

N° d'ordre : 2807

THÈSE

présentée à

I'Université BORDEAUX I

École Doctorale des Sciences Chimiques

par **Stéphane Reculosa**

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

*Synthèse de matériaux d'architecture
contrôlée à base de silice colloïdale*

Soutenue le : 5 mars 2004

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. Bernadette Charleux, professeur Université Paris VI

Rapporteur

Mme. Valérie Cabuil, professeur Université Paris VI

Rapporteur

MM. Philippe Barois, directeur de recherches CNRS

Président

Bernard Clin, professeur E.N.S.C.P.B.

Serge Ravaine, maître de conférences Université Bordeaux I

Christophe Mingotaud, chargé de recherches CNRS

*A mes parents, mes proches, et à tous ceux
pour qui ce travail a de la signification*

Sommaire

Introduction

Chapitre I – Synthèses de particules de silice

1. Généralités	I-1
2. Le procédé sol-gel	I-3
3. Silice colloïdale par voie sol-gel	I-5
4. Techniques d'élaboration	I-8
Procédé de type Stöber	
Procédé de type Kang	
Procédés ensemencés	
5. Fonctionnalisation des particules	I-28
6. Conclusion	I-30
Références	I-31

Chapitre II – Cristaux colloïdaux d'épaisseur contrôlée

1. Introduction	II-1
2. Procédés d'élaboration	II-3
Sédimentation	
Evaporation	
Electrophorèse	
3. Technique de Langmuir-Blodgett	II-6
Rappels historiques	
Montage expérimental	
4. Obtention d'un film particulaire organisé à l'interface air-eau	II-11
Problématique	
Epanchage des particules à l'interface air-eau	
Isothermes de compression	
5. Synthèse d'un cristal colloïdal par la technique LB	II-18
Choix du substrat	
Paramètres du transfert	
Observation des matériaux	
6. Caractérisation spectroscopique des matériaux	II-26
Généralités	
Diffraction de Bragg	
Fringes de Fabry-Pérot	
Modélisation des spectres expérimentaux	
7. Vers des matériaux tridimensionnels d'architecture contrôlée	II-40
Cristaux colloïdaux alternés	
Infiltration par d'autres matériaux	
8. Conclusions et perspectives	II-48
Références	II-51

Chapitre III – Particules dissymétriques ; généralités et premières approches d'élaboration

1. Introduction	III-1
2. Dissymétrie et symétrie – Nomenclature	III-3
3. Dissymétrisation par modification de surface stéréosélective – Techniques de synthèse et caractérisation Contact partiel avec un milieu réactionnel Champs ou flux de particules orientés	III-6
4. Dissymétrisation à l'aide d'interfaces planes Interface gaz-liquide Interface liquide-solide Interface gaz-solide Conclusions	III-12
5. Vers de plus grandes aires d'interface Dissymétrisation par chimie supportée à l'interface solide-liquide Dissymétrisation à l'interface liquide-liquide – Emulsions de Pickering	III-18
6. Conclusion	III-37
Références	III-38

Chapitre IV – Elaboration de particules dissymétriques hybrides par polymérisation en émulsion

1. Généralités Processus de séparation de phases Nucléation de surface contrôlée	IV-2
2. Principe de la polymérisation en émulsion	IV-8
3. Utilisation d'un macromonomère comme agent compatibilisant Principe de l'interaction avec la silice Influence de différents paramètres Interprétation Conclusion	IV-12
4. Utilisation de particules de silice fonctionnalisées Greffage covalent d'un trialkoxysilane fonctionnel Influence de différents paramètres Interprétation	IV-35
5. Adsorption de surfmères à la surface des particules de silice Principe Polymérisation en émulsion en présence de surfmères	IV-49
6. Conclusion	IV-52
7. Perspectives Réticulation de la partie organique Fonctionnalisation ultérieure des particules hybrides Séparation des parties organiques et inorganiques Références	IV-55 IV-59

Conclusion générale et perspectives

Annexes

Remerciements

Introduction

Façonner la matière et associer les propriétés de matériaux bruts pour élaborer des objets à propriétés spécifiques... Depuis toujours, l'Homme n'a eu de cesse d'appliquer ce précepte pour concevoir et fabriquer les outils qui lui ont permis d'assurer ses besoins les plus vitaux puis, dans un second temps, ses aspirations à une existence plus confortable. Si ce principe est toujours d'actualité aujourd'hui, les gammes de tailles accessibles pour de tels objets se sont en revanche considérablement élargies grâce l'évolution des connaissances scientifiques et techniques, que ce soit au niveau des procédés de fabrication ou de la caractérisation.

Des armes préhistoriques hybrides...

Pour s'en convaincre, considérons dans un premier temps, le plus éloigné de nous, le cas de l'homme préhistorique, de la fabrication de ses premiers outils et l'exemple simple d'une lance. L'élaboration d'un tel objet, ramenée au contexte de l'époque (environ 20000 ans avant J.-C.), est à ce titre tout à fait fascinante par son ingéniosité. L'une des composantes essentielles de l'arme est bien entendu la partie tranchante qui sert à blesser ou tuer le gibier. Celle-ci devait nécessairement être constituée d'un matériau suffisamment dur qu'il soit possible de tailler en pointe pour qu'elle puisse traverser la peau de l'animal. Par contre, l'utilisation de ce seul matériau pour élaborer la lance toute entière était absolument impossible. La fragilité de l'objet final, son manque de souplesse ou encore son poids, qui limitait la portée du lancer, constituaient des raisons évidentes. Il était donc nécessaire que le fût de la lance soit constitué d'un matériau flexible et résistant tout en étant aussi léger que possible.

Le cahier des charges ainsi établi, prenant en compte l'ensemble des contraintes et des spécifications du produit final souhaité, selon la terminologie de nos concepteurs contemporains, a permis d'optimiser le choix des matières premières. Ainsi, de manière préférentielle, l'homme préhistorique confectionnait la pointe de la lance à partir de minéraux *inorganiques* rigides et tranchants une fois mis en forme (os, corne et principalement silex) alors que la tige était le plus souvent constituée de bois, matière *organique* souple et légère. De fines branches d'arbre, qui présentent en outre la morphologie adéquate pour l'usage considéré (cylindre de faible rayon et de grande longueur), étaient des candidats parfaits et facilement accessibles pour les chasseurs de l'époque. Il ne restait plus qu'à associer ces deux

composantes pour obtenir l'objet sous sa forme définitive. La plupart du temps, cette opération était réalisée par l'intermédiaire de colles naturelles telles que des résines ou du brai de bouleau, substance noire à propriétés adhésives semblable à du goudron et obtenue par cuisson et réduction de feuilles de l'arbre du même nom. A la fin de ce processus de fabrication, nos ancêtres disposaient ainsi d'une arme robuste et efficace à longue portée. Cet exemple illustre parfaitement le fait que la modification contrôlée de la forme (biseauter un silex pour le rendre tranchant) et l'association de deux matériaux de natures différentes (organique et inorganique) permettait déjà d'aboutir à un objet final aux caractéristiques parfaites, compte tenu des connaissances de l'époque.

... et des lois d'échelle

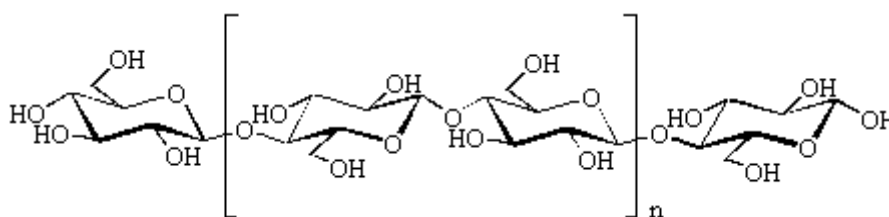
Dans l'exemple que nous venons de détailler, les propriétés spécifiques de l'objet répondant à l'objectif recherché résultent d'un effet synergétique et d'une association des matériaux à *l'échelle macroscopique*. Si nous approfondissons l'analyse de cet exemple, nous pouvons aussi constater que ces propriétés découlent de phénomènes similaires qui se produisent à *l'échelle microscopique*. En y regardant de plus près, le bois qui constitue le fût de la lance doit lui aussi ses propriétés à une architecture et une composition bien spécifiques qui font de lui un matériau composite naturel.

Les matériaux composites, selon la définition usuelle, sont en effet des matériaux solides, inhomogènes et surtout anisotropes constitués de l'association de deux matériaux, l'un étant appelé renfort et l'autre matrice. Si dans la plupart des matériaux synthétiques actuels les renforts sont des fibres de verre, la matrice peut être de différents types. L'homme de métier distingue ainsi les matrices organiques (polymères thermoplastiques ou résines thermodurcissables), métalliques et céramiques. L'association de ces deux composantes confère au matériau final des propriétés que chaque constituant considéré séparément ne possède pas. Il peut s'agir d'un accroissement de la résistance mécanique, d'une conductivité thermique ou électrique renforcée, d'une meilleure stabilité mécanique...

Dans le cas du bois, le renfort est constitué de cellulose qui se présente sous la forme de macromolécules linéaires de glucose. Ces macromolécules, parallèles et liées entre elles, forment des fibrilles puis des fibres (faisceau de fibrilles). Celles-ci sont ensuite enrobées dans la matière ligneuse qui constitue la matrice, la lignine désignant un ensemble de polymères polyphénoliques. Cette matière contribue notamment à maintenir les fibres

parallèles entre elles et à les protéger de leur environnement (agents pathogènes, parasites) grâce à son inertie vis-à-vis des espèces biologiques.

A l'échelle moléculaire, c'est-à-dire à nanoscopique (comprise entre 1 Å, soit 0,1 nm, et 10 nm), la répartition des fonctions chimiques dans l'espace, i.e. l'architecture moléculaire, influence fondamentalement les propriétés collectives et/ou individuelles de ces entités. Ainsi, les chaînes macromoléculaires de cellulose (cf. figure ci-dessous) se lient parallèlement entre elles et forment des fibres par l'intermédiaire de liaisons glycosidiques grâce à la présence sur la molécule de glucose de deux groupes hydroxyl (un groupe alcool seul et un second appartenant à une fonction hémiacétal). Un autre exemple intéressant que nous aurons l'occasion de rencontrer plus tard dans ce manuscrit est celui des molécules amphiphiles qui entrent dans la composition des savons et des lessives et qui possèdent des propriétés émulsifiantes ou nettoyantes. Elles doivent cette spécificité à l'association, par l'intermédiaire d'une liaison chimique, entre un groupement hydrophile – groupe ionique, par exemple – et un groupement hydrophobe dont les affinités par rapport à l'eau sont totalement opposées.



Macromolécule de cellulose

Entre la molécule et le composite massif : le « nanomatériau »

A travers les différents exemples que nous venons d'évoquer, nous avons vu que l'association de constituants de natures différentes et la maîtrise de leur répartition dans l'espace permettait d'obtenir, indépendamment de leur dimension caractéristique, des objets possédant des propriétés spécifiques et originales. A l'échelle nanoscopique, la chimie organique est un outil qui offre des possibilités quasiment sans limites de contrôler l'architecture moléculaire. La chimie des matériaux, quant à elle, permet d'accéder à une très large gamme de composites massifs à des échelles supérieures à la dizaine de microns.

Si les produits résultant de ces différentes technologies présentent toujours un intérêt important, qu'il s'agisse de la production de molécules à vertus thérapeutiques ou de celle de matériaux composites aux propriétés sans cesse optimisées, un intérêt croissant est

aujourd'hui porté à l'élaboration de structures particulières ou hiérarchisées à l'échelle *mésoscopique*, intermédiaire de celles que nous venons d'évoquer. Les objets considérés ici se situent donc dans une gamme de tailles comprise entre 10 nm et 10 μm et que, par effet de mode par rapport au terme « nano » mais de façon souvent abusive, la majorité de la communauté scientifique appelle aujourd'hui « nanomatériau ». C'est dans ce cadre très général que se situe notre travail dont le contexte va être maintenant détaillé.

Contexte historique et plan du mémoire

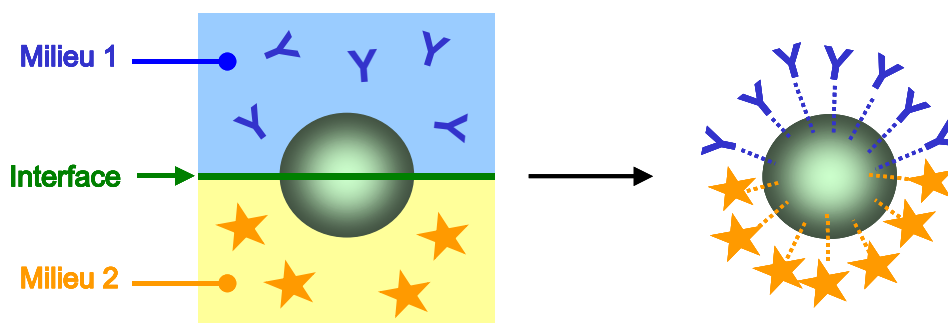
Le présent manuscrit décrit les résultats obtenus dans le cadre de la thèse effectuée au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), unité propre du CNRS basée à Pessac, sous la co-direction de Serge Ravaine, maître de conférences au CRPP et de Christophe Mingotaud, chargé de recherches au Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), unité mixte située à Toulouse. Celle-ci rentre dans le cadre d'une Action Concertée Incitative (A.C.I.) Jeunes Chercheurs datant de 1999 et intitulée : « Dissymétrisation et polyfonctionnalisation contrôlées de nanoparticules : nouveaux outils pour la physique et la biologie ». En effet, la problématique à l'origine de notre étude concernait l'élaboration de *particules* de dimension submicronique utilisables dans des applications biomédicales et pour lesquelles il peut être nécessaire de greffer simultanément deux espèces chimiques à leur surface. En particulier, si ces particules ont une vocation thérapeutique, la première fonction doit être capable de reconnaître une cellule malade (par l'intermédiaire d'un couplage protéine – récepteur cellulaire, par exemple) alors que la seconde aura pour rôle de traiter celle-ci. Effectuée sans précaution particulière, cette double fonctionnalisation peut être considérée comme totalement aléatoire et les deux espèces chimiques vont recouvrir la surface de la particule sans organisation préférentielle. Dans cette configuration, des problèmes de gêne stérique voire d'incompatibilité entre les groupements chimiques des deux espèces peuvent se poser. Comment, dans ce cas, améliorer simultanément le rendement de reconnaissance et l'efficacité du principe actif pour que le vecteur remplisse correctement sa mission ?

C'est en cherchant à répondre à cette question que la possibilité de répartir les deux molécules sur deux zones bien distinctes et non recouvertes de la particule initiale, autrement dit de *contrôler l'architecture moléculaire à la surface de la particule*, est envisagée. C'est ainsi que le concept de « particule dissymétrique », comme illustré sur le schéma suivant, est évoqué pour la première fois.



Représentation schématique de particules fonctionnalisées de manière isotrope aléatoire (à gauche) et de manière dissymétrique (à droite) par deux molécules de natures différentes.

A l'époque, les rares articles qui font référence à l'élaboration de telles structures dissymétriques, sur lesquels nous reviendront ultérieurement, exploitent quasiment tous la technique de Langmuir qui consiste à placer des objets, en général moléculaires mais également de nature particulaire, à l'interface entre deux milieux. Dans le cas idéal, il est possible d'envisager que des particules puissent se partager, si leur nature chimique et leurs interactions avec les deux milieux le permettent, de manière équivalente entre les deux milieux, comme nous l'avons représenté ci-dessous pour une particule sphérique. Dans cette configuration, les deux hémisphères de la particule initiale sont susceptibles de réagir spécifiquement avec des espèces présentes dans l'un ou l'autre milieu.



Principe de dissymétrisation d'une particule sphérique isotrope à une interface

La technique de Langmuir faisant partie des compétences scientifiques du laboratoire dans lequel nos travaux ont été conduits, les essais préliminaires que nous avons réalisés ont naturellement exploité cette technologie. Pour mener à bien ces expériences, le choix préalable d'un système de particules modèle s'est avéré nécessaire. Celui-ci s'est porté sur la silice colloïdale dont la relative facilité de synthèse, l'homogénéité en taille et en morphologie

d'objets et la souplesse du contrôle de l'état de surface sont bien connues. L'élaboration de ces particules selon différents modes de synthèse et l'étude des paramètres expérimentaux les plus pertinents font l'objet de la première partie de ce manuscrit.

Une fois ces particules synthétisées, l'étude de leur comportement à l'interface air-eau d'une cuve de Langmuir, préalable au processus de dissymétrisation, a mis en évidence des capacités d'organisation en film bidimensionnel monocouche. Compte tenu des nombreuses perspectives qu'offrait ce résultat inattendu, il nous a paru intéressant d'exploiter cette propriété remarquable. Ainsi, l'utilisation de la technique de Langmuir-Blodgett, qui consiste à réaliser des transferts successifs de cette monocouche de particules sur un substrat, nous a permis d'élaborer des matériaux dont l'architecture et les caractéristiques sont bien contrôlées, comme nous le verrons dans le Chapitre II. Les domaines d'application de telles structures peuvent s'étendre du domaine de l'optique à celui de la catalyse ou de l'électronique.

Sans perdre de vue l'objectif principal que nous nous sommes fixés, nous avons envisagé différentes approches de dissymétrisation de nos particules à des interfaces. Outre l'approche « langmuirienne » à l'interface air-liquide, nous avons aussi testé d'autres interfaces telles que liquide-solide ou gaz-solide. Une étude comparative des différents procédés et des améliorations possibles sera présentée dans le Chapitre III.

Si les résultats de cette étude se révéleront plutôt satisfaisants, nous verrons également qu'elle présente certaines contraintes, l'utilisation de tels procédés ayant des limites en termes de quantités de particules produites mais aussi au niveau de la gamme de tailles d'objets qu'il est possible de dissymétriser. Afin de résoudre simultanément ces deux problèmes, nous avons envisagé une autre approche, applicable à l'échelle industrielle, qui consiste à élaborer des objets dissymétriques par un procédé de polymérisation en émulsion de styrène en présence de particules de silice. Les principaux résultats de cette étude menée en collaboration avec Elodie Bourgeat-Lami, chargée de recherches au Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCP, unité mixte du CNRS basée à Villeurbanne), et Etienne Duguet, professeur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), feront l'objet du quatrième et dernier chapitre de cette thèse.

Chapitre I

Synthèses de particules de silice

I.1. Généralités

La silice ou dioxyde de silicium, de formule brute générale SiO_2 , est l'un des matériaux les plus abondants de l'écorce terrestre et elle existe à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, trydimite, cristoballite...) mais également à l'état amorphe. Elle rentre aussi dans la composition de nombreux matériaux qui sont connus et utilisés de longue date. Comment ne pas rappeler ici l'étymologie latine du terme, *silex* (caillou, roche ; *silicis* au cas génitif), qui nous rappelle inévitablement les premiers outils de l'homme préhistorique que nous avons évoqué en introduction ?

En réalité, le silex est une roche très dure à base de calcédoines et d'opales qui sont deux types de silice bien différents. Le premier, dont le nom s'inspire de Chalcédoine, cité de Bithynie (ancien royaume proche de la Mer Noire), est une forme cristallisée et translucide, fréquemment utilisée dans l'Antiquité pour fabriquer des bijoux. La cornaline et l'onyx, pour ne citer qu'elles, sont ainsi des variétés rouge et noire, respectivement, de calcédoines, famille à laquelle appartient également l'agate, utilisée pour fabriquer des mortiers en raison de sa grande dureté. Les opales, en revanche, sont des formes hydratées et amorphes de silice, bien connues pour leurs reflets irisés caractéristiques dont nous aurons l'occasion de reparler plus tard.

Si l'on dénombre communément neuf formes cristallines de silice, dont les domaines de stabilité correspondent à des conditions de température et de pression bien précises dans le diagramme de phases, la plus connue est certainement le quartz, présent dans de nombreuses roches comme le granite, le grès ou le sable, d'où son appellation plus familière de « cristal de roche ». S'il est en général incolore, ses variétés colorées, et notamment l'améthyste (violette), sont très appréciées aussi bien par les bijoutiers que par les collectionneurs mais sa renommée provient surtout de son utilisation en horlogerie. Ce cristal possède en effet des propriétés piézo-électriques, c'est à dire que sous la stimulation électrique d'une pile, il se met à vibrer mécaniquement à haute fréquence et avec une grande régularité. Cette vibration peut ensuite être convertie en un signal électrique, de plus basse fréquence mais tout aussi régulier, susceptible d'alimenter le micromoteur actionnant les aiguilles d'une montre.

La silice en tant que matériau présente de nombreuses applications en raison de la large gamme de ses structures et de ses propriétés physico-chimiques qui dépendent fortement

de son aspect macroscopique et de ses procédés de synthèse. Au niveau industriel, elle est dénommée spécifiquement selon son mode d'élaboration et on distinguera ainsi la silice précipitée de la silice colloïdale ou sublimée, de même que le gel de silice du verre de silice. Pour citer quelques exemples, la silice précipitée, constituée d'agrégats de silice poreuse, est utilisée comme renfort de résine dans l'industrie pneumatique afin d'améliorer l'élasticité et l'antiadhérence. La silice sublimée, amorphe, à grande surface spécifique et qui est un additif renforçant la rigidité mécanique ou la couleur, est également familière du chimiste organicien qui s'apprête à préparer sa « colonne de silice » pour purifier les produits de sa réaction. Il l'utilise en effet sous la forme d'une poudre très fine de particules de l'ordre de la centaine de microns. Selon leur affinité pour les particules de silice qui constituent la phase stationnaire, les constituants d'un mélange caractérisés par leur « temps de rétention » sur la colonne peuvent être séparés. Le verre à base silice entre dans la composition de divers appareillages optiques comme les fibres ou les lasers. Le gel de silice, enfin, particulièrement hygroscopique, est fréquemment employé comme agent déshydratant, aussi bien dans l'industrie agro-alimentaire qu'en électronique.

Le cas de la silice colloïdale, que nous allons étudier de plus près par la suite, est particulièrement intéressant. Il s'agit ici de silice à l'état de particules isolées, de morphologie globalement sphérique, qui sont caractérisées par leur taille. Un colloïde est en effet un objet qui peut être d'état ou de nature chimique variable (solide ou liquide, organique ou inorganique...) mais qui est défini par une dimension caractéristique mésoscopique, ce terme recouvrant conventionnellement la gamme de tailles comprise entre la dizaine de nanomètres et la dizaine de microns. A titre d'exemple, des gouttelettes d'huile en suspension dans l'eau ou de fines particules de poussière dans l'air sont généralement des objets colloïdaux. L'origine du terme « colloïde » vient du grec $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$ qui désignait une substance de type gélatineux et collant, la définition étant généralisée à des substances qui ne peuvent être dialysées car constituées de particules qui ne peuvent pas traverser les membranes. L'état colloïdal est parfois considéré comme un quatrième état de la matière, les trois conventionnels étant solide, liquide et gaz.

Les domaines d'utilisation de la silice colloïdale sont particulièrement nombreux et variés. Ils s'étendent du traitement des textiles au moulage de céramiques, en passant par l'industrie du sucre (comme agent fluidifiant), des biomatériaux composites dentaires et la clarification des vins. Dans ce dernier exemple, les particules de silice servent notamment à

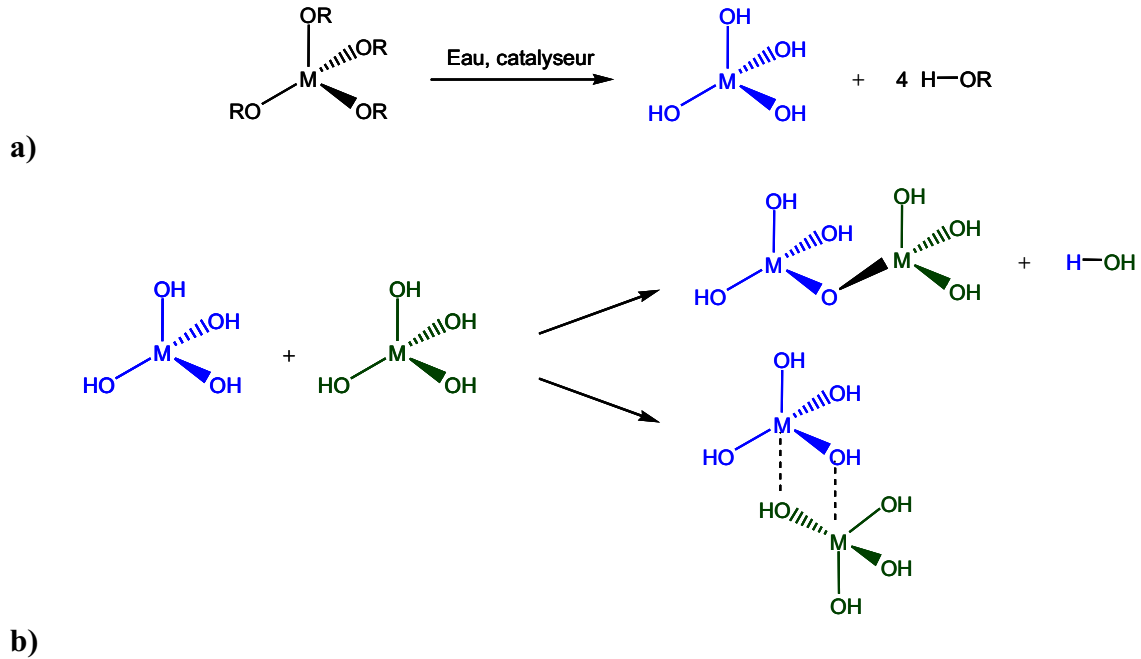
faire flocculer les protéines afin de faciliter leur élimination par centrifugation et conférer ainsi au vin une plus grande limpidité. Des composés phénoliques sujets à l'oxydation étant également éliminés au cours du processus, la durée de vie du vin et sa stabilité s'en trouvent par ailleurs accrues.

I.2. Le procédé sol-gel

Compte tenu des diverses applications dans lesquelles elle se retrouve impliquée, la silice et ses procédés d'élaboration ont fait l'objet de nombreuses études depuis une quarantaine d'années. Ainsi, la mise au point de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux a été longtemps recherchée.

