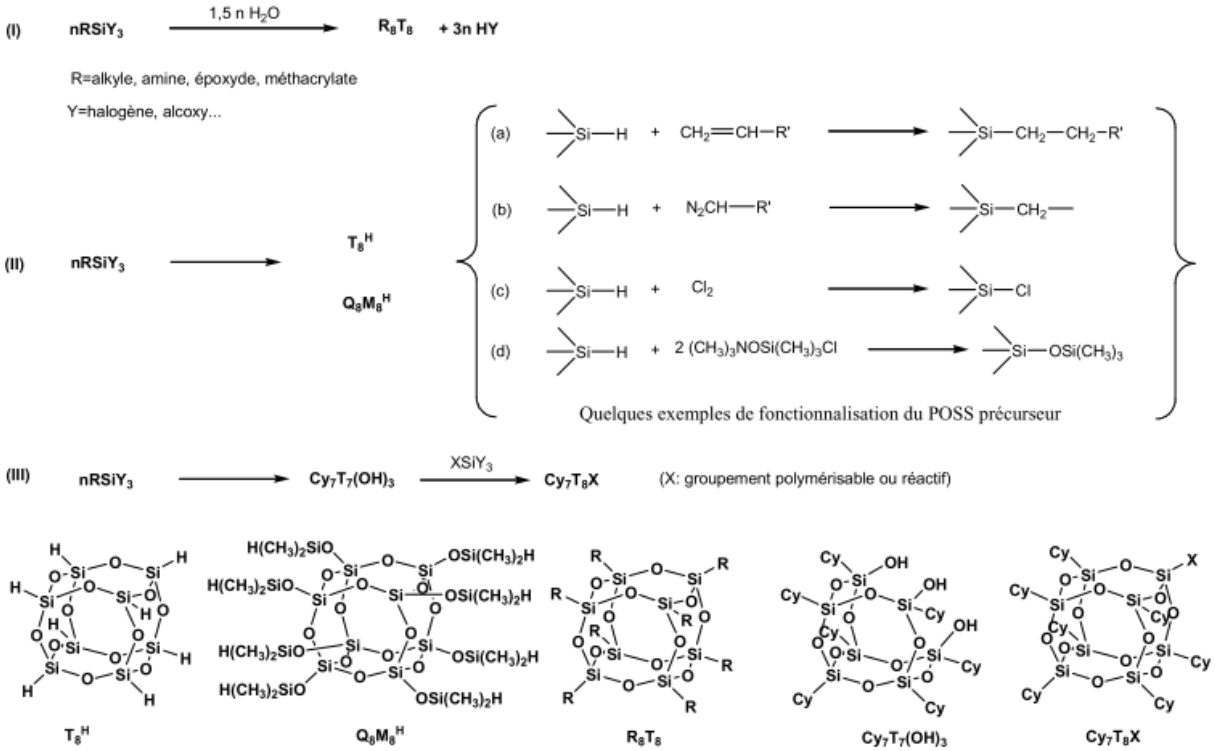


Figure 207 : Principales voies de synthèses des POSS T_8 [134].

Le développement de ces particules a été freiné par les difficultés de synthèse. A partir des années 1990 et grâce aux travaux collaboratifs entre universités et entreprises, de nombreuses méthodes de synthèse et de modification chimique ont été développées (le groupe Feher avec l'Université de Californie-Irvine, le groupe de Lichtenhan de l'Air Force Research Laboratory et le groupe Agaskar avec Virginia Polytechnic Institute and State University). Le groupe Lichtenhan est le pionnier dans l'utilisation des POSS pour des applications liées aux polymères [132][134]. La synthèse de POSS comprend principalement le contrôle de l'hydrolyse et de la condensation de silane réactif. Cela se fait par le biais

de trois méthodes (Figure 207), reportées par Voronkov [311], Feher [135], Li [129] et très récemment par Cordes [143].

La première voie est une méthode directe qui consiste à remplacer des groupes fonctionnels (Figure 207-I). Pour cela, on forme le cœur inorganique tridimensionnel en se servant de la réaction d'hydrolyse/condensation de $RSiY_3$ (Figure 208) où R est un hydrogène ou un groupement organique stable (méthyle, phényle, ou vinyle par exemple) et Y est un substituant réactif (halogène, OH ou OR) [134]. Les POSS possèdent huit substituants identiques. Cette méthode est adaptable si l'on souhaite obtenir des substituants différents ($RSiY_3$ et $R'SiY_3$, avec $R \neq R'$). Pour cela, il faut réaliser une réaction de co-hydrolyse/condensation de deux composés de la même famille. Cependant, cette méthode conduit souvent à un mélange de produits de différentes fonctionnalités qu'il est ensuite difficile de purifier.

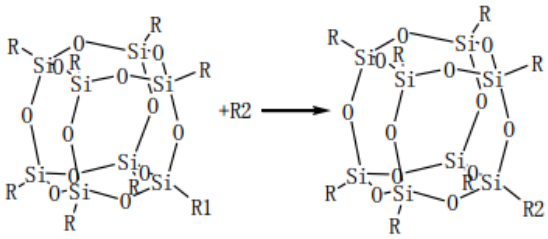


Figure 208 : Synthèse par conversion des groupes fonctionnels [141].

La seconde voie (Figure 207-II et Figure 209) consiste au contrôle du clivage des POSS préformés. Elle se déroule en deux étapes. Tout d'abord, préparation des POSS précurseurs de type T_8 ou Q_8M_8 et porteurs de fonctions silane (Si-H) et de l'anion silicate ($Si_8O_{20}^{8-}$), puis fonctionnalisation sans modifier la cage inorganique. Grâce aux sites réactifs, les groupements organiques peuvent être attachés aux sommets de la cage via des réactions d'hydrosilylation (addition de fonction silane (Si-H) sur un composé organique insaturé) ou de condensation (réaction chimique au cours de laquelle deux molécules, ou deux parties d'une même molécule, se combinent pour former une molécule). Cette voie est utilisée pour produire des POSS multifonctionnels et monofonctionnels. Pour les POSS monofonctionnels, cette voie nécessite de jouer sur le taux de réactifs.

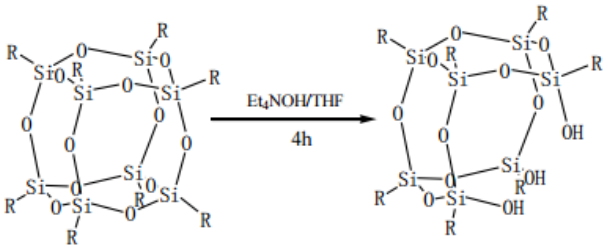


Figure 209 : Synthèse par réaction de clivage de la cage de POSS [141].

La dernière voie (Figure 207-III et Figure 210) est appelée "corner-capping" (fermeture des sommets). Elle consiste en la fermeture de la cage non totalement condensée de type $R_7Si_7O_9(OH)_3$. Cette méthode a été développée par Feher et al. [135]. Elle permet de synthétiser sélectivement des POSS monofonctionnels. La synthèse de silsesquioxanes non totalement condensés est très longue et non sélective. De plus, elle n'est efficace qu'avec un nombre restreint de substituants organiques (cyclopentyle, cyclohexyle, iso-butyle et phényle). Ce moyen de synthèse est donc très limité.

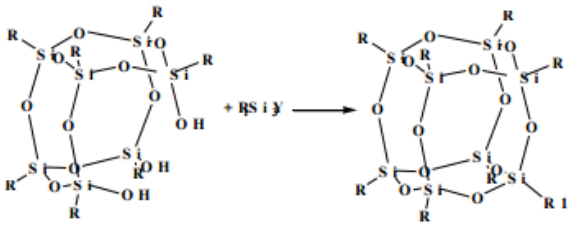


Figure 210 : Synthèse par la réaction dite "corner-capping" [141].

Annexe 4 : Définition de la viscosité Mooney

L'essai de viscosité Mooney permet d'appréhender le comportement du matériau lors de sa transformation par un test simple et rapide en laboratoire nécessitant peu de matière, de main d'œuvre, et d'argent [312].
Pour être transformés et mis en œuvre, les composés en caoutchouc non-vulcanisés ne doivent pas avoir une viscosité trop élevée et un taux d'écoulement (appelé fluage) adapté. Le fluage est le temps nécessaire pour qu'un composé s'écoule et prenne la forme du moule. Cela doit se produire avant le début de la vulcanisation.

L'essai se réalise sur un rhéomètre selon les conditions de la norme ISO 289-1.
On mesure le couple à appliquer dans des conditions spécifiées pour faire tourner un disque métallique dans une chambre cylindrique étanche remplie de caoutchouc.
La résistance opposée par le caoutchouc à cette rotation exprimée en unités arbitraires, est la consistance Mooney de l'éprouvette.
L'indice consistométrique Mooney est la valeur du couple de torsion exercé sur le rotor, exprimée en unités Mooney, indiquée par l'appareil après un temps de préchauffage de 1 min suivi d'un temps de rotation du rotor généralement de 4 ou 8 min (Figure 211). L'essai peut être réalisé à différentes températures. L'ensemble des choix de mesure est indiqué avec la valeur de consistance en point Mooney comme suit : -- point Mooney à ML(1+4) à --°C.

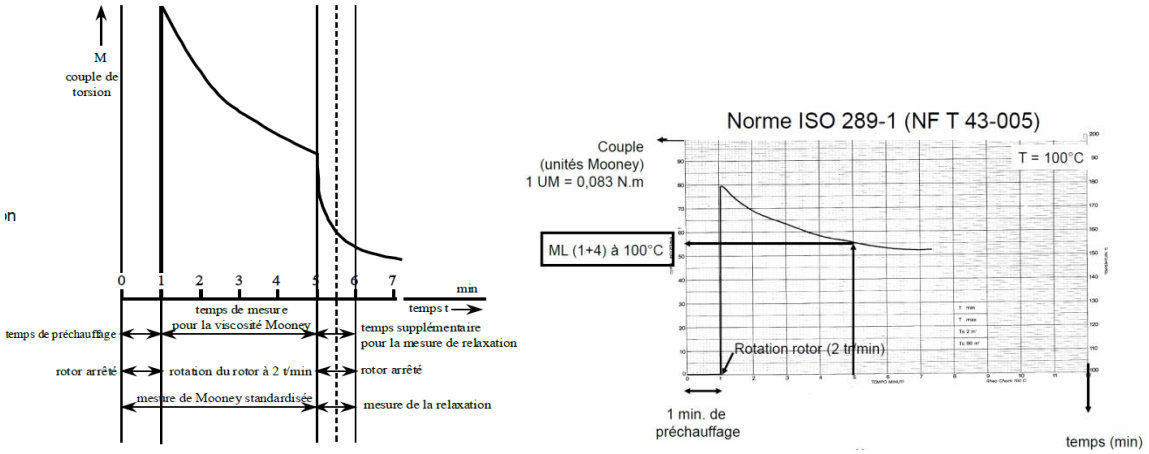


Figure 211 : Exemple de courbe obtenue à l'issu d'un essai de consistance Mooney [312]

La relaxation Monney est définie par la relation suivante [312] :

$$MR = \frac{M_{30}}{M_0} \times 100$$

où MR = couple après 30s de relaxation
M_0= couple initiale à l'arret du rotor

Annexe 5 : Présentation de la préparation des piluliers et du Handcoater

La Figure 212 présente la préparation des piluliers avant introduction du solvant dispersif (acétone).



Figure 212: Préparation des piluliers.

La Figure 213 présente la machine utilisée pour la réalisation des films minces (cf. 2-III.1.).



Figure 213 : Elcometer 4340, utilisé pour la création de films minces.

Annexe 6 : Choix de la vitesse des essais de traction

Les choix de modélisation définissent l'approche expérimentale mais également les conditions expérimentales. En effet, l'hyperélasticité pure ne présente aucune sensibilité à la vitesse et ce, quel que soit le modèle (le potentiel de déformation) choisi. Seule la viscoélasticité est sensible à la vitesse. De ce fait, les essais mécaniques sont réalisés avec une vitesse faible pour éliminer la viscoélasticité. Pour identifier cette vitesse de manière rigoureuse, il faut déterminer la vitesse de déformation pour laquelle, celle-ci n'a pas d'influence sur le comportement de l'élastomère.

Pour justifier la vitesse de la traverse à appliquer, on procède de la manière suivante :

- On réalise deux essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes HC à différentes vitesses de déformation : un premier essai à $v_1 = 1\text{mm/min}$ (vitesse minimum de la machine de traction ZWICK) et un deuxième à $v_2 = 5 \times v_1$ avec v_i la vitesse de la traverse. La vitesse de déformation est donnée par :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{vitesse\ de\ la\ traverse}{l_0} \frac{[mm/min]}{[mm]} = \cdots\ [min^{-1}] = \cdots\ [s^{-1}]$$

- On superpose ensuite les deux courbe σ-ε obtenues. Si les courbes se superposent cela signifie qu'à ces vitesses de déformations, on peut négliger la viscoélasticité et ne considérer que l'élasticité puisqu'il n'y a pas d'influence de la vitesse sur le comportement du matériau.

La superposition des courbes aux différentes vitesses montre que les résultats sont similaires (Figure 214). On peut, par conséquent considérer qu'à 1mm/min l'effet de la viscoélasticité n'est pas perceptible et peut donc être négligé. On valide alors cette vitesse pour la suite des essais.

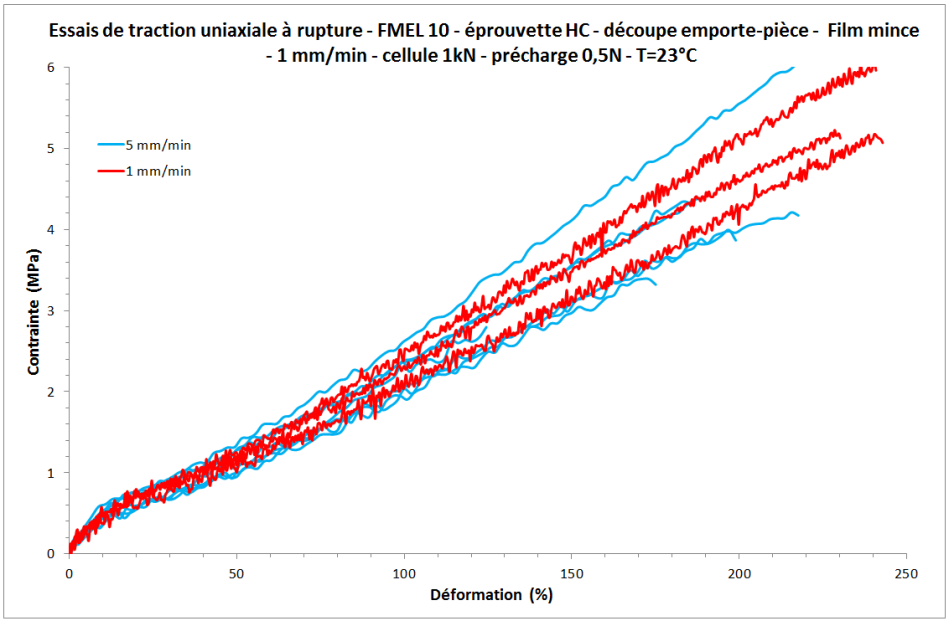


Figure 214 : Essais de traction uniaxiale pour valider le choix de la vitesse sur F10MC

Annexe 7 : La stéréo-corrélation d'images

- **Présentation générale**

La technique de corrélation d'images numériques (CIN) est une méthode optique sans contact de mesure de champs cinématiques 2D ou 3D. La technique reste identique dans les deux cas. Elle consiste à mettre en correspondance deux images numériques d'une surface plane observée à deux états distincts de déformation. Un état dit « de référence » et un état dit « déformé ». Les images sont discrétisées spatialement par un capteur numérique. L'image est donc sub-divisée en plusieurs « imagettes » ou pixels de mêmes dimensions, ce qui forme un maillage. On obtient, pour chaque pixel, une valeur de niveau de gris. Le pixel homologue de la première image est déterminé dans la seconde, mesurant la ressemblance entre deux pixels en maximisant un coefficient de corrélation sur leur voisinage. On obtient alors la translation de « l'imagette » au cours de la sollicitation et donc, de manière général, le champ de déplacement pour chaque « imagette ». Le tenseur des déformations est calculé par dérivation du champ de déplacement selon la théorie de Cauchy Green pour des grandes déformations.

