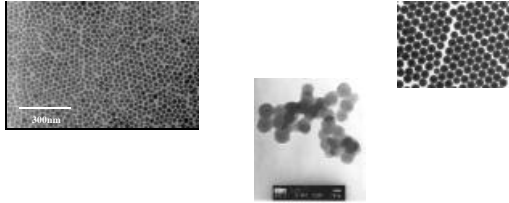


Formulation et Application de Matériaux Composites colloïdaux.

Jacques Persello
L.C.M.I. – Université de Franche Comté – Besançon.



Systèmes nano-dispersés ?

Verrous Technologiques :

- Mouvement des particules : Brownien
- Temps caractéristiques courts

Verrous scientifiques :

- Organisation sur plusieurs échelles de temps et de longueurs
- Relations organisation à grande échelle – Forces non connues

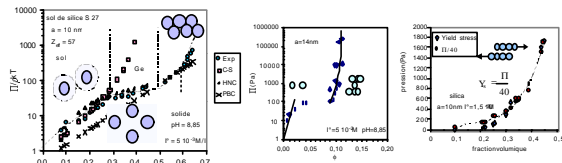
Avantages :

- Rapports S/V très avantageux
- N et Π

Système Silice - RTV

	10 nm	0.1 μm	1 μm	10 μm
Diamètre de particules	10 nm	0.1 μm	1 μm	10 μm
Temps de parcours moyen sur 1 rayon	0,01 s	10 s	4 h	165 j
Temps de sédimentation sur 1 rayon	30 j	3 j	7 h	1 h
Temps relatif moyen (t_{10}/t_1)	1000	100	10	1
Surface / Volume	1	10^3	10^5	10^7
Nombre (N/N_0)	10^9	10^6	10^3	1

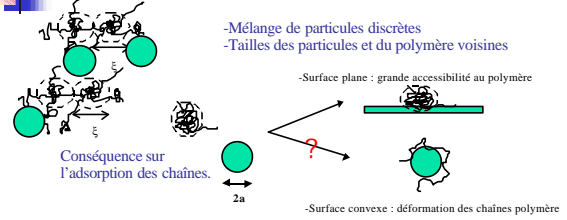
Transitions Ordre – Désordre



Transitions Gaz - Liquide - Solide
Ordre - désordre

Transition de phase

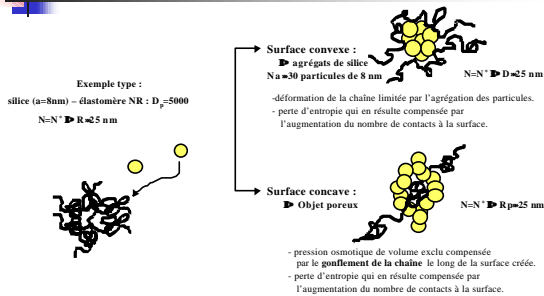
Interactions : Particule - Polymère



- localisation d'une chaîne sur un espace de volume limité
- \Rightarrow Énergie de volume exclu très élevée
- \Rightarrow Limite la masse molaire d'une chaîne totalement adsorbée
- \Rightarrow Degré de polymérisation maximum : N^*

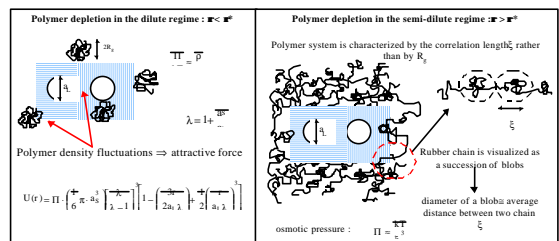
$$N^* \approx \frac{4\pi\epsilon a^2}{\lambda^3}$$

Auto-Assemblage des particules : Surfaces concaves



Dispersion de particules dans un système « fondu » :

Gradient de concentration en polymère \Rightarrow pression osmotique \Rightarrow Déplétion des particules



Déplétion des particules par le polymère en excès.