Dans ce contexte, la chimie « sol-gel » s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport à celles, beaucoup plus lourdes et coûteuses, de mise en forme des matériaux naturels (le matériau brut devant être broyé, porté à haute température puis mis en forme, sans compter les nombreuses étapes de purification). Si le principe en est radicalement différent, le précurseur étant à l'état moléculaire, il permet cependant d'élaborer toutes formes de matériaux à base d'atomes métalliques tels que le silicium, le titane, l'aluminium, le zirconium... Le procédé est une forme de chimie douce, c'est-à-dire que les synthèses sont en général réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique à partir de réactifs peu toxiques.

Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo-organique, à base d'alkoxydes métalliques, cette seconde méthode étant celle qui nous intéresse plus particulièrement. Ces alkoxydes sont des molécules de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique et OR un groupe alkoxy. La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes. D'abord, l'hydrolyse totale ou partielle des groupes alkoxy M-OR en groupes hydroxyl M-OH puis la polycondensation des groupes M-OH entre eux pour former des oligomères puis des macrochaînes, cette dernière pouvant elle-même s'opérer selon deux mécanismes. En effet, soit des liaisons chimiques M-O-M (métal-oxygène-métal, appelée liaison siloxane dans le cas du silicium) peuvent être formées selon une réaction d'oxolation, soit des pseudo-complexes $(M-(OH)_2-M)$ sont générés, l'un des doublets des atomes d'oxygène pontant partiellement un atome de métal adjacent. Dans ce dernier cas, on parle d'une réaction d'ololation dans laquelle le centre métallique n'est pas totalement coordonné.



Représentation schématique du mécanisme réactionnel des procédés sol-gel à base d'alkoxydes métalliques

a) Réaction d'hydrolyse en présence d'un catalyseur

b) Réaction de condensation par oxolation (avec formation d'eau) et ololation

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation sont fortement dépendantes des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs, qu'il s'agisse, par exemple, du caractère électrophile du métal ou de la longueur de la chaîne alkyle R. Ainsi, le silicium est peu électrophile et ses alkoxydes sont très faiblement réactifs, d'où la nécessité d'utiliser un catalyseur. Pour le titane (Ti) et le zirconium (Zr), en revanche, les vitesses de réactions sont très grandes car ces deux atomes possèdent des nombres moyens de coordination sous la formes d'oxydes (6 et 7 respectivement) supérieurs à leur degré d'oxydation (+IV). Ceci reflète leur capacité à augmenter leur nombre de coordination et par conséquent à créer des liaisons chimiques beaucoup plus rapidement. L'utilisation d'un additif est dans ces cas-là nécessaire afin de ralentir et donc contrôler la réaction.

Dans les premiers instants du processus d'hydrolyse-condensation, les petits oligomères formés ne sont pas encore visibles au niveau macroscopique (ils sont de dimension typiquement inférieure à 10 nm) et ils se comportent comme des objets individuels qui ont leur propre mode de croissance. Ils sont en suspension dans un milieu liquide et le système est alors appelé « sol ». Puis, au cours de la croissance, ces objets atteignent une taille

critique pour laquelle ils se retrouvent quasiment au contact de leur plus proche voisin, cette situation correspondant au « point de gel ». Au-delà de cette limite, les réactions de polycondensation peuvent se produire entre deux objets initialement distincts. Comme le phénomène se passe simultanément et de manière isotrope, on obtient un matériau tridimensionnel, gonflé par le solvant et le reste des réactifs, à l'échelle du réacteur : c'est le « gel ».

Selon le stade auquel on s'arrête et le type de traitement que l'on applique ultérieurement au système, on peut alors obtenir diverses formes de matériaux. Par extrusion du gel à l'état humide, on fabrique des fibres alors que la déposition d'une fine couche sur un substrat solide, selon divers procédés, permet d'obtenir des dépôts d'épaisseur contrôlée. Différents modes de séchage du gel peuvent également être envisagés : si celui-ci n'est pas contrôlé, le matériau va perdre sa cohésion, d'où l'obtention d'une poudre, alors que par un séchage lent, on favorise une contraction homothétique du gel qui diminue en taille mais préserve sa morphologie macroscopique et sa structure interne. On a alors affaire à un xérogel, matériau peu poreux qu'il est ensuite possible de fritter pour obtenir des céramiques denses. Si l'on se place dans des conditions supercritiques, analogues à celles d'une lyophilisation, on peut évaporer solvant et réactifs sans modifier les dimensions du gel et obtenir un aérogel, structure très poreuse et à grande surface spécifique.

Comme nous l'avons dit précédemment, le cas de la silice colloïdale va nous intéresser plus particulièrement dans la suite de ce travail. Les particules que nous avons étudiées ont été également synthétisées par voie sol-gel mais le cas de figure est un peu particulier, c'est pourquoi nous allons l'aborder en détail dans les paragraphes suivants.

I.3. Silice colloïdale par voie sol-gel

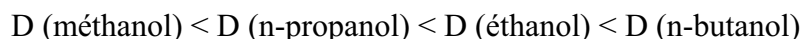
Nous avons vu que les précurseurs de silice de type alkoxydes sont très peu réactifs par rapport à leurs homologues comme $Ti(OR)_4$ ou $Zr(OR)_4$. Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur qui peut être un acide ou une base mais les mécanismes réactionnels sont alors très différents. En milieu acide, la réaction d'hydrolyse est accélérée et favorise la formation d'espèces protonées. Lors de la condensation, la substitution nucléophile s'opère préférentiellement sur les espèces les plus basiques, c'est à dire les moins substituées, ce qui conduit à des oligomères puis des chaînes polymère faiblement ramifiées et on obtient un gel de polymère en fin de réaction. A l'inverse, la catalyse basique forme des intermédiaires déprotonés qui vont se condenser sur des espèces d'autant plus acides qu'elles ont perdu leurs groupements OR ou OH. Les réseaux de polymère formés sont donc beaucoup plus ramifiés et denses et l'on récupère *in fine* une suspension d'objets individuels de morphologie sphérique, chaque particule ayant poursuivi sa croissance indépendamment de ses voisines et sans direction privilégiée.

En s'inspirant de travaux antérieurs de Kolbe réalisés en 1956,^[1] Stöber, Fink et Bohn ont décrit en 1968 un procédé, bien connu depuis sous le nom de procédé Stöber, qui consiste en une réaction d'hydrolyse-condensation de tétraalkoxysilanes, en milieu alcoolique et avec pour catalyseur une solution aqueuse d'ammoniaque.^[2] A l'origine, les applications visées étaient essentiellement biomédicales mais le procédé a été très rapidement utilisé à d'autres fins. Il est vrai que les auteurs présentaient leur méthode comme un moyen simple, peu onéreux et reproductible d'obtenir des particules monodisperses, c'est-à-dire avec une distribution en taille très uniforme, et ce pour des diamètres moyens allant d'une centaine de nanomètres jusqu'à 2 microns. Une revendication quelque peu exagérée, mais nous y reviendrons. Dans leur travail, les auteurs se sont principalement intéressés à l'influence du solvant (alcool à longueur de chaîne variable) et de la nature du précurseur. Selon leurs conclusions, le diamètre moyen des particules augmente avec la longueur de chaîne du solvant, ce phénomène s'accompagnant néanmoins d'un élargissement de la distribution en tailles. Des résultats similaires sont obtenus quand la longueur de la chaîne alkoxy augmente (pour un solvant donné) et ils s'accompagnent d'un effet cinétique car plus le tétraalkoxysilane est encombré, plus les réactions sont lentes, le centre métallique étant plus difficilement accessible.

Depuis cette étude, qui a souvent été prise comme référence, des travaux complémentaires ont été effectués afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des particules, étudier l'influence d'autres variables, mesurer les valeurs des paramètres thermodynamiques. La faible convergence de leurs conclusions a longtemps posé problème pour avoir une vision correcte du mécanisme réactionnel.

Van Blaaderen et al. constatent ainsi en 1992 qu'« un accord d'ensemble sur les phénomènes responsables de la formation et de la croissance des particules, de leur monodispersité finale, de leur taille et de leur forme n'avait pas encore émergé ».^[3] Ils illustrent leur propos en mettant en évidence les différences de résultats, à l'opposé les uns des autres, rapportés par deux groupes de leurs confrères. Ainsi, pour Matsoukas et Gulari, la nucléation, c'est-à-dire la formation de particules ou nuclei, est gouvernée par la réaction de condensation entre deux monomères hydrolysés (modèle particule-monomère, l'un des monomères étant en fait déjà partiellement polycondensé à la surface d'une « sous-particule »).^[4,5] Dans le même temps, Bogush et Zukoski proposent un mécanisme d'agrégation de minuscules particules ou clusters, de quelques nanomètres, qui sont formés tout au long de la synthèse et servent à faire croître les objets formés durant les premiers instants de la réaction (modèle particule-cluster).^[6,7]

En 1987, Tan et al. étudient l'effet du paramètre température sur la production de particules de silice, paramètre non abordé par Stöber et al. qui réalisent toutes leurs expériences à l'ambiante (22°C).^[8] Ces auteurs s'intéressent également à la nature du solvant, leur démarche visant à obtenir des objets monodisperses dans une gamme de tailles semblable à celle revendiquée par Stöber et al. mais en n'utilisant comme précurseur que le tétraéthoxysilane, que nous noterons TEOS dans la suite de ce manuscrit. Pour justifier ce choix, ils rappellent deux inconvénients notables du procédé Stöber. D'abord, les synthèses à 22°C de particules de diamètre supérieur à 1 µm peuvent aboutir à des objets non-sphériques et non-uniformes en taille. Ensuite, pour atteindre ces tailles relativement importantes, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs qui n'existent pas commercialement sous forme pure, ce qui n'est bien sûr pas le cas du TEOS. Pour une température donnée, par exemple à 20°C, Tan et al. observent une augmentation du diamètre D des particules qui ne suit pas un ordre identique à celle de la longueur de chaîne du solvant puisque :



D'autre part, pour un solvant donné, la taille finale des particules est d'autant plus grande que la température de la réaction est faible, la valeur maximale de D , $1,87 \mu\text{m}$, étant obtenue dans l'éthanol à -20°C (à cette température, le n-butanol est très peu miscible avec l'eau et il ne peut donc pas être utilisé).

Compte tenu des très nombreux paramètres qui interviennent dans cette réaction, il semblait cohérent de proposer une étude par plans d'expérience et c'est ce qu'ont réalisé Lindberg et al. en 1997.^[9] Comme l'avait fait van Blaaderen avant eux, ces auteurs mettent d'abord en évidence les différences entre les résultats obtenus par divers groupes de recherche. Ils prennent notamment pour exemple l'influence de la concentration en TEOS sur la taille finale : si celle-ci est nulle selon Stöber, elle ne l'est pas pour Bogush et al. et van Helden et al., les premiers prétendant que la taille finale augmente avec la concentration en TEOS alors que les seconds affirment le contraire.^[10] Outre cette concentration, ils ont considéré 5 autres paramètres dans leur étude : les concentrations en eau, en ammoniac, la force ionique (celle-ci étant ajustée par la concentration en chlorure de sodium), le temps de réaction et la température. En appliquant un plan factoriel réduit $2^{6-2}=2^4$ (c'est à dire qu'en réalisant 2^4 expériences et en prenant en compte des termes d'interaction croisés entre deux paramètres, on peut décrire le système aussi efficacement qu'en réalisant 2^6 expériences), les auteurs décrivent les influences de chaque facteur sur la taille finale des particules. A l'exception de la température, comme l'avaient montré Tan et al., et toutes choses étant égales par ailleurs, toute augmentation de la valeur de l'un de ces paramètres entraîne un accroissement de la taille moyenne des particules bien qu'aucune valeur d'incertitude ne soit donnée. Par ailleurs, l'influence du solvant, qui est pourtant un facteur déterminant, n'est pas abordée dans cette étude.

Comme le lecteur aura pu s'en rendre compte, alors que la synthèse originelle de Stöber et al. date de plus de trente ans, l'élaboration de particules de silice de taille contrôlée et la compréhension de leur mécanisme de formation continuent de préoccuper la communauté scientifique et la question n'est pas encore résolue à ce jour. Dans les deux prochains paragraphes, nous allons décrire les synthèses effectuées dans le cadre de cette thèse, les objectifs que nous nous étions fixés étant l'obtention d'objets-modèles, bien calibrés en taille et dont on puisse contrôler l'état de surface afin de les utiliser dans les différentes applications qui seront développées dans les chapitres II, III et IV.

I.4. Techniques d'élaboration

Nous avons synthétisé des particules de silice en nous basant sur deux méthodes décrites dans la littérature. En premier lieu, pour obtenir des objets de taille comprise entre 40 nm et 250 nm, des protocoles analogues à ceux développés par Stöber et al. ont été employés. Nous les dénommerons par la suite comme procédés de type Stöber, avec l'intention de mettre en évidence le fait que dans ces systèmes, les synthèses sont réalisées en réacteur fermé. Dans un deuxième temps, selon une technique notamment utilisée par Kang et al. dans le but de préparer des composites époxy chargés en silice,^[11] nous avons exploité un procédé d'addition semi-continue du précurseur moléculaire afin d'obtenir des particules de taille comprise entre 0,3 et 1 μm environ. Nous avons enfin exploré les différentes possibilités que pouvait apporter un procédé basé sur la croissance contrôlée de particules synthétisées au préalable afin d'élaborer des objets de taille plus importante.

Dans toutes les expériences réalisées, pour des raisons de commodité déjà précisées, nous n'utiliserons comme précurseur que le TEOS. Les valeurs de taille des particules synthétisées ont été déterminées soit par granulométrie, soit par analyse statistique de clichés de Microscopie Electronique à Transmission (MET) lorsque celles-ci étaient de taille comprise entre 40 et 150 nm de diamètre, la limite basse de résolution pour le granulomètre que nous avons utilisé (Malvern Mastersizer) étant voisine de 100 nm. Les principes généraux du fonctionnement et de la préparation des échantillons pour la Microscopie Electronique sont fournis en annexes.

a. Procédé de type Stöber

Selon un protocole standard, on synthétise des particules de silice d'environ 200 nm de diamètre en introduisant dans un ballon de taille appropriée les quantités suivantes (dans cet ordre) :

- 1000 mL d'éthanol absolu
- 75 mL de solution aqueuse d'ammoniaque NH_4OH dont le pourcentage massique en ammoniac (NH_3) est compris entre 28 et 30%
- 30 mL de TEOS

Avant d'ajouter le TEOS, le milieu réactionnel est agité vigoureusement pour assurer une bonne homogénéisation. La réaction s'opère sous agitation contrôlée (environ 400 tours. min^{-1} , même si nous n'avons constaté aucune influence de ce paramètre sur la taille des particules) et

à température ambiante. Au bout d'une quinzaine de minutes, le milieu réactionnel, initialement incolore et parfaitement transparent, commence à s'opacifier, ce qui traduit la présence des particules qui diffusent la lumière. Bien que la conversion de TEOS en silice soit une réaction très rapide, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant au moins douze heures pour s'assurer que tous les réactifs ont bien été consommés, une solution blanche et totalement opaque étant finalement obtenue. Ceci est caractéristique du fait que la taille des objets est supérieure à 150 nm (en deçà de cette taille, à concentration égale en silice, le mélange réactionnel reste partiellement translucide).

Comme l'ont montré Tan et al., l'une des méthodes qui permet de diminuer la taille des particules est de travailler à des températures supérieures à l'ambiante. Il est également possible de diminuer la quantité d'ammoniacque ou de remplacer l'éthanol par du méthanol, comme nous l'avons vu, mais ces deux pistes présentent des inconvénients. Dans le premier cas, la cinétique de la réaction se trouverait ralentie, ce qui n'est pas forcément souhaitable, et dans le second, des quantités non négligeables d'un produit bien plus toxique que l'éthanol devraient être manipulées. Pour ces diverses raisons, nous avons choisi de ne modifier que la valeur de la température de réaction.

Nous avons ainsi effectué des synthèses à 20, 35, 50, 60 et 70°C, les quantités de réactifs étant identiques à celles indiquées précédemment alors que le détail de la procédure expérimentale est donné dans l'**Annexe 1**. Le ballon est équipé d'un système de réfrigération pour éviter l'évaporation du solvant et est placé dans un bain d'huile dont on contrôle la température. Avant d'ajouter le TEOS, le réacteur est chauffé progressivement jusqu'à la température désirée et on laisse l'équilibre thermique se stabiliser pendant une quinzaine de minutes.

Les clichés de MET reproduits à la **Figure 1** ont été réalisés à partir de prélèvements effectués en fin de réaction. Nous pouvons constater que plus la taille moyenne des billes est importante, plus les particules ont une sphéricité régulière. Cette observation justifie que la synthèse de billes de silice de taille inférieure à 30 nm dont on veut contrôler la forme fasse appel à la polymérisation des précurseurs dans des émulsions (chaque gouttelette se comportant comme un microréacteur de forme sphérique parfaite donnant naissance à une particule unique^[12]) plutôt qu'à des variantes du procédé Stöber.

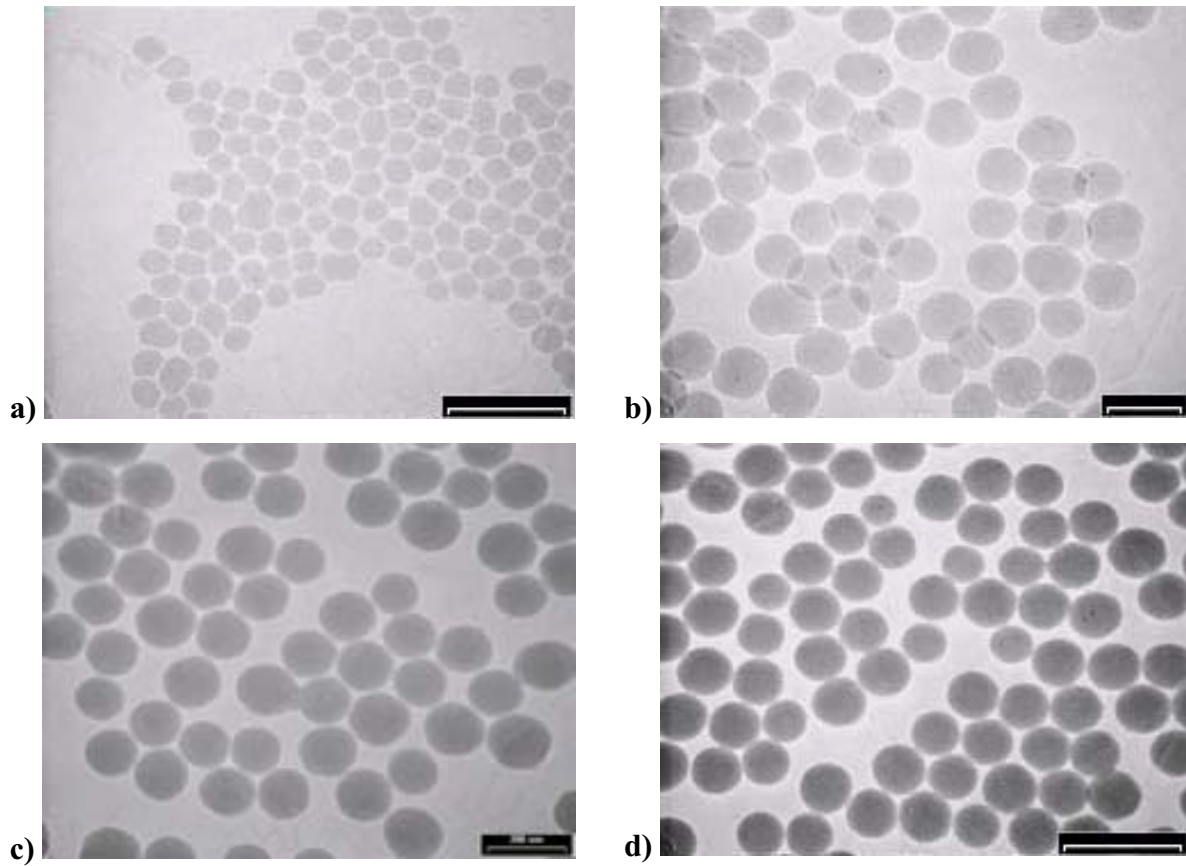


Figure 1. Clichés de MET de particules de silice synthétisées à différentes températures (entre parenthèses, la taille de la barre d'échelle) ; (a) 70°C (200 nm) ; (b) 60°C (100 nm) ; (c) 35°C ; (d) 20°C (500 nm).

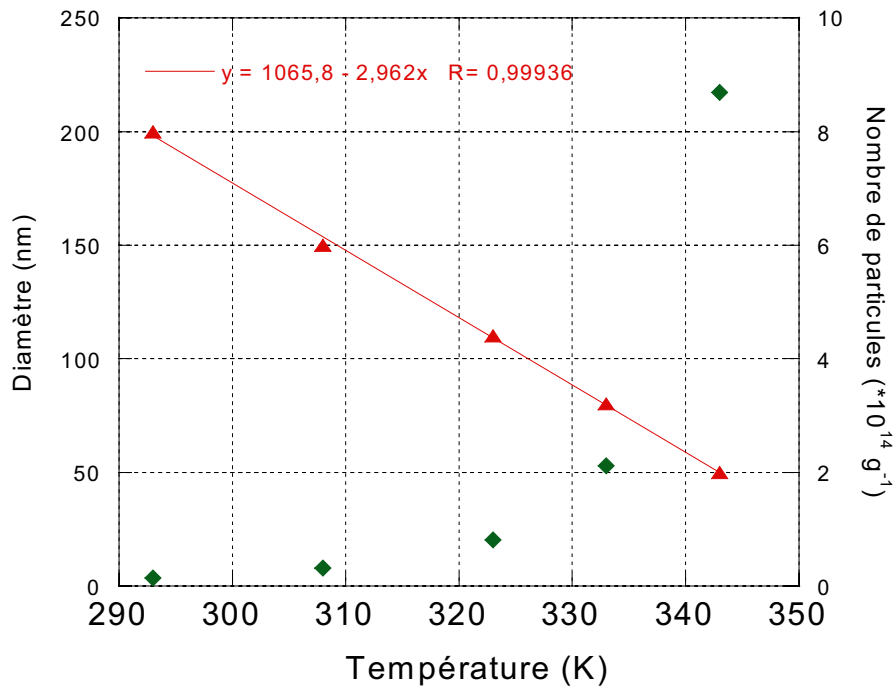


Figure 2. Evolution en fonction de la température de réaction de la taille et du nombre de particules de silice formées. La courbe de régression a été obtenue à l'aide du logiciel Kaleidagraph.

Comme illustré sur la **Figure 2**, la variation de taille en fonction de la température peut être représentée par une loi linéaire dans le domaine de températures considéré. En termes de reproductibilité, nous avons pu constater que la taille moyenne des particules était obtenue avec des écarts maximaux de l'ordre de 10 à 15% qui peuvent provenir d'une légère variation de température mais aussi de la qualité des réactifs de départ, celle-ci pouvant être différente d'un fournisseur à l'autre. Il faut par ailleurs souligner que des synthèses réalisées dans des volumes de solvant 2 ou 4 fois plus faibles et en ajustant les quantités des autres réactifs dans les mêmes proportions ont conduit à des objets de tailles analogues.

b. Procédé de type Kang

A l'inverse du cas précédent, il s'agit ici d'un procédé semi-continu en réacteur ouvert, une solution alcoolique de précurseur de silice étant ajoutée continûment dans le milieu réactionnel pendant un temps variable. Dans la pratique, les premiers essais que nous avons effectués nous ont amenés à utiliser une ampoule de coulée afin d'ajouter la solution alcoolique de TEOS. Quoique conduisant à des résultats intéressants, ce protocole était assez peu reproductible compte tenu de la difficulté d'ajuster de manière précise et identique la

vitesse d'ajout de la solution d'une expérience à l'autre. Pour cette raison, les expériences ultérieures ont été réalisées à l'aide d'un pousse-seringue électronique qui a permis de s'affranchir de ces inconvénients. L'avantage principal de cette technique réside dans le fait qu'il est possible d'obtenir des particules homogènes et de taille parfaitement définie. En effet, en première approximation, on peut considérer que le nombre n_p de particules est constant tout au long de la réaction. En supposant que la vitesse d'addition de la solution de TEOS est suffisamment faible, comme nous l'expliquerons par la suite, la condensation du précurseur ne s'opère qu'à la surface des particules déjà formées. Le phénomène de croissance peut ainsi être favorisé par rapport à la formation de nouveaux nuclei.

En considérant que la cinétique de conversion du TEOS en silice est très rapide et que la réaction est totale, nous pouvons écrire la relation suivante entre le volume total de TEOS ajouté et le volume de silice formé :

$$V_{\text{SiO}_2}(t) = \left(\frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{TEOS}}} \right) \times \left(\frac{\rho_{\text{TEOS}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right) \times V_{\text{TEOS}}(t) = 0,122 \times V_{\text{TEOS}}(t) \quad (\text{I.1})$$

où M et ρ désignent les masses molaires et volumiques des composés considérés dont les valeurs numériques seront prises égales à :

$$\begin{aligned} M_{\text{SiO}_2} &= 60 \text{ g.mol}^{-1} & \rho_{\text{SiO}_2} &= 2,2 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3} \\ M_{\text{TEOS}} &= 208,3 \text{ g.mol}^{-1} & \rho_{\text{TEOS}} &= 0,83 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3} \end{aligned}$$

Comme le volume de TEOS ajouté à l'instant t dépend du taux volumique en TEOS de la solution introduite dans la seringue, nous avons :

$$V_{\text{TEOS}}(t) = \left(\frac{V_{\text{TEOS}}^{\text{total}}}{V_{\text{TEOS}}^{\text{total}} + V_{\text{alcool}}^{\text{seringue}}} \right) \times V_{\text{ajouté}}(t) \quad (\text{I.2})$$

De plus, le volume de solution alcoolique de TEOS ajouté à l'instant t , $V_{\text{ajouté}}(t)$, est une fonction linéaire du temps:

$$V_{\text{ajouté}}(t) = \alpha \times t \quad (\text{I.3})$$

où le coefficient α représente la vitesse d'addition, paramètre ajustable du pousse-seringue, exprimée en L.s^{-1} .