La technique de corrélation peut fonctionner correctement seulement avec des objets ayant une surface avec une texture suffisamment aléatoire. Si l'objet n'est pas naturellement texturé, diverses techniques existent pour déposer un mouchetis sur sa surface et permettre l'utilisation de la corrélation. La qualité des images et les niveaux de gris appliqués sur les structures sont la base du calcul effectué par les logiciels de corrélation.

La différence entre la corrélation 2D et 3D, réside dans le nombre de caméras utilisées. Pour de la corrélation 2D, on utilise un système à une caméra alors que pour de la corrélation 3D ou stéréo-corrélation, deux caméras sont nécessaires. La corrélation 2D est plus facile à mettre en place que la 3D mais présente deux inconvénients majeurs. D'une part, elle ne permet de mesurer que des déformations planes. D'autres part, elle nécessite que le plan de déformation et le plan image de la caméra soit parfaitement parallèles et le restent pendant l'essai (sinon on observe des déplacements de corps rigide), ce qui est difficile à garantir. La stéréo-corrélation pallie ces problèmes puisque celle-ci est basée sur le principe de triangulation.

- **Principe de la mesure**

Pour cela, les essais de traction à rupture sont couplés à la stéréo-corrélation. La stéréo-corrélation permet d'observer le champ de déformation. Pour chaque caméra, un champ de déplacement (quantifié de manière sub-pixelle) est calculé par corrélation d'images. On dispose alors des informations suivantes : des paires de pixels appariés dans l'état 0 : (i_1, j_1) caméra 1 avec (i_2, j_2) caméra 2. Ce résultat résulte de la procédure d'appariement; et des vecteurs déplacements 2D quantifiés de manière sub-pixelle pour chaque caméra : (u_1, v_1) pour la caméra 1 (u_2, v_2) pour la caméra 2.
On obtient donc pour chaque état de l'objet, les paires de pixels appariés : Etat 0 : (i_1, j_1) caméra 1 avec (i_2, j_2) caméra 2, et Etat 1 : $(i'_1, j'_1) = (i_1, j_1) + (u_1, v_1)$ pour la caméra 1 et $(i'_2, j'_2) = (i_2, j_2) + (u_2, v_2)$ pour la caméra 2 [313].
A partir de ces données, on peut donc calculer les coordonnées des points en 3D pour chaque état de l'objet, et ainsi les vecteurs déplacements 3D correspondants sont calculés [314].

- **Système utilisé** : stéréo-corrélation Gom + Logiciel ARAMIS Professional

Le système de stéréo-corrélation utilisé dans le cadre du stage est le système commercialisé par GOM. Il s'agit de la configuration 5M du système ARAMIS, composé de deux caméras de résolutions 2448 x 2050 (pixels) dont l'objectif mesure 35mm de diamètre. Ce système permet de mesurer des déformations allant de 0,01% jusqu'à plus de 100%. La mesure est très précise puisque l'incertitude est estimée par le constructeur, à 0,01% au maximum[178], [w5].

Annexe 8 : Chromatographie D'exclusion stérique (ou GPC, Gel Permeation Chromatography)

- **Principe générale**

Cette technique est utilisée pour mesurer les paramètres de distribution en masse de polymères. La chromatographie en phase liquide permet la séparation des molécules selon leur volume hydrodynamique, et ainsi d'éviter de favoriser une fonction chimique, un type de molécule, ... Le chromatogramme traduit la variation du soluté dans l'éluant en fonction du temps.
À mesure que l'échantillon est séparé et élué de la colonne, il peut être caractérisé par un seul détecteur de concentration (calibration conventionnelle) ou une série de détecteurs (calibration universelle et triple détection). La GPC est employée pour caractériser des polymères, des biopolymères, des protéines ou des nanoparticules naturelles ou synthétiques. Lorsque la séparation GPC est couplée à un détecteur de diffusion de lumière, à un viscosimètre et à un détecteur de concentration (triple détection), elle mesure la distribution de la masse molaire absolue, la taille des molécules, la viscosité intrinsèque et donne des informations sur la structure macromoléculaire, l'agrégation, la conformation et la ramification.

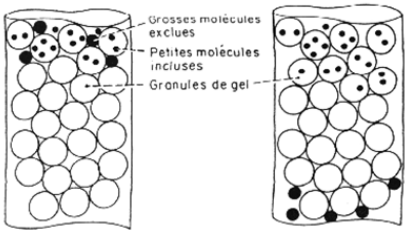


Figure 215 : Schéma de tamisage moléculaire [http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/ancien_site/CHIM/Chromato01/chromato1.htm].

Les molécules sont plus ou moins retenues suivant leur taille et leur possibilité de pénétrer dans les pores de la résine. Les grosses molécules qui ne peuvent pas rentrer dans les pores ne sont pas retenues. Les solutés sont élués dans l'ordre des masses molaires décroissantes (Figure 215). Le support (étalon) est constitué de billes dont les pores ont une dimension similaire à celle des molécules de polymère à analyser.
Les appareils standards de SEC sont équipés d'un système délivrant le solvant et d'un réfractomètre différentiel. Ce détecteur mesure la différence entre l'indice de réfraction de la solution éluée à un volume Ve et l'indice de réfraction du solvant. La réponse du détecteur est proportionnelle à la masse du polymère dissout, ce qui implique que le réfractomètre mesure la concentration massique de macromolécules. La mesure n'évalue pas la masse mais le volume hydrodynamique des molécules de polymère, soit l'espace occupé par les molécules de polymère en solution. Elle donne donc accès à la structure dite « secondaire » du polymère.
Des polymères commerciaux de faible indice de polydispersité et de masses moléculaires connues sont alors utilisés comme étalons afin d'obtenir la relation entre la masse moléculaire et le volume (V_e) ou le temps (t_e) d'élution. La relation utilisée est habituellement du type : log M =b_0- b_1 V_e= b0- b_1' t_e où b_0 et b_1 sont deux constantes positives qui dépendent à la fois de la nature de la colonne et du solvant utilisé pour une série de conditions expérimentales données. Les courbes d'étalonnage ainsi obtenues ne sont valides que pour des polymères de même nature chimique car deux molécules de polymère de même masse mais de nature différente n'ont pas nécessairement le même volume hydrodynamique. A partir de telles courbes d'étalonnage, la distribution de masse moléculaire d'un polymère de masse inconnue peut être déterminée, en supposant toutefois la réponse du détecteur linéairement proportionnelle à la

concentration. La méthode SEC requiert une durée d'analyse de 30 à 120min par échantillon (pour quelques milligrammes de polymère seulement) et permet d'atteindre, en fonction du type de détecteur, les paramètres M_n, M_w ou la mase moyenne viscosimtrique Mv dépendamment du type de détecteur utilisé.

- **Equipement utilisé et conditions expérimentales**

La concentration est de 1mg/ml de FKM dans du tétrahydrofurane (THF). Le débit est de 0,5mL/min et l'injection de 20mL. La mesure se fait par détection réfractométrique et UV (254nm). Les masses moyennes sont évaluées à partir d'un échantillon étalon de type polystyrene.

Annexe 9 : Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Sous un champ magnétique intense, certains noyaux sont comparables à de petits aimants, qui peuvent sous l'action d'un champ de radio fréquence (RF) convenable, absorber une certaine quantité d'énergie : c'est le phénomène de résonance. Il se traduit par le passage des noyaux d'un état énergétique favorable à un état énergétique défavorable [192].

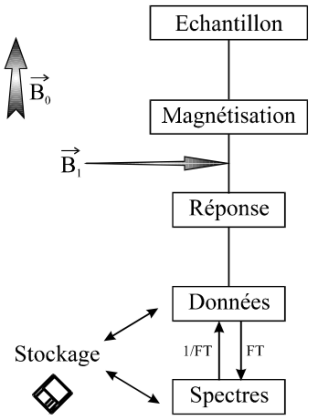


Figure 216 : Représentation schématique d'une expérience RMN [192].

- **Principe général**

Une expérience RMN consiste à évaluer la réponse d'un système de spins nucléaires suite à leur excitation par le biais d'un champ magnétique. L'échantillon est placé dans un champ magnétique statique intense (B_0) (Figure 216). Les molécules de cet échantillon sont soumises à un champ magnétique appliqué B_1 qui provoque une perturbation des atomes considérés. L'application de ce champ de radiofréquence (RF) choisie (impulsion ou "pulse") est de courte durée, quelques microsecondes. Les noyaux génèrent à leur tour un micro-champ magnétique qui sera capté par une bobine réceptrice, c'est le signal RMN Ces données sont envoyées à un ordinateur où elles sont analysées et transformées en signal. Le traitement mathématique, ou transformée de Fourier, permet de transformer le signal en spectre RMN [1].
Il est reconnu que chaque atome possède un nombre quantique de spin I. Si celui-ci est non nul, il donnera lieu à un signal RMN.

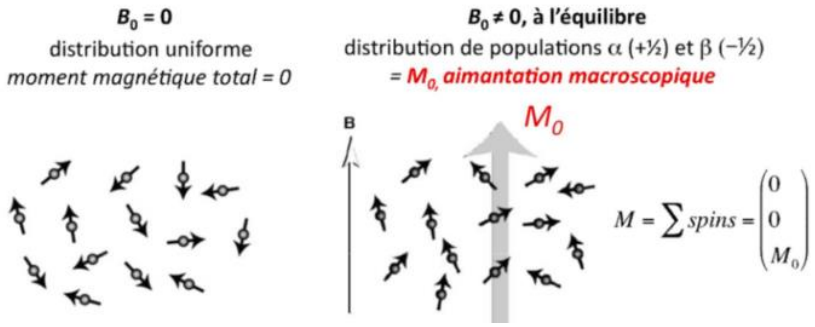


Figure 217 : Répartition de la population de spins en l'absence et en présence d'un champ magnétique externe (B0) En présence d'un champ, la répartition des spins entre les différents états d'énergie conduit à l'apparition d'une aimantation macroscopiques M0 alignée sur B0 [3].

En l'absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des noyaux seront orientés aléatoirement dans l'espace et leur somme sera nulle. L'application d'un champ magnétique B_0 les orientera dans le même sens que le champ (parallèle) ou dans le sens inverse (antiparallèle) (Figure 217). Ils adopteront un mouvement de précession atour du champ magnétique à une certaine vitesse angulaire : l'état dans laquelle se trouve les différents moments magnétiques des noyaux est appelé état de résonance. La fréquence de résonnance est appelée fréquence de Larmor.
L'orientation des spins sous l'action d'un champ magnétique correspond à une levée de dégénérescence de leurs niveaux d'énergie. L'ensemble des aimantations élémentaires formant une résultante M_0 est non nul et orientée selon la direction du champ magnétique B_0.

L'analyse RMN consiste à fournir le quantum d'énergie nécessaire pour induire une transition entre les différents niveaux d'énergie grâce à l'application d'un champ radiofréquence B_1 perpendiculaire à B_0 et possédant une certaine fréquence angulaire qui perturbe le système de spins. L'aimantation M sera alors décalée de sa position d'équilibre (M_0). Son retour à l'état d'équilibre après la suppression du champ B_1 est enregistré et permettra de fournir un signal mesurable par la RMN [190]

- **Equipement utilisé et protocole d'observation**

Les mesures RMN sont réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 300 fonctionnant à 300,13 MHz. Tous les échantillons sont préparés en dissolvant 5mg de FKM dans environ 5µL du solvant acétone-d6, dans un tube RMN de 5mm de diamètre. Les constantes de couplages (J) sont exprimées en Hertz. Les essais sont réalisés sans référence. Pour appliquer l'attribution des spectres, il est décidé de prendre le pic à -185,25 correspondant au C210 de l'article de Twum et al. [315] comme référence.

Annexe 10 : Analyses RMN du FKM

Le protocole d'essai est présenté en Annexe 9.

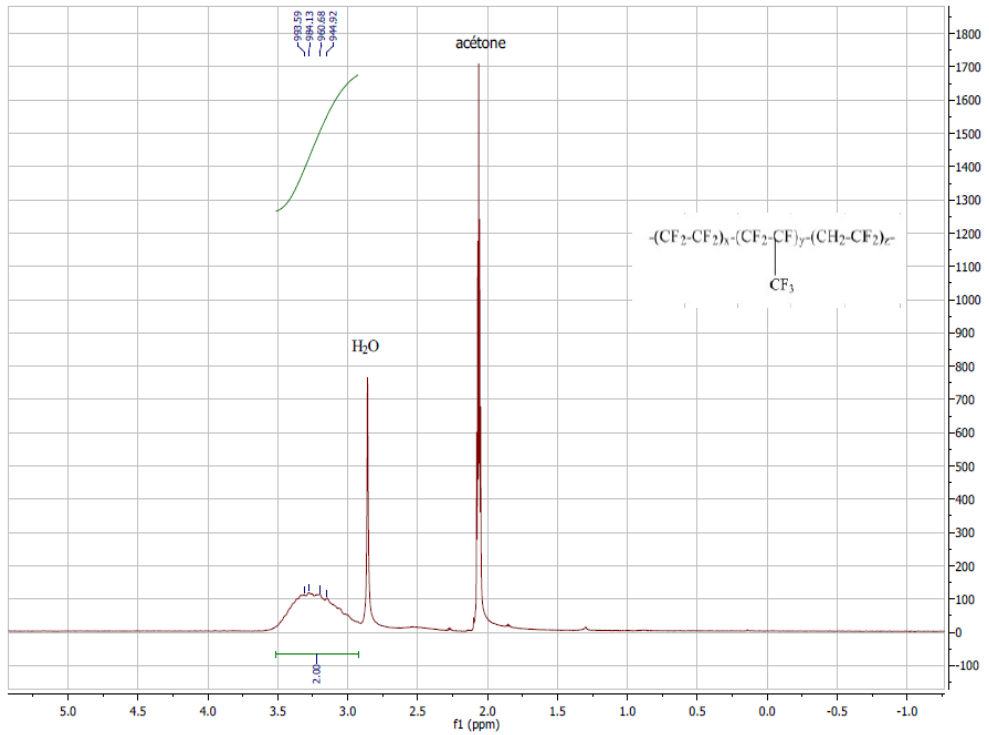


Figure 218 : Spectre RMN ^{1}H du FKM.

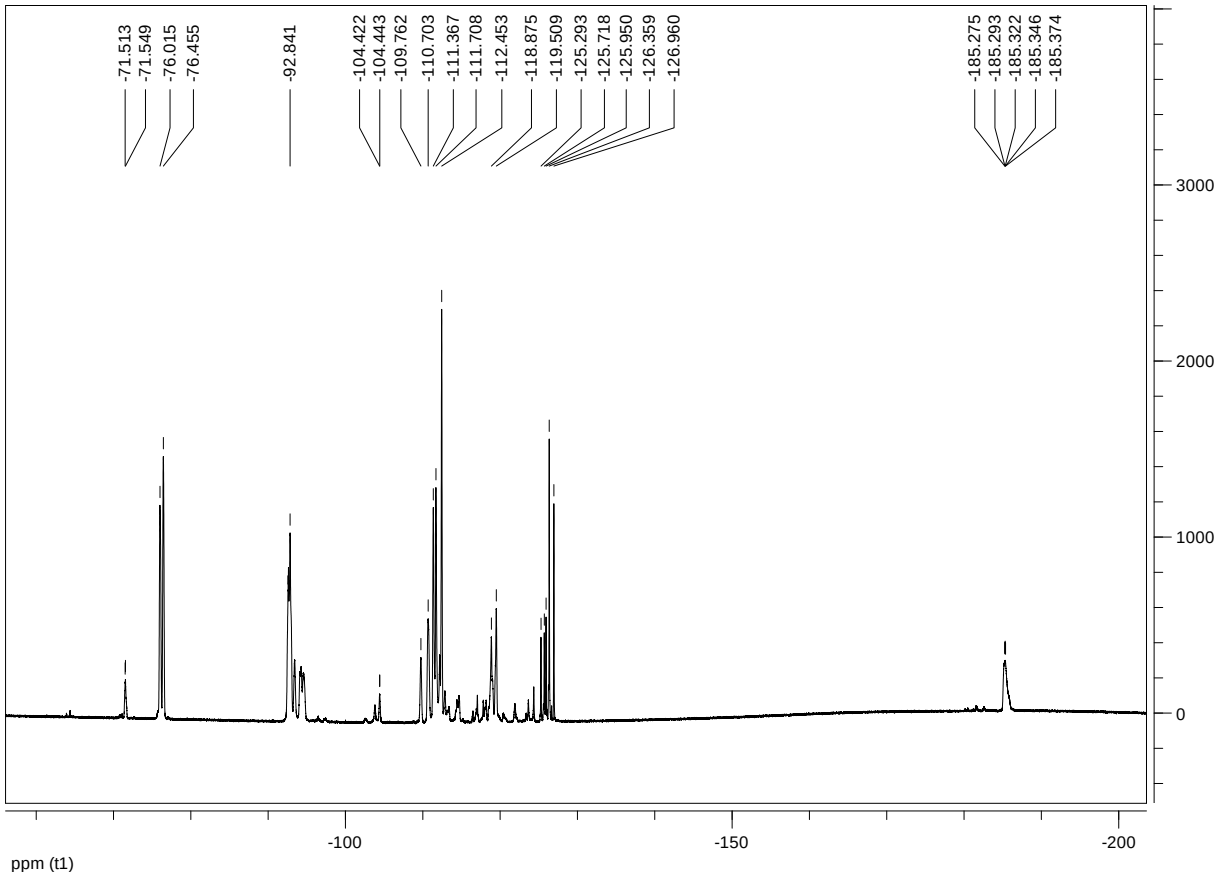


Figure 219 : Spectre RMN^{19}F du FKM.