Système modèle Elastomère - SiO₂
 $R_p = 7nm$ et $a = 13nm$

Moteur : potentiel de déplétion : $\Pi = \frac{kT}{c} \left(\frac{c}{c_0} - 1 \right)$

Cohésion : forces au contact
 Organisation locale : forces longue portée
 Organisation grande échelle : hydrodynamique

Image MET d'un film Elastomère-Silice

« Blobs » de silice de Structure FCC
 Structure interne : forces à longue portée

Réseau de silice par connexions des « blobs »

Diffusion de Neutrons aux petits angles d'un film Elastomère-Silice.

Organisation locale et à grande échelle

Couchage d'un papier impression : localisation d'une goutte d'encre

Image d'une goutte d'encre déposée sur un papier photo pour impression jet d'encre
 Image d'une goutte d'encre sur un Papier impression non couché
 Image d'une goutte d'encre sur un film mixte PVA-Silice poreuse SNP1 $\phi_{silice} = 37,5\%$ et pH 5.

Réseau de pixels Meso-poreux

Applications :
 ⇒ Papier impression Jet d'encre
 ⇒ Films nano-poreux
 ⇒ Nano-capsules
 ⇒ Phases dissipatives

Objet « nano-structurée » par auto-assemblage de briques élémentaires.

Self-assemblage de unités élémentaires

Réseau de silice :
 *structure à grande échelle
 *invariance d'échelle d'un objet fractal

Structure méso-poreuse développée

Renforcement :

Silice - Silicone

Renforcement des Elastomères : Objet Fractal

Renforcement des Elastomères : Silice - caoutchouc

$S(q) = 1 + c \frac{q^{-D_f}}{1 + q^{-D_f/2}} \sin(D_f - 1) \arctan(q\xi)$

Modulation des Interactions : Particule - Polymère.

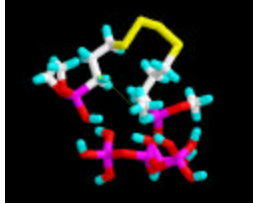
Strong Hydrogen bonds are formed between PDMS chain and silica surface.
 Silica dispersion in the lattice is reduced.
 *Strength of the material is increased

Mechanical properties of a Silica - PDMS composite.

Optimum properties correspond to :
 Critical OH-PDMS adsorption giving :
 *Minimum of H-bond density : high dispersion
 *Maximum of silica - PDMS bonding : high strength

Silica de-cohesion is prevented by adsorption of a long chain
 → Chain mixing in the lattice

Silane : agent de couplage à effet programmé.



Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfane

Température ambiante : interactions faibles ⇒ dispersion

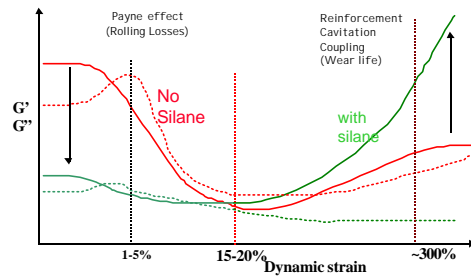
	silane	contact Angle (Water)
Cl-Si	Methyltriethoxysilane -OH	105
Cl-Si-Si	Octadecyltriethoxysilane -(CH ₂) ₁₇ -OH	110
HS-Si	γ-mercaptopropyltriethoxysilane -SH	88
RS-Si	Organosilane Fluoride -F	110
S ₄ -Si-Si	Bis(trimethoxysilane tetrasulfane) -S-S-S-S-	92
S ₂ -Si-Si	Bis(trimethoxysilane disulfane) -S-S-	83
Cl-Si-Si	Octadecylchlorosilane -(CH ₂) ₁₇ -Cl	120
NT	No silane treatment	35
S	Si-mono-crystal plan	82
NR	Rubber surface	86

Contact angles are measured on Silicon wafer coated with silica after silane treatment

T > 150°C :
Co-vulcanisation avec le caoutchouc
Liaisons fortes ⇒ forces de cohésion

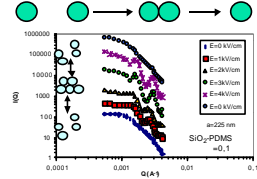
Dispersion – Couplage des particules.

Structure dynamic at
Low deformation and large deformation.