Considérons à présent qu'à l'instant t , nous avons n_p particules et que chacune possède un volume $V_p(t)$ et un rayon $r(t)$. Nous pouvons écrire :

$$V_p(t) = \frac{4\pi}{3} \times [r(t)]^3 \quad \text{et} \quad V_p(t) = \frac{V_{\text{SiO}_2}(t)}{n_p}$$

ce qui donne :

$$r(t) = \left[\frac{3}{4\pi} \times \frac{0,122 \times V_{\text{TEOS}}(t)}{n_p} \right]^{1/3} \quad (\text{I.4})$$

En combinant (I.1), (I.2) et (I.3), nous pouvons finalement écrire :

$$r(t) = \left[\frac{3}{4\pi} \times \frac{0,122 \times \left(\frac{V_{\text{TEOS}}^{\text{total}}}{V_{\text{TEOS}}^{\text{total}} + V_{\text{alcool}}^{\text{seringue}}} \right) \times \alpha \times t}{n_p} \right]^{1/3} \quad (\text{I.5})$$

Le nombre n_p restant constant tout au long de la réaction, nous voyons que la taille finale des particules peut être estimée grâce à la relation suivante :

$$\frac{r(t)}{r(t_{\text{fin}})} = \left(\frac{V_{\text{TEOS}}(t)}{V_{\text{TEOS}}(t_{\text{fin}})} \right)^{1/3}$$

Il suffit donc d'effectuer un prélèvement à un instant t donné puis de mesurer la taille des particules à cet instant pour avoir une idée de la taille finale des objets. Nous pouvons par exemple nous intéresser au cas où la moitié du précurseur a été ajoutée :

$$\frac{V_{\text{TEOS}}(t=t_{\text{fin}}/2)}{V_{\text{TEOS}}(t_{\text{fin}})} = \frac{1}{2}$$

Ce qui nous conduit facilement à :

$$r(t_{\text{fin}}) = \sqrt[3]{2} \times r(t_{\text{fin}}/2)$$

Sur la **Figure 3**, nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne des objets en fonction du temps de réaction pour des particules dont la taille finale est proche de 340 nm. Comme nous pouvons le voir, le paramétrage de l'ensemble des points expérimentaux par une courbe de type loi de puissance en $t^{1/3}$ pour $t < t_{\text{fin}}$ (la taille n'étant plus censée évoluer au-delà) est correct, l'écart à la valeur expérimentale étant compris dans une barre d'erreur de 8%, ce qui démontre la validité de l'équation I.5.

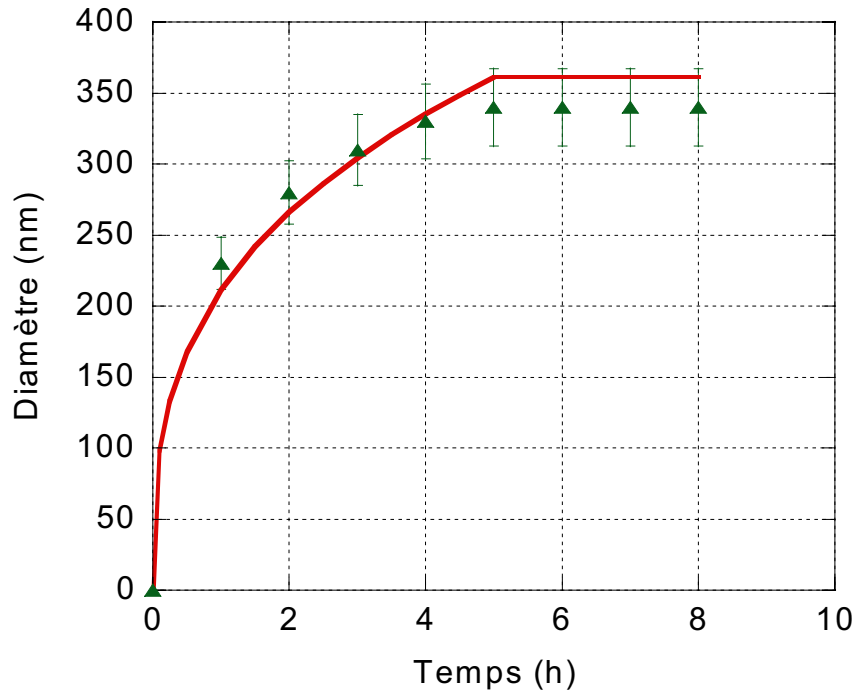


Figure 3. Evolution du diamètre moyen de particules de silice obtenues selon un procédé de type Kang en fonction du temps de réaction. Les points expérimentaux ont été mesurés par analyse granulométrique (barre d'erreur : 8%) et comparés à la courbe théorique résultant du paramétrage en $t^{1/3}$ jusqu'à $t = 5$ h (fin de l'addition du précurseur, en supposant l'invariance de la taille au delà).

Influence des différents paramètres

Au même titre que le procédé Stöber, le procédé Kang fait intervenir de nombreuses variables, ce qui rend l'interprétation de son mécanisme particulièrement complexe. Les différentes expériences réalisées nous permettent cependant d'avoir une vue d'ensemble relativement correcte de l'influence de chacun des paramètres expérimentaux et nous allons les aborder successivement. En revanche, dans tout ce qui va suivre, nous ne ferons pas varier la température qui sera fixée à 20°C.

Nature du solvant

Comme nous l'avons évoqué pour le cas du procédé Stöber, nous avons également étudié l'influence de la nature du solvant sur la taille moyenne des particules. Dans des conditions de température, de concentrations et d'addition du précurseur semblables, nous avons pu vérifier que les tailles obtenues avec du méthanol étaient nettement inférieures à

celles obtenues avec l'éthanol ou le n-propanol. En effet, dans les conditions définies dans le **Tableau 1**, nous avons :

$$D_{\text{méthanol}} \sim 340 \text{ nm} < D_{\text{éthanol}} \sim 450 \text{ nm} < D_{\text{n-propanol}} \sim 470 \text{ nm}$$

Ces résultats, qui corroborent en partie les observations effectuées par Tan et al., permettent ainsi de justifier l'utilisation préférentielle de l'éthanol, dont le coût et la toxicité sont moindres, pour effectuer la synthèse de billes de grande taille. Par la suite, nous ne ferons donc plus varier ce paramètre.

Concentration instantanée en TEOS

Nous avons réalisé deux synthèses de particules en travaillant avec des concentrations en ammoniac (NH_3) et en eau identiques (cf. **Tableau 2**). La vitesse d'addition de la solution éthanolique de TEOS est également identique dans les deux cas et égale à 8 mL.h^{-1} . La taille finale des particules obtenues après 5 heures de réaction est de 840 nm dans le cas 1 et 430 nm dans le cas 2.

Le seul paramètre variant entre les deux expériences et permettant d'expliquer ce résultat est la concentration instantanée en TEOS dans le ballon et celle-ci est plus faible dans le cas 2 du fait d'un facteur de dilution plus important. Dans les premiers instants de la réaction, la probabilité d'une molécule de TEOS de rencontrer sur un autre monomère inorganique est plus grande que celle de se condenser sur un oligomère (ou nucleus) déjà formé. Dans ces conditions, la synthèse de particules plus nombreuses au départ mais de taille plus faible à l'arrivée (la quantité totale de TEOS disponible étant la même) est par conséquent favorisée.

Concentration en ammoniac

Nous avons ici fait varier la concentration en ammoniac dans le ballon (cf. **Tableau 3**), la vitesse d'addition étant ajustée de façon que la concentration instantanée en TEOS soit quasiment identique dans les deux cas.

Les résultats obtenus permettent de conclure qu'une augmentation de la concentration en ammoniac permet d'obtenir une taille moyenne de particules plus importante (680 nm pour le cas 3 et 460 nm pour le cas 4). Ceci est en accord avec les observations déjà effectuées dans le cas de synthèses de type Stöber, comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe II.3., dans la mesure où une augmentation de la concentration en ammoniac permet d'accélérer la condensation des espèces hydrolysées sur les particules déjà formées.

Ballon		Pousse-seringue	
Alcool	100	Alcool	60
NH ₄ OH 25%	22	TEOS	10
		α_{TEOS} (mL.min ⁻¹)	0,038

Tableau 1. Volumes de réactifs (exprimés en mL) utilisés pour illustrer l'influence de la nature du solvant.

Ballon			Pousse-seringue		
	Cas 1	Cas 2		Cas 1	Cas 2
Ethanol	100	200	Ethanol	40	40
NH ₄ OH 29%	20	40	TEOS	10	10
			α_{TEOS} (mL.min ⁻¹)	0,027	0,027

Tableau 2. Volumes de réactifs (exprimés en mL) utilisés pour illustrer l'influence de la concentration instantanée en TEOS.

Ballon			Pousse-seringue		
	Cas 3	Cas 4		Cas 3	Cas 4
Ethanol	100	200	Ethanol	40	40
NH ₄ OH 25%	22	22	TEOS	10	10
			α_{TEOS} (mL.min ⁻¹)	0,027	0,027

Tableau 3. Volumes de réactifs (exprimés en mL) utilisés pour illustrer l'influence de la concentration en ammoniacque.

Vitesse d'addition du TEOS

Considérons à présent le cas où nous partons d'une quantité donnée de réactifs, le mode d'addition étant seulement modifié par la vitesse d'ajout de la solution contenant le précurseur. En collaboration avec Etienne Duguet, professeur à l'ICMCB, nous avons pu établir que la diminution de cette vitesse permettait de favoriser la croissance des objets formés au début de la réaction, ce qui est équivalent à limiter la nucléation de particules. Ainsi, pour des conditions de réaction identiques et un volume de TEOS donné, la taille des objets formés est d'autant plus importante que la vitesse d'addition du précurseur est lente.^[13] En effet, plus cette vitesse est faible, plus on augmente la probabilité de rencontre entre un monomère et une espèce déjà formée au détriment de la condensation monomère-monomère qui peut conduire à de nouvelles particules. A l'inverse, au delà d'une certaine vitesse que nous avons pu estimer à 0,3 mL de TEOS par minute, la variation en taille n'est plus réellement significative et le procédé devient équivalent à un procédé de type Stöber (tout se passe comme si le TEOS était ajouté en une seule fois).

Les résultats présentés dans ces deux premiers paragraphes nous ont permis de montrer que la variation d'un seul des paramètres expérimentaux avait une influence importante sur la taille des objets formés. L'analyse des clichés de MET montre que l'homogénéité de la forme des particules est d'autant plus grande que leur taille est importante. Par ailleurs, la possibilité d'élaborer des particules dans une gamme comprise entre 50 nm et 1 µm par des processus en une étape a pu être démontrée.

Nous avons aussi constaté un certain manque de reproductibilité des expériences, ceci étant d'autant plus marqué que la taille de particules souhaitée est élevée. Ce phénomène peut être attribué aux fluctuations non contrôlables de certains paramètres expérimentaux (température et titre des solutions d'ammoniaque, par exemple) qui peuvent avoir d'importantes répercussions sur l'étape de nucléation, c'est-à-dire le nombre d'objets formés. Comme nous l'avons vu sur la Figure 1, un écart de quelques degrés sur la température de réaction peut causer des variations de 50% quant au nombre de nuclei formés. Si nous raisonnons sur une même masse m de particules, nous pouvons écrire pour deux tailles r_p et r_p' différentes:

$$m = n_p \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3 \quad \text{et} \quad m = n_p' \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_p')^3 = \alpha \cdot n_p \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{r_p}{\alpha^{1/3}} \right)^3$$

Et par identification :

$$n'_p = \alpha \cdot n_p \quad \text{et} \quad r'_p = \frac{r_p}{\alpha^{1/3}} = \beta \cdot r_p$$

Si nous prenons $\alpha = 0,5$ et $\alpha = 1,5$ (correspondant à des variations de 50% sur le nombre d'objets), nous voyons que les valeurs de β sont respectivement égales à 0,79 et 1,15. Ceci est équivalent à des variations de 21% et 15% par rapport à la dimension « nominale » des particules, qui seront plus perceptibles pour des objets de 1000 nm théoriques (entre 790 et 1150 nm) que de 100 nm (entre 79 et 115 nm). L'utilisation de procédés dans lequel le nombre d'objets est imposé dès le départ par l'expérimentateur peut donc s'avérer intéressant pour s'affranchir de ces fluctuations. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans le paragraphe suivant.

c. Procédés ensemencés

Comme leur nom l'indique, ces techniques consistent à utiliser des particules préalablement synthétisées comme germes lors d'une réaction d'hydrolyse-condensation de TEOS. L'intérêt de cette approche, qui peut s'appliquer aux procédés de type Stöber et Kang que nous venons de décrire, réside dans le fait que l'on peut obtenir des particules de silice monodisperses de taille contrôlée jusqu'à des dimensions supérieures au micron, comme nous allons le voir dans ce paragraphe.

Procédé Stöber ensemencé

Considérons une succession de synthèses effectuées avec l'objectif de faire doubler la taille d'objets de dimension donnée. Nous avons dans un premier temps élaboré des germes d'environ 100 nm en opérant avec les quantités listées ci-après :

	Ethanol	NH ₄ OH	TEOS
Volume (mL)	100	6	3

Comme toutes celles qui vont suivre, la réaction a été conduite à 20°C pendant environ 24 heures. Comme nous pouvons le voir sur la **Figure 4a**, la taille moyenne des objets est effectivement voisine de 100 nm bien que leur sphéricité, comme nous avons déjà eu l'occasion de le constater, ne soit pas parfaite.

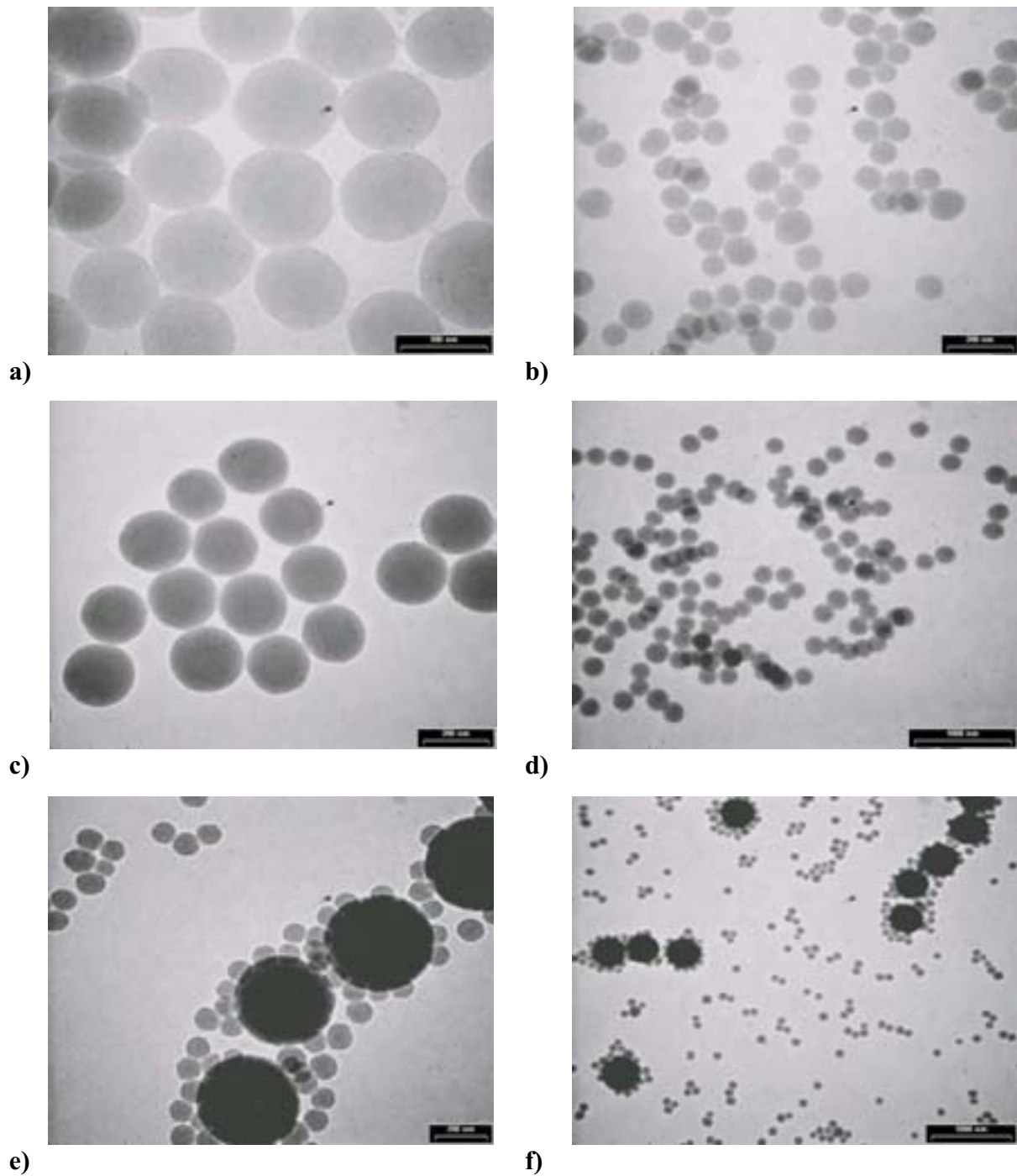


Figure 4. Clichés de MET de particules de silice synthétisées à 20°C selon un procédé Stöber ensemencé : (a, b) particules initiales de taille moyenne 100 nm ; (c, d) particules de 200 nm après un premier ensemencement ; (e, f) bipopulation de particules de 360 et 100 nm après un second ensemencement.

Doubler la dimension d'une particule revenant à augmenter son volume d'un facteur 8, il est nécessaire d'ajouter 7 équivalents de chaque réactif pour atteindre une taille de 200 nm. En adaptant les volumes de façon à manipuler des quantités convenables, nous avons effectué une synthèse analogue à la précédente du point de vue des concentrations en réactifs, la seule différence provenant de la présence dans le réacteur, dès le début de la réaction, de la quantité requise de précurseurs. Les différentes concentrations utilisées sont listées dans le tableau suivant :

	NH ₃	H ₂ O	TEOS
Concentration (mol.L ⁻¹)	0,85	2	0,12
Volumes (pour 1L d'EtOH)	50 mL (à 29% massique en NH ₃)		25 mL

Dans ces conditions, la quantité de TEOS introduite doit conduire à la formation d'une masse de silice de 6,73 g ce qui signifie que la masse initiale de précurseurs m_0 nécessaire est de l'ordre de 0,96 g. Nous aurons bien en fin de réaction :

$$m_f = m_0 + 6,73 = 0,96 + 6,73 = 7,69 = 8.m_0$$

Ceci représente un nombre de particules de 100 nm voisin de :

$$8,35.10^{14} \text{ particules}$$

Les clichés de Microscopie Electronique à Transmission effectués sur les prélèvements en fin de réaction (cf. Figure 4c et 4d) montrent que nous obtenons bien un doublement de taille de particules et que la morphologie de celles-ci est plus régulière que celle des précurseurs de 100 nm.

Reprenons à présent un protocole identique pour tenter d'obtenir des particules de 400 nm de diamètre à partir des objets de 200 nm ainsi élaborés. Si nous utilisons les mêmes quantités de réactifs que précédemment, nous devons produire 6,73 g de silice. Selon le principe de doublement de taille que nous avons détaillé, la masse de précurseurs de 200 nm à introduire au départ est identique (0,96 g) mais leur nombre est divisé par 8 (rapport de tailles entre 200 et 100 élevé au cube) puisque cela représente :

$$n_{200} = 1,04.10^{14} \text{ particules}$$

Contrairement au cas précédent, les clichés de MET des Figures 4e et 4f traduisent la présence de deux populations de particules, l'une dont la taille moyenne est centrée autour de 360 nm de diamètre et la seconde aux environs de 100 nm. La variation totale de volume qui correspond à la croissance des particules initiales étant donnée par :

$$\Delta V_{\text{SiO}_2} = n_{\text{germes}} \times (V_f - V_0) = n_{\text{germes}} \times \left[\frac{4}{3} \times \pi \times (r_f^3 - r_0^3) \right] \quad (\text{I.6})$$

où V_f , r_f , V_0 et r_0 sont les valeurs finales et initiales des volumes et des rayons de particules, le gain de masse de silice lié à l'accroissement de taille de 200 à 360 nm est égal à 4,64 g, ce qui correspond à un rendement de 69%. A partir de ce résultat, nous pouvons estimer que le nombre de particules de 100 nm nouvellement formées au cours de ce processus est de l'ordre de $n_{100} = 18,1 \cdot 10^{14}$.

Connaissant le nombre n total d'objets présents dans notre réacteur ($n = n_{100} + n_{360}$ avec $n_{360} = n_{200}$), il nous est possible d'évaluer la proportion en nombre de particules issues d'un processus de germination à environ 95% de la population totale, résultat corroboré par des estimations statistiques effectuées à partir des clichés de MET représentés Figure 4.

Cette série d'expériences significatives nous permet de mettre en évidence que dans les procédésensemencés, un nouveau paramètre pertinent est à prendre en considération. Comme l'avaient proposé Chen et collaborateurs, il s'agit de la surface moyenne développée par les particules par unité de volume, quantité qualifiée à juste titre par les auteurs d'aire de surface critique de nucléation.^[14] Notée S_{pc} , cette surface critique pourrait donc être apparentée à la valeur-limite en deçà de laquelle la probabilité de rencontre entre deux monomères hydrolysés pour former une nouvelle particule est supérieure à celle de l'hydrolyse-condensation d'un monomère sur la surface inorganique d'un objet déjà existant.

Cette grandeur étant homogène à l'inverse d'une longueur, elle peut être assimilée à un libre parcours moyen critique que l'on peut définir comme la distance moyenne parcourue avant de rencontrer de façon équiprobable soit une autre espèce hydrolysée, soit une particule déjà formée. Il est donc vraisemblable que la distance interparticulaire moyenne entre objets, et donc la densité de particules, doit aussi être prise en compte. Dans les expériences de doublement de taille que nous venons de considérer, les concentrations en réactifs sont identiques mais la valeur de S_p a évolué de la façon suivante :

	N_{germes}	Surface totale (m^2)	S_p (cm^2/cm^3)
de 100 à 200 nm	$8,35 \cdot 10^{14}$	26,2	262
de 200 à « 400 » nm	$1,04 \cdot 10^{14}$	13,1	131

Au vu de ces résultats, il semble donc que la valeur de S_{pc} soit comprise entre 131 et 262 cm^{-1} pour les conditions de concentrations et de température considérées puisqu'au cours

de la seconde réaction ensemencée, nous nous sommes placés à une valeur de S_p inférieure à S_{pc} . Afin de privilégier leur croissance, il faudrait augmenter la quantité de germes au départ mais il serait alors impossible d'atteindre la taille finale souhaitée. Supposons, par exemple, que nous utilisons k fois plus de germes de 200 nm. Nous avons alors:

$$S_p = k \times 131 > S_{pc} \text{ (par hypothèse)}$$

Comme l'accroissement de masse théorique par particule (et donc l'accroissement en volume) est divisé par k , nous avons, par analogie avec l'équation I.6 :

$$\Delta V_{SiO_2} = k \times n_{germes} \times (V_f - V_0) = k \times n_{germes} \times \left[\frac{4}{3} \times \pi \times (r_f^3 - r_0^3) \right]$$

$$\text{D'où: } r_f = \left(r_0^3 + \frac{3}{4 \cdot \pi} \times \frac{\Delta V_{SiO_2}}{k \times n_{germes}} \right)^{1/3} \quad \text{avec} \quad \Delta V_{SiO_2} = \frac{\Delta m_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}$$

En supposant que le double de germes ($k=2$) ait été utilisé par rapport à l'expérience que nous avons réalisée ($n_{germes}=1,04 \cdot 10^{14}$), l'application numérique avec $r_0 = 100$ nm (200 nm de diamètre initial) et $\Delta m_{SiO_2} = 6,73$ g nous conduit à :

$$r_f \approx 165 \text{ nm}$$

soit un diamètre final de 330 nm (sans germination secondaire) au lieu des 400 attendus. La modification des concentrations en réactifs ou la répétition successive de réactions ensemencées pourraient être exploitées pour atteindre la taille finale souhaitée, ce qui peut se révéler fastidieux si celle-ci devient supérieure à 500 nm. Si le procédé Stöber ensemencé présente donc une limite « pratique » dès que la taille des billes devient importante, il est en revanche facile à mettre en œuvre et applicable pour des objets de taille plus petite qui, à masse égale, sont plus nombreux et développent une plus grande surface, ce qui permet de toujours se placer à des valeurs de S_p supérieures à S_{pc} .

Procédé Kang ensemencé

Compte tenu de la limitation que nous venons d'évoquer, nous nous sommes intéressés à des procédés ensemencés de type Kang où le TEOS est ajouté progressivement. Leur avantage principal provient du fait que la concentration instantanée en TEOS peut être fixée à des valeurs faibles qui permettent de travailler à des valeurs de S_p inférieures à S_{pc} .

En reprenant le raisonnement présenté au paragraphe b) et en considérant que le volume initial des particules $V_p(t=0)$ est non nul, nous arrivons aux relations suivantes :

$$r(t) = \left[\frac{3}{4.\pi} \times V_p(t) \right]^{1/3} = \left[\frac{3}{4.\pi} \times \left(V_p(t=0) + \frac{V_{SiO_2}(t)}{n_p} \right) \right]^{1/3}$$

et :

$$r(t) = \left[\frac{3}{4.\pi} \times \left(V_p(t=0) + \frac{0,122 \times V_{TEOS}(t)}{n_p} \right) \right]^{1/3} \quad (I.7)$$

Comme nous connaissons dès le départ la valeur de n_p – puisqu’il s’agit exactement du nombre de particules que nous avons introduites initialement en faisant l’hypothèse, une fois encore, que cette grandeur reste constante au cours de la réaction – il nous est possible, grâce à la relation I.7, de connaître le volume V_{TEOS} qu’il faut rajouter pour atteindre un rayon de particule donné.