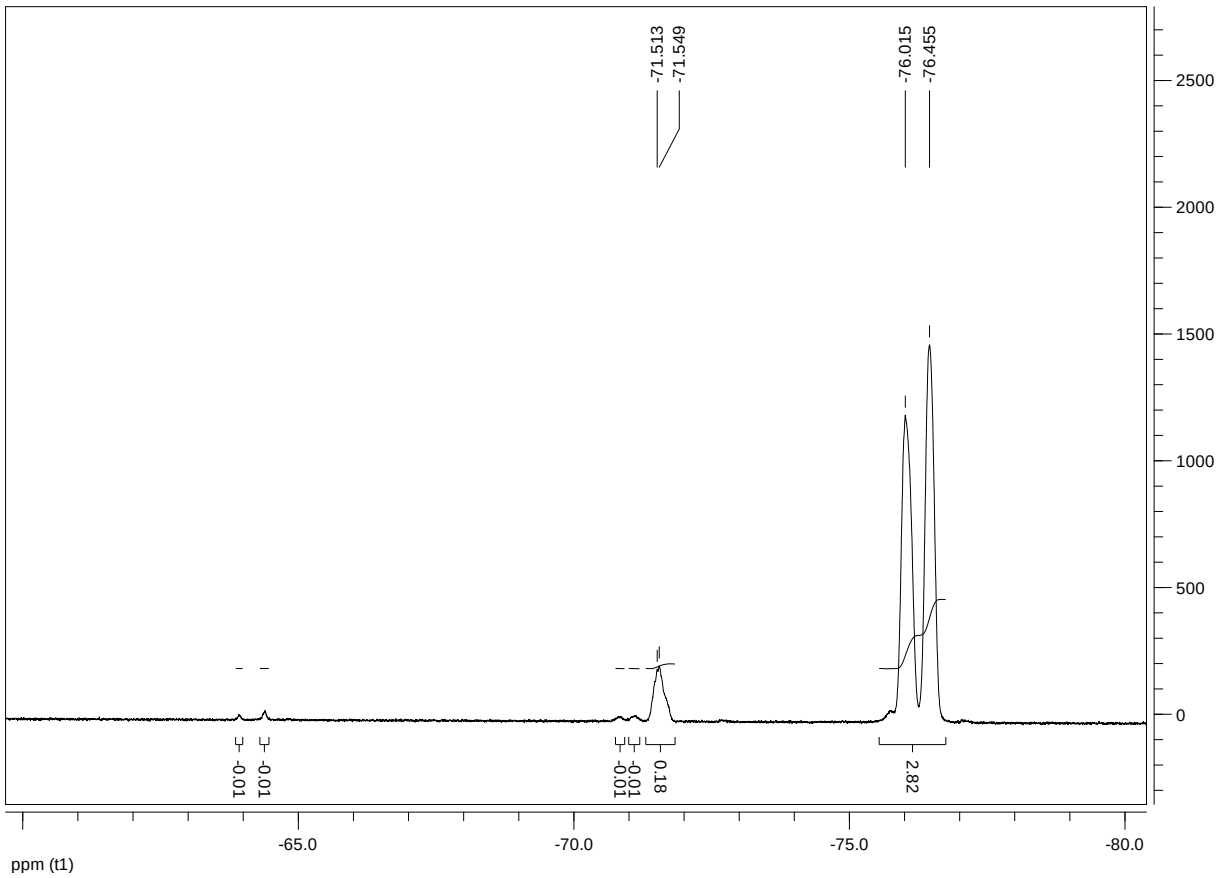


Figure 220 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S1.

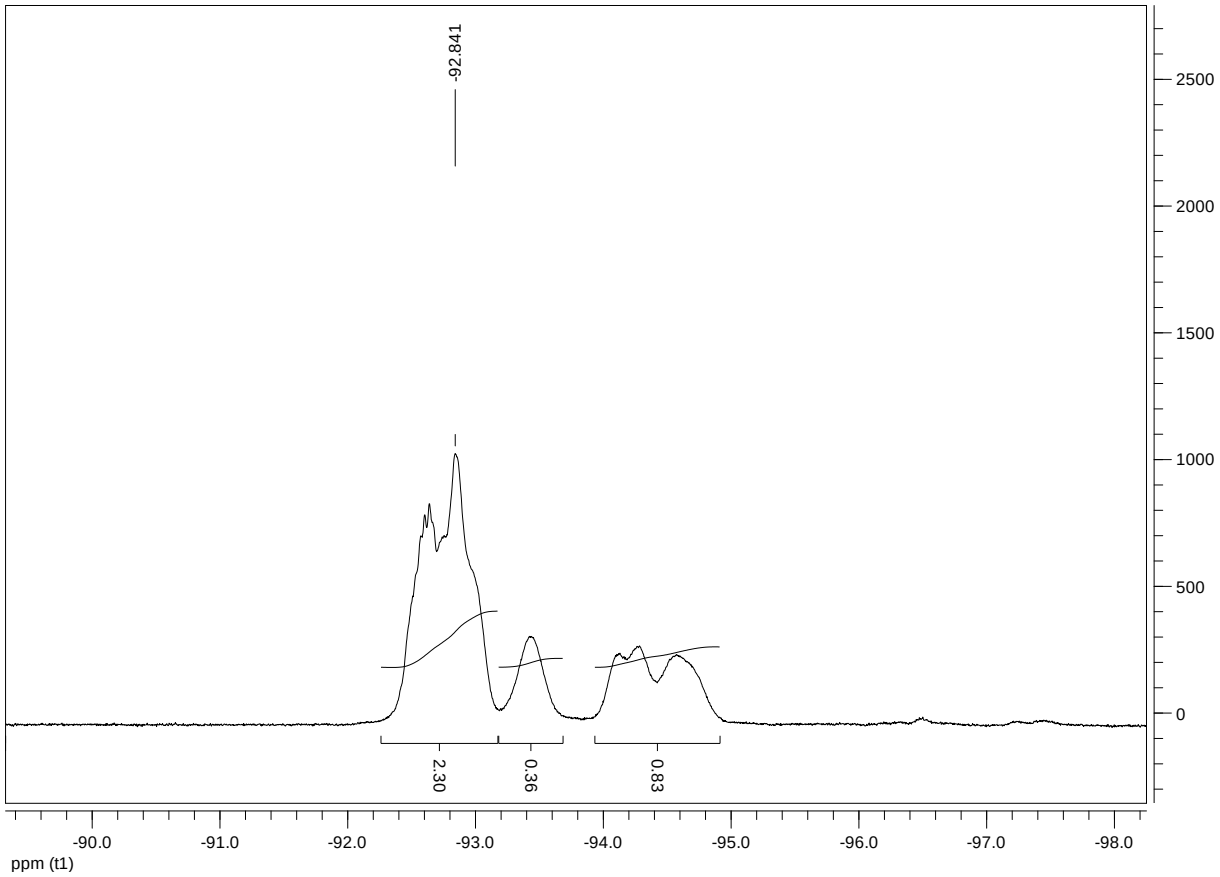


Figure 221 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S2.

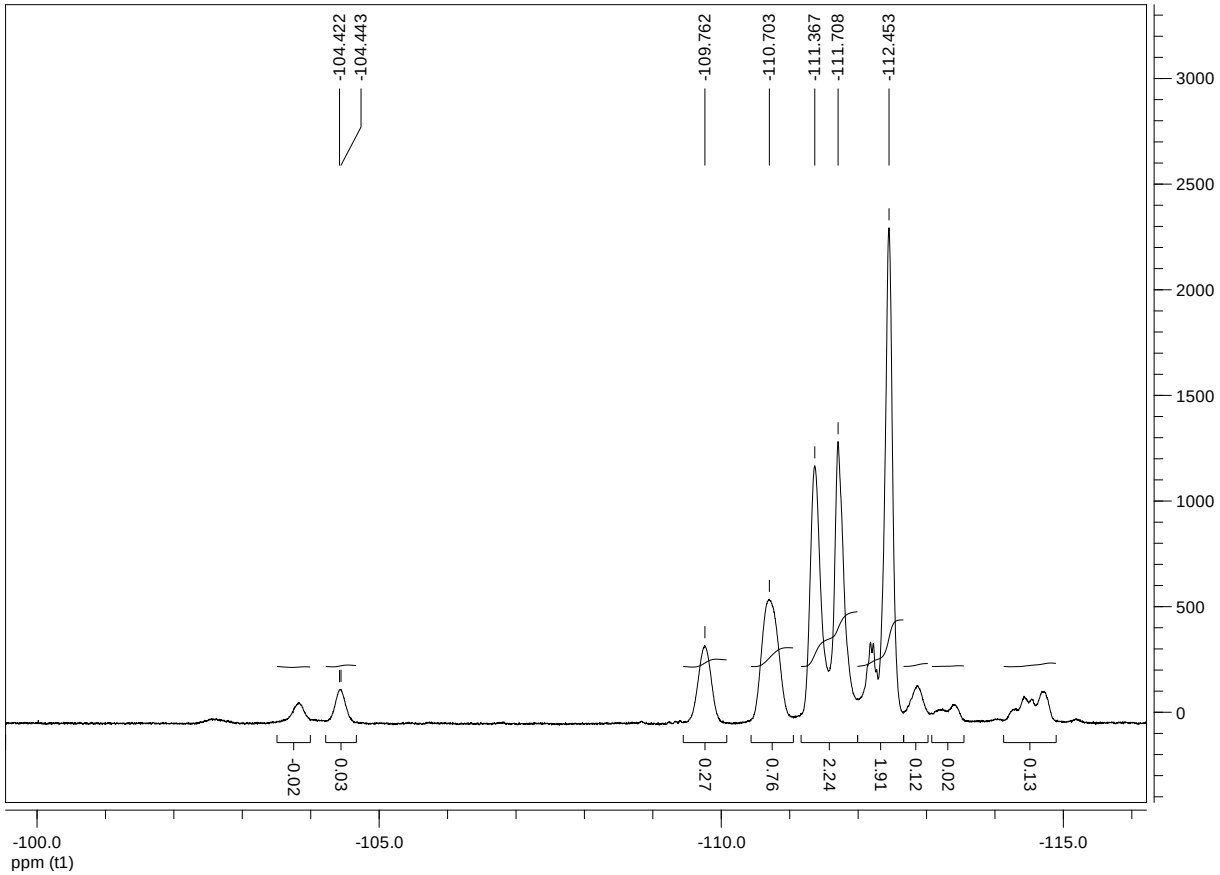


Figure 222 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S3.

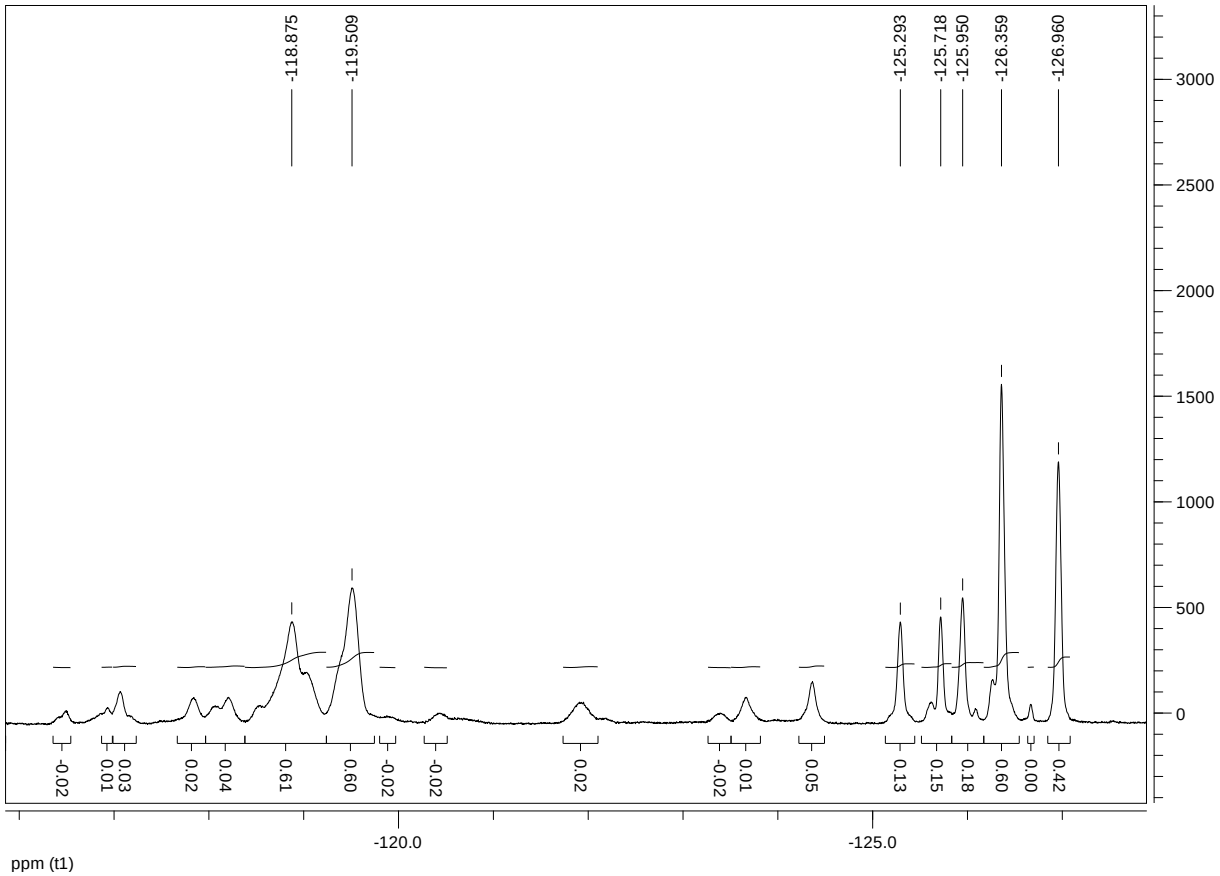


Figure 223 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S4.