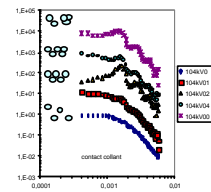
Comportement au contact ! : Réversibilité des transitions.

SiO₂ – PDMS : effet d'une force dipolaire attractive induite par un champ électrique



Silice traitée silane

Contact non collant : barrière stérique
Transition ordre – désordre réversible



Silice non traitée silane

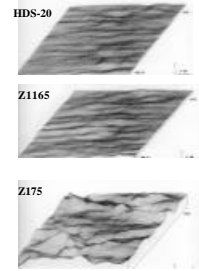
Contact collant par van der Waals
Transition ordre – désordre non réversible

Rôle de la Dispersion des particules.

Analyse de la rugosité d'une fracture fragile.

Caoutchouc chargé silice

Silica	Ra
1165MP	0.22
1165ED	0.36
Z175	0.75
HDS-20	0.13



$$R_{a_{\text{max}}} = \frac{1}{l} \int_0^l |F(x,y,z)| dy$$

Effet des couches adsorbées !

Exemple : [Silice – H₂O] – PDMS

Pour éviter le pontage capillaire :
⇒ limité à l'eau chimisorbée : 3 monocouches (0,76 nm)

Silica	Heat treatment °C	radius a (nm)	Water content % weight	Surface area S (m ² /g)	silica density d _{SiO₂} (g/cm ³)
SP25	800	165	0	8.30	2.218
SP26	600	162	0.6	16.12	1.789
SP30	120	166	11	230.04	1.628
SP32	60	165	15	471.24	1.575

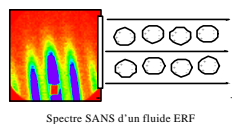
slurry	water volume fraction φ _w in silica	dielectric constant ε ₁	ε ₂	β	λ (for E=10 ¹¹ V/m)	A _{2,2} (O)
SL25	0	2.68	4.14	0.200	3.50	9.36 10 ²¹
SL26	0.013	2.68	4.789	0.208	3.63	2.46 10 ²²
SL30	0.214	2.68	19.771	0.680	41.82	1.79 10 ²³
SL32	0.280	2.68	24.686	0.752	47.63	2.10 10 ²³

$$P_{\text{max}} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_2 \beta \lambda^2 A_{2,2}^2$$

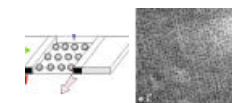


Organisation sous Champs extérieur :

PDMS-Silice sous champ électrique

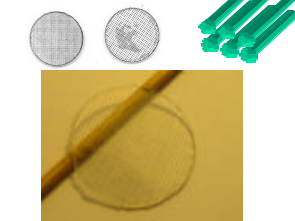


Spectre SANS d'un fluide ERF



Application : guide d'onde optique

PDMS-Ni sous champ magnétique

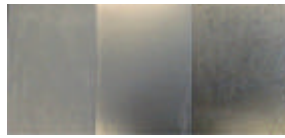


Application : liant minéral

- connecteur particule – particule et particule – polymère et particule – support
- Ajustement des propriétés viscoélastiques

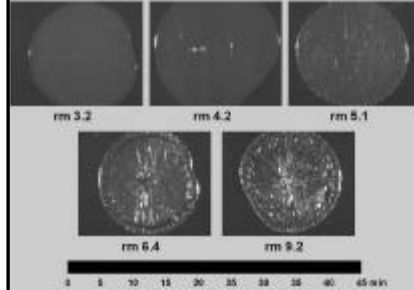


Enduit céramique basse température
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$: liant nanoparticules
(300°C)



Surface aspect of silica coated Hot-dip galvanized
steel after 400 hours Salt spray testing.

Séchage d'un film minéral obtenu par procédé Sol-Gel.



Verre Sol-Gel silicate
⇒ Effet de l'ajout de particules
nanométriques (8 nm).
⇒ Seuil de percolation

$G' \approx \phi - D^r$

Conclusions.

- Problèmes : dispersion des particules dans l'espace.
- Contrôle de l'auto-assemblage : connaissance des forces.