Nous avons ainsi calculé les quantités nécessaires pour synthétiser des particules de diamètre voisin de 1 μm à partir de particules de silice de 450 nm, elles-mêmes préalablement obtenues selon un protocole de type « Kang ». Les quantités de réactifs utilisés (en mL) sont listées dans le tableau ci-dessous :

Ballon		Pousse-seringue	
Ethanol	100	Ethanol	62
NH ₄ OH 25%	22	TEOS	5,2
Nombre de précurseurs	$1,3.10^{12}$	α_{TEOS} (mL.min ⁻¹)	0,03

Nous avons dans ce cas une masse initiale de 0,136 g et une surface réactive de 0,827 m². La valeur de S_p est donc ici nettement plus faible que dans le cas des procédés ensemencés de type Stöber (environ 7 cm²/cm³), ce qui justifie la nécessité d’ajouter lentement la solution éthanolique de TEOS (à une vitesse de l’ordre de 0,03 mL.min⁻¹) pour éviter les phénomènes de nucléation secondaire.

Au cours de la réaction, différents prélèvements ont été effectués. L’évolution en fonction du temps de la taille moyenne des particules, estimée par granulométrie, est représentée à la **Figure 5**. On note un bon accord entre les résultats et la courbe théorique résultant des calculs effectués à partir de la relation I.7, en prenant en compte le nombre théorique de particules, n_p , tel que nous l’avons fixé expérimentalement. Une mesure par granulométrie de la taille finale des particules donne une valeur de 1,04 μm , soit 4% seulement d’écart par rapport à la valeur souhaitée. Les clichés de MET représentés sur la

Figure 6 permettent de juger l'évolution en termes de taille et de morphologie des particules synthétisées. L'aspect homogène des objets et l'absence d'une population secondaire issue d'un processus de nucléation parasite sont à noter.

Nous avons appliqué le processus réactionnel une seconde fois afin d'obtenir des billes de taille moyenne proche de 2 μm . Les paramètres expérimentaux utilisés sont donnés dans le tableau suivant (volumes exprimés en mL) :

Ballon		Pousse-seringue	
Ethanol	50	Ethanol	30
NH ₄ OH 25%	11	TEOS	4,9
Nombre de précurseurs	$1,6 \cdot 10^{11}$	α_{TEOS} (mL.min ⁻¹)	0,05

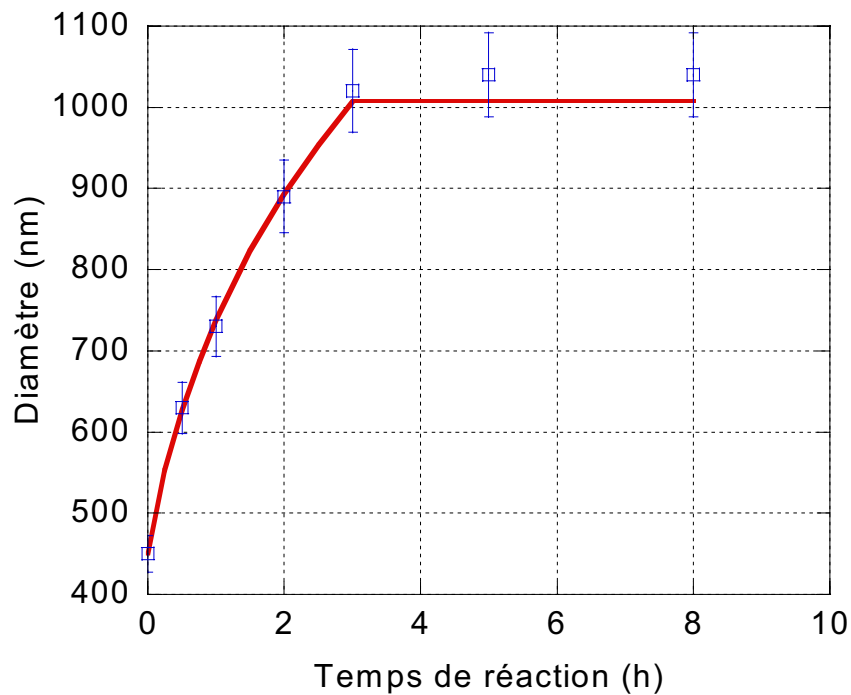


Figure 5. Evolution du diamètre moyen de particules de silice obtenues selon le procédé de type Kangensemencé en fonction du temps de réaction. Taille initiale des billes : 450 nm. Les points expérimentaux obtenus par analyse granulométrique sont représentés avec une barre d'erreur de 5%. La courbe théorique correspond au paramétrage de l'équation I.7.

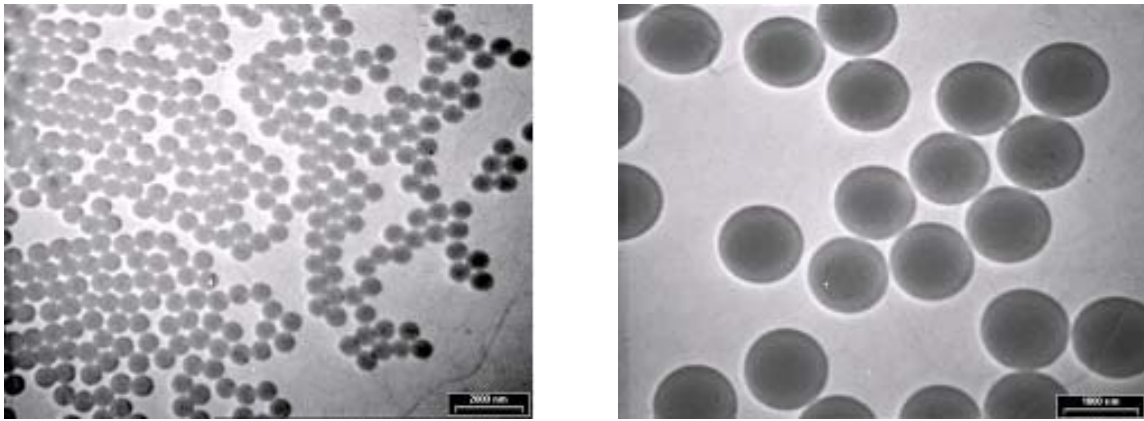


Figure 6. Clichés de MET illustrant l'accroissement de taille de particules de silice selon un procédé d'ensemencement de type Kang. A gauche, les germes de 450 nm de diamètre ; à droite, les particules finales d'environ 1 μm (échelles : 2000 et 1000 nm, respectivement).

Les mesures de granulométrie effectuées sur les prélèvements au cours de la synthèse font état de l'apparition d'une population secondaire au cours du temps (le granulogramme correspondant, effectué en fin de réaction, est reproduit sur la **Figure 7**). Les tailles finales des deux modes sont centrées à 970 nm et 1920 nm, respectivement, et la proportion volumique des petites particules est égale à 13%, ce qui signifie, hasard des circonstances, que le nombre de particules de chaque taille est identique. D'ailleurs, le calcul des masses théoriques de particules de différentes tailles donné ci-dessous :

$$2 \mu\text{m} : 9,215 \cdot 10^{-12} \text{ g} ; 1,92 \mu\text{m} : 8,153 \cdot 10^{-12} \text{ g} ; 0,97 \mu\text{m} : 1,051 \cdot 10^{-12} \text{ g}$$

nous permet de constater que la masse de silice qui n'a pas servi à faire croître les précurseurs se retrouve intégralement sous la forme de particules issues de la nucléation secondaire. Cette nucléation peut s'expliquer soit par une vitesse d'addition plus rapide que dans le cas précédent, soit par la variation de la valeur de S_p au cours du temps, soit par une densité de germes insuffisante, ces deux derniers paramètres étant intimement liés.

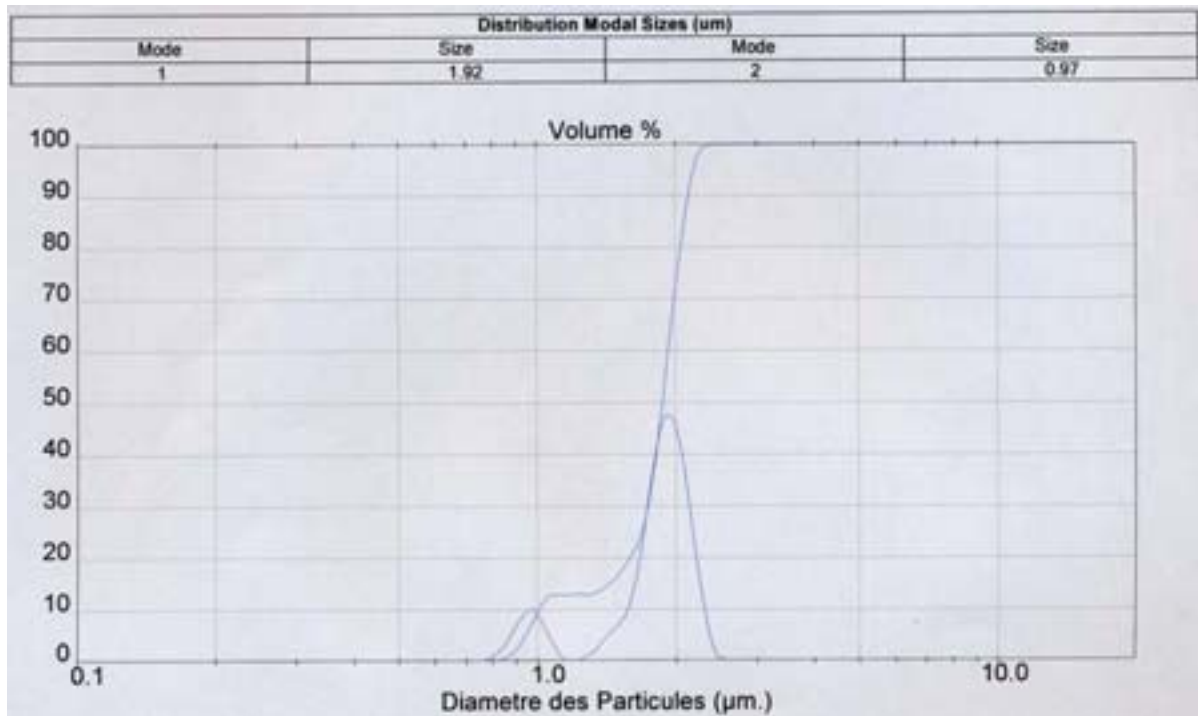
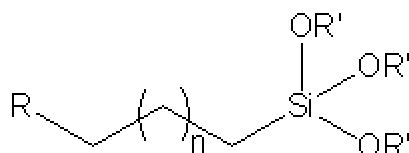


Figure 7. Granulogramme de la suspension de silice obtenue par un procédé de type Kang ensemencé à partir de particules de 1,04 µm de diamètre.

Les résultats de nos expériences d'ensemencement nous permettent de conclure que la méthode optimale pour obtenir des particules de silice de taille contrôlée supérieure à 400 nm est un procédé de type Kang dans lequel, le nombre de particules étant préalablement fixé, l'addition du TEOS doit être réalisée à une vitesse suffisamment lente afin d'éviter la formation de nouvelles particules. Cette vitesse doit être ajustée en fonction de nombreux paramètres tels que la concentration en ammoniacque, la concentration en particules et la surface totale qu'elles développent. Lorsque la valeur d'un de ces paramètres est inférieure à une certaine valeur critique, la condensation de deux monomères hydrolysés devient la réaction prépondérante par rapport à la réaction monomère-particule et conduit à la formation de nouvelles particules.

I.5. Fonctionnalisation des particules

Les différentes applications que nous visons nécessitent de modifier la fonctionnalité de surface des particules de silice synthétisées. Nous avons réalisé cette opération à l'aide de molécules de type trialkoxysilane porteuses d'un groupement fonctionnel dont la formule générale est rappelée ci-dessous :



où R est un groupement chimique (de type $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{SH}$...) espacé de l'atome de silicium par une chaîne alkyle de longueur variable et R' un groupement alkyle à courte chaîne (méthyle ou éthyle, dans la majorité des cas qui vont nous intéresser).

Le protocole de fonctionnalisation que nous avons développé est inspiré de celui décrit par Westcott et al.^[15] Il est basé sur une hydrolyse totale ou partielle des groupements Si-OR' en Si-OH, ces derniers étant susceptibles de se condenser à la surface des billes de silice synthétisées au préalable. Dans la pratique, nous avons ajouté des quantités variables de trialkoxysilanes fonctionnels directement dans le milieu de synthèse des particules (éthanol/eau à 90% volumique en éthanol). Après quelques heures pendant lesquelles le composé s'adsorbe à la surface, le milieu réactionnel est chauffé à environ 80°C pendant une heure afin de promouvoir l'ancrage covalent du silane par pont siloxane (déplacement de l'équilibre pour favoriser l'élimination de l'eau).

La formation d'une monocouche de molécules à la surface des particules n'est toutefois envisageable que dans certaines conditions expérimentales. Comme nous l'avons vu, la réaction de condensation des espèces Si-OH en Si-O-Si, catalysée en milieu basique, peut suivre deux mécanismes. D'un côté, la réaction particule-molécule, qui conduit à l'ancrage du silane à la surface de la silice, et de l'autre, la réaction intermoléculaire entre deux monomères inorganiques. Dans cette seconde hypothèse, le degré de substitution du silane par des groupes hydrolysables joue un rôle prépondérant. En effet, dans le cas d'un dérivé monosubstitué, la réaction intermoléculaire conduit à une espèce qui n'est plus réactive. Pour les dérivés disubstitués, et à plus forte raison trisubstitués, cette réaction « parasite » n'est pas perturbante car il reste des groupements capables de réagir avec la surface des objets. Dans ce cas, cependant, ce sont des petits agrégats moléculaires qui se condensent à la surface des

particules de silice et la formation d'une monocouche de groupements fonctionnels est donc peu probable.

Au cours des différentes fonctionnalisations que nous avons effectuées, nous avons toujours considéré que la surface réactive des particules de silice s'identifiait à la surface géométrique développée par ces particules, c'est-à-dire que nous ne prenions pas en compte la porosité de la surface. Selon des calculs effectués par Waddell et al.,^[16] l'aire occupée par une molécule de trialkoxysilane à la surface de la silice est de l'ordre de $0,5 \text{ nm}^2$, ce qui signifie que pour recouvrir une aire totale de 1 m^2 par une monocouche moléculaire (en première approximation), il est nécessaire d'utiliser $2 \cdot 10^{18}$ molécules, ce qui représente environ 30 μmoles de composé.

En pratique, nous avons toujours travaillé avec un excès de trialkoxysilane par rapport à la quantité requise pour la formation d'une monocouche (généralement 15 fois plus, sauf indication contraire), afin de saturer la surface avec le groupement choisi. En travaillant dans un milieu réactionnel basique à pourcentage élevé en éthanol, la condensation des trialkoxysilanes s'opère exclusivement à la surface des particules de silice présentes, sans donner naissance à de nouveaux objets. Ceci a été confirmé par l'analyse des clichés de MET des particules de silice fonctionnalisées, aucune population secondaire n'ayant jamais été observée quelle que soit la nature du silane fonctionnel utilisé.

I.6. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons montré que la modification de protocoles existant dans la littérature nous avait permis de synthétiser des particules de silice de taille et de morphologie contrôlée, dans une gamme de dimensions comprises entre 50 nm et 2 microns. L'utilisation des composés commerciaux de type trialkoxysilane fonctionnel nous permet d'ajuster à volonté les caractéristiques des ces particules, qu'il s'agisse de leur caractère hydrophile ou hydrophobe, de leur charge ou de leur réactivité chimique, par simple modification de leur chimie de surface. A ce stade de notre étude, nous disposons des éléments qui vont nous permettre d'élaborer des matériaux d'architecture bien définie.

En effet, au cours des chapitres qui vont suivre, nous allons nous intéresser à la formation d'édifices supraparticulaires à partir de ces objets de taille calibrée et porteurs des fonctions de surface adéquate. L'organisation tridimensionnelle de ces particules fonctionnalisées sous la forme de cristaux colloïdaux est l'objet du chapitre suivant alors que la synthèse d'objets dissymétriques à partir de ces particules sera abordée dans les chapitres III et IV de ce manuscrit.

Références

- (1) Kolbe, G. "Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure", Dissertation, Jena (1956)
- (2) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- (3) Van Blaaderen, A.; Van Geest, J.; Vrij, A. Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *154*, 481-501.
- (4) Matsoukas, T.; Gulari, E. Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 252-261.
- (5) Matsoukas, T.; Gulari, E. Monomer-addition Growth with a slow Initiation Step: a Growth Model for Silica Particles from Alkoxides *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 13-21.
- (6) Bogush, G. H.; Zukoski IV, C. F. Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 19-34.
- (7) Bogush, G. H.; Zukoski IV, C. F. Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 1-18.
- (8) Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N. Production of Monodisperse Colloidal Silica Spheres: Effect of Temperature *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 290-293.
- (9) Lindberg R., Sundholm, G.; Pettersen, B.; Sjöblom, J.; Friberg, S. E. Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique *Colloids Surfaces A* **1997**, *123-124*, 549-560.
- (10) van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A. Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersion in Nonaqueous Solvents *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81*, 354-368.
- (11) Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process *Polymer*, **2001**, *42*, 879-887.
- (12) Fu, X.; Qutubuddin, S. Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using a nonionic water-in-oil microemulsion *Colloids Surfaces A* **2001**, *179*, 65-70.
- (13) Léon, V. Rapport du DEA Polymères de l'Université Bordeaux I **2002**.
- (14) Chen, S.-L.; Dong, P.; Yang, G.-H.; Yang, J.-J. Characteristic Aspects of Formation of New Particles during the Growth of Monosize Silica Seeds *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 237-241.
- (15) Westcott, S. L.; Oldenburg, S. J.; Lee, T. R.; Halas, N. J. Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces *Langmuir* **1998**, *14* (19), 5396-5401.
- (16) Waddell, T. G.; Leyden, D. E.; DeBello, M. T. The Nature of Organosilane to Silica-Surface Bonding *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5303-5307.

Chapitre II

Cristaux colloïdaux d'épaisseur contrôlée

II. 1. Introduction

Depuis de nombreuses années, les cristaux colloïdaux ont suscité un intérêt considérable dans le domaine de la chimie des matériaux, aussi bien au niveau des aspects théoriques que des phénomènes expérimentaux. Communément, on appelle cristal colloïdal un matériau nanostructuré qui est constitué par un arrangement bien ordonné de particules colloïdales de formes et de tailles bien calibrées. De la même façon que pour des atomes dans un réseau cristallin, ces particules sont organisées dans des structures très régulières à haute compacité, telles qu'un système cubique faces centrées (c.f.c.) ou hexagonal compact (h.c.). Par souci de simplification, nous ne considérerons par la suite que le cas le plus fréquent où ces particules sont des sphères de diamètre D , bien que des cristaux colloïdaux constitués de particules anisotropes aient également été synthétisés.^[1]

Comme l'avaient envisagé Yablonovitch et John à la fin des années 1980,^[2,3] les cristaux colloïdaux sont particulièrement intéressants dans le domaine des cristaux photoniques qui sont des matériaux diélectriques à périodicité uni-, bi- ou tri-dimensionnelle présentant des interactions très particulières avec les ondes électromagnétiques en général et la lumière visible en particulier. Dans un certain domaine de fréquences, propre à la périodicité et la nature du matériau, les ondes peuvent en effet être diffractées par le cristal. Selon la nomenclature employée dans les semi-conducteurs, on est alors dans une zone de « gap » (ou bande interdite) par opposition aux domaines de conduction appelés « bandes », ce qui explique que l'on parle dans la littérature de matériaux à *band-gap* photonique (en abrégé et en référence à la terminologie anglaise, un matériau PBG).

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser principalement à l'élaboration de structures cristallines à partir des particules de silice sphériques synthétisées dans la partie précédente. Nous allons notamment mettre à profit le fait que nous puissions synthétiser de tels objets de façon reproductible et avec la monodispersité requise pour cette application. Comme nous sommes capables, dans une certaine mesure, de contrôler leur taille, cette étude nous permettra également de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur les propriétés spectroscopiques des matériaux élaborés.

Outre leurs propriétés optiques, les cristaux colloïdaux peuvent se révéler d'une grande utilité afin d'élaborer des matériaux poreux, ceux-ci pouvant être utiles comme

supports catalytiques ou comme membranes sélectives. De tels matériaux présentent en effet un rapport surface/volume élevé alors qu'en choisissant convenablement la taille des particules initiales, il est possible de contrôler la dimension des pores et donc la perméabilité. Nous reviendrons sur les modes de synthèse envisageables et les possibles domaines d'application à la fin de cette partie.

II. 2. Procédés d'élaboration

a) Sédimentation

Dans les développements les plus récents, diverses techniques de synthèse de cristaux colloïdaux ont été explorées. La plus simple et la plus naturelle consiste à laisser sédimenter les particules colloïdales quand leur masse est suffisante comme l'ont montré Mayoral et collaborateurs.^[4] Pratiquement, il s'agit de préparer une suspension diluée de particules à environ 1% massique dans un solvant adéquat (de l'eau distillée en règle générale). Ensuite, selon leur densité et leur taille et conformément à la loi de Stokes, les particules sédimenteront et s'agencent spontanément, par épitaxie, en des réseaux très compacts selon un empilement de type cubique faces centrées qui est thermodynamiquement le plus stable. Celui-ci est d'autant plus parfait que les particules ont le temps et la place de s'organiser, d'où la nécessité de travailler à faible taux de solide. Ce procédé peut ainsi conduire à des cristaux de qualité optimale pour de petites tailles d'objets, mais s'avère, en contrepartie, particulièrement lent (de quelques semaines à quelques mois). Par ailleurs, la morphologie finale du cristal dépend du récipient dans lequel les particules ont sédimenter et l'état de la surface supérieure n'est pas du tout contrôlé.

b) Evaporation

Une autre façon particulièrement simple pour obtenir des structures de ce type est de contrôler l'évaporation du solvant dans lequel les particules sont dispersées. Celles-ci peuvent en effet se déposer sur un substrat immergé verticalement dans la suspension colloïdale, au fur et à mesure que le volume de solvant diminue. Ce procédé met en jeu des forces capillaires sous forme d'interactions attractives entre particules (au niveau du ménisque créé par le liquide qui mouille le substrat) et a été appliqué au cas de particules de silice aussi bien qu'à celui de billes de polystyrène. En ajustant la concentration en particules, la nature du solvant, l'atmosphère d'évaporation ou encore la température (qui régit la vitesse d'évaporation), certains auteurs ont mis en évidence qu'il était possible de contrôler l'épaisseur du cristal, c'est-à-dire le nombre de couches de particules déposées. Toutefois, le temps nécessaire à l'élaboration du matériau reste relativement important. À titre d'exemple, Jiang et al. ont calculé dans un de leurs travaux utilisant des particules de silice^[5], un taux d'évaporation moyen de $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour de l'éthanol, ce qui correspond à une durée supérieure à 18 heures pour évaporer 1 mL de solvant. Egen et Zentel, qui ont pour leur part travaillé sur des particules de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), ont observé que la

qualité du cristal formé augmente avec le temps alloué à l'évaporation du solvant, paramètre qu'ils ont ajusté en faisant varier le taux d'humidité dans la chambre d'évaporation.¹⁶¹ Des structures très organisées et sans défauts sur des distances allant jusqu'à 400 μm peuvent ainsi être obtenues, mais dans des délais de l'ordre de la semaine.

Afin de raccourcir ces délais, Gu et Fujishima, en faisant émerger à vitesse constante un substrat immergé verticalement dans une suspension de particules ont synthétisé des cristaux dont l'épaisseur dépend essentiellement de la concentration en particules et de la vitesse de remontée selon la relation suivante :¹⁷¹

$$k \propto \frac{\Phi}{0,605 \times D \times v \times (1 - \Phi)}$$

où k est le nombre de couches de particules, Φ la fraction volumique en particules de diamètre D et v la vitesse de remontée du substrat. Dans certains cas, toutefois, cette dernière peut s'avérer particulièrement faible (jusqu'à 0,1 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et donc difficile à ajuster.

En suivant un principe tout à fait similaire, Im et al. ont très récemment montré que l'angle d'immersion du substrat dans la suspension de particules, en l'occurrence des billes de polystyrène de 260 nm de diamètre, avait également une influence notable.¹⁸¹ La température étant constante et fixée à 60°C de même que le taux d'évaporation de l'eau à 0,7 $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$, les auteurs ont en effet modifié la forme du ménisque en faisant varier l'angle d'immersion, ce qui s'est répercuté sur l'épaisseur des matériaux synthétisés. Ces résultats justifient donc que la déposition des particules est un phénomène complexe résultant d'un équilibre entre les forces d'attraction capillaire, les répulsions électrostatiques, la flottabilité, la vitesse d'évaporation... Il est à noter, par ailleurs, que ces techniques de déposition par capillarité ne sont réellement efficaces qu'avec des particules dont la vitesse de sédimentation est faible par rapport à la vitesse de remontée du substrat, c'est-à-dire pour des particules relativement petites.

c) Electrophorèse

Pour accélérer ces processus que l'on peut qualifier de « lents », d'autres améliorations ont été proposées comme, par exemple, une sédimentation accélérée par électrophorèse. Le principe de la technique consiste à placer la suspension de particules, qui sont en général chargées, entre deux électrodes et à appliquer un champ électrique entre celles-ci (la polarité étant choisie de façon que l'électrode inférieure soit de charge opposée à celle des particules). Dans cette configuration, la vitesse de sédimentation des particules

s'écrit comme la somme de deux composantes, l'une gravitationnelle (Stokes) et l'autre proportionnelle au champ appliqué E :

$$v = \frac{D^2 \cdot (\rho_{\text{particule}} - \rho_{\text{solvant}}) \cdot g}{18 \cdot \eta} + u \cdot E$$

où D est le diamètre des particules, ρ la masse volumique, g l'accélération de la pesanteur, η la viscosité du solvant et u la mobilité des particules. Comme l'ont montré Holgado et al., des particules de silice de petite taille (environ 200 nm) peuvent ainsi former des cristaux colloïdaux de bonne qualité en des temps raisonnables.^[9] La vitesse naturelle étant de 0,09 mm.h⁻¹, ils ont réussi à l'accélérer environ 4 fois pour obtenir une structure cristalline de très bonne qualité, le temps nécessaire restant quand même de l'ordre de deux semaines. En travaillant avec des particules de polystyrène chargées négativement, Rogach a également obtenu de tels cristaux dans des temps apparemment beaucoup plus rapides.^[10] Toutefois, dans les deux cas de figure, aucune preuve d'un contrôle précis de l'épaisseur des matériaux formés n'est apportée.