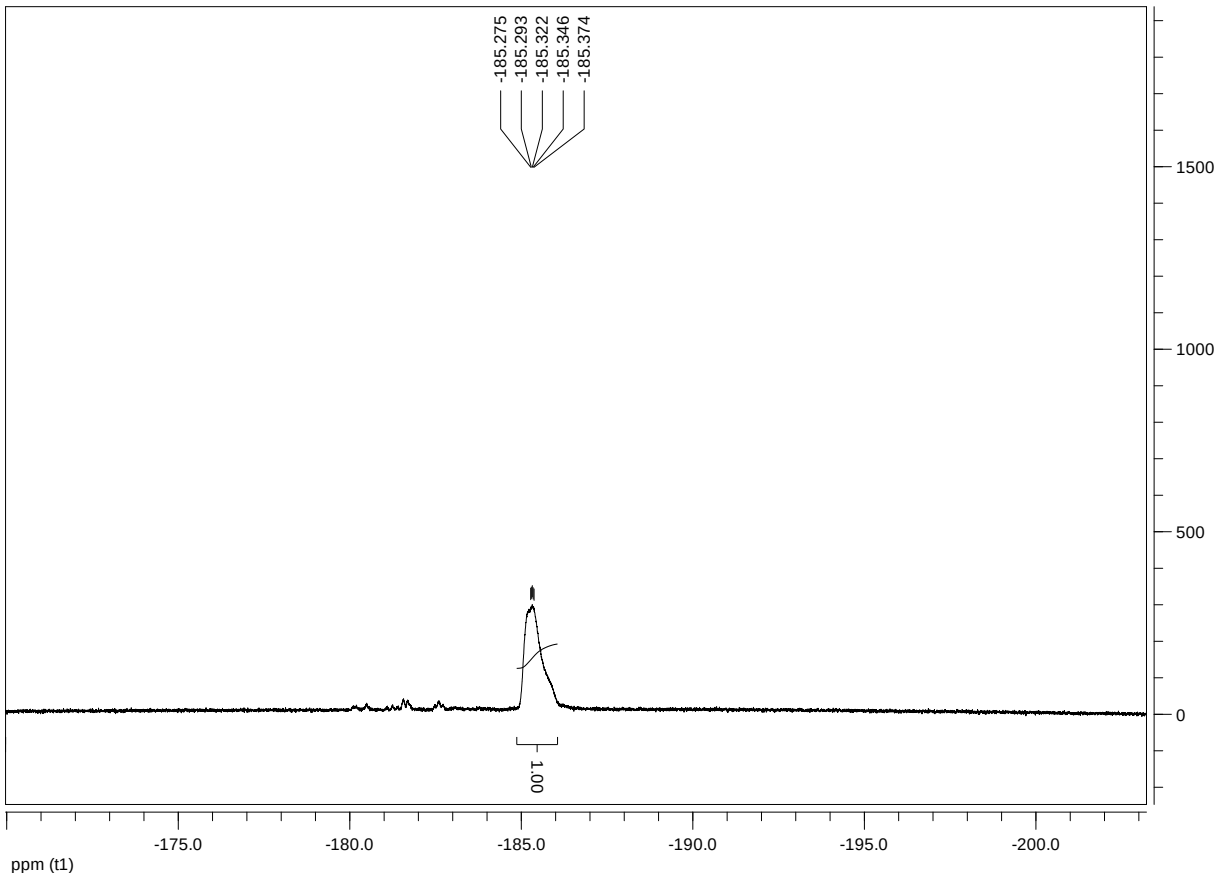
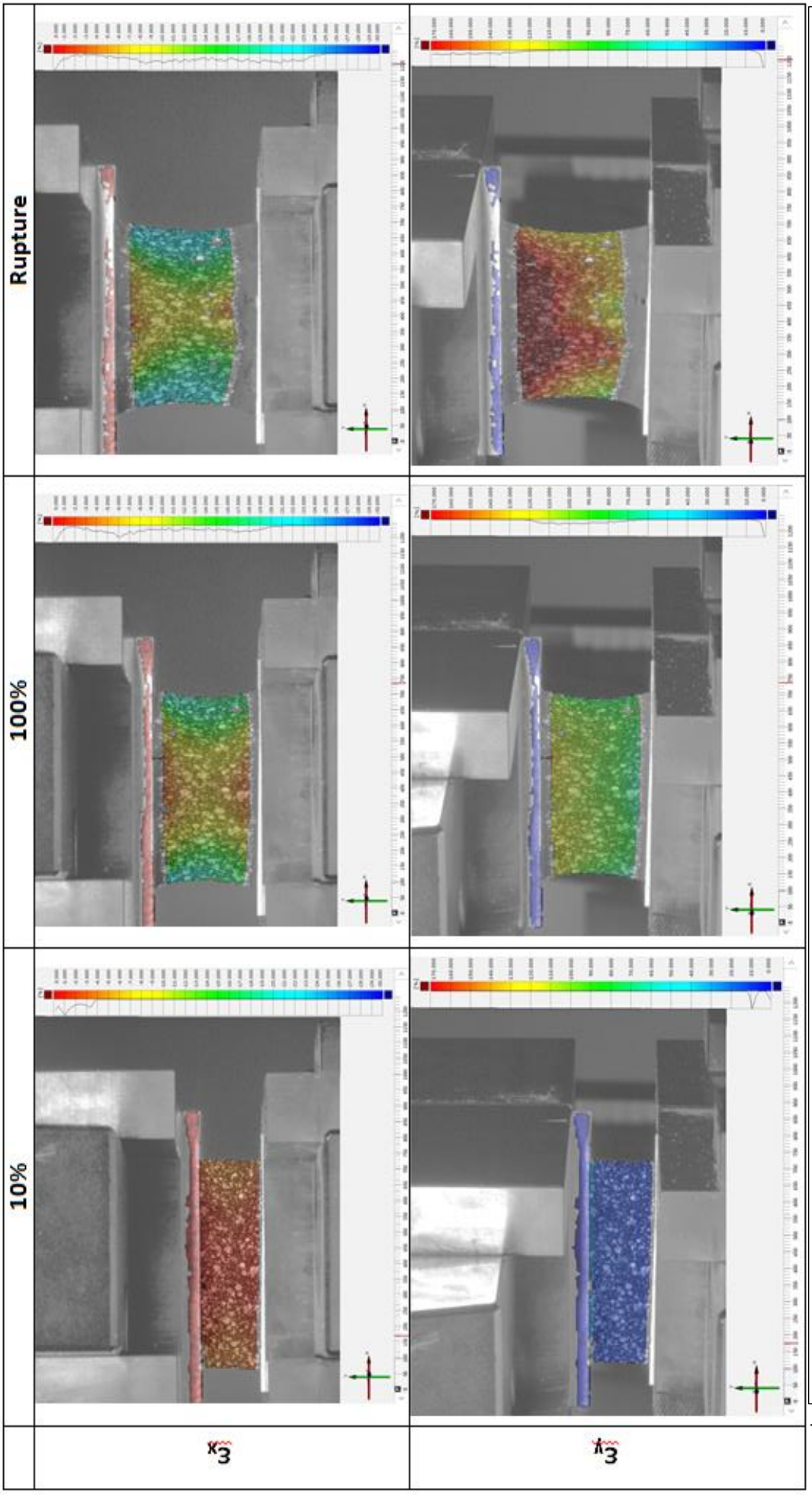


Figure 224 : Spectre RMN ^{19}F du FKM. Détermination de S5.

Tableau 59 : Déplacement chimique du polymère

Gamme spectral correspond à la zone S_n	Déplacement chimique (ppm) [316]	Déplacement chimique (ppm) (FKM)	Fragment *b*	Zone intégré [316]	Zone intégré (FKM)
S_1	-70,1 -70.7 -75.3 -75.6	-71,51 -75.96 -76.46	22402 02420	2247.5	176623
S_2	-87.1 -88.3 -89.4 -93.1 -94.4	-92.62 -92.82 -93.47 -94.27 -94.74	20202 20200	620.9	205143
S_3	-100.1 -101.3 -102.9 -105.6 -106.6 -107.6 -108.0 -108.9 -109.3 -109.9 -110.7 -112.1 -113.6 -114.8	-103.56 -104.38 -109.66 -110.59to-111.69 -112.16 to----- 113.47 -114.78	02200 20220 22202 20224 40224 20242 04202	3586.2	400646
S_4	-115.4 to -118.1 -119.4 -119.8 -121.5 -122.0 -124.5	-117.05 -117.81 -118.85 -119.52 -124.29 -125.29to -126.95	224 02220 02222 22222	2879.8	586748
S_5	-180.9	-185.21	042 242	699.9	66191.74

Annexe 11 : Essai de cisaillement pur sur F10 MC Film



Les déformations dans l'axe de traction (εy) ne sont pas uniformes comme attendu. Cela s'explique du fait du glissement de l'éprouvette entre les mors. Ce phénomène est de plus en plus visible quand la déformation augmente. A partir de 10%, il est déjà possible de l'observer.

Annexe 12 : Coefficient de Poisson du F10 MC Film

Pour déterminer le coefficient de Poisson, on post-traite les résultats de la stéréo-corrélation *via* le logiciel Aramis Professional, à l'issu des essais de traction à rupture réalisés à 1mm/min. Celui-ci permet d'obtenir la moyenne ainsi que l'écart-type pour les déformations selon les axes x et y. Cependant, le maillage comportant des mailles hors de l'éprouvette, les valeurs sont faussées. Pour pallier ce problème, on extrait les déformations ε_x et ε_y à partir de dix points tracés aléatoirement sur la surface utile de l'éprouvette. Le coefficient de Poisson est un paramètre élastique du matériau. On se place donc dans le domaine linéaire de la courbe σ-ε, on fait le choix de se placer à 10% de déformation. On calcule le coefficient de Poisson avec la relation suivante à partir des essais retenus présentés :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y}$$

On obtient alors les résultats suivant pour le coefficient de Poisson :

Essais	pts 1	pts 2	pts 3	pts 4	pts 5	pts 6	pts 7	pts 8	pts 9	pts 10	Moyenne
EP1	0,43	0,44	0,47	0,49	0,44	0,50	0,46	0,47	0,45	0,44	**0,46**
EP3	0,37	0,39	0,47	0,50	0,39	0,50	0,41	0,45	0,48	0,43	**0,44**
EP5	0,44	0,46	0,35	0,47	0,42	0,40	0,42	0,43	0,43	0,45	**0,43**

Sur l'ensemble des points des trois éprouvettes, on obtient la valeur moyenne suivante :

$$\nu_{film\ mince} = 0{,}44 \pm 0{,}04$$

La valeur obtenue à l'issue des essais est inférieure à celle attendue mais ne semble pas aberrante *a priori*. En général, le coefficient de Poisson pour des élastomères est compris entre 0,48 et 0,50 du fait de leur très faible compressibilité. Le coefficient de Poisson est une valeur intrinsèque du matériau cependant les conditions de fabrication et de manipulation des éprouvettes ne permettent pas de vérifier cette théorie. En effet, les films sont mis en forme avec un hand coater sous atmosphère ambiante avec des seringues pour éviter au maximum la formation de bulles. Cependant, il subsiste probablement des bulles dans l'épaisseur qui rendent alors le matériau plus compressible et font donc diminuer son coefficient de Poisson. De plus, on note que l'écart-type est assez élevé, on a environ 10% d'erreur sur la mesure. Ceci reste acceptable au vu des circonstances. En effet, comme expliqué précédemment, l'épaisseur des films minces est variable au sein d'une même éprouvette, ce qui influe sur la mesure du champ de déplacement par la stéréo-corrélation et donc influe sur ν.

Pour vérifier cette hypothèse de la compressibilité du matériau ajoutée par le procédé de fabrication des films minces, nous recalculons le coefficient de Poisson à partir de résultats issus d'éprouvettes de FMEL 10 (trois essais réalisés) au format plaque et ainsi vérifier l'influence des paramètres de fabrication des films minces. On réitère la même procédure. On obtient :

$$\nu_{plaque} = 0{,}47 \pm 0{,}02$$

Il semblerait que le procédé de fabrication des films minces ait une influence non négligeable sur la compressibilité du matériau. De plus, on observe que l'écart-type, sur ν_{plaque} , est plus faible que précédemment du fait de la non-variabilité de l'épaisseur des plaques. En effet, le procédé de fabrication des plaques se fait sous atmosphère contrôlée, elles sont obtenues par presse et donc dégazées.

Remarques : Le coefficient de Poisson a également été calculé avec les résultats de traction uniaxiale à 23°C sur les éprouvettes HC, format film mince et plaque. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux calculés à partir des essais réalisés sur les éprouvettes rectangulaires 9 mm X 10 mm (dimensions utiles):

$$\nu_{film\ mince}^{HC} = 0{,}44\ \pm 0{,}05$$
$$\nu_{plaque}^{HC} = 0{,}46\ \pm 0{,}03$$

Le calcul de ν sur les éprouvettes HC et cohérent avec celui sur les éprouvettes rectangulaires (L=9mm). On note également que l'écart-type est plus grand dans le cas des éprouvettes HC qu'avec les éprouvettes rectangulaires (L=9mm) du fait d'une plus grande imprécision des résultats sur les éprouvettes HC comme expliqué précédemment.
Pour la modélisation, on retiendra la valeur de 0,47 pour le coefficient de Poisson.
Les résultats de la stéréo-corrélation montrent une répartition uniforme de la déformation dans les deux directions x et y (Figure 225), représentative du comportement en traction uniaxiale.

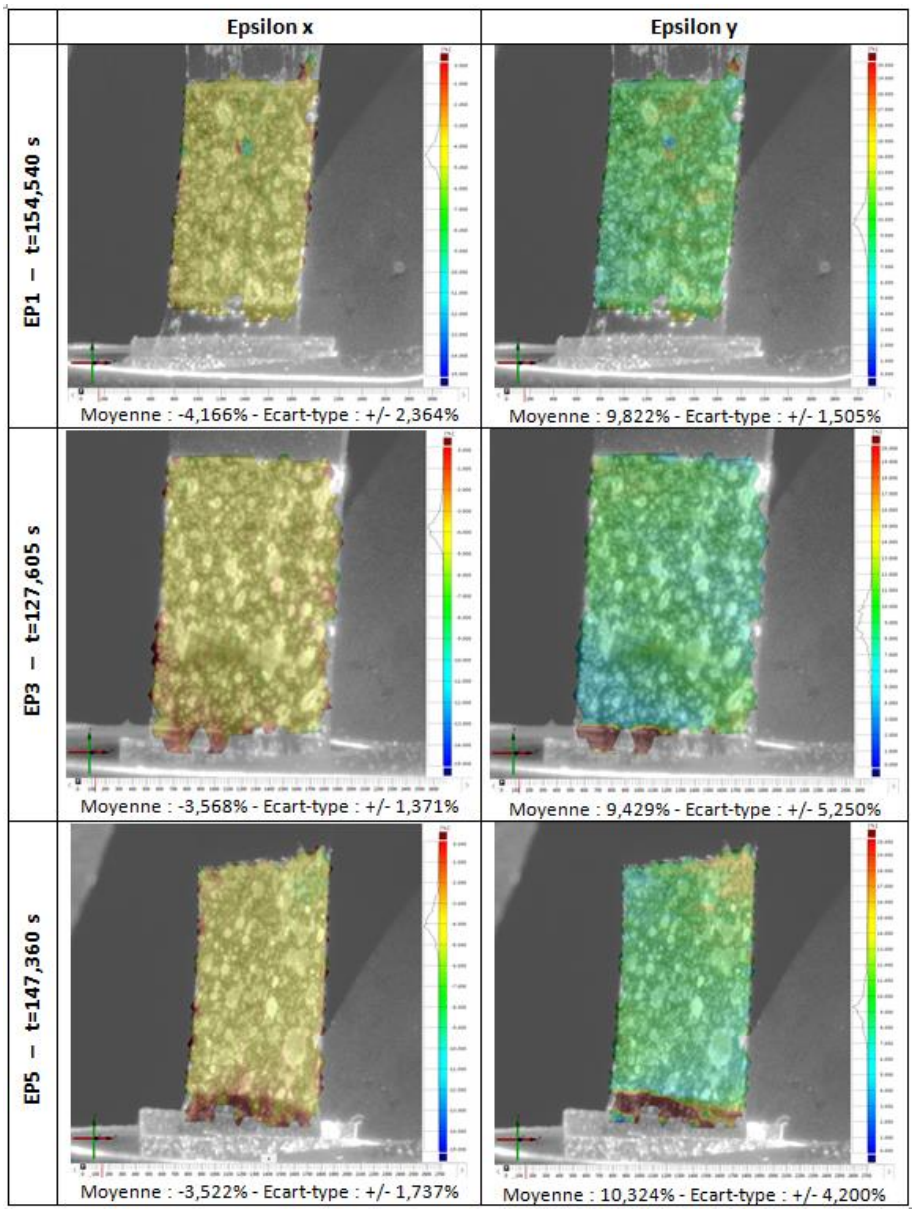


Figure 225 : Champs de déformation obtenus sur les éprouvettes rectangulaire 9 mm X 10 mm.