Comme on peut le voir, chacune de ces techniques présente ses avantages et ses inconvénients et le bon compromis entre un procédé simple à mettre en oeuvre mais lent et un autre plus rapide mais conduisant à des objets de qualité moindre reste à trouver. Au cours de notre travail, nous avons été amenés à utiliser la technique de Langmuir-Blodgett, bien connue et utilisée de longue date au Centre de Recherche Paul Pascal. Si celle-ci représente un investissement et une complexité technologiques supérieurs à celles déjà décrites, elle s'est avérée être particulièrement adaptée pour satisfaire différents critères que nous avons eu l'occasion d'évoquer précédemment. Comme nous allons le voir par la suite, elle nous a en effet permis d'obtenir dans des délais raisonnables (de la dizaine de minutes à quelques heures, selon le matériau désiré) des cristaux colloïdaux de bonne qualité et ceci avec une quantité minimale de particules consommées dans une large gamme de tailles.

II. 3. Technique de Langmuir-Blodgett

a) Rappels historiques

Comme souvent en pareil cas, le nom de cette technique, familière à la communauté scientifique qui s'intéresse à la physico-chimie des interfaces, fait référence aux noms de ses créateurs. Physicien et chimiste américain renommé, Irving Langmuir (1881-1957) s'intéressa entre autres à l'étude des forces interfaciales à la surface des liquides. Dans le cadre de ses recherches, qui lui valurent le prix Nobel de chimie en 1932, il étudia notamment le comportement de molécules amphiphiles à la surface de l'eau.^[11] Ces molécules, possédant une tête hydrophile et une chaîne aliphatique hydrophobe, se placent en effet spontanément aux interfaces. En épandant une solution de ces molécules dispersées dans un solvant approprié à la surface d'une cuve, dite de Langmuir, remplie d'une sous-phase donnée (typiquement de l'eau), on favorise ce positionnement à l'interface, la tête hydrophile étant immergée dans la sous-phase aqueuse et la partie hydrophobe restant dans l'air. Lorsque ces molécules sont suffisamment éloignées les unes des autres à la surface, on se situe dans une phase nommée « gaz ». Toutefois, il s'agit ici d'un gaz bidimensionnel alors que son équivalent tridimensionnel, le gaz au sens commun du terme, est qualifié de « parfait » lorsqu'il n'y a aucune interaction entre molécules et vérifie la loi dite des gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T$$

où P est la pression, V le volume occupé, n le nombre de moles, R la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température absolue. Il est possible, pour une molécule donnée, de tracer un diagramme de phases en diminuant de manière artificielle la distance intermoléculaire moyenne ce qui revient, dans un système à trois dimensions, à augmenter la pression P en diminuant le volume V alloué au gaz. Pour un gaz bidimensionnel, c'est la pression surfacique Π qu'il s'agit d'augmenter en diminuant la surface A disponible pour les molécules, ceci étant réalisé au moyen d'une barrière mobile en téflon. Par analogie avec la loi des gaz parfaits, on pourra alors écrire :

$$\Pi.A = n.R.T$$

Cette équation n'est toutefois valable que lorsque l'on se situe dans la phase « gaz », c'est-à-dire lorsque les molécules sont très éloignées et sans interaction. Lorsque la pression surfacique augmente, les molécules commencent à interagir faiblement, puis de manière forte avant d'être au contact les unes des autres. Ces trois situations correspondent aux cas des phases « liquide expansé » (noté L.E.), « liquide condensé » (L.C.) et « solide ». Au niveau macroscopique, la phase solide correspond au moment où le film de Langmuir est équivalent

à une monocouche parfaite de molécules. À ce stade, toute augmentation de pression peut s'accompagner d'une rupture du film monomoléculaire et conduire à la formation de multicouches. Communément, cette rupture est appelée « collapse ». L'allure de la courbe $\Pi=f(A)$ étant fortement dépendante de la température, il est nécessaire de travailler à température constante pour la tracer, d'où son nom d'isotherme de compression. Par superposition de différentes isothermes, il est alors possible de remonter au diagramme de phases de la molécule considérée.

Après la première guerre mondiale, Katherine Burr Blodgett (1898-1979) collabora avec Langmuir au sein de la General Electric Company. Celle-ci s'intéressa principalement au transfert de ces molécules amphiphiles constituant un film monomoléculaire, notamment des acides gras, sur des substrats en verre.^[12] A son crédit, il est intéressant de citer l'invention, en 1933, d'une jauge qui permet de connaître l'épaisseur d'un film mince en fonction de sa couleur (la jauge étant constituée de multicouches de stéarate de baryum dont la couleur dépend du nombre de couches déposées et donc de l'épaisseur totale). Ceci explique que, suite à ces travaux, les dépôts monocouches ou multicouches obtenus par cette technique aient été tout naturellement dénommés films de Langmuir-Blodgett. Nous les noterons films LB par la suite pour plus de commodité.

L'obtention d'un film LB procède donc en deux étapes. Le tracé de l'isotherme de compression de la molécule amphiphile considérée (ou de l'objet particulaire épandu à l'interface) constitue la première. Comme il s'agit de transférer une monocouche compacte de molécules, il faut se placer à une pression dite de transfert et notée Π_t telle que l'on se trouve dans la phase « solide » sans dépasser le point de rupture du film. Puis, dans un second temps, le transfert successif de monocouches est réalisé. Selon les conditions de l'expérience, les vitesses d'immersion et d'émersion du substrat dans et hors de la sous-phase ou la nature de la molécule comprimée, on peut obtenir des films LB de divers types (cf. **Figure 1**).

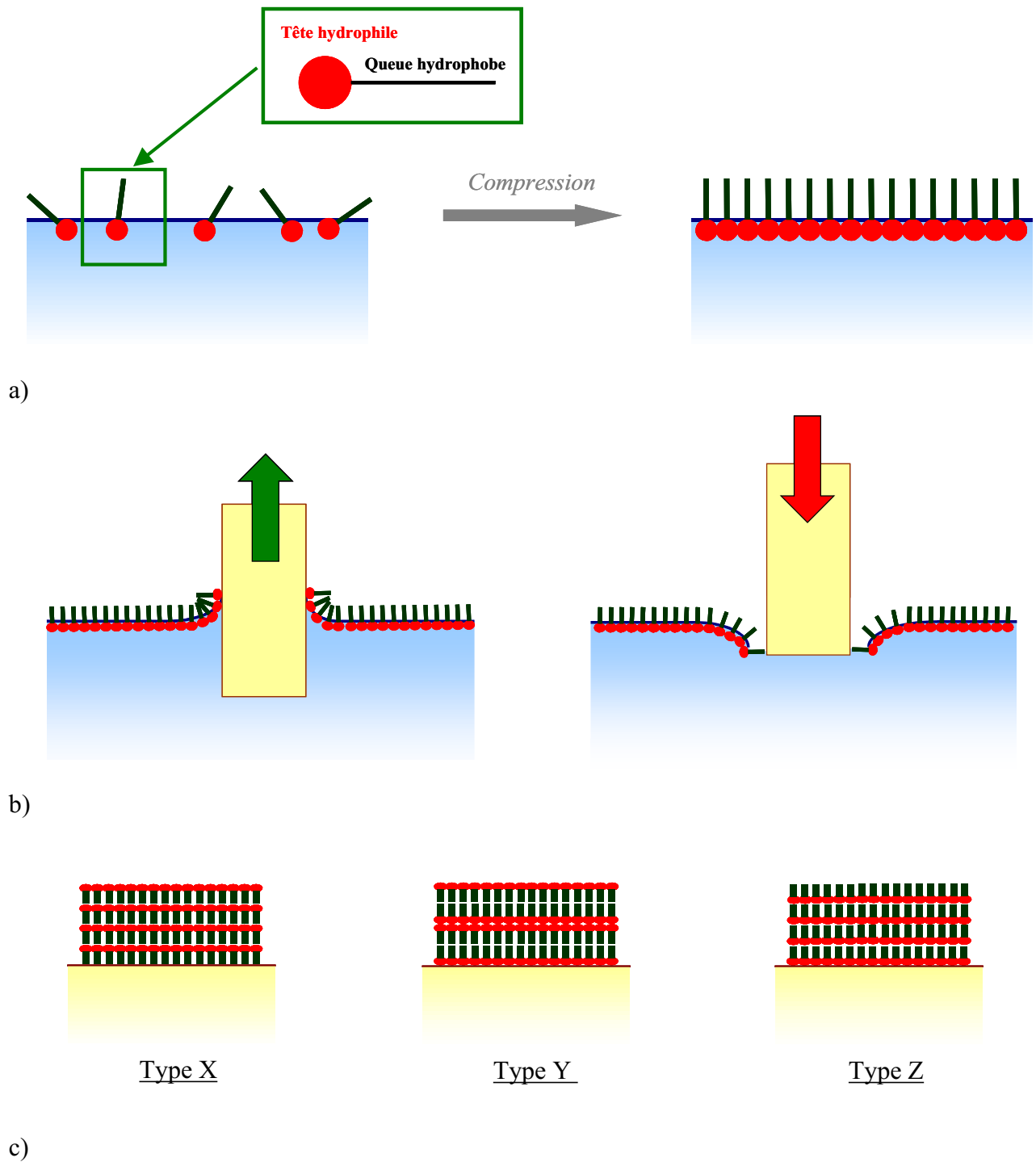


Figure 1. Représentation schématique des différentes étapes d'élaboration de films de Langmuir-Blodgett à partir de molécules amphiphiles.

(a) Compression du film de Langmuir à l'interface air-eau.

(b) Transfert de la première couche sur un substrat « hydrophile » (à gauche) ou « hydrophobe » (à droite).

(c) Différents types de films LB obtenus selon les conditions du transfert.

b) Montage expérimental

L'appareillage que nous avons principalement utilisé dans ce travail est une cuve de Langmuir de modèle ATEMETA fabriquée par le CEA. Pour faciliter la compréhension du lecteur, une photographie de l'appareil avec la description des différents éléments est présentée sur la **Figure 2**. La cuve à proprement parler est recouverte d'une feuille de téflon et son volume total est d'environ 5 litres. La barrière mobile, également constituée de téflon, permet de faire varier la pression de surface, mesurée par une balance de Wilhelmy, jusqu'à atteindre une consigne de pression pouvant être fixée manuellement à $0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ près. D'autres paramètres comme les vitesses de déplacement de la barrière et du bras articulé peuvent également être ajustés.

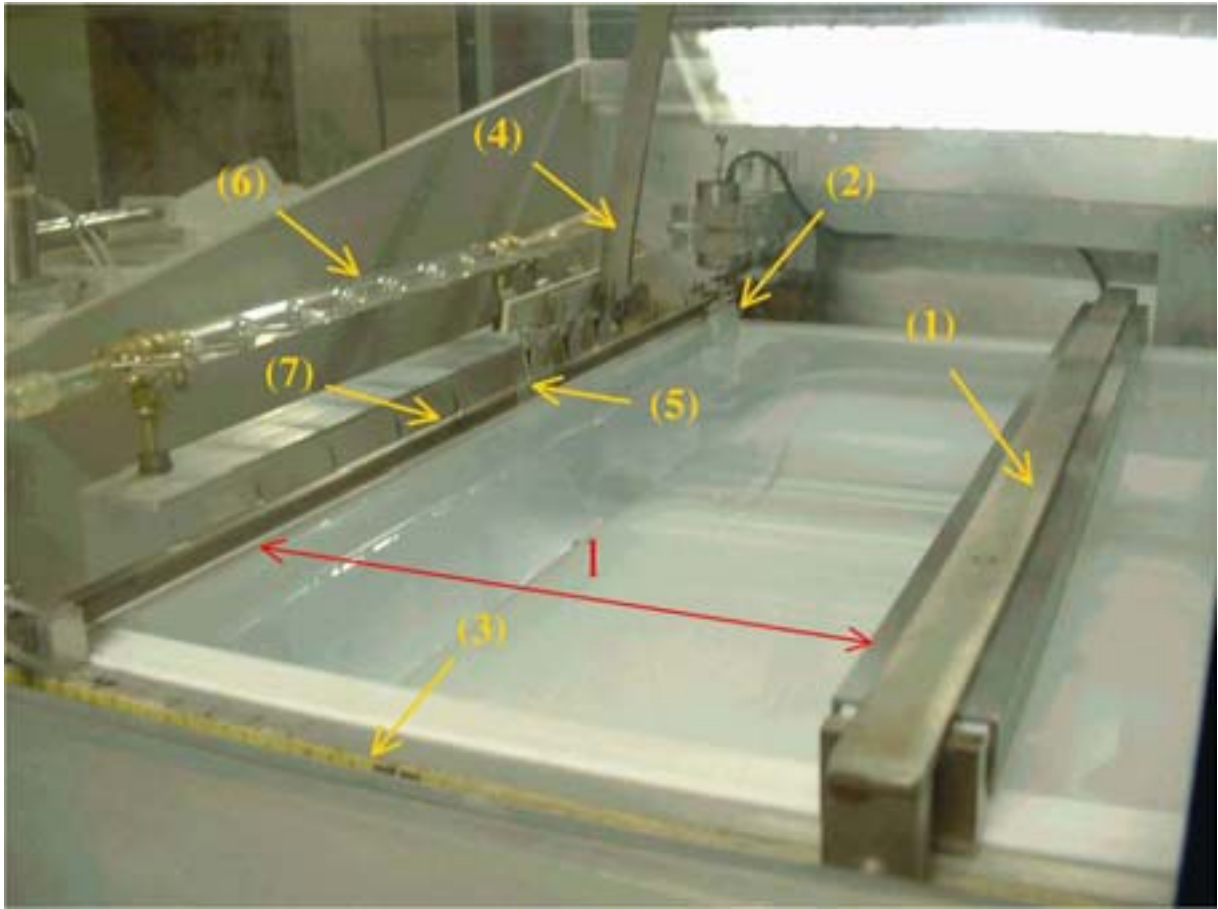


Figure 2. Cuve de Langmuir utilisée pour la fabrication des cristaux colloïdaux.

La barrière mobile (1) permet de comprimer le film de Langmuir constitué par les molécules (ou particules) épanchées à la surface de l'eau. La pression de surface π , exprimée en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, est mesurée au moyen de la balance de Wilhelmy (2). La largeur de la cuve étant constante et égale à 0,38 m, l'aire totale occupée par les objets est directement proportionnelle à la distance l que l'on peut lire sur la réglette (3).

Lorsque le film est suffisamment comprimé et stable, les transferts de monocouches sont réalisés grâce au bras articulé (4) qui contrôle l'immersion et l'émersion du substrat (5) au travers de l'interface. Entre deux immersions successives, le substrat est séché sous courant d'azote par l'intermédiaire de la rampe (6). Le système d'aspiration (7), relié à une trompe à vide, permet de nettoyer la surface de l'eau en éliminant toutes les molécules ou particules résiduelles ainsi que les poussières entre deux expériences.

II. 4. Obtention d'un film particulaire organisé à l'interface air-eau

Le choix rédactionnel étant d'aborder les étapes d'élaboration des cristaux colloïdaux dans leur ordre chronologique, les résultats décrits dans ce paragraphe ne seront pour la plupart que qualitatifs. Les preuves expérimentales seront apportées dans les parties suivantes, dès que tous les éléments de compréhension nécessaires (choix du substrat et transfert, notamment) auront été fournis.

a) Problématique

Pour reconstituer artificiellement une structure cristalline de bonne qualité, il est indispensable d'obtenir un film bidimensionnel de particules parfaitement organisé à l'interface. La nature de ces objets, singulièrement différente de celle d'une molécule, est toutefois à l'origine de certaines difficultés. Il faut en effet rappeler qu'une molécule susceptible de former des films monomoléculaires à l'interface air-eau présente, en général, un caractère amphiphile. Dans le cas des acides gras étudiés par Langmuir, la tête hydrophile, polaire, se place dans la sous-phase alors que la queue hydrophobe reste préférentiellement hors de l'eau. Ces deux éléments très différents, liés ponctuellement par l'intermédiaire d'une liaison chimique, sont donc bien séparés l'un de l'autre dans l'espace et cela explique que le positionnement à l'interface air-eau s'opère spontanément pour ces molécules.

A l'inverse, il est *a priori* impropre de parler de caractère amphiphile à propos d'une particule sphérique. Une telle particule ne pourrait être qualifiée comme tel que si elle était constituée, de manière schématique, d'une hémisphère hydrophile et d'une autre hydrophobe, ce qui n'est pas le cas pour les objets que nous considérons ici. Si la répartition des fonctions chimiques greffées à la surface peut varier localement à l'échelle de quelques nanomètres, rien ne permet de penser que les fonctionnalisations que nous avons effectuées n'affectent qu'une zone limitée de l'objet initial (une seule hémisphère, par exemple). En d'autres termes, le comportement des particules – dont les propriétés physico-chimiques sont réparties de manière isotrope et homogène tant au niveau de leur cœur que de leur surface – à une interface n'est pas prévisible, bien que celui-ci semble devoir dépendre de sa taille et de sa densité. Il est plus prudent dans ce cas de parler de propriétés interfaciales.

Une autre différence notable avec le cas moléculaire concerne le comportement à l'interface lors de la compression elle-même. Compte tenu de la taille des objets, les forces de capillarité sont prédominantes alors que les forces d'attraction et/ou de répulsion à courte portée (de van der Waals ou électrostatiques) entre deux objets suffisamment proches sont

nettement plus importantes que pour des molécules. Selon la flottabilité des particules, c'est à dire principalement de leur état de surface, ces forces sont en outre de natures totalement différentes, comme représenté très schématiquement sur la **Figure 3**.

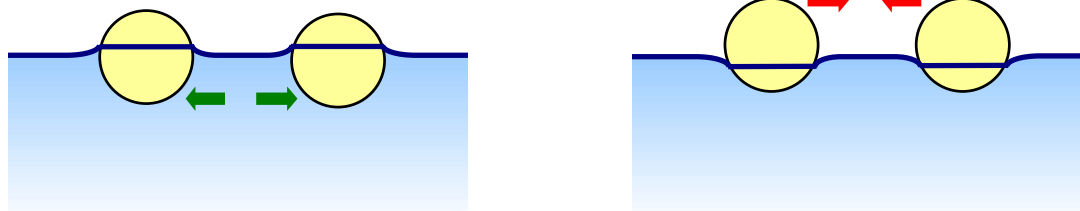


Figure 3. Représentation schématique du positionnement à l'interface air-eau d'une particule à caractère hydrophile (gauche) et hydrophobe (droite). Les flèches représentent soit des forces de répulsion électrostatique dans le cas de particules chargées en milieu aqueux (à gauche), soit des forces d'attraction de type van der Waals (ou hydrophobe-hydrophobe) qui se manifestent hors de l'eau (à droite).

Pour le cas qui nous concerne, nous avons utilisé dans notre étude les particules de silice de différentes tailles dont les modes de synthèse ont été décrits dans le Chapitre précédent. Après le traitement de purification en sortie du réacteur, la suspension colloïdale est dispersée dans une solution aqueuse dont le pH est voisin de 7. Dans ces conditions, les particules sont chargées négativement en surface en raison des groupements Si-O^- qui sont majoritaires à leur surface (le point isoélectrique de la silice, i.e. le pH auquel la charge globale d'une particule est nulle, étant égal à 2), ce qui leur confère un caractère hydrophile.

Afin de vérifier nos différentes hypothèses, des essais de fonctionnalisation des particules de silice ont été réalisés. Des trialkoxysilanes porteurs de groupements fonctionnels plus ou moins hydrophiles tels que des chaînes alkyles (de méthyle à octyle), des fonctions polymérisables (groupes vinyle ou méthacrylate) ou potentiellement chargées (amine, sulfate) ont ainsi été greffés de manière covalente à la surface des billes. Comme nous venons de le voir, la définition du caractère « interfacial » de ces objets particuliers ne peut être qu'empirique et faire appel au bon sens. Ainsi, une particule sur laquelle ont été greffés des groupements hydrophobes tels que des longues chaînes alkyle se positionnera vraisemblablement plutôt hors de l'eau alors qu'une particule non fonctionnalisée préférera traverser l'interface, l'affinité pour la sous-phase étant trop forte. Le tracé des isothermes de compression, dans un premier temps, puis le transfert du film de Langmuir sur un substrat

devraient toutefois nous permettre de mieux appréhender l'influence des différents paramètres qui entrent en jeu.

b) Epanchage des particules à l'interface air-eau

Le choix d'un solvant d'épandage est gouverné par plusieurs critères, ce qui le rend assez difficile. Celui-ci doit en effet être un bon dispersant des particules, peu voire non miscible avec l'eau, et son point d'ébullition doit être aussi bas que possible de façon à s'évaporer rapidement à la surface. En priorité, cependant, ce solvant doit s'étaler correctement à la surface de l'eau. Pour ces différentes raisons, le chloroforme (CHCl_3) est l'un des candidats les plus usités dans le cas des molécules amphiphiles dont il est, en règle générale, un bon solvant.

En s'inspirant de ce constat, pour toutes les particules fonctionnalisées que nous avons synthétisées, notre choix s'est porté sur un mélange éthanol/chloroforme avec un pourcentage volumique variable en CHCl_3 (pour les essais les plus satisfaisants, de l'ordre de 80%). L'éthanol étant le milieu de synthèse des particules de silice avant et après leur fonctionnalisation, il en est naturellement un bon dispersant. Comme il est cependant totalement miscible à l'eau, il est nécessaire de le mélanger à du chloroforme pour rendre l'épandage possible. Une fois que la quantité de particules nécessaire à l'expérience est prélevée, celles-ci subissent plusieurs cycles successifs de rinçage par dispersion et centrifugation, ce qui permet d'éliminer au maximum toute trace éventuelle de réactifs résiduels ainsi que l'eau. Au final, les particules sont redispersées dans un volume minimal d'éthanol absolu avant de compléter la suspension par la quantité de chloroforme appropriée. L'épandage de la solution à la surface de la cuve de Langmuir remplie d'eau distillée est alors réalisé avec précaution en contrôlant que la pression de surface ne dépasse pas une valeur-seuil égale à 1 mN.m^{-1} .

c) Isothermes de compression

Après stabilisation de la pression de surface, qui doit normalement revenir à 0 mN.m^{-1} lorsque tout le solvant s'est évaporé, l'isotherme de compression est tracée point par point en faisant varier la consigne en pression de surface de 1 mN.m^{-1} en 1 mN.m^{-1} .

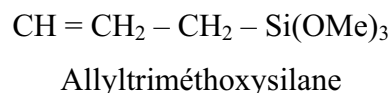
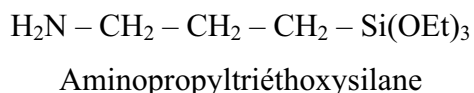
Nous avons ainsi constaté que des particules porteuses de fonctions de surface faiblement hydrophobes (silice brute ou porteuses de groupes méthyle) ne forment pas de films de Langmuir stables. En effet, lors du tracé de l'isotherme de compression, la barrière mobile avance très régulièrement et de manière significative à chaque augmentation de la

consigne en pression, ce qui indique que les particules ne restent pas à l'interface et ont tendance à couler en raison de leur affinité pour celle-ci. La possibilité que ce phénomène intervienne dès l'épandage n'est pas à exclure, compte tenu du fait que ces particules ne peuvent être correctement dispersées que dans une solution avec un taux élevé en éthanol, et donc fortement miscible avec l'eau.

Lorsque des fonctions très hydrophobes, telles que des longues chaînes alkyle (hexyle ou octyle), sont greffées à la surface, la dispersion des particules dans une solution d'épandage à fort taux en chloroforme est très aisée, ce qui facilite leur positionnement à l'interface. Après transfert sur une lamelle de verre, on constate immédiatement que la qualité du dépôt n'est pas optimale, de grandes zones très bien organisées ayant été transférées mais sans constituer une couche homogène à l'échelle du substrat. Ce résultat peut s'expliquer simplement par la formation très rapide, quasiment dès l'épandage, d'agrégats macroscopiques visibles à l'œil nu à la surface de la cuve de Langmuir. Les particules étant a priori principalement hors de l'eau, les interactions entre chaînes hydrophobes de deux objets voisins sont très grandes, ce qui explique la formation de ces îlots « solides ».

Pour former des films stables et de bonne qualité, il est donc nécessaire que les particules possèdent un caractère interfacial intermédiaire (pour éviter le terme « amphiphile »), bien que ce principe ne soit que très qualitatif. Dans le cas d'une molécule tensioactive, celui-ci peut être estimé numériquement par le calcul du H.L.B. (*Hydrophilic Lipophilic Balance*, ou équilibre hydrophile-hydrophobe, qui fait intervenir des contributions des différents groupes fonctionnels constituant la molécule) qui permet notamment de prédire si celle-ci va former spontanément des micelles directes ou inverses. En revanche, aucun paramètre équivalent n'a été défini à ce jour, à notre connaissance, pour s'appliquer au cas de particules. Il est cependant concevable que la nature chimique de la surface, la densité surfacique de charges, la taille des objets, leur densité ou leur taux de fonctionnalisation sont des paramètres influents.

D'après nos observations expérimentales, les dérivés de type trialkoxysilane fonctionnel qui modifient la surface des particules et conduisent à des films bidimensionnels de bonne qualité sont préférentiellement l'aminopropyltriéthoxysilane et l'allyltriméthoxysilane dont les formules développées sont rappelées ci-dessous :



Ces deux molécules ont pour point commun de posséder une courte chaîne aliphatique avec trois atomes de carbone chacune, ce qui est bien une situation intermédiaire par rapport aux cas de silices fonctionnalisées avec des groupes méthyle (un atome de carbone) et octyle (huit atomes) qui ne donnent pas de résultats satisfaisants.

Sur la **Figure 4** sont représentées les isothermes de compression types obtenus avec ces particules formant des films de Langmuir stables. Si l'allure des isothermes ne varie pas notablement avec la fonction de surface des particules, il est à noter cependant que la stabilisation du film est un peu plus rapide pour les tailles de particules les plus importantes. Les pentes des isothermes, qui sont par ailleurs relativement grandes, traduisent la rigidité du film même à de faibles pressions alors que le collapse, indépendamment de la taille et de la fonction de surface, se produit toujours aux environs de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par van Duffel et al. pour des particules de silice fonctionnalisées par du chlorure de (triméthylammonium)propyltriméthoxysilane.^[13]

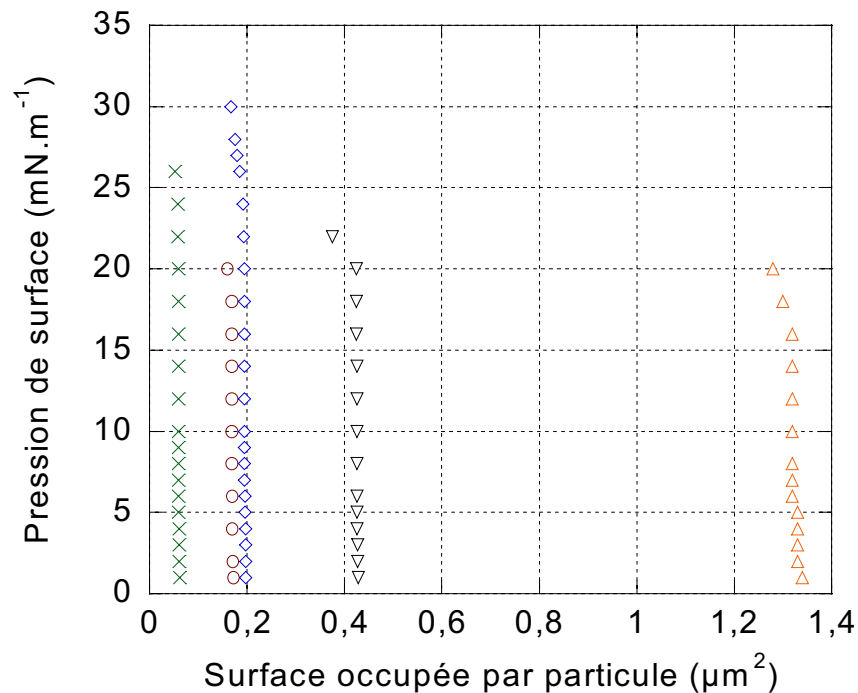
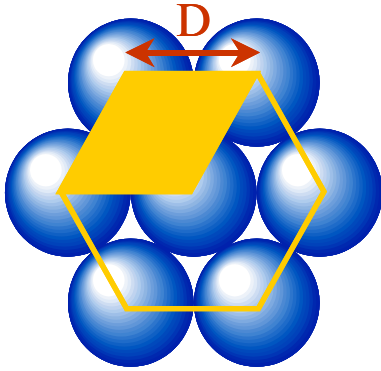


Figure 4. Isothermes de compression de particules de silice de différentes tailles et fonctionnalités épanchées à la surface d'une cuve de Langmuir à la température de $20\pm 1^\circ\text{C}$ et sous atmosphère d'azote. De gauche à droite : 220 nm (amine) ; 360 nm (amine) ; 460 nm (amine) ; 680 nm (vinyle) ; 1100 nm (amine).

Outre ces observations très générales, il est possible de déterminer avec une relative précision l'aire occupée par particule à l'interface air-eau. En rappelant qu'à fort taux de compression du film les particules sont organisées selon un arrangement hexagonal, il est possible de déterminer l'aire théorique occupée :



Aire de la maille hexagonale :

$$\frac{3\sqrt{3}}{2} \times D^2$$

Nombre de particules par maille : 3

Aire par particule :

$$\frac{\sqrt{3}}{2} \times D^2$$

Les valeurs de diamètre de particules calculées à partir des aires occupées à l'interface, lues sur les isothermes de compression, sont confrontées dans le **Tableau 1** aux résultats tirés des analyses granulométriques. Les résultats obtenus sont dans une marge d'erreur tout à fait raisonnable, l'écart relatif maximal étant de 23,6% pour les particules de 360 nm de diamètre. Il faut en effet rappeler que l'aire par particule déduite des isothermes de compression fait intervenir le nombre de particules épanchées à l'interface, celui-ci étant peu précis compte tenu des pertes possibles lors de l'épandage-même ou de l'incertitude sur le taux de solide des suspensions de silice de départ. L'existence probable de défauts de type lacunaire ou d'agrégats tridimensionnels au sein du film bidimensionnel peut également expliquer les écarts enregistrés.

Pour le cas des silices fonctionnalisées par des groupements $-\text{CH}=\text{CH}_2$, il se forme des agrégats bidimensionnels, visibles à l'œil nu, même à pression nulle. Ces agrégats résultent vraisemblablement des forces d'attraction capillaires et/ou de van der Waals existant entre les objets à l'interface. Leur formation n'est cependant pas irréversible, contrairement aux agrégats de particules plus hydrophobes, ce qui laisse supposer que l'intensité de ces forces est relativement modérée.

Le phénomène est différent pour des silices fonctionnalisées par des groupes $-\text{NH}_2$ qui sont susceptibles de se charger positivement, par protonation, lors de l'épandage sur la sous-phase aqueuse dont le pH est voisin de 5. Ceci peut expliquer, en raison des répulsions

électrostatiques sous l'interface, que ces particules ne forment pas spontanément d'agrégats. Ces forces de répulsion étant malgré tout relativement faibles, la pression imposée par la barrière mobile est suffisante pour amener les particules au contact les unes des autres selon un arrangement hexagonal qui minimise la surface occupée et qui est thermodynamiquement le plus stable.

<i>Granulométrie</i>		<i>Isothermes de compression</i>	
Diamètre des particules (nm)	Aire par particule calculée (μm^2)	Aire par particule (μm^2)	Diamètre calculé (nm)
220	0,042	0,06	263
360	0,112	0,17	443
460	0,183	0,19	468
680	0,400	0,43	705
1100	1,048	1,32	1235

Tableau 1. Comparatif des valeurs de diamètre et d'aire occupée par particule obtenues par deux méthodes différentes (en gras, les valeurs directement accessibles par l'expérience).

A présent que les conditions favorables pour obtenir un film de Langmuir de particules ont été définies, nous allons nous intéresser à l'élaboration des cristaux colloïdaux à proprement parler. Nous aborderons dans un premier temps les aspects techniques du problème avant d'évoquer la visualisation des matériaux ainsi formés.

II. 5. Synthèse d'un cristal colloïdal par la technique LB

a) Choix du substrat

Compte tenu de la technique adoptée, l'obtention d'une structure multicouches cristalline dépend fortement de l'organisation du film particulière à la surface de la cuve de Langmuir. Afin de contrôler ce paramètre, des monocouches de particules ont été transférées sur des substrats pour être observées par Microscopie Electronique à Balayage. Dans tous les cas, la pression de transfert est choisie lorsqu'une augmentation de consigne en pression de surface n'entraîne pas d'avancée significative de la barrière mobile, traduisant a priori l'état d'organisation compacte du film de particules.

Pour le transfert, divers types de substrats ont été testés. Selon nos observations, l'interaction entre le substrat et la sous-phase est prédominante par rapport aux interactions entre particules et substrat. En effet, tous les essais de transfert réalisés avec des substrats hydrophobes, tels que des lames de verre silanisées avec du triméthylchlorosilane ou des lamelles en plastique, ont conduit à des échecs, les quantités de particules transférées étant quasi nulles. En d'autres termes, le taux de transfert τ , calculé comme le rapport entre l'aire consommée du film de particules et l'aire du substrat immergé dans la sous-phase, égale 0. À l'inverse, l'utilisation de substrats hydrophiles tels que des lames de verre, de CaF_2 ou des feuillets de mica a permis d'obtenir des valeurs de τ proches de l'unité, à condition que la vitesse de remontée du substrat hors de la sous-phase soit ajustée convenablement. Il semble donc que le mouillage du substrat par la sous-phase soit un critère nécessaire à la déposition des particules. On peut ainsi supposer que dans la zone du ménisque que forme la sous-phase avec le substrat, les effets conjugués de l'évaporation et de la capillarité engendrent des conditions énergétiques favorables au dépôt des particules. Outre la nature-même du substrat, les conditions selon lesquelles celui-ci est plongé dans l'eau ou sorti de l'eau ont également une grande influence sur la qualité de la couche transférée.

b) Paramètres du transfert

Le contrôle des vitesses d'immersion et d'émersion permet d'optimiser le transfert du film de particules sur le substrat. Sur l'appareillage que nous avons utilisé, seuls deux modes étaient disponibles pour la vitesse de descente (i.e. d'immersion) : soit la vitesse est égale à celle de remontée, soit elle est très rapide (environ $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$). Comme nous avons observé qu'une vitesse de descente lente pouvait s'accompagner d'une redéposition à l'interface des

particules préalablement transférées, nous n'avons travaillé qu'en mode « Descente rapide ». La vitesse de remontée, quant à elle, est ajustable dans une gamme comprise entre 0,01 et 10 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. En cherchant à optimiser simultanément le temps d'élaboration du matériau et la qualité du dépôt, nous avons constaté qu'une vitesse de remontée de 0,1 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ était optimale pour l'ensemble des particules testées.

Dans un second temps, il ne reste plus qu'à fixer le nombre de couches de particules que l'on souhaite transférer. Dans la pratique, cette valeur correspond au nombre de fois où le substrat va traverser l'interface, montées et descentes comprises. Ainsi, pour une valeur prise égale à 20 couches, 10 couches de particules seront effectivement transférées, la déposition ne s'opérant que lors de la remontée du substrat. Par souci de simplification, les valeurs utilisées dans le suite de ce manuscrit ne feront référence qu'au nombre réel de couches de particules déposées.

c) Observation des matériaux

Dans les conditions ainsi optimisées, la déposition du film de particules ne s'opère que lors de la remontée du substrat hors de l'eau. À l'œil nu, il est déjà possible d'apprécier la qualité de l'organisation des monocouches en fonction de l'homogénéité du dépôt et l'aspect coloré, selon la taille des particules déposées, de l'échantillon.

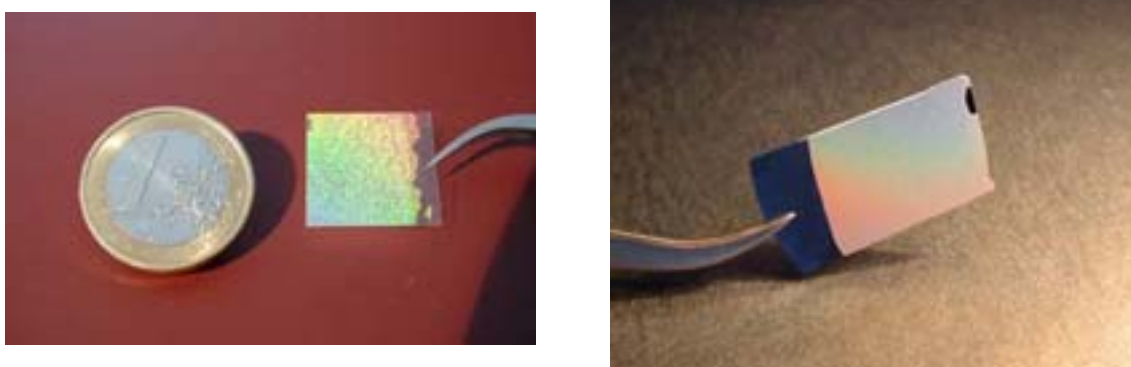


Figure 5. Photographies de cristaux colloïdaux constitués d'une monocouche de particules de silice de diamètre D transférée sur un substrat hydrophile. A gauche : $D=680$ nm; particules fonctionnalisées par des groupes vinyle déposées sur une lamelle en verre. A droite : $D=1100$ nm; particules fonctionnalisées par des groupes amine déposées sur du silicium.

La **Figure 5** représente les résultats les plus significatifs obtenus pour deux types de substrats et de particules. Le caractère iridescent des matériaux ainsi formés explique l'appellation d'opale synthétique, également utilisée pour désigner les cristaux colloïdaux. L'opale naturelle, qui comme nous l'avons rappelé dans l'introduction du chapitre précédent est une forme de silice amorphe et hydratée, présente en effet des reflets irisés tout à fait similaires. Lorsque la taille des particules est dans le domaine de longueurs d'onde du visible (entre 400 et 800 nm), il est possible d'observer la diffraction de toutes les couleurs de la gamme spectrale en faisant varier l'orientation du support (cf. **Figure 6**).

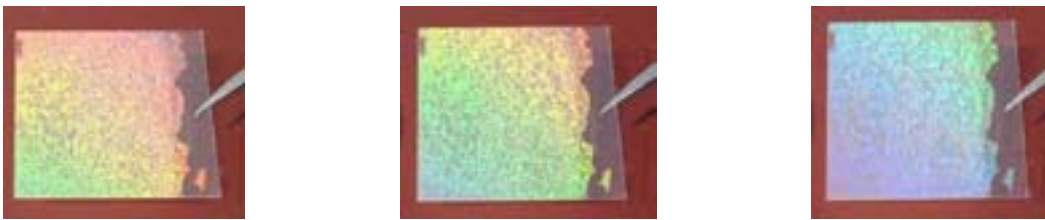


Figure 6. Photographies de cristaux colloïdaux illustrant l'évolution des couleurs diffractées par un matériau selon l'orientation du substrat (particules de 680 nm fonctionnalisées vinyle).

Pour des tailles inférieures, les échantillons prennent une teinte légèrement colorée selon la longueur d'onde de diffraction de Bragg, λ_B (nous reviendrons sur cette grandeur dans le paragraphe suivant). Ainsi, les cristaux à base de particules de 220 nm renvoient une couleur vert pâle (pour $D=220$ nm, $\lambda_B \sim 500$ nm soit la longueur d'onde du bleu-vert) alors qu'avec celles de 360 nm ($\lambda_B \sim 780$ nm soit le rouge lointain), ils présentent des reflets roses. Lorsque les tailles de particules sont supérieures à la limite du domaine visible (par exemple, 1100 nm), les échantillons apparaissent naturellement blancs. En orientant le substrat convenablement, il est toutefois possible d'observer les colorations liées à la diffraction de Bragg bien que celles-ci soient moins intenses que pour des particules de 680 nm, par exemple.

L'obtention d'un matériau coloré n'est pas pour autant une preuve suffisante de sa qualité, la couleur ne permettant que d'estimer la taille moyenne des particules sans juger de leur dispersion en taille. Seule l'observation en MEB des structures ainsi fabriquées peut nous donner une idée beaucoup plus précise de l'homogénéité des particules qui influence directement leur organisation. Comme illustré sur la **Figure 7**, l'ordonnancement des

particules à l'interface n'est pas exempt d'irrégularités. La monocouche transférée présente les mêmes défauts qu'une structure cristalline « classique », qu'ils soient ponctuels (particule en défaut ou en excès) ou linéaires (ligne de dislocation qui, dans notre système bidimensionnel, s'identifie à un joint de grains).

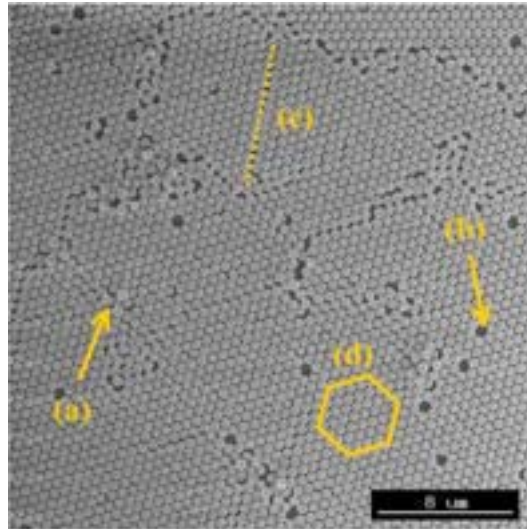


Figure 7. Cliché de MEB illustrant les défauts d'arrangement dans une monocouche de particules de silice (680 nm vinyle) : (a) particule en excès, (b) particule en défaut, (c) ligne de dislocation (« joint de grain »), (d) zone cristalline sans défaut.

Malgré cela, il existe des zones parfaitement cristallines, sans le moindre défaut, sur des aires de l'ordre de $100 \mu\text{m}^2$ comme représenté sur la **Figure 8**. Le traitement numérique des clichés de MEB par transformée de Fourier (cf. Figure 8) confirme cette observation puisque des figures caractéristiques d'une structure hexagonale sont obtenues. L'observation en MEB des cristaux colloïdaux par le côté permet en outre de vérifier que le nombre de monocouches déposées coïncide bien avec la valeur souhaitée. La **Figure 9** présente les clichés obtenus avec des dépôts successifs de monocouches de particules de 1100 nm de diamètre. Aux grossissements appropriés, il est possible de comptabiliser le nombre de couches déposées et dans tous les cas, le résultat est conforme aux prévisions. Cette observation est également valable pour l'ensemble des tailles de particules qui ont permis l'obtention de films de Langmuir stables. Des clichés de cristaux colloïdaux constitués de 10 couches de particules de différents diamètres sont d'ailleurs présentés sur la **Figure 10**.

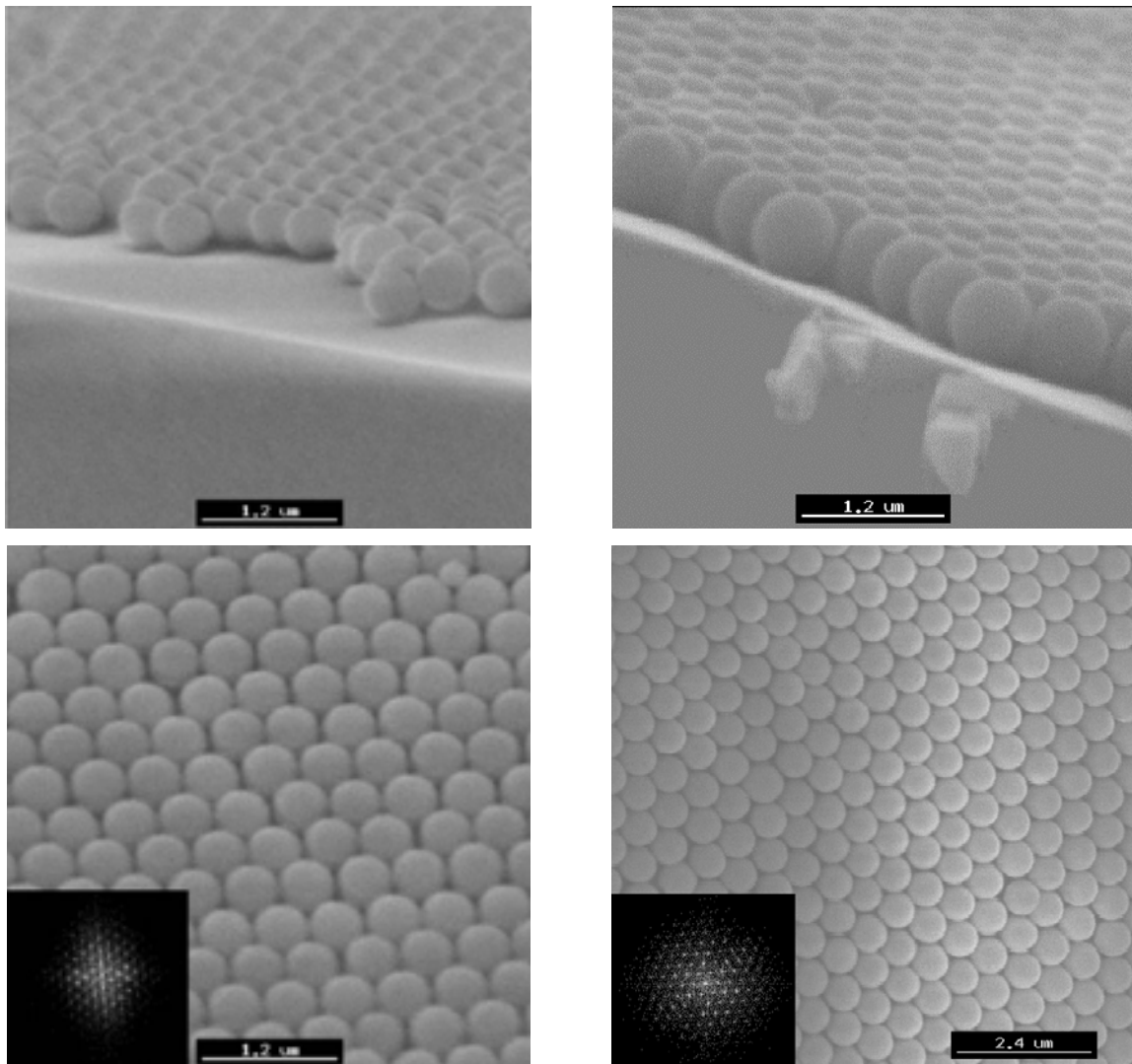


Figure 8. Vues de côté (images du haut) et de dessus (images du bas) de monocouches de particules de silice transférées sur un substrat de verre. Les particules, fonctionnalisées par des groupements vinyle, ont des diamètres de 460 nm (images de gauche) et 680 nm (images de droite). Les analyses numériques des images par transformée de Fourier confirment l'arrangement hexagonal à longue portée.

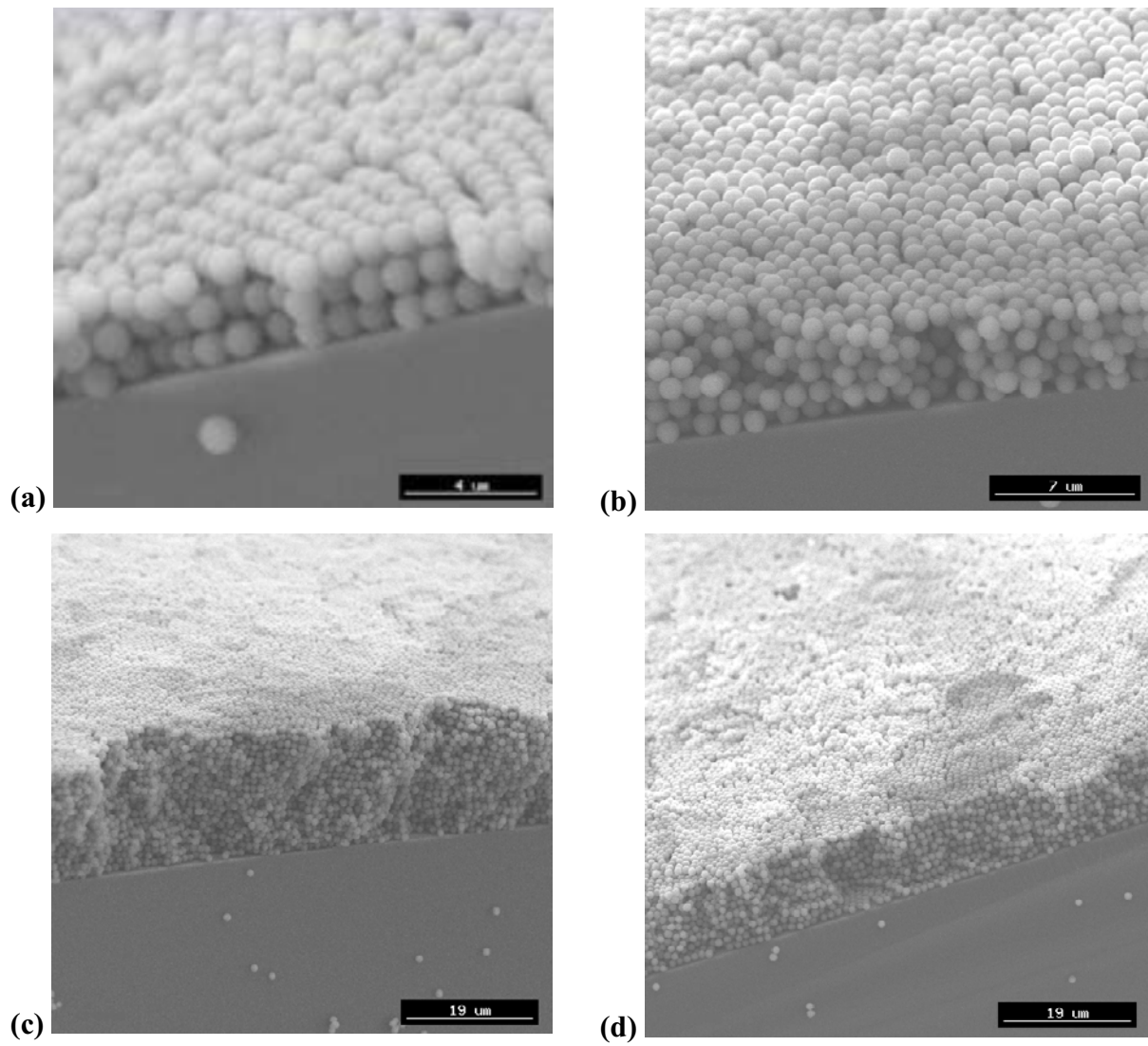


Figure 9. Vues de côté de cristaux colloïdaux correspondant aux dépôts successifs de (a) 3, (b) 5, (c) 10 et (d) 20 couches de particules de silice de 1100 nm (amine).