Annexe 13 : Méthode de tri des courbes des essais mécaniques

Les résultats bruts présentés sur la Figure 226 et la Figure 229 montrent la difficulté d'obtenir des résultats répétables avec ce type d'éprouvettes. En effet, on constate une très grande dispersion entre les différentes courbes. Celle-ci s'explique par la qualité des éprouvettes, s'il y a présence ou non de bulles sur la surface utile ainsi que son épaisseur qui peut présenter des variations sur l'ensemble de la surface (les épaisseurs des éprouvettes sont indiquées dans la légende des courbes). Cette liste n'est pas exhaustive mais cible néanmoins les causes prépondérantes. De plus, cette dispersion s'explique par le comportement de l'éprouvette pendant le chargement. Notamment, s'il y a glissement (puisque l'encastrement des extrémités de l'éprouvette dans les mors n'est pas parfait), ou s'il y a déchirement à cause de l'état de surface (à cause d'entailles dues au décollage des films minces des lames en verre avec la lame de rasoir).
On notera que sur les dix essais réalisés seuls que trois sont retenus, ce qui montre la difficulté d'obtenir des résultats exploitables avec ce format d'éprouvette (Figure 227).

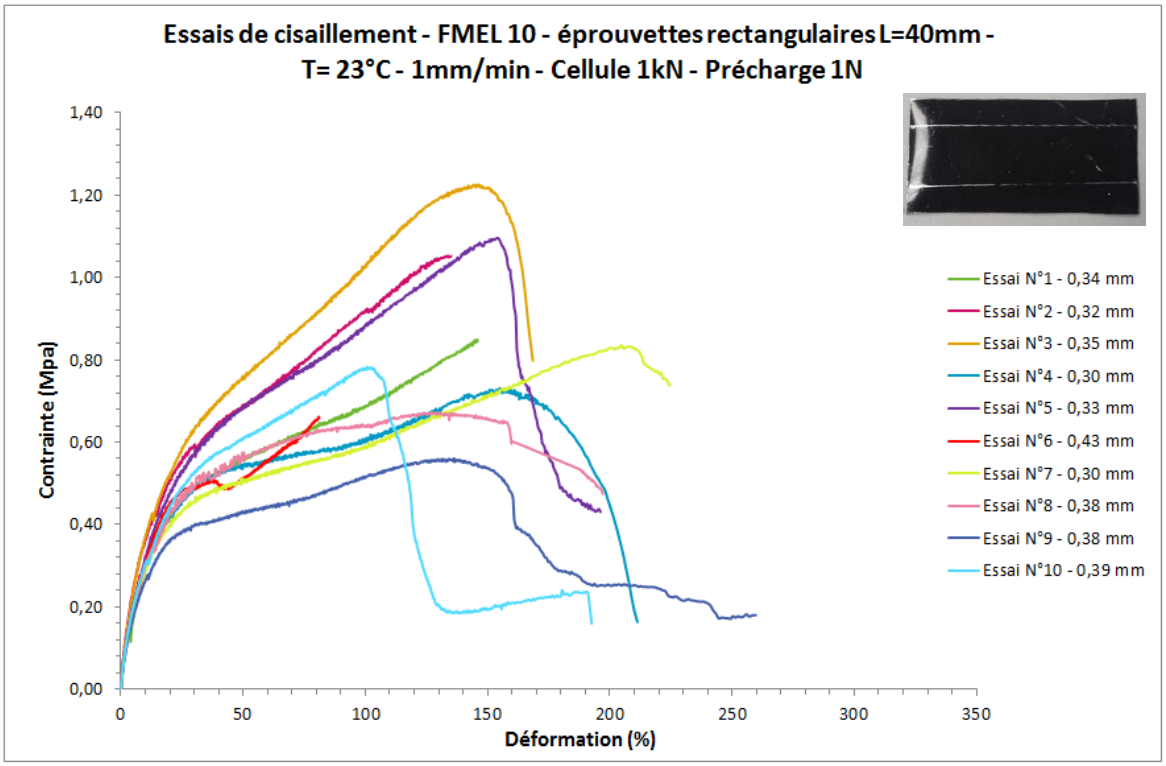


Figure 226 : Résultats bruts des essais de cisaillement pur sans vieillissement – F10 MC film.

La procédure de trie s'effectue par analyse des images issues de la stéréo-corrélation, qui permettent dans chaque cas d'identifier les causes de l'allure des courbes obtenues.

Ci-dessous un descriptif du déroulement de chaque essai :

- Essai N°1 : Glissement rapide de l'éprouvette entre les mors (5 mm de papier abrasif de part et d'autre de l'éprouvette) puis déchirement. Apparition de cavités au niveau de la fixation au mors supérieur pendant la durée de l'essai.
- Essai N°2 : Idem que 1 mais apparition plus tardive de cavités

Pour pallier au problème de glissement entre les mors pour les essais suivants, on réalise une attache abrasive plus grande de 10mm de part et d'autre des extrémités de l'éprouvette.

- Essai N°3 : Glissement de l'éprouvette après 150% d'allongement. La nouvelle largeur de papier abrasif permet une meilleure adhérence de l'éprouvette entre les mors.
- Essai N°4 : Apparition d'une déchirure au niveau de l'attache au mors inférieur.
- Essai N°5 : Idem que N°3 mais apparition de petites cavités dans le film au cours de la sollicitation mais qui ne se sont pas propagées jusqu'à déchirure complète de l'éprouvette.
- Essai N°6 : Déchirure prématurée due à la présence de nombreuses bulles sur le film mince, la courbe est inexploitable.
- Essai N°7 : Idem que 4.
- Essais N°8, 9 et 10 : Apparition prématuré de grandes déchirures à cause de petites bulles, les courbes sont inexploitables.

Ces premières observations permettent de faire un premier tri et retirer les courbes non exploitables (Figure 227).

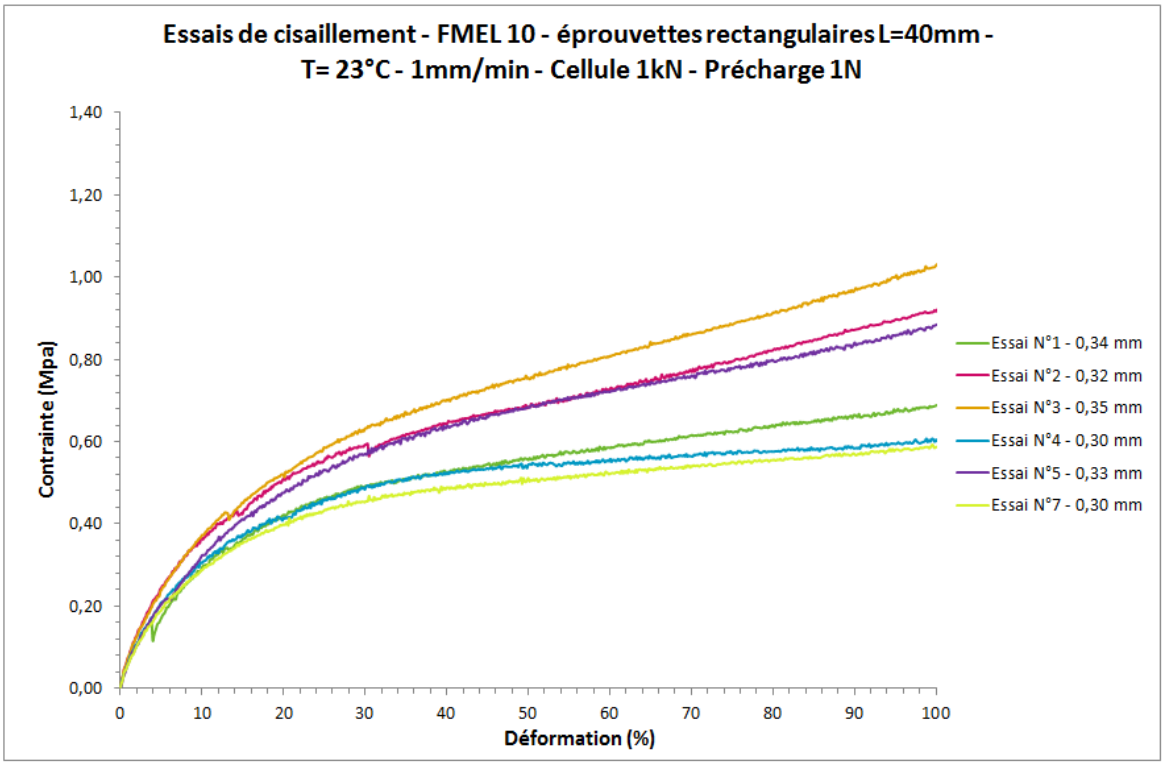


Figure 227 : Présélection des résultats des essais de cisaillement pur sur le F10 MC film.

Parmi les courbes présélectionnées, on observe deux groupements de courbes : un groupe de forte contrainte (les courbes les plus hautes : essais 2, 3 et 5) et de faible contrainte (les courbes les plus basses : essais 1, 4, et 7). Le groupe de contrainte forte représente les éprouvettes qui ne se sont pas ou peu déchirées pendant l'essai et qui présentent un état de surface lisse et homogène. Au contraire, le deuxième groupement représente les éprouvettes qui se sont déchirées davantage notamment à cause de leur état de surface (présence de toutes petites bulles ou marque de lame de rasoir). La stéréo-corrélation nous permet ainsi de voir si déchirure il y a et à quel moment. Pour la modélisation, on retiendra les courbes hautes, puisque dans ces cas-là, la courbe σ-ε reste pertinente tout au long de l'essai (Figure 228). En effet, dès lors qu'il y a déchirure, la courbe σ-ε n'est plus pertinente puisque cela implique de l'endommagement. Par conséquent, le calcul de la contrainte est faussé puisque la surface utile varie.
On peut néanmoins observer que sur les premiers points les différentes courbes retenues sont superposables jusqu'à 20% de déformation. Dépassé ce seuil, on observe clairement la jonction entre

les deux groupements de courbes. La tendance reste globalement similaire pour toutes les courbes jusqu'à 100%. Ces premières observations permettent de faire un premier tri et retirer les courbes non exploitables (Figure 228).

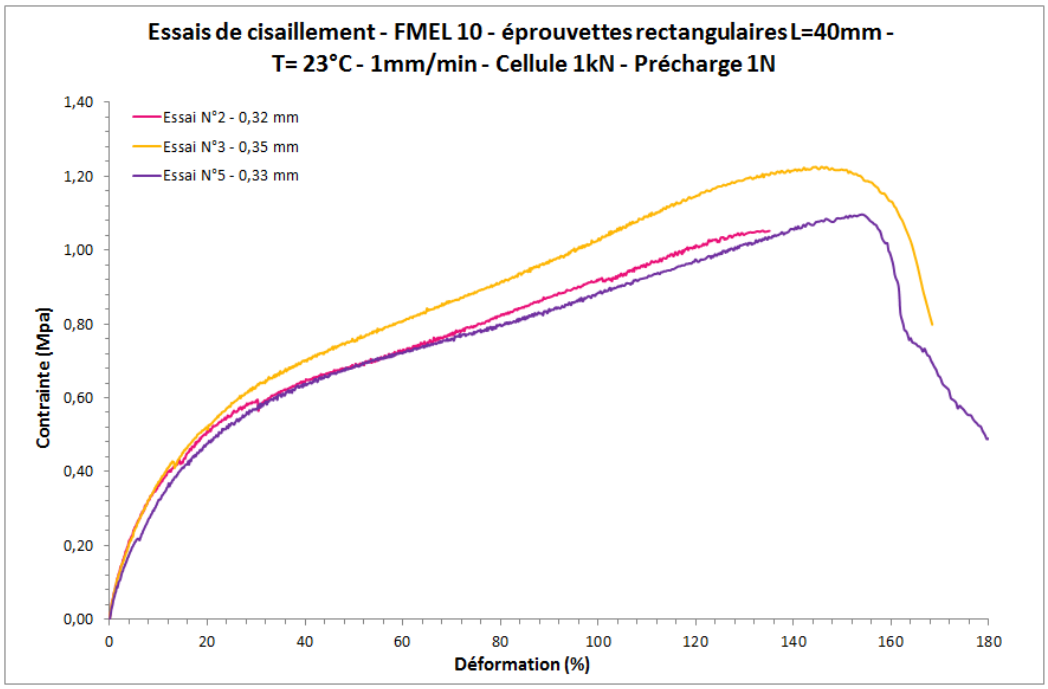


Figure 228 : Sélection des résultats des essais de cisaillement pur sur le F10 MC film.

La même démarche est appliquée pour les essais de détermination du coefficient de poisson et de traction à rupture (Figure 229 et Figure 230).

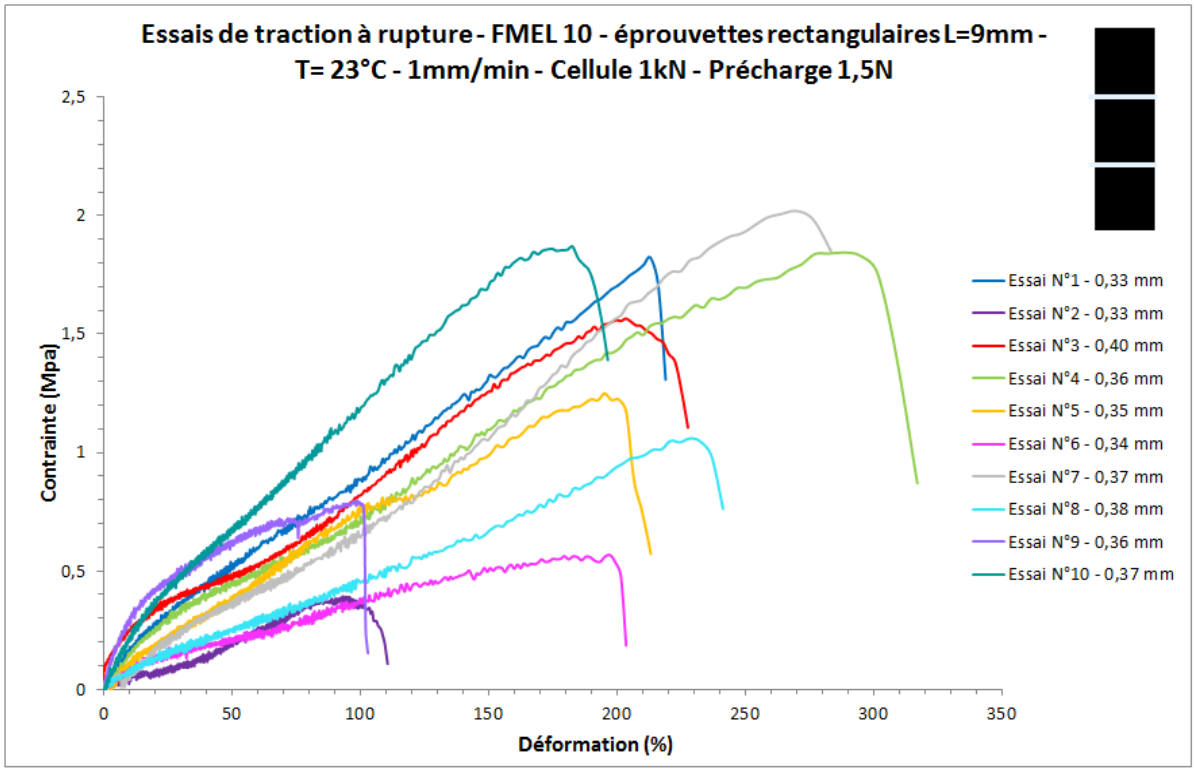


Figure 229 : Résultats bruts des essais de cisaillement pur sans vieillissement - éprouvettes rectangulaires 9mm X 10mm - F10 MC film.