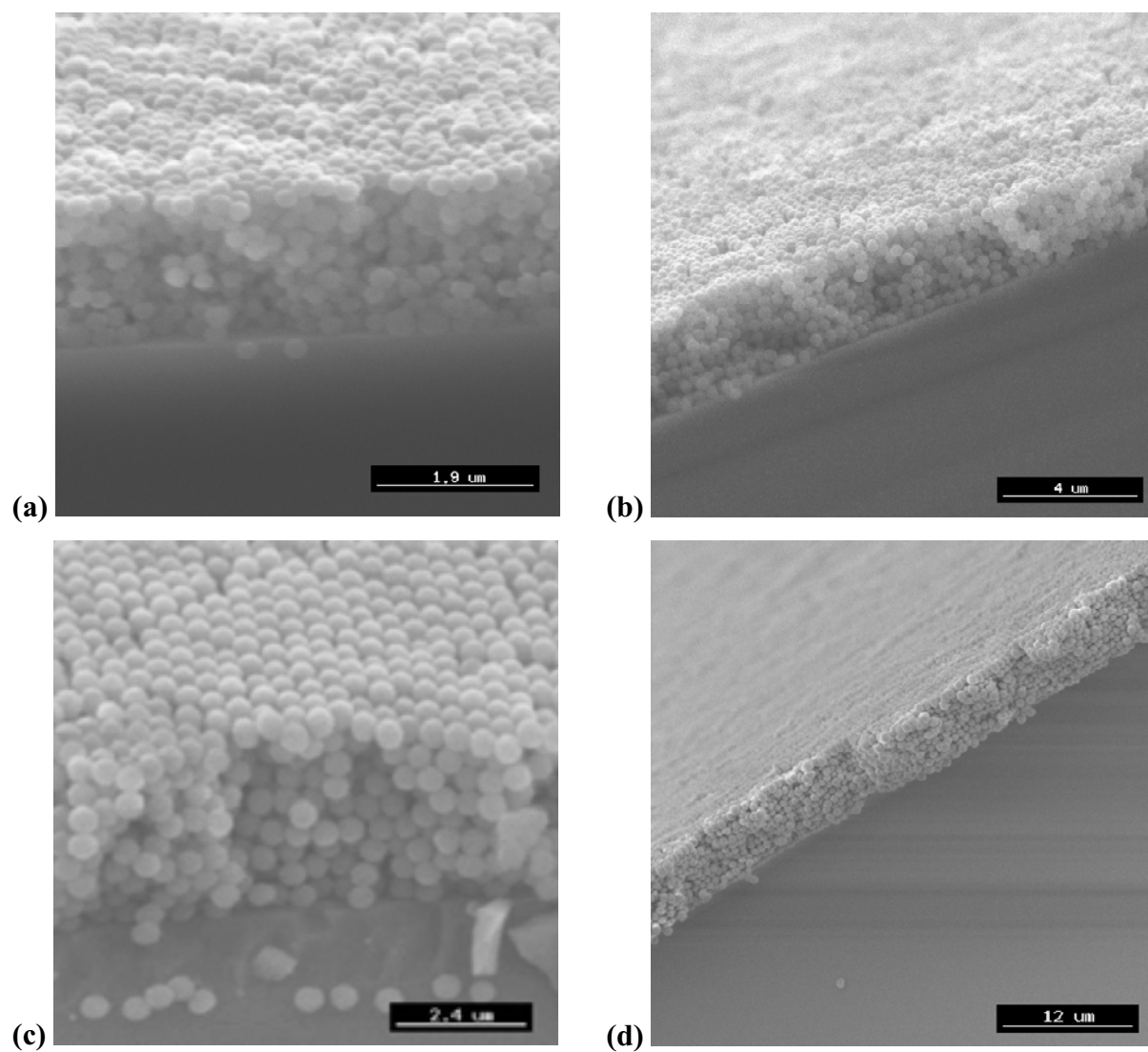


Figure 10. Vues de côté de cristaux colloïdaux formés de 10 couches de particules de silice de tailles et de fonctions de surface différentes : (a) 220 nm amine ; (b) 360 nm amine ; (c) 460 nm vinyle ; (d) 680 nm vinyle.

Outre le nombre de couches déposées, les vues de côté permettent aussi d'apprécier l'homogénéité de l'épaisseur du matériau sur de grandes distances. Si un œil attentif peut détecter des défauts à la surface, il faut préciser que ceux-ci peuvent s'expliquer par le fait que les matériaux sont cassés avant d'être observés et que le profil de fracture n'est pas toujours régulier. Par ailleurs, lors de l'observation elle-même, le cristal est soumis à un vide poussé qui peut provoquer des fissures dans la structure, ce phénomène étant illustré sur la **Figure 11**.

Il est toutefois remarquable que les monocouches transférées, même pour un échantillon avec un nombre élevé de couches, conservent une organisation bidimensionnelle très satisfaisante, ce qui n'est possible que si les couches inférieures sont elles-mêmes quasiment sans défaut.

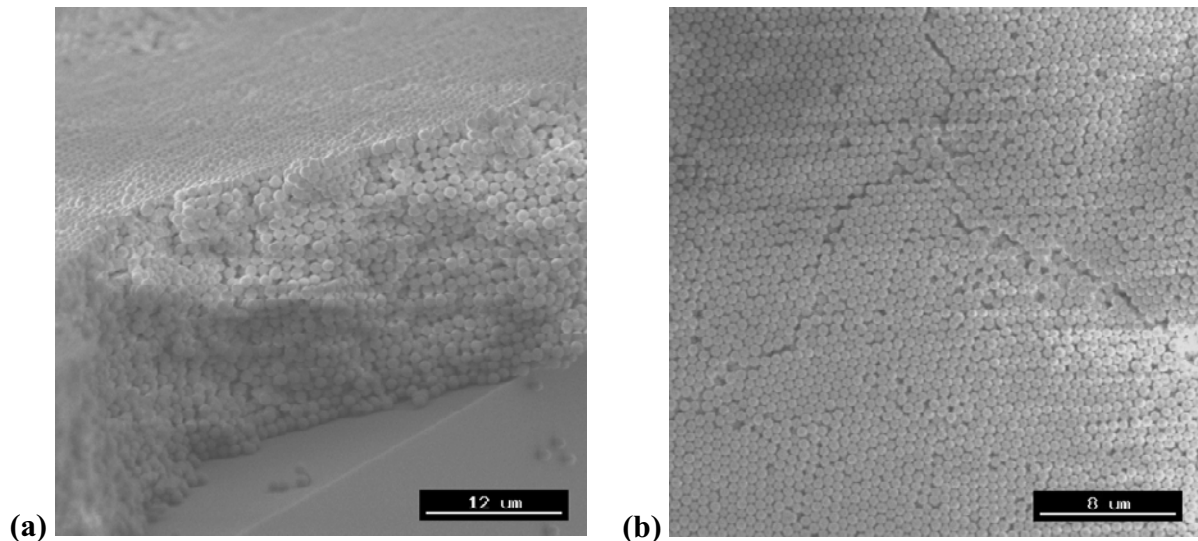


Figure 11. Vues de côté (a) et de dessus (b) d'un cristal colloïdal constitué de 25 couches de particules de silice (680 nm vinyle). L'organisation de la 25^{ème} couche est tout à fait semblable à celle de la première couche déposée, si l'on excepte les lignes de fracture provoquées par l'exposition de l'échantillon au vide.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à la mesure des propriétés spectroscopiques des cristaux colloïdaux. Comme nous le verrons, celles-ci vont également nous permettre de caractériser l'état d'organisation des échantillons avec l'avantage, non négligeable, de faire intervenir des techniques non-destructives.

II. 6. Caractérisation spectroscopique des matériaux

a) Généralités

Comme cela a été décrit par de nombreux auteurs par le passé,^[14,15] les spectroscopies UV-visible et proche infra-rouge sont des techniques particulièrement intéressantes pour caractériser les propriétés optiques de matériaux tels que les cristaux colloïdaux. La régularité de l'empilement des particules dans les trois directions de l'espace génère en effet une variation périodique de l'indice optique, ce qui est à l'origine des interactions avec différents rayonnements électromagnétiques. Selon la taille des particules, certaines grandeurs caractéristiques ne sont ainsi mesurables que dans le domaine UV-visible ou proche infra-rouge. Par la suite, nous ne différencierons pas la nature des techniques utilisées pour obtenir lesdits spectres qui pourront, éventuellement, résulter de la superposition de deux mesures issues d'appareillages différents.

b) Diffraction de Bragg

Dans tous les spectres d'absorbance qui ont été enregistrés, la présence d'un pic principal dont la position varie en fonction de la taille des particules a été constatée (cf. **Figure 12**). Il s'agit là d'un des pics de diffraction de Bragg dont les positions en longueur d'onde sont définies par la loi suivante du même nom :

$$m \cdot \lambda_m = \lambda_B = 2 \cdot n_c \cdot d_{hkl} \cdot \sin \alpha_B \quad (\text{II.1})$$

où m est l'ordre d'un pic secondaire (situé à la longueur d'onde λ_m), λ_B la longueur d'onde du pic principal (d'ordre $m=1$), n_c l'indice optique du cristal, d_{hkl} la distance inter-réticulaire correspondant à la famille de plans hkl (par analogie avec les empilements atomiques en cristallographie) et α_B l'angle de Bragg selon lequel le rayonnement est diffracté. En première approximation, nous considérerons que l'indice optique du cristal, n_c , s'écrit simplement comme la racine carrée de la permittivité diélectrique du matériau, ϵ_c , cette dernière étant une fonction linéaire des permittivités des deux matériaux composant le cristal (silice et air) pondérées par les volumes respectifs occupés, directement dépendants de la fraction volumique en particules Φ . Ainsi :

$$\epsilon_c = n_c^2 = \Phi \times \epsilon_{\text{silice}} + (1 - \Phi) \times \epsilon_{\text{air}} \quad \text{et} \quad n_c = \sqrt{\Phi \times n_{\text{silice}}^2 + (1 - \Phi) \times n_{\text{air}}^2}$$

Pour les applications numériques : $n_{\text{silice}} = 1,43$; $n_{\text{air}} = 1$ et $\Phi = 0,74$ (valeur maximale de la compacité correspondant à un réseau c.f.c.) donc :

$$n_c \sim 1,33$$

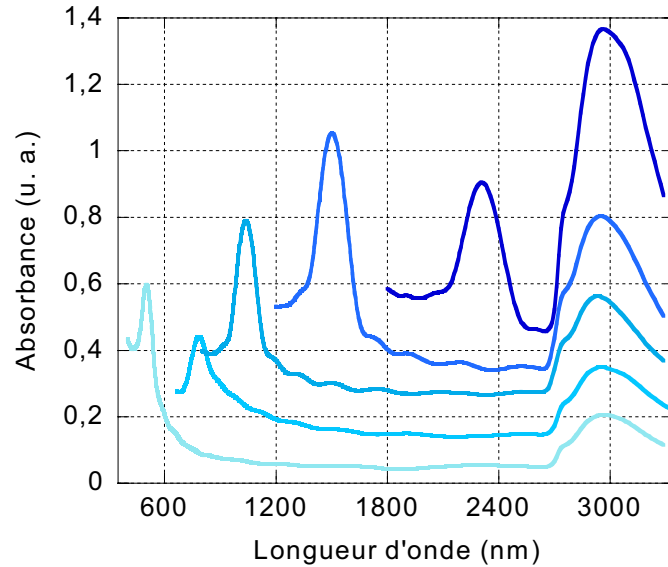


Figure 12. Spectres UV-visible-proche IR de cristaux colloïdaux constitués de $N = 10$ couches de particules de silice de tailles différentes (de bas en haut, $D = 220 ; 360 ; 460 ; 680$ et 1100 nm). Le pic de Bragg se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque D augmente alors que l'intensité du pic d'absorption de la silice (centré à $\lambda_{\max} \sim 2960$ nm) est bien proportionnelle à D (i.e. au volume du matériau, N étant constant).

L'apparition des pics de Bragg correspondant à diverses familles de plans réticulaires est conditionnée par les paramètres de l'expérience. Dans la configuration utilisée pour la mesure des différents spectres, le rayon incident illumine le substrat en incidence normale et l'absorbance est mesurée dans la même direction, c'est-à-dire que $\alpha_B = 90^\circ$. Dans ce cas de figure, c'est le pic de Bragg correspondant à la diffraction de la famille de plans (111) d'un réseau c.f.c. que l'on observe et la position de ce pic en longueur d'onde est donnée par la relation :

$$\lambda = \lambda_B = 2 \cdot n_c \cdot d_{111} \quad (\text{II.2})$$

Par analogie avec les données des tables cristallographiques, il est possible de recalculer la valeur du diamètre D des particules de silice à l'aide de la relation géométrique suivante :

$$d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}} \times D$$

et qui après substitution dans l'équation (II.2) nous donne :

$$\lambda_B = \sqrt{\frac{2}{3}} \times 2 \cdot n_c \cdot D$$

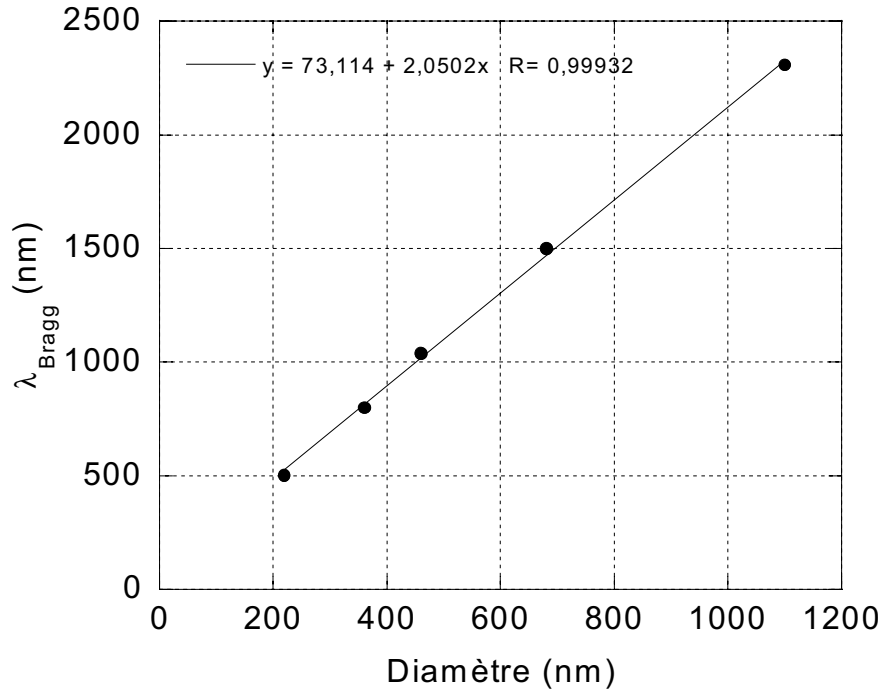


Figure 13. Evolution de la longueur d'onde de diffraction de Bragg λ_B en fonction du diamètre D des particules.

Sur la **Figure 13**, nous avons représenté la courbe expérimentale $\lambda_B=f(D)$ pour différents cristaux colloïdaux qui ont été synthétisés avec des tailles de particules estimées par granulométrie à 220, 360, 460, 680 et 1100 nm. Pour tracer ce graphe, les positions des pics de Bragg ont été prises en compte sur les échantillons les plus épais, c'est-à-dire ceux sur lesquels la valeur d'absorbance maximale est la mieux résolue (en raison de l'affinement des pics). Comme cela était prévu par la théorie, on retrouve bien un comportement linéaire (pente : 2,05 - coefficient de régression : 0,999) ce qui nous permet de réévaluer avec une certaine précision la valeur de l'indice optique n_c :

$$n_c \sim 1,26$$

La valeur ainsi calculée est assez proche de celle fournie précédemment (à 7% près en écart relatif). Il est toutefois difficile d'en tirer une information supplémentaire fiable, comme la valeur réelle de Φ , étant données les incertitudes sur la position des pics ainsi que sur les tailles de particules. Qualitativement, cependant, ce résultat tend à montrer que les particules de silice sont assemblées selon un empilement à haute compacité.

c) Franges de Fabry-Pérot

Outre le pic principal de Bragg situé à λ_B , les spectres qui ont été tracés présentent également, dans l'intervalle de longueurs d'onde compris entre λ_B et le domaine d'absorption de la silice (large pic centré autour de 3350 cm^{-1} soit environ 3000 nm), des oscillations de plus ou moins grande amplitude appelées communément franges de Fabry-Pérot. L'existence de ces franges, dont l'appellation est inspirée des inventeurs de l'interféromètre du même nom, résulte des interférences entre des rayons lumineux empruntant des chemins optiques différents, au gré des transmissions et réflexions partielles au niveau des interfaces air-cristal colloïdal et cristal colloïdal-substrat. Leur position en longueur d'onde peut nous permettre de calculer l'épaisseur du cristal colloïdal, comme cela est utilisé communément dans les cas de fins films de polymère avec pour rayonnement utilisé un faisceau de rayons X (les franges étant dans ce cas dénommées franges de Kiessig).^[16]

Considérons en effet, en première approximation, que le système optique traversé par le faisceau incident se présente comme une couche homogène, d'épaisseur θ et d'indice n_c , déposée sur un substrat plan, comme illustré sur la **Figure 14**. Tout rayon lumineux qui traverse le système peut être décrit par son amplitude a_i telle que :

$$a_i = a_0 \cdot (t_1 \cdot t_2) \cdot (r_1 \cdot r_2)^{i-1} = a_0 \cdot T \cdot R^{i-1}$$

où a_0 est l'amplitude du faisceau incident et t_1 et r_1 (respectivement t_2 et r_2) les coefficients de transmission et de réflexion à l'interface air-cristal (respectivement cristal-substrat).

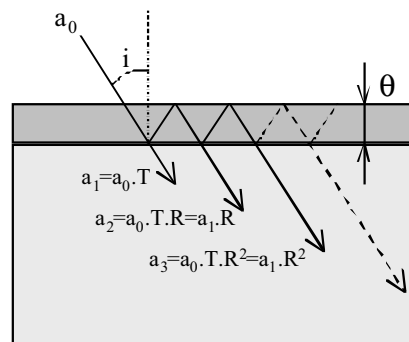


Figure 14. Représentation schématique du trajet d'un faisceau incident d'amplitude a_0 à travers un cristal colloïdal d'épaisseur θ et d'indice optique n_c .

Pour calculer l'amplitude totale résultante \underline{A} , il faut considérer l'expression complexe de a_i , notée \underline{a}_i , qui prend en compte la différence de chemin optique φ entre deux rayons consécutifs :

$$\underline{a}_i = a_i \cdot e^{-j \cdot (i-1) \cdot \varphi} = a_i \cdot (e^{-j \cdot \varphi})^{i-1}$$

Par sommation jusqu'au n-ième rayon, il est facile d'en déduire :

$$\underline{A}_n = \sum_{k=1}^n a_k = a_i \times \sum_{k=1}^n R^{k-1} \cdot (e^{-j \cdot \varphi})^{k-1} = a_i \times \sum_{k=0}^{n-1} (R \cdot e^{-j \cdot \varphi})^k$$

puis par passage à la limite :

$$\underline{A} = \lim_{n \rightarrow \infty} \underline{A}_n = \frac{a_0 \cdot T}{1 - R \cdot e^{-j \cdot \varphi}}$$

L'intensité lumineuse transmise par l'échantillon, I_t , est alors proportionnelle au produit de \underline{A} par son expression conjuguée \underline{A}^* , ce qui nous donne :

$$I_t \propto \underline{A} \cdot \underline{A}^* = \frac{a_0^2 \cdot T^2}{1 - R^2} \times \frac{1}{1 + \frac{4 \cdot R}{1 - R^2} \times \left(\sin \frac{\varphi}{2} \right)^2}$$

autrement dit, si I_0 est l'intensité incidente :

$$\frac{I_t}{I_0} \propto \frac{1}{1 + \gamma \times \left(\sin \frac{\varphi}{2} \right)^2} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{4 \cdot R}{1 - R^2}$$

À partir de l'expression précédente, l'absorbance de l'échantillon peut être calculée facilement puisque :

$$\text{Abs} = -\log \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = -\log \left(\frac{1}{1 + \gamma \times \left(\sin \frac{\varphi}{2} \right)^2} \right) + \text{Cste} \quad (\text{II.3})$$

Dans l'approximation dans laquelle nous nous sommes placés, cette grandeur n'est donc *a priori* dépendante que de la seule variable φ qui fait intervenir la longueur d'onde λ ainsi que l'épaisseur de l'échantillon par le biais de la différence de marche δ entre deux rayons consécutifs :

$$\varphi = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \times \delta \quad \text{et} \quad \delta = 2 \cdot n_c \cdot \theta \cdot \cos i$$

Dans le cas général, i désigne l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. Dans notre cas de figure, $i=0$, ce qui nous conduit à l'expression suivante, plus simple :

$$\varphi = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \times n_c \times \theta$$

Les franges de Fabry-Pérot que nous observons sur les spectres expérimentaux correspondent à des maxima locaux de l'absorbance. D'après la relation (II.3), ceux-ci sont obtenus pour des valeurs de φ qui vérifient :

$$\left| \sin \frac{\varphi}{2} \right| = 1 \Leftrightarrow \varphi \equiv \pi [2p]$$

c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{4.n_c.\theta}{\lambda} = 2.p + 1$$

avec p entier.

Si l'on considère deux longueurs d'onde λ_p et λ_{p+m} pour lesquelles l'absorbance est maximale, il est alors possible d'écrire le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{4.n_c.\theta}{\lambda_p} = 2.p + 1 \\ \frac{4.n_c.\theta}{\lambda_{p+m}} = 2.(p + m) + 1 = \frac{4.n_c.\theta}{\lambda_p} + 2.m \end{array} \right.$$

À partir de celles-ci, la relation suivante peut finalement être établie :

$$m.\lambda_p.\lambda_{p+m} = 2.n_c.(\lambda_{p+m} - \lambda_p).\theta \quad (\text{II.4})$$

Pour calculer l'épaisseur d'un cristal colloïdal, il suffit donc, d'après l'équation (II.4), de calculer la pente de la droite censée représenter l'évolution de $m.\lambda_p.\lambda_{p+m}$ en fonction de $(\lambda_{p+m} - \lambda_p)$.

La **Figure 15** présente un ensemble de spectres que nous avons obtenus pour différentes tailles de particules. Afin de faciliter la compréhension, seules ont été représentées des courbes correspondant à un nombre de 10 couches déposées. Sur la **Figure 16**, ont été tracées les droites de régression correspondant aux points expérimentaux obtenus à partir des graphes de la Figure 15. Tous nos résultats confirment bien la validité de l'équation (II.4), les coefficients de régression linéaire calculés étant tous proches de l'unité. À partir du coefficient directeur α_i de la droite de régression, il est alors facile de calculer l'épaisseur θ_i de l'échantillon considéré puisque :

$$\theta_i = \frac{\alpha_i}{2.n_c}$$

L'ensemble des valeurs numériques calculées est rapporté dans le **Tableau 2**.

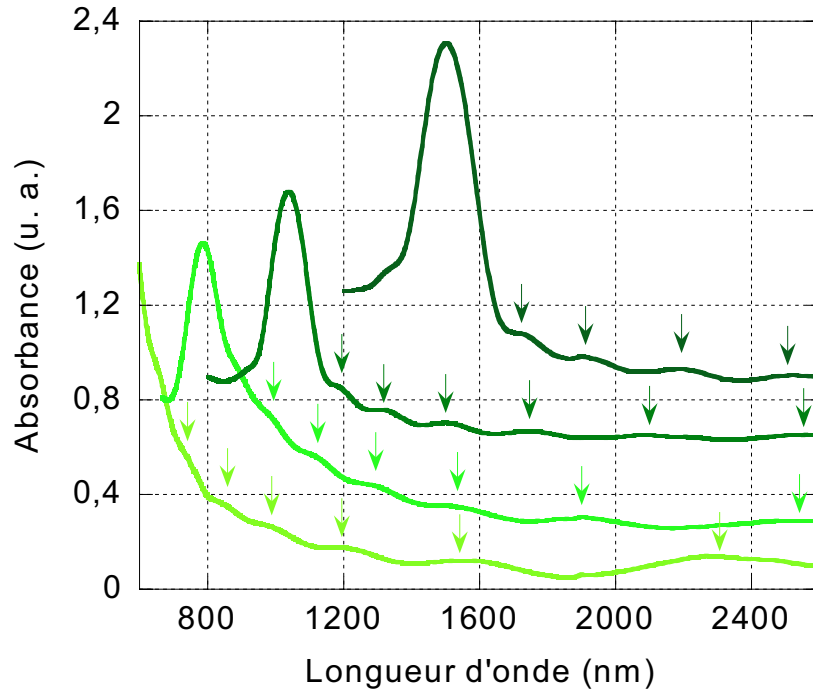


Figure 15. Position des Franges de Fabry-Pérot pour des cristaux colloïdaux constitués de 10 couches de particules (de bas en haut, $D=220, 380, 460$ et 680 nm). Les spectres réels ont été décalés pour plus de lisibilité alors que celui correspondant aux particules de 1100 nm, sur lequel les franges n'apparaissent qu'après correction de ligne de base, n'a pas été représenté.

Comme nous l'avons déjà évoqué, de la même façon que pour des atomes, il existe différents modes d'empilement pour des particules colloïdales sphériques. Jusqu'à présent, nous avons fait une hypothèse sur la nature de cet empilement en supposant qu'il était à compacité maximale ($\Phi=0,74$), ce que le calcul a posteriori de l'indice optique n_c à partir des positions des pics de Bragg a semblé confirmer. Maintenant que l'épaisseur θ d'un échantillon donné nous est connue, il nous est possible de valider cette hypothèse puisque nous connaissons avec précision le nombre N de couches de particules qui constituent le cristal colloïdal.