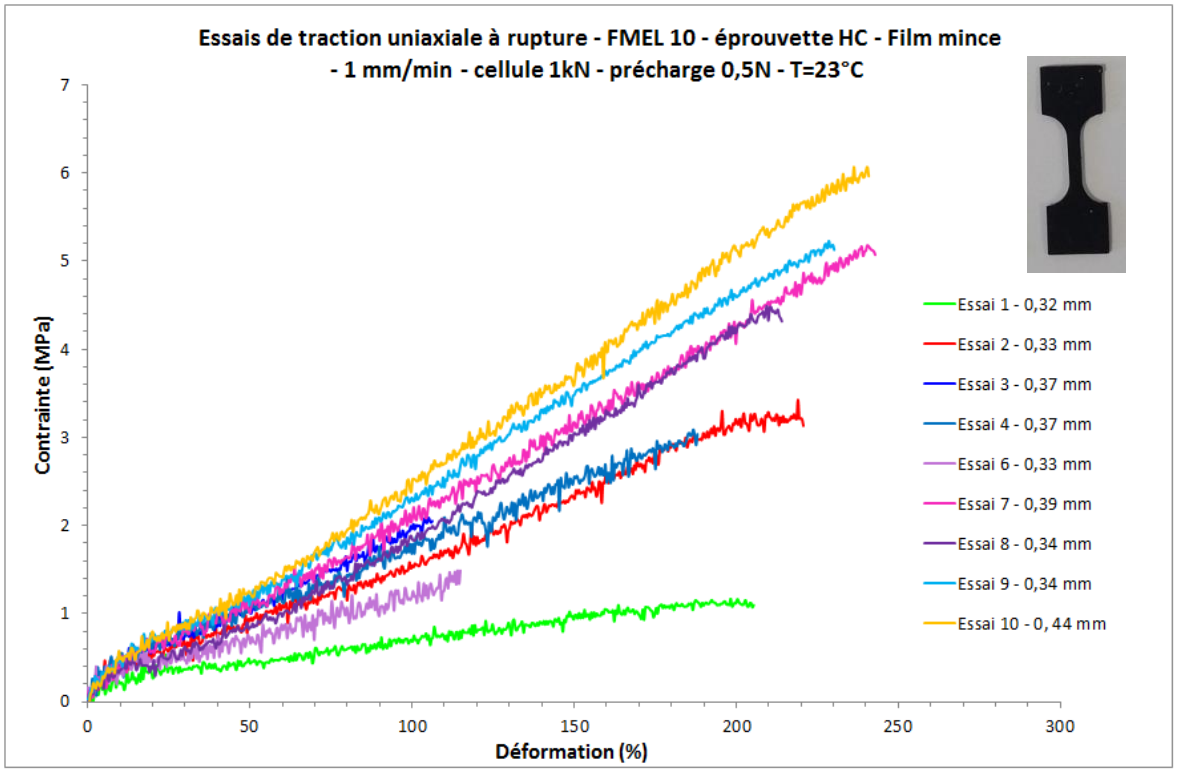
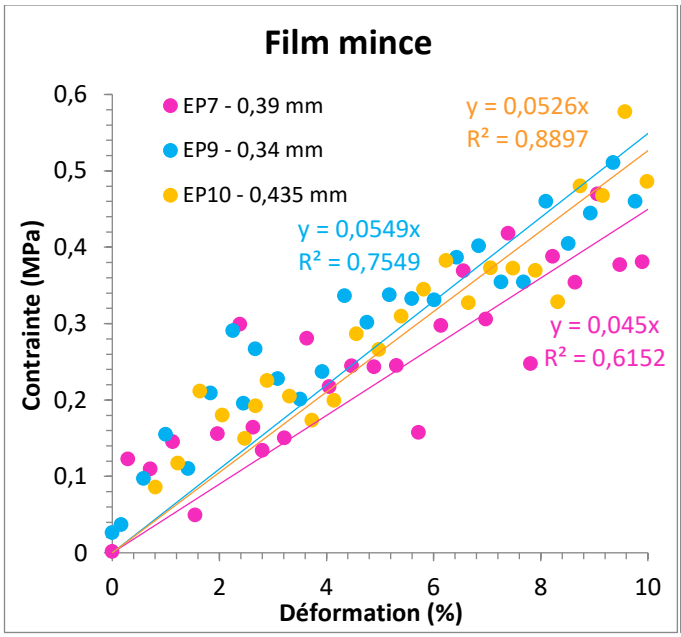
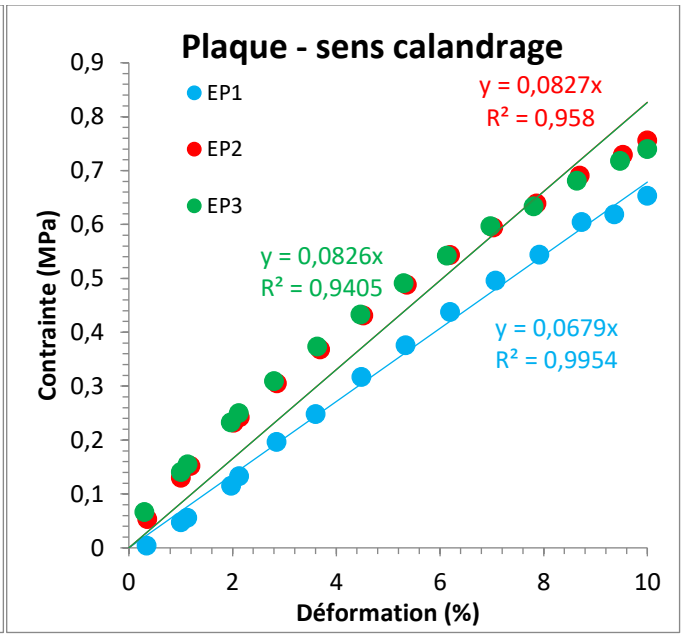


Figure 230 : Résultats bruts des essais de traction à rupture pur sans vieillissement - éprouvettes HC - F10 MC film.

Annexe 14 : Calcul du module à l'origine du F10 MC

On fixe le seuil de déformation de la partie linéaire à 10%. Pour calculer le Module d'Young, on trace la courbe de tendance linéaire passant par l'origine pour la partie linéaire de la courbe σ-ε. On fait ce choix car le module d'Young E représente la pente à l'origine. Les résultats obtenus sur E et R^2 sont similaires quelle que soit la régression linéaire choisie (passant par l'origine ou non).





Essai	Coefficient directeur	E (MPa)
7	0,045	4,5
9	0,055	5,5
10	0,053	5,3

Essai	Coefficient directeur	E (MPa)
EP1	0,068	6,8
EP2	0,083	8,3
EP3	0,083	8,3

On obtient alors les valeurs suivantes :

$$E_{film\ mince} = 5{,}0 \pm 0{,}5\ MPa$$

$$E_{plaque} = 7{,}8 \pm 0{,}9\ MPa$$

Les valeurs calculées du module à l'origine confirment que les plaques sont plus rigides que les films minces. De plus, on notera que la valeur du module obtenue des films minces est plus fiable que celle obtenue les plaques. Les coefficients de détermination R^2 des fonctions linéaires (courbe de tendance) étant plus proches de 1 dans le cas des plaques.

Annexe 15 : Principe de la sonde à ultrasons

La sonde à ultrasons convertit, par le biais d'un transducteur, l'énergie électrique en énergie mécanique à haute fréquence. Un convertisseur transforme l'énergie électrique en vibrations mécaniques. La sonde couplée au transducteur amplifie les vibrations et les transmets à la micro-sonde. La microsonde transmet les vibrations à l'échantillon (Figure 231). L'amplitude des vibrations peut atteindre une centaine de microns à une fréquence de 20kHz. Les vibrations transmises au liquide créent une alternance de cycles de haute pression (compression) et de basse pression (raréfaction). Des bulles de vides sont créent pendant les cycles de basses pression (Figure 232). L'implosion des bulles est appelée cavitation. Ce phénomène est responsable de la dissipation d'une énergie considérable au niveau du point d'implosion et génère une agitation intense à la pointe de la sonde. Ce procédé de dispersion entraine une forte élévation de la température. Localement la température approche les 5 000°C, les bulles de cavitation se propagent à une vitesse de 280m.s^{-1}, entrainant des pressions de 2000bar (Figure 232).

L'ultrason se contrôle avec deux paramètres : le temps et la puissance afin de calculer l'énergie : Energie = Puissance x temps [228]. Cependant d'autres paramètres jouent sur la qualité de la dispersion aux ultrasons :

- Les dimensions de la sonde à ultrason : Plus le diamètre de la sonde est petit, plus l'intensité de l'amplitude sera grande et concentrée. *A contrario,* plus la pointe de sonde est large, plus le volume traité est grand, et plus l'intensité est faible [235].
- Le temps de dispersion : Gkigas et al. [236] ont montré que des temps de trop courts (30min – 60min) menaient à un état de dispersion insuffisant tandis que des temps trop long (>3h) pouvaient entrainer une diminution de la longueur des CNT.
- La profondeur de la sonde dans le mélange : L'influence de la profondeur de la sonde dans un mélange a été étudié par Dassios et al.[103]. Ils en déduisent que la régulation de l'amplitude est aussi importante que la sélection de la profondeur d'immersion. En effet, comme le montre la Figure 233, la quantité d'énergie délivrée aux tubes par une sonde entièrement immergée fonctionnant à 75% de l'amplitude de l'onde est égale à une demi-immersion fonctionnant à 100% d'amplitude.
- La température du mélange : Dumée et al. [237] ont étudié l'impact du contrôle de la température sur la dispersion. Ils concluent qu'une viscosité plus élevée du solvant à une température plus basse pourrait favoriser la stabilité de la suspension en augmentant les forces de cisaillement entre les CNT et en ralentissant l'agrégation. De même, plus la température est maintenue basse moins les CNT auront tendance à s'agréger. Gkigas et al. [236] ont contrôlé la température de leur mélange avec un bain de glace pour éviter la surchauffe et l'induction de défauts sur la surface des CNT.

L'utilisation d'une sonde à ultrasons peut conduire au greffage d'oligomères sur les CNT (par formation de radicaux ou par polymérisation) favorisé par les hautes températures et par l'agitation présente localement.
Caneba et al. [238] qualifient une dispersion comme réussite à condition qu'il n'y ait pas de phasage après un repos moins de 8h du mélange.

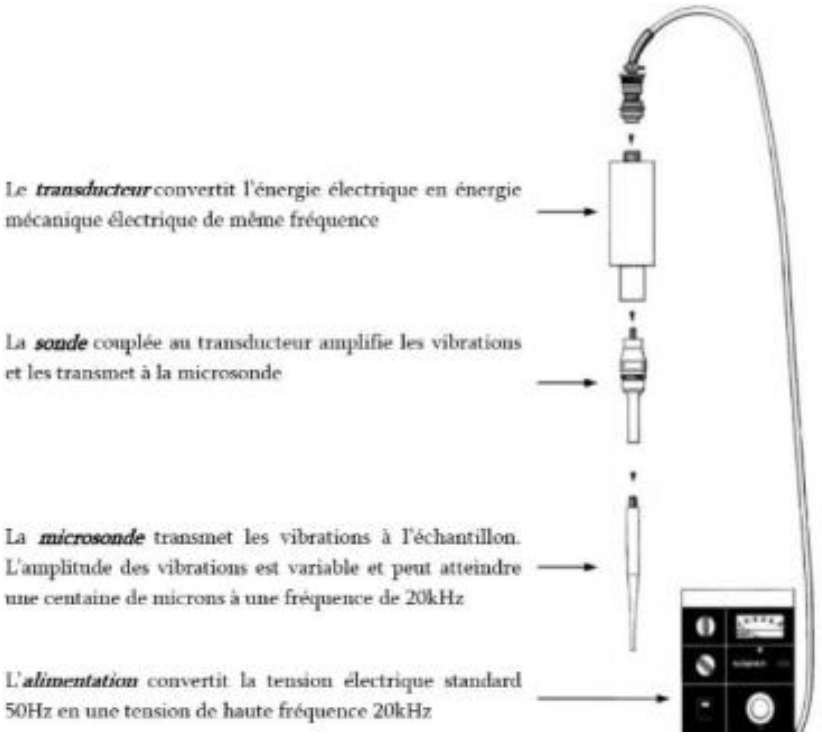


Figure 231 : Schéma du montage expérimental d'homogénéisation des dispersions par les ultrasons [317].

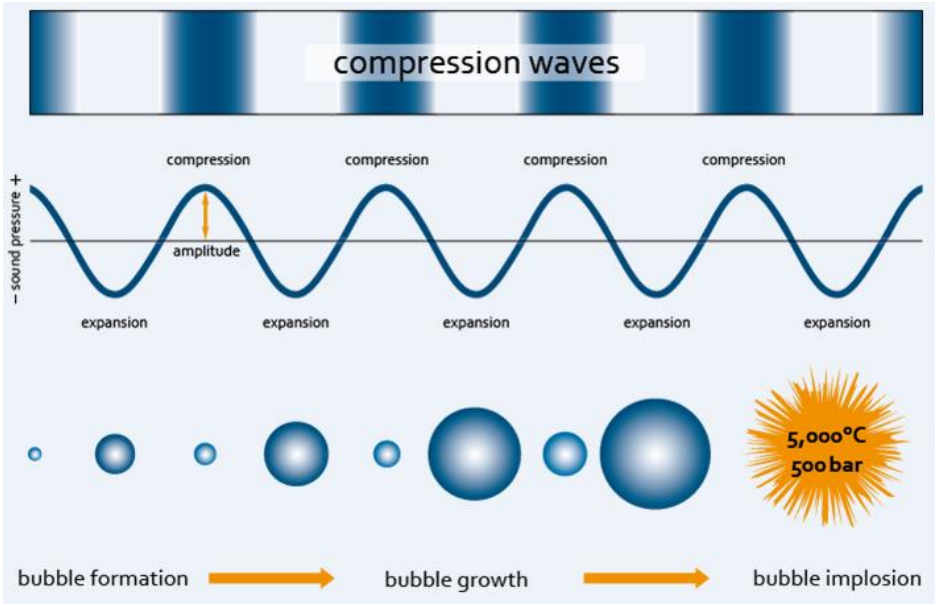


Figure 232 : Présentation du processus de cavitation [239].

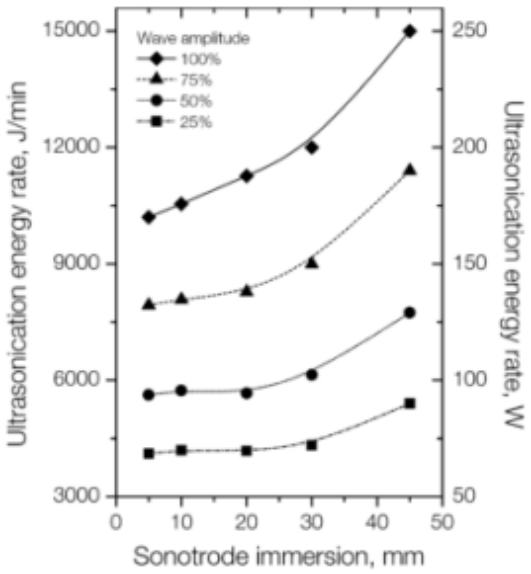


Figure 233 : Energie fournie par l'ultrason en fonction de la profondeur d'immersion de la sonde, pour différentes sélections d'amplitude d'onde. [103].

Annexe 16 : Montage pour la réalisation des nanocomposites FKM/CNT

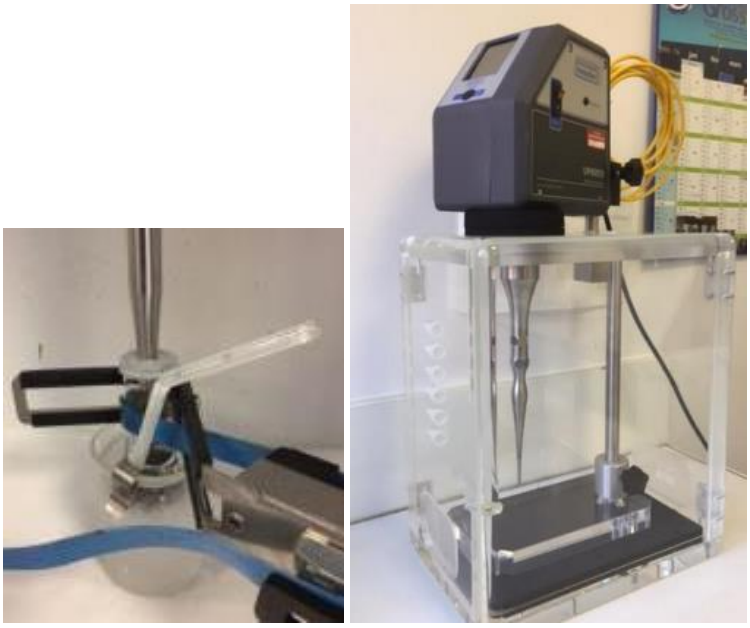


Figure 234 : Montage avec bain de glace pour la réalisation des nanocomposites à base de CNT.

Annexe 17 : Courbes DTG TGA du G+R+CNT

Les courbes DTG sont obtenues à partir des courbes présentées dans la Figure 137, Figure 138, Figure 139 et Figure 140 (cf. chapitre 3).

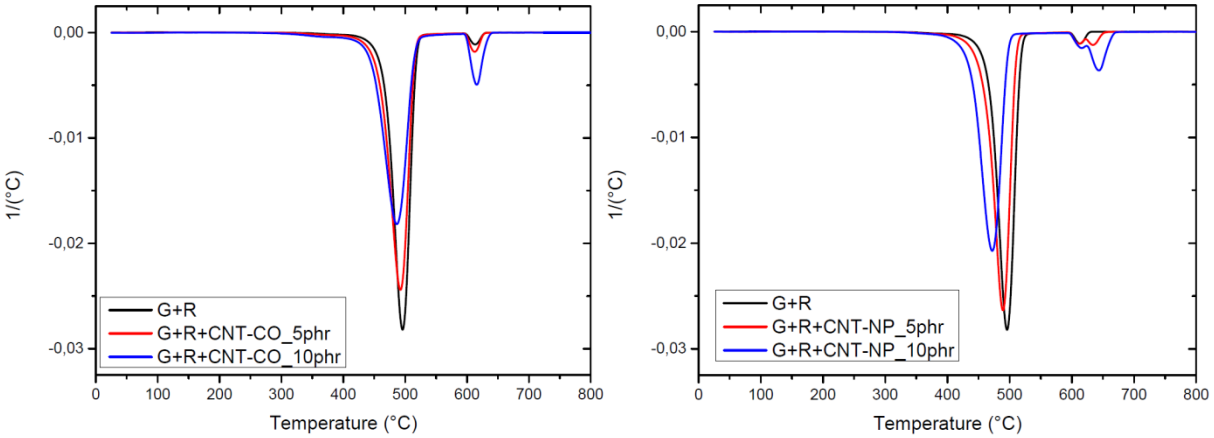


Figure 235 : Thermogrammes TGA, DTG du G+R+CNT sous azote.

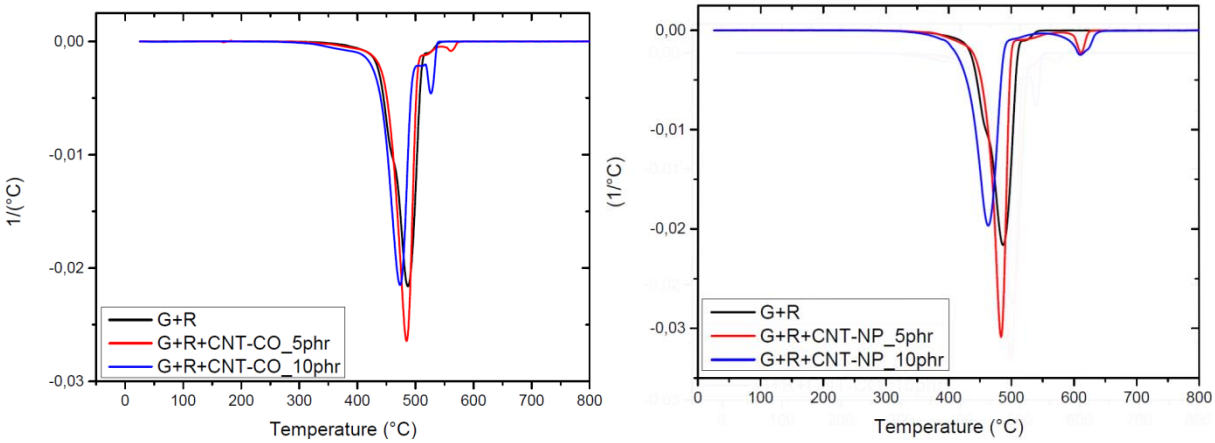


Figure 236 : Thermogrammes TGA, DTG du G+R+CNT sous air.

Annexe 18 : Formes commerciales des POSS

Présentation des formes commerciales des POSS :



Figure 237 : Les trois formes commerciales des POSS [133].

La plupart des POSS sont des poudres blanches solides sachant qu'il en existe aussi d'autres qui sont des liquides incolores (Figure 237).

Annexe 19 : Courbes DSC des POSS-A en creuset fermé

La mesure est réalisée suivant le programme 3 présenté partie 2-IV.2.1.2, le creuset n'est pas percé dans ce cas (Figure 238).
Un pic de fusion à 138°C et un pic exothermique à 215°C sont observés pendant le premier chauffage. Le pic exothermique peut suggérer un phénomène de polycondensation (réaction avec dégagement d'eau ou d'un autre composé qui s'évapore) ou de polymérisation thermique des acrylates.
Le phénomène de polycondensation est supposé car ce type de réaction conduit à deux réactions simultanées : une réaction endothermique et une réaction exothermique. Le pic exothermique peut être affecté à une réaction chimique avec évaporation conduisant à des réactions endothermiques (volatilisation du produit). Cela peut se justifier par une réaction supposée des groupes fonctionnels avec l'atmosphère d'essai.

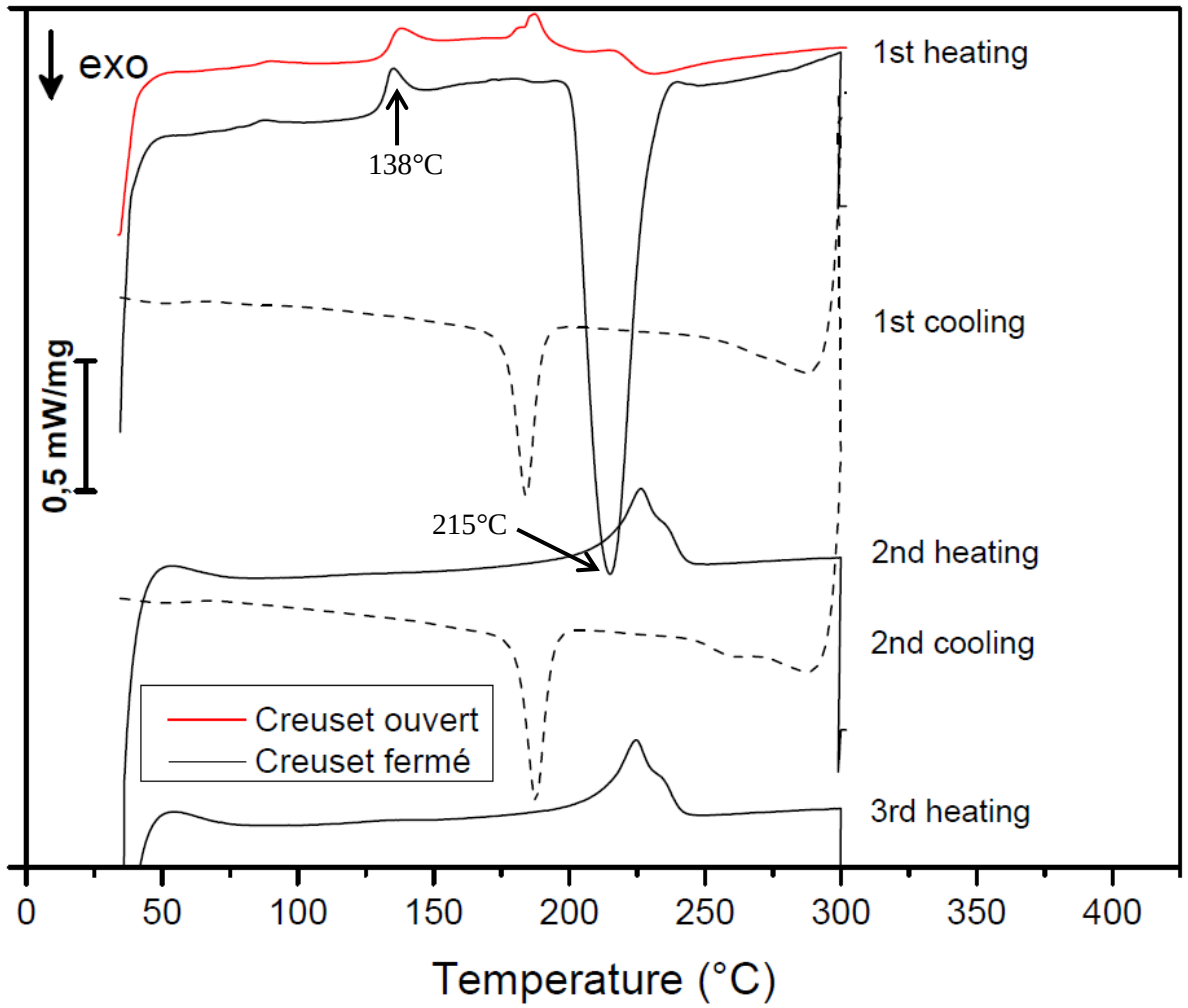


Figure 238 : Thermogrammes DSC du POSS-A poudre en creuset ouvert et creuset fermé.

Annexe 20 : Evolution de la dispersion des charges POSS en fonction de la technique et de la durée de dispersion

Temps de dispersion	0min	10min	20min	30min	50min
POSS-A Dispersion par agitateur magnétique					
POSS-A Dispersion par ultrasons					
POSS-P Dispersion par agitateur magnétique					
POSS-P Dispersion par ultrasons					

Annexe 21 : Analyses thermomécaniques des mélanges obtenus avec dispersion aux ultrasons

- **Protocole de réalisation**

Le protocole de dispersion est présenté partie 4-II.2.2.
Les mélanges étudiés sont : G+R+POSS-A et G+R+POSS-P

- **Observations microstructurales**

La différence structurelle des charges seules après dispersion dans l'acétone aux ultrasons a été présentée dans la partie 4-II.2.3. L'état de dispersion obtenu avec les deux techniques de dispersion est présenté dans la partie 4-II.3.2.

- **Caractérisation thermique**

Les nanocomposites G+R+POSS-A à 5 et 10phr sont analysés par DSC et TGA pour évaluer l'impact de la dispersion aux ultrasons sur l'évolution des propriétés thermiques (Tableau 60 et Tableau 61). Pour 5phr, la Tg et le T_{onset} restent stables.

Tableau 60 : Résultats des essais DSC des mélanges G+R+POSS-A, comparaison des modes de dispersion.

		G+R	G+R+POSS-A				G+R+POSS-P	
Technique dispersion		**Agitateur magnétique**			**Ultrasons**		**Agitateur magnétique**	**Ultrasons**
	phr	**0**	**5**	**10**	**5**	**10**	**5**	**5**
Cru	T_g (°C)	-16,8 ±0	-18,8 ±0,6	-21,0 ±2,3	-16,8±0,9	-16,4±0,1	-18,8±0,9	-15,6±0,1
	ΔH (J/g)	-24,6 ±0,7	-30,8 ±2,7	-22,7 ±0,2	-18,9±0,7	-16,5±3,9	-20,5±2,9	-18,7±0,5
Réticulé	T_g (°C)	-16,2 ±0	-15,6 ±0,4	-16,5 ±0,1	-15,0 ±0,1	-15,6 ±0,4	-16,2 ±0,1	-14,8 ±0,4

Tableau 61 : Résultats des essais TGA pour G+R+POSS, comparaison des modes de dispersion.

		G+R	G+R+POSS-A				G+R+POSS-P	
Technique dispersion		**Agitateur magnétique**			**Ultrasons**		**Agitateur magnétique**	**Ultrasons**
	phr	**0**	**5**	**10**	**5**	**10**	**5**	**5**
Air	T_{onset}	456 ±4	465 ±1	467 ±1	463 ±1	470 ±2	460±2	461±3
	$T_{5\%}$	430 ±1	426 ±1	421 ±2	428 ±1	430 ±1	428±2	433±2
	$T_{50\%}$	488 ±1	493 ±1	493 ±2	492 ±1	496 ±1	493±1	493±1
	Résidu (%)	2,0 ±0,1	2,2 ±0,08	2,4 ±0,2	2,3 ±0,2	3,36±0,3	1,5±0,06	2,27±0,07

- **Caractérisation mécanique**

Les nanocomposites G+R+POSS-A à 5 et 10 phr sont analysés par essai de traction à rupture suivant le protocole présenté dans la partie 2-IV.4.1, sans élimination de l'effet Mullins pour évaluer l'impact de la dispersion aux ultrasons sur l'évolution des propriétés mécaniques (Tableau 48 et Figure 239).

L'ultrason impact favorablement les propriétés à rupture et particulièrement pour 5phr. L'allongement et la contrainte à rupture du G+R+POSS-A_5phr augmente respectivement de 18% et 21% par rapport au même mélange obtenu par agitation magnétique. L'allongement et la contrainte à rupture du G+R+POSS-A_10phr augmente respectivement de 3% et 3,8% par rapport au même mélange obtenu par agitation magnétique.

Tableau 62 : Propriétés mécaniques obtenues à partir des essais de traction à rupture réalisé à température ambiante.

	G+R	G+R+POSS-A				
Technique dispersion		**Agitateur magnétique**			**Ultrasons**	
phr	**0**	**5**	**10**	**20**	**5**	**10**
Module à 10% (MPa)	0,07 ±0,03	0,2 ±0,04	0,04 ±0,02	0,6 ±0,1	0,05 ±0,02	0,05 ±0,03
Module à 100% (MPa)	0,6 ±0,05	0,9 ±0,08	0,8 ±0,04	1,3 ±0,09	0,78 ±0,06	0,77 ±0,04
Contrainte à rupture (MPa)	2,4 ±0,7	3,23 ±0,4	2,86 ±0,3	2,6 ±0,2	3,9 ±0,6	2,75 ±0,3
Allongement à rupture (%)	278,3 ±45	286,0 ±37	297,0 ±33	279,2 ±25	338,2 ±32	306,1 ±25

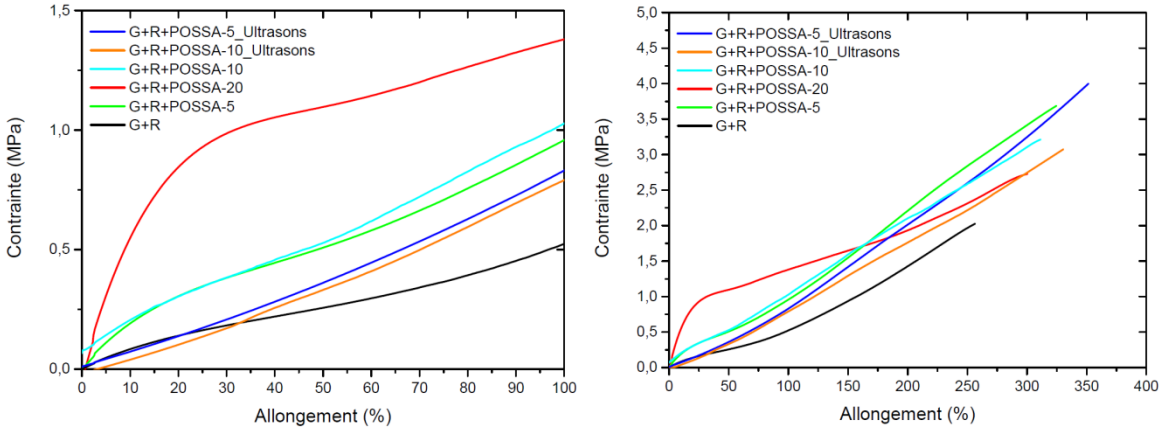


Figure 239 : Comparaison des propriétés à rupture en fonction de la technique de dispersion.

- **Bilan**

L'ultrason impact les propriétés thermomécaniques des mélanges G+R+POSS. Concernant les nanocomposites avec POSS-A, la Tg ne semble pas être modifiée après réticulation. Avec les FKM/POSS-P, il semble que cela joue d'avantage (après réticulation, la Tg augmente avec les US). Pour les 2 types de nanocharges, les ultrasons provoquent une diminution de l'énergie nécessaire à la réaction de réticulation (ΔH diminue avec les ultrasons).

Pour le mélange G+R+POSS-P, seules les propriétés thermiques ont été analysées. Cela, en raison des résultats de l'analyse présentée dans ce manuscrit. Une légère augmentation du $T_{5\%}$, du T_{onset} et de la Tg est observée. Malgré l'observation de la diminution de la taille des agrégats par analyse MEB (cf. 4-II.3.2), ceux-ci n'ont pas apportés de changements significatifs sur les propriétés du mélange.

Pour les nanocomposites avec POSS-A, l'analyse thermique montre plus de variation. Le ΔH à 5phr diminue avec l'augmentation du taux de charges, cette tendance reste similaire à celle observée avec la dispersion par agitation magnétique. Cependant, à 5phr, l'écart est net entre ces deux techniques de dispersion. Cette diminution de l'enthalpie peut s'expliquer du fait de la présence d'une réaction des POSS au cours du mélangeage (température apportée par les ultrasons). La part du ΔH mesurée est toujours attribuée à la fois à des réactions de greffage et de réticulation. La valeur obtenue, plus basse que celle du G+R, suggère un impact à l'échelle moléculaire avec possibilité de greffage des POSS en eux supérieur avec l'effet des ultrasons (température). Ces réactions auraient donc lieu au cours du mélangeage et non plus au cours de la réaction de réticulation. Les tendances pour les Tg des composés

cru et cuit restent similaires à celles observées pour les nanocomposites avec dispersion classique. Ces tendances ont été expliquées dans la partie 4-III.1.
L'analyse mécanique montre un impact favorable de cette technique de dispersion sur les propriétés à rupture. Cela est en accord avec l'observation d'une meilleure dispersion des charges dans le nanocomposite (cf. 4-II.3.2). Le changement de forme de ces particules pourrait être directement responsable des augmentations des propriétés à rupture observées.

Etant donné l'observation de la diminution du ΔH et de l'hypothèse faite de réactions des POSS entre eux lors du traitement thermique, il serait intéressant d'envisager une dispersion aux ultrasons dans une suspension incluant également la matrice FKM (sans système de réticulation) suivi d'une dispersion du système de réticulation (peroxyde + coagent) par agitateur magnétique. Cela permettrait d'optimiser le greffage, au risque également de diminuer le nombre de sites de réticulation.

Annexe 22 : Résultats FTIR du G+R+POSS-A avant et après étuvage

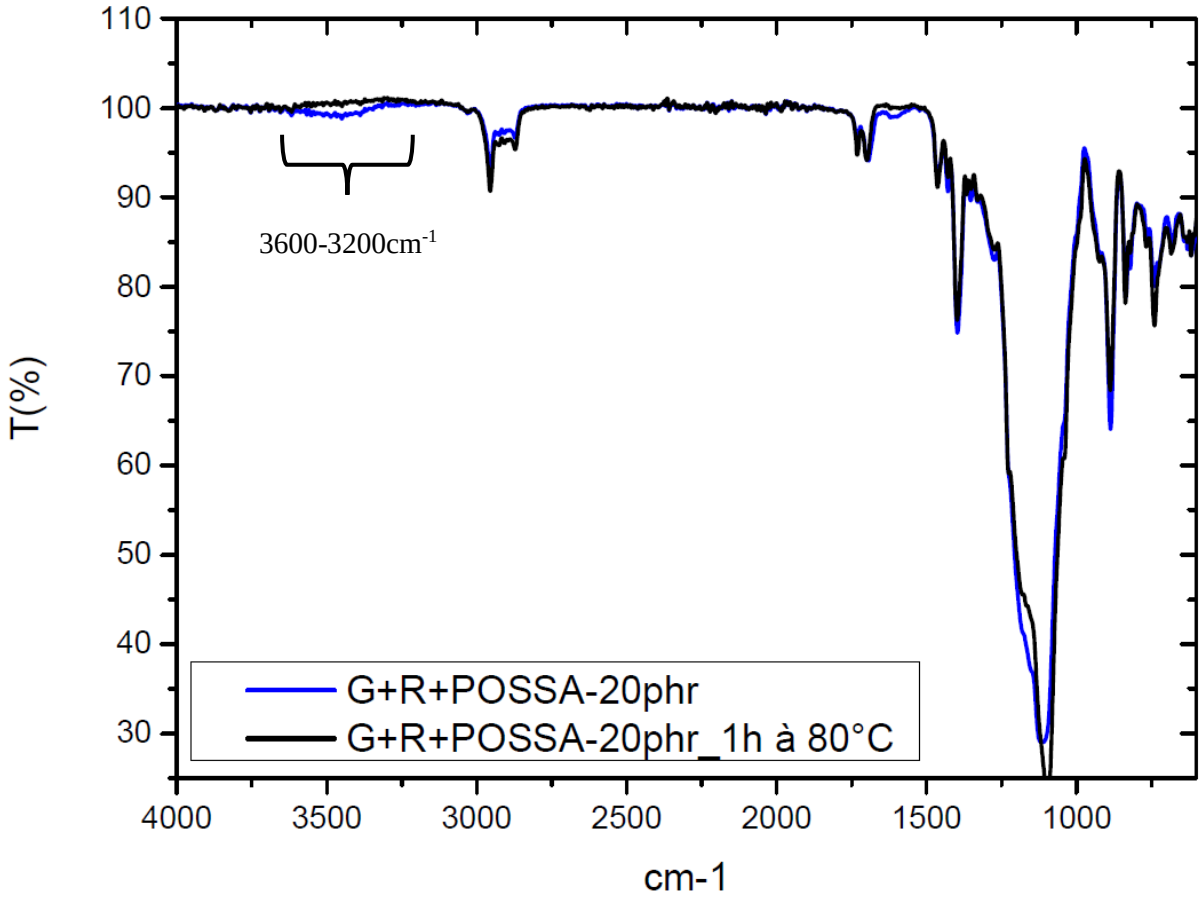


Figure 240 : Spectres infrarouges réalisés sur le G+R+POSSA-20phr réticulé, avant et après étuvage d'1h à 80°C.

Annexe 23 : Essais d'effet Payne réalisés sur les mélanges G+R+POSS

Les essais ont été réalisés suivant le protocole présenté partie 2-IV.4.2.2. Le principe de l'essai est présenté partie 2-V.3.4.2.

Les interactions charges-matrice et charges-charges jouent un rôle important dans les propriétés mécaniques des élastomères chargés en raison de l'augmentation de la densité de réticulation et de l'occlusion d'une certaine quantité de la matrice par les agrégats de charges. La formation d'un réseau de charges rigides fournit généralement des niveaux supplémentaires de renforcement. Les interactions matrice-charges et charges-charges sont unanimement associées à la diminution du module dynamique avec l'amplitude de la déformation, connue sous le nom d'effet Payne.
Des effets de Payne ont été observés pour les deux mélanges : G+R et G+R+POSS, ils sont représentés sur la Figure 241. Le module de stockage (E') augmente progressivement avec l'augmentation du taux de POSS.
L'évolution de E' dans la région linéaire est présentée dans le Tableau 63. Sur la Figure 241, le point d'inflexion avec 20phr se produit plus tôt en raison du raidissement de la structure. Cela pourrait s'expliquer par plus d'interactions entre les charges et la matrice.

Tableau 63 : Valeurs de E' dans la zone linéaire.

Matrice		E' (MPa)
G+R		6,1 ±0,1
POSS-A	10 phr	7,1 ±0,05
	15 phr	10,7 ±0,08
	20 phr	15,7 ±0,05
POSS-P	10 phr	7,3 ±0,05
	15 phr	8,4 ±0,08
	20 phr	10,4 ±0,05

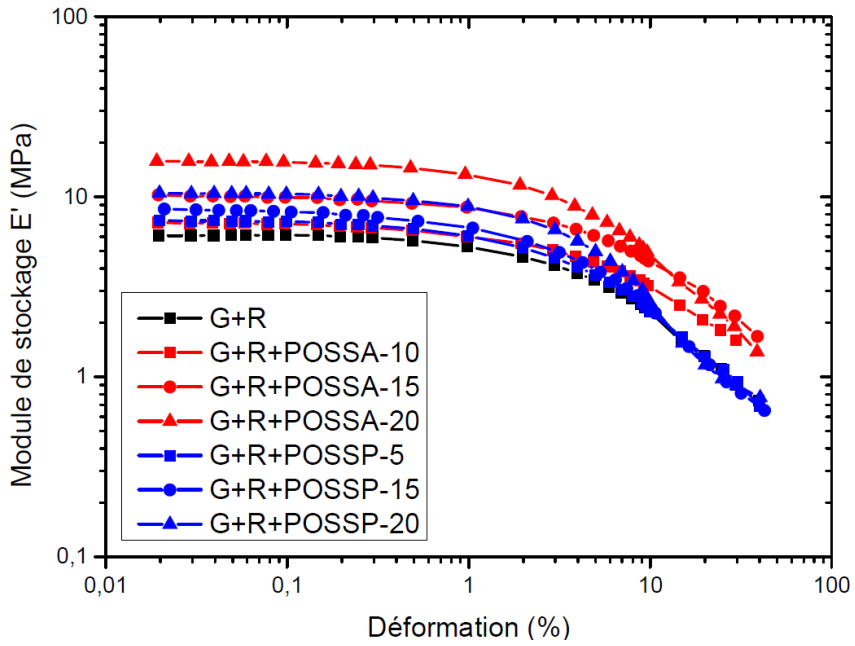


Figure 241 : Effet Payne des mélanges G+R et G+R+POSS.

Annexe 24 : Communication scientifique

▪ Publication

- D. Berthier, M.-P. Deffarges, N. Berton, M. Venin, F. Lacroix, B. Schmaltz, Y. Tendron, E. Pestel, F. Tran-Van and S. Méo, "*POSS Nanofiller-Induced Enhancement of the Thermomechanical Properties in a Fluoroelastomer Terpolymer*", *materials*, Vol.11 (8), 2018

▪ Proceeding

- D. Berthier, M.-P. Deffarges, N. Berton, F. Lacroix, B. Schmaltz, Y. Tendron, E. Pestel, F. Tran-Van and S. Méo, "*Fluoroelastomer based nanocomposites: investigation of the morphological and thermomechanical properties", 10th European Conference on Constitutive Models for Rubbers (ECCMR*), **proceeding in book** Constitutive Models for Rubber

▪ Congrès

o Présentations orales

- Eurofillers polymer Blends, Avril 2017 (Grèce), *Fluoroelastomer based nanocomposites: investigation of the morphological and thermomechanical properties*

- 10th European Conference on Constitutive Models for Rubbers *(*ECCMR), Août 2017 (Allemagne), Nanoparticles effects on the thermomechanical properties of a fluoroelastomer, **proceeding in book** Constitutive Models for Rubber

o Posters

- SF2M, Mai 2016 (Caen), Influence of manufacturing processes on the thermomechanical and dynamical properties of a fluoroelastomer

- Elastomères, Mai 2016 (Marseille), Influence of the thickness on the thermomechanical and dynamical properties of a fluoroelastomer

Daphné Berthier

Développement, caractérisation et modélisation d'un matériau haute température de type élastomère chargé pour application aéronautique

Résumé

Dans le cadre d'applications aéronautiques, les élastomères sont généralement sujets à de sévères sollicitations cycliques, mécaniques et thermiques. Ces travaux de thèse s'intègrent dans un projet de recherche globale d'amélioration des performances des élastomères. L'objectif est d'atteindre des durées de vie les plus longues possibles en termes de tenue thermomécanique. Ce besoin se justifie par le développement de moteurs toujours plus puissants et par conséquent susceptibles de générer des températures plus hautes afin de limiter le remplacement des pièces. Les fluoroélastomères sont des matrices largement utilisées pour des applications en température. Dans ces travaux, des nanoparticules sélectionnées pour leur impact connu sur les propriétés thermiques sont intégrées dans une matrice FKM. L'objectif est d'améliorer les tenues thermique et mécanique des nanocomposites ainsi obtenues. Deux types de nanocomposites ont été développés : FKM/POSS et FKM/CNT réticulés. L'état de fabrication a été optimisé sous forme de film mince. L'influence des paramètres de dispersion est un point crucial directement responsable de la qualité des états de surface ainsi que des propriétés thermomécaniques obtenues.

Malgré des propriétés mécaniques améliorées, l'incorporation de CNT n'a pas eu l'effet escompté sur les propriétés thermiques des FKM/CNT réticulés. Les deux premières raisons sont vraisemblablement l'utilisation d'un taux de charges élevé et un moyen de mise en œuvre non adapté.

Les POSS sont plus prometteurs pour renforcer les fluoroélastomères. Notamment, les POSS-A, en raison d'un greffage sur le réseau FKM qui impacte les propriétés thermiques et mécaniques. A titre indicatif, l'amélioration de la tenue thermique se traduit par une amélioration de 5°C de la température de dégradation lorsque 5phr sont ajoutés dans le réseau FKM. De plus, le module de stockage E' est fortement amélioré, jusqu'à 4,0 MPa à 200°C à 20phr (+ 210% par rapport à la matrice FKM non chargée). L'énergie d'activation apparente en début de dégradation par TGA est plus forte dans le cas de ce composite. Cette donnée se corrèle avec les mesures de Tg estimées par DMA et montre que l'ajout des nanoparticules entrave les mouvements moléculaires propres à la matrice. Ces nanoparticules possèdent un pouvoir inhibiteur sur la dégradation du composite. Des essais de vieillissement thermique ont également montré que les FKM/POSS-A réticulés présentent des caractéristiques mécaniques supérieures à la référence industrielle. Les variations de ces propriétés s'expliquent ainsi par des interactions différentes (chimiques par greffage des POSS sur la chaîne polymère et physique par la création d'un réseau de charges) entre les POSS et la matrice. Le nanocomposite incorporant le POSS-A à 5phr dans le réseau FKM semble le plus adapté pour des applications hautes températures.

Mots-clefs : Fluoroélastomère, FKM, Nanoparticules, CNT, POSS, Dispersion, Réticulation, Greffage, Propriétés thermomécaniques

Resume

In aeronautics application, elastomers are generally subject to severe cyclic, mechanical and thermal stress. This thesis is part of a global research project to improve the performance of elastomers. The aim is to achieve the longest possible life in terms of thermomechanical behavior. This need is justified by the development of ever more powerful engines and therefore with a prospective to generate higher temperatures. New materials are essential to limit the replacement of parts in these conditions of use. Fluoroelastomers are matrices widely used in the context of high temperature applications. In these works, nanoparticles selected for their known impact on thermal properties are integrated into a crosslinked FKM matrix. The aim is to improve the thermal and mechanical behavior of the resulting nanocomposites. Two types of nanocomposites have been developed: crosslinked FKM/POSS and FKM/CNT. Nanocomposites are realized in thin film format. Dispersion parameters influence is a crucial point directly responsible for the quality of surface conditions as well as the thermomechanical properties obtained.

Despite improved mechanical properties, the incorporation of CNT did not have the expected effect on the thermal properties of crosslinked FKM/CNT. The first two reasons are probably the use of a high load rate and an unsuitable means of implementation.

POSS are more hopeful for reinforcement of fluoroelastomers properties. In particular POSS-A, due to a grafting on the FKM backbone impact the thermal and mechanical properties. As an indication, the thermal resistance obtained presents in an improvement of 5°C of the degradation temperature when 5phr are added in the FKM matrix. In addition, the storage module E' is greatly improved, up to 4.0MPa at 200°C to 20phr (+210% compared to the unfilled FKM matrix). The apparent activation energy at the beginning of degradation by TGA is stronger in the case of this nanocomposite. This data correlates with the Tg measurements estimated by DMA and shows that the addition of the nanoparticles hinders the molecular motions proper to the matrix. These nanoparticles have an inhibiting power on the degradation of the nanocomposite. Thermal aging tests have also highlighted that crosslinked FKM/POSS-A have mechanical characteristics superior to the industrial reference. The variations of these properties are explained by different interactions (chemical grafting of POSS on the polymer and physical interactions by the creation of a charge network) between the POSS and the matrix. The incorporation of POSS-A into a crosslinked FKM matrix for 5phr seems to be the most suitable nanocomposite for high temperature applications.

Key-words: Fluoroelastomer, FKM, Nanoparticles, CNT, POSS, Dispersion, Cross-linking, grafting, thermomechanical properties