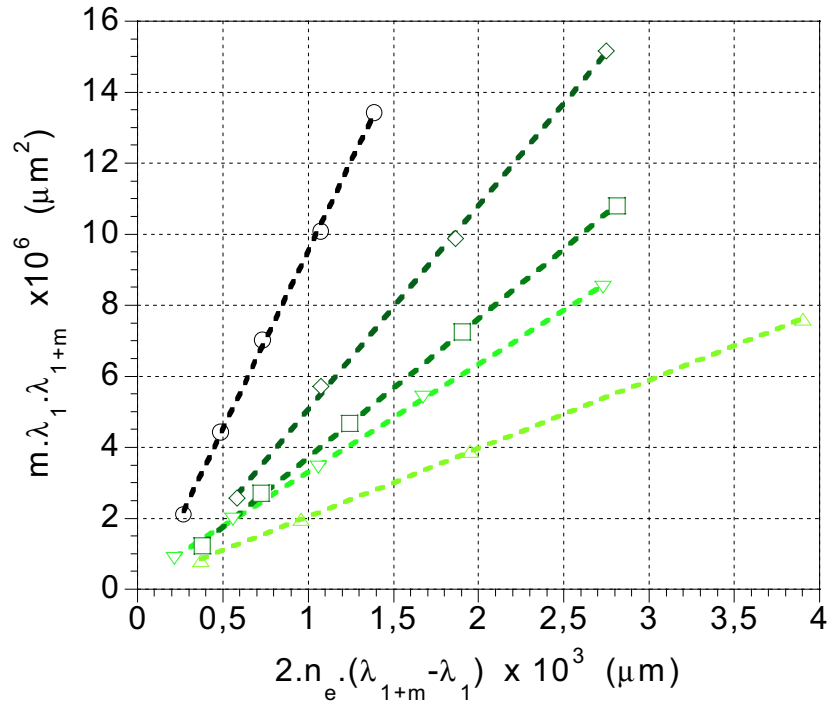
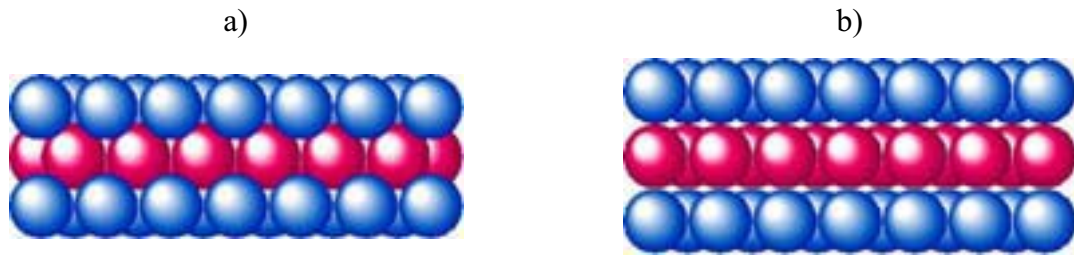


Figure 16. Calcul d'épaisseur de cristaux colloïdaux constitués de 10 couches de particules de diamètres différents (de bas en haut ; 220, 360, 460, 680 et 1100 nm).

Nombre de couches N	Taille (nm) et fonction de surface des particules de silice				
	220 amine	360 amine	460 vinyle	680 vinyle	1100 amine
5	-	1,51	1,88	2,86	4,88
10	1,94	3,04	3,81	5,40	9,74
25	4,81	7,55	9,22	13,99	-

Tableau 2. Epaisseurs des cristaux colloïdaux, exprimées en μm , calculées à partir des positions des franges de Fabry-Pérot.

A partir des clichés de MEB, nous avons déjà eu confirmation que les matériaux formés résultaient de la superposition des monocouches de particules organisées en un réseau hexagonal. Cependant, deux situations extrêmes peuvent être envisagées pour la déposition d'une couche sur la précédente, comme illustré sur le schéma suivant.



Représentation de deux modes d'empilement possibles pour un cristal colloïdal constitué de trois couches de particules (en rouge, la couche intermédiaire) : (a) les billes se placent dans les sites intersticiels de la couche précédente ; (b) les billes s'empilent les unes sur les autres.

Selon le mode d'empilement, l'expression de l'épaisseur de l'échantillon, $\theta(N)$, qui dépend du nombre de couches N déposées, est sensiblement différente. En effet :

$$\theta_a(N) = \left[1 + \left((N-1) \times \sqrt{\frac{2}{3}} \right) \right] \times D \qquad \theta_b(N) = N \times D$$

Comme le montre le **Tableau 3**, plus N est grand, plus la différence d'épaisseur théorique entre les deux modes est grande. En calculant les valeurs de D selon ces deux modèles et en les confrontant à celles mesurées par granulométrie ou par analyse statistique sur des clichés de Microscopie Electronique, il nous sera possible de trancher avec certitude entre les deux possibilités.

N	1	3	5	10	25
θ_a	D	2,633.D	4,266.D	8,348.D	20,596.D
θ_b	D	3.D	5.D	10.D	25.D
Ecart relatif ($\theta_b - \theta_a$) / θ_b	0%	12,2%	14,7%	16,5%	17,6%

Tableau 3. Comparaison des épaisseurs théoriques de cristaux colloïdaux constitués de N couches de particules de diamètre D selon les modes d'empilement a et b.

A partir des valeurs d'épaisseur données dans le **Tableau 2**, il est donc possible de calculer le diamètre théorique des particules selon les deux modes d'empilement les plus probables. Les résultats de ces calculs sont rassemblés ci-dessous :

Nombre de couches N	Taille (nm) et fonction de surface des particules de silice				
	220 amine	360 amine	460 vinyle	680 vinyle	1100 amine
5	-	354 ^a // 302 ^b	441 ^a // 376 ^b	670 ^a // 572 ^b	1144 ^a // 976 ^b
10	232 ^a // 194 ^b	364 ^a // 304 ^b	456 ^a // 381 ^b	647 ^a // 540 ^b	1167 ^a // 974 ^b
25	234 ^a // 192 ^b	367 ^a // 302 ^b	448 ^a // 369 ^b	679 ^a // 560 ^b	-

Tableau 4. Valeurs des diamètres de particules recalculées selon les deux modes d'empilement envisagés (signalés par les exposants ^a et ^b respectivement).

La comparaison de ces valeurs avec celles estimées par granulométrie permet de confirmer que le mode d'empilement (a) est le plus vraisemblable, les valeurs moyennes estimées étant les suivantes (entre parenthèses, l'écart relatif par rapport à la valeur « théorique ») : 233 nm (5,9%), 362 nm (0,6%), 448 nm (2,6%), 665 nm (2,2%) et 1156 nm (5,1%). Les écarts les plus importants, enregistrés pour les particules de 220 nm et 1100 nm, peuvent s'expliquer différemment. Pour les billes de 220 nm, il faut rappeler que l'imprécision de la mesure granulométrique est plus grande pour les particules de faible taille (limite de résolution de l'appareil : 100 nm). Quant aux particules de 1100 nm, il est nécessaire de rappeler que si selon la théorie, les franges de Fabry-Pérot doivent être présentes à gauche et à droite du pic de Bragg, celles-ci ne sont pas toujours visibles sur les spectres expérimentaux. En l'occurrence, lorsque D=1100 nm, la longueur d'onde théorique du pic de Bragg est aux alentours de 2390 nm, ce qui est proche du domaine d'absorption de la silice (compris entre 2700 et 3300 nm). Pour ces particules, les franges ont donc été recherchées à des longueurs d'onde inférieures après une correction de ligne de base du spectre original, ce qui peut induire les imprécisions dans la lecture et donc les écarts constatés par rapport à la valeur réelle.

d) Modélisation des spectres expérimentaux

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la modélisation et à la simulation des diagrammes de diffraction de matériaux présentant une structure de bandes photoniques.^[17-21] Deux approches principales sont généralement adoptées dans ce genre d'étude. La première se nomme approximation d'onde scalaire (*Scalar Wave Approximation* ou *SWA*), le champ électrique y étant considéré comme une grandeur scalaire. Dans la seconde, qui s'intitule théorie de la diffraction dynamique (*Dynamical Diffraction Theory* ou *DDT*), le champ électrique reste sous forme vectorielle mais l'indice de réfraction du matériau est considéré égal à 1 ce qui est plus restrictif. Ces deux modèles, qui prennent en compte la périodicité du milieu, sont à base d'expressions analytiques relativement simples mais suffisantes pour concorder avec les observations expérimentales, qu'il s'agisse du spectre global ou de paramètres plus particuliers comme la position ou la largeur des pics. En revanche, ces modèles ne font intervenir qu'une seule famille de plans réticulaires. Nous ne nous intéresserons, par la suite, qu'au modèle SWA.

Dans un cristal colloïdal, la propagation d'un champ électrique, que nous assimilons donc à une grandeur scalaire $E(\mathbf{r})$, suit la loi de Maxwell :

$$-\nabla^2 E(\mathbf{r}) - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \epsilon(\mathbf{r}) \cdot E(\mathbf{r}) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \epsilon_0 \cdot E(\mathbf{r})$$

où $\omega/c = k = 2\pi/\lambda$ avec ω la fréquence de l'onde (λ longueur d'onde en m) et c est la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

Compte tenu de l'organisation du milieu et de sa périodicité, la permittivité diélectrique $\epsilon(\mathbf{r})$ peut se décomposer comme la somme d'une composante périodique $\epsilon'(\mathbf{r})$ et d'une constante ϵ_0 :

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon'(\mathbf{r}) + \epsilon_0$$

En première approximation, on pourra considérer que $\epsilon'(\mathbf{r})$ est équivalente au premier terme de son développement en série de Fourier, c'est-à-dire :

$$\epsilon'(\mathbf{r}) = U_G \cdot e^{i \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\text{avec } \mathbf{G} = \frac{2 \cdot \pi}{d_{111}} \quad \text{et} \quad U_G = -\left(\frac{16 \cdot \pi}{a_0^3 \cdot G}\right) \times (\epsilon_{\text{air}} - \epsilon_{\text{silice}}) \times \left[\frac{1}{G^2} \cdot \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) - \frac{\mathbf{R}}{G} \cdot \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{R})\right]$$

Cette opération revient en fait à considérer que le spectre d'absorbance ne résulte que de la contribution de la famille de plans réticulaires d'indices de Miller (111) en prenant en compte le vecteur du réseau réciproque ayant la plus petite norme. Le coefficient U_G , quant à lui, correspond à la formule de Rayleigh-Gans et fait notamment intervenir l'expression du

facteur de forme pour une sphère de rayon R . ϵ_0 est calculée en fonction des permittivités des deux composants du cristal, ϵ_{air} et ϵ_{silice} , ainsi que de la compacité Φ liée au mode d'empilement et elle correspond en fait à la grandeur que nous avons déjà établie sous le nom de ϵ_c , i.e. la permittivité moyenne du matériau.

Dans notre cas, nous considérerons que nous avons affaire à un mode d'empilement à compacité maximale (soit pour des sphères, $\Phi=0,74$) où le paramètre de maille a_0 et la distance réticulaire entre plans d'indices de Miller (1,1,1), d_{111} , sont données par :

$$a_0 = 2.R \quad \text{et} \quad d_{111} = D \times \sqrt{\frac{2}{3}}$$

et donc:

$$\epsilon_c = n_c^2 = \Phi \times \epsilon_{\text{silice}} + (1-\Phi) \times \epsilon_{\text{air}}$$

avec $\epsilon_{\text{air}} = (n_{\text{air}})^2$ et $\epsilon_{\text{silice}} = (n_{\text{silice}})^2$

Pour les applications numériques, on prendra pour valeurs des indices de réfraction :

$$n_{\text{air}} = 1 \quad \text{et} \quad n_{\text{silice}} = 1,43$$

Compte tenu de tous ces paramètres, la résolution de l'équation de Maxwell, qui se ramène à un système d'équations, a pour solutions non triviales les vecteurs d'onde $k(\omega)$ tels que :

$$k = \frac{G}{2} + \sqrt{F(\omega)}$$

avec :

$$F(\omega) = \frac{G^2}{4} + \epsilon_0 \times \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - \sqrt{G^2 \times \epsilon_0 \times \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 + U_G^2 \times \left(\frac{\omega}{c}\right)^4}$$

Selon le signe de $F(\omega)$, k prend alors des expressions différentes:

$$\begin{aligned} k = k_b = \frac{G}{2} + q & \quad \text{quand } F(\omega) \geq 0 & \quad \text{avec} \\ k = k_g = \frac{G}{2} + i.q & \quad \text{quand } F(\omega) \leq 0 & \quad q = \sqrt{F(\omega)} \end{aligned}$$

Il est alors possible, en résolvant complètement le système et en appliquant les conditions de continuité du champ électrique, d'exprimer le taux de transmission T de l'intensité transmise sur l'intensité incidente :

$$T_b = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{B}{A} \right)^2 - 1 \right] \times \sin^2(k.N.d_{111})} \quad \text{quand } F(\omega) \geq 0$$

$$T_g = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{B'}{A'} \right)^2 + 1 \right] \times \sinh^2(q.N.d_{111})} \quad \text{quand } F(\omega) \leq 0$$

Avec :

$$A = 2.k_0 \times (\eta^2.G - k.(1+\eta^2)) \quad B = (k_0^2 + k^2) \times (1+\eta^2) + (\eta.G)^2 - 2.\eta^2.G.k$$

$$A' = 2.k_0 \times \left[q.\cos(2\delta) - \frac{G}{2}.\sin(2\delta) \right] \quad B' = \left[k_0^2 + \frac{G^2}{4} - q^2 \right] \times \cos(2\delta) + q.G.\sin(2\delta)$$

$$\text{où} \quad \eta = \frac{k^2 - \varepsilon_0.k_0^2}{U_G.k_0^2} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{1}{2} \times \arcsin\left(\frac{q.G}{U_G.k_0^2} \right)$$

En calculant l'ensemble des valeurs de T en fonction de la longueur d'onde λ , il est alors possible de tracer le spectre d'absorbance théorique d'un cristal colloïdal avec pour seules variables le diamètre de particule D et le nombre de couches déposées, N. Sur la **Figure 17** ont été représentées différentes simulations de spectres d'absorbance pour une même valeur de N (25 couches). La comparaison avec les spectres expérimentaux nous permet de conclure que la position du Bragg est bien rendue par le modèle et que le nombre de franges de Fabry-Pérot correspond bien à celui qu'il est possible d'observer sur les spectres réels. La **Figure 18** permet de constater l'évolution de l'allure des spectres en fonction du nombre de couches déposées pour une taille de bille donnée.

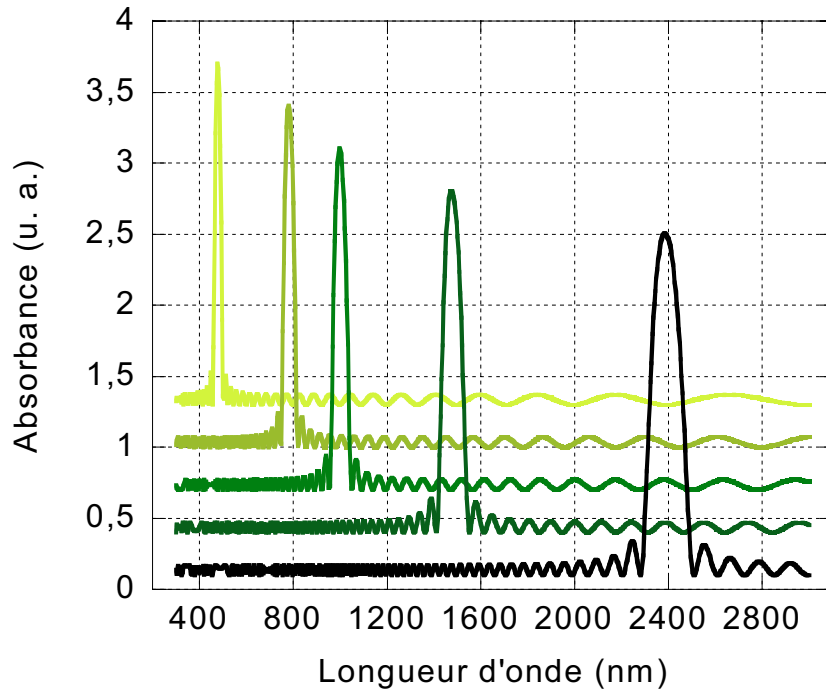


Figure 17. Spectres proche IR modélisés selon la théorie SWA pour des cristaux colloïdaux constitués de 25 couches de particules de 5 tailles différentes (de gauche à droite : 220, 360, 460, 680 et 1100 nm).

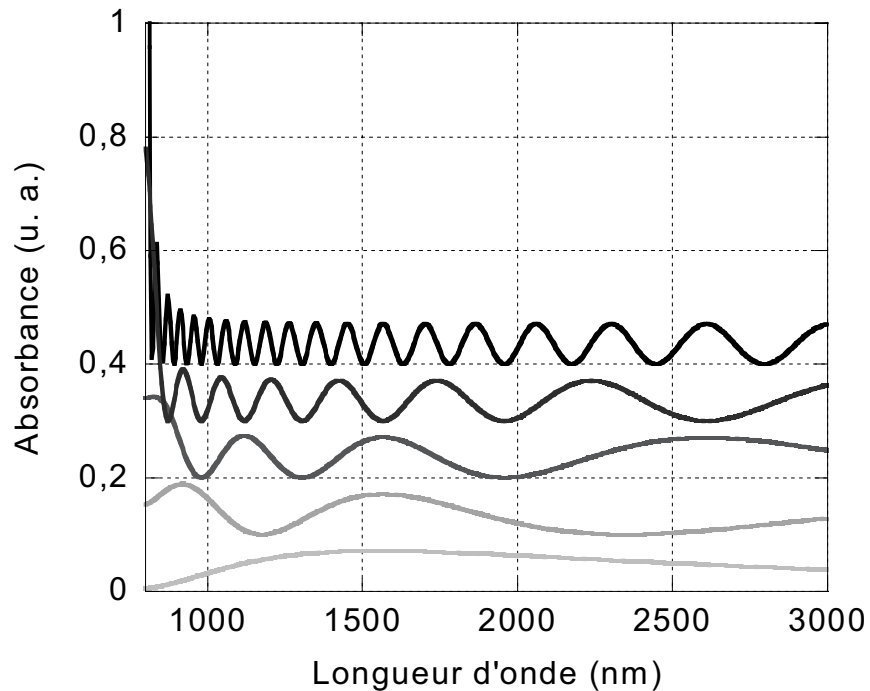


Figure 18. Spectres proche IR modélisés selon la théorie SWA, les cristaux colloïdaux étant constitués de (de bas en haut) : 1, 3, 5, 10 et 25 couches de particules de silice de 360 nm de diamètre. Pour une meilleure lisibilité, les spectres ont été décalés en absorbance.

II. 7. Vers des matériaux tridimensionnels d'architecture contrôlée

a) Cristaux colloïdaux alternés

Comme nous avons pu le constater, la technique de Langmuir-Blodgett permet d'obtenir des matériaux tridimensionnels dont la structure peut être prédéfinie. Elle présente en outre l'avantage d'une grande flexibilité car elle rend possible l'empilement successif de couches de particules de différentes tailles, de manière alternée et ce à la couche près. Ceci peut permettre de synthétiser des matériaux dont les propriétés optiques sont modulables à souhait, ce qui n'est possible avec aucune autre des techniques d'élaboration que nous avons décrites.

Très récemment, Zhao et al. ont ainsi utilisé la technique LB pour insérer une monocouche de particules entre deux cristaux colloïdaux élaborés par déposition verticale.^[22] L'intérêt de cette expérience consiste à insérer une couche de défauts dans la structure, ce qui a pour conséquence d'en modifier les propriétés diélectriques (rupture de la périodicité, notamment) ainsi que spectroscopiques. Les caractéristiques du matériau peuvent alors s'en trouver modifiées et présenter un caractère tout à fait original.

La **figure 19** présente quelques clichés de MEB significatifs des matériaux que nous avons synthétisés par ce processus de déposition alternée. Pour obtenir ceux-ci, des films de particules de tailles différentes ont été élaborés puis transférés selon un ordre préétabli. Le résultat de la multidéposition illustre bien la faisabilité de la méthode. Les clichés permettent également d'affirmer que la différence de fonctions chimiques entre deux couches de particules successives ne perturbe pas le transfert (1100 amine sur 680 vinyle, notamment). Par ailleurs, le transfert d'une couche de petites particules sur des particules plus grosses (220 amine sur 1100 amine) donne lieu à des films d'épaisseur moins homogène car les petites billes peuvent se placer dans les interstices de la couche inférieure.

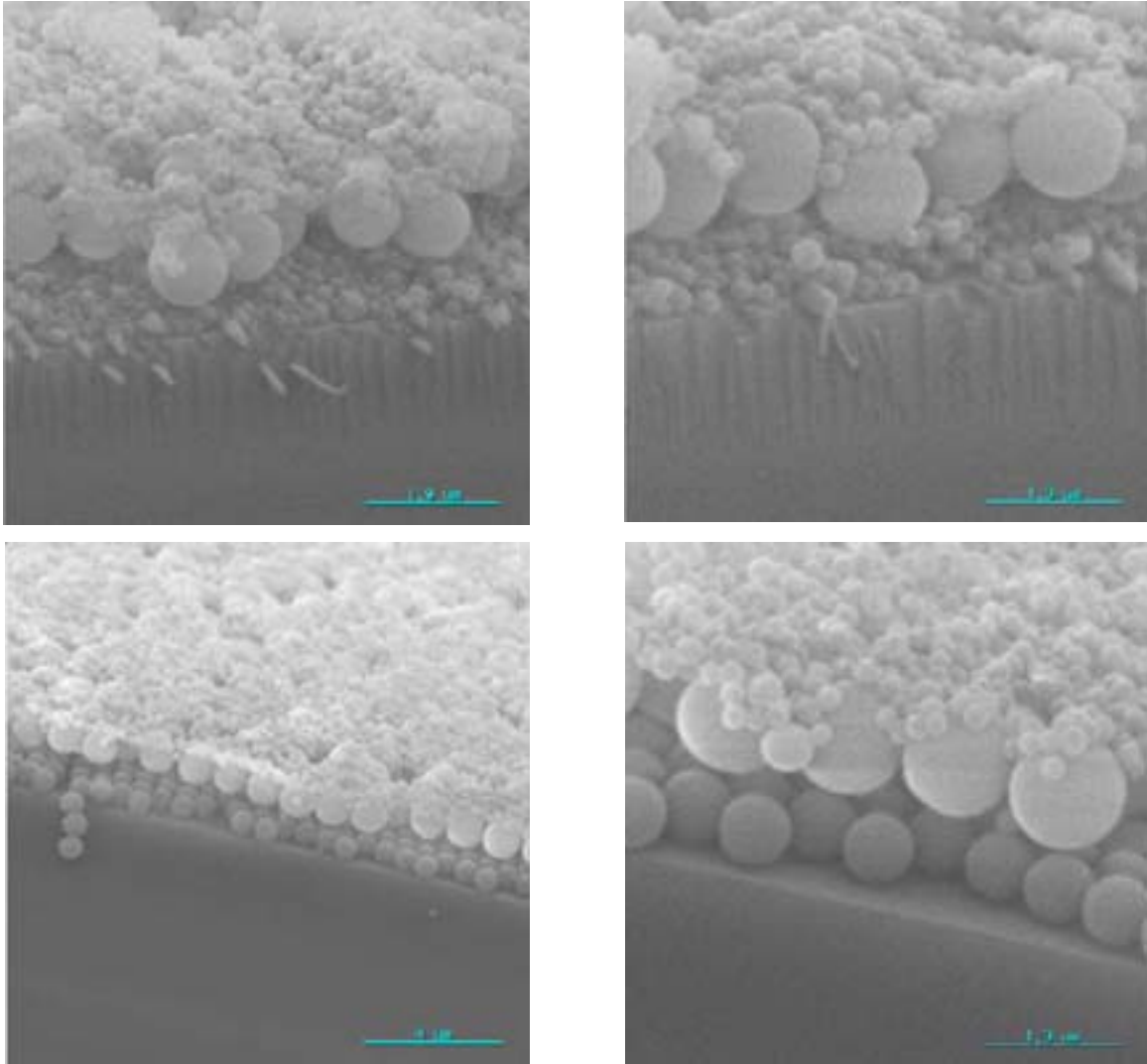


Figure 19. Matériaux issus de la déposition alternée de couches de particules de natures différentes. En haut : 220 amine // 1100 amine // 220 amine. En bas : 680 vinyle // 1100 amine // 220 amine.

b) Infiltration par d'autres matériaux

Les cristaux colloïdaux, s'ils présentent par eux-mêmes des propriétés intéressantes, ne servent en général que d'intermédiaires vers des structures plus élaborées et en particulier des matériaux poreux.^[23] Pour obtenir de telles structures, les procédures les plus fréquemment utilisées dans la littérature consistent à infiltrer le cristal par des précurseurs métalliques ou des monomères puis, par des réactions appropriées, de générer un matériau dans les zones vides de la structure hôte. Ainsi, la synthèse de matrices en or ou en dioxyde de titane TiO_2 par réduction de nanocristallites d'or^[24] ou par hydrolyse-condensation d'alkoxydes de titane^[25], respectivement, ont été décrites récemment. De nombreux exemples illustrent également la polymérisation de divers monomères organiques afin d'obtenir un

matériau polymère. Une fois cette étape réalisée, il ne reste alors plus qu'à éliminer les particules colloïdales constituant le cristal pour obtenir la structure poreuse proprement dite, appelée également opale inverse.^[26]

Comme il va de soi que ce traitement ne doit pas affecter le matériau nouvellement formé, le choix d'un système structurant (cristal) – structuré compatible est un préalable nécessaire. Si l'on considère un système silice – polymère, un traitement à l'acide fluorhydrique dilué (typiquement, HF à 2-3%) peut être envisagé si le polymère est suffisamment résistant à l'acide. Inversement, la calcination d'un système polymère – silice à 600°C conduit à la destruction de la partie organique sans affecter le constituant minéral.

Des essais complémentaires ont été effectués afin de remplir les « trous » de la structure hôte constituée par le cristal colloïdal. Nous allons nous intéresser dans la suite de ce paragraphe aux tentatives d'infiltration avec de l'or et du carbone qui ont conduit aux résultats les plus prometteurs.

Insertion d'or métallique par voie électrochimique^[27]

Le transfert de monocouches de particules étant possible sur toute surface hydrophile, nous avons pu utiliser des lames d'ITO (lames de verre recouvertes d'une fine couche d'oxyde d'indium dopée à l'étain) comme substrat. Ces lames conductrices peuvent en effet être utilisées comme électrodes (comme cathode, en l'occurrence) et permettre la réduction d'un sel d'or tel que HAuCl_4 en or métallique. Selon le potentiel imposé (voie potentiostatique) et la durée de l'expérience, il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche d'or déposée.

Les résultats des tentatives effectuées avec des lames sur lesquelles des couches de particules de silice avaient été préalablement transférées sont illustrés sur la **Figure 20**. Pour un cristal formé d'une seule couche de particules, il apparaît clairement sur les clichés en rétrodiffusion que de l'or s'est déposé entre les particules. Lorsque l'échantillon est constitué de 10 couches de particules, en revanche, on voit nettement que l'or forme des cristallites et non un dépôt uniforme. Par ailleurs, ces cristallites semblent préférentiellement se former dans les zones de défaut du cristal, c'est à dire dans les régions où la diffusion des espèces ioniques vers la surface de l'électrode est favorisée (le processus étant gouverné par ce paramètre), mais aussi celles où il est plus conducteur. La silice étant un matériau plutôt isolant, les zones de « trous » sont en effet nettement plus conductrices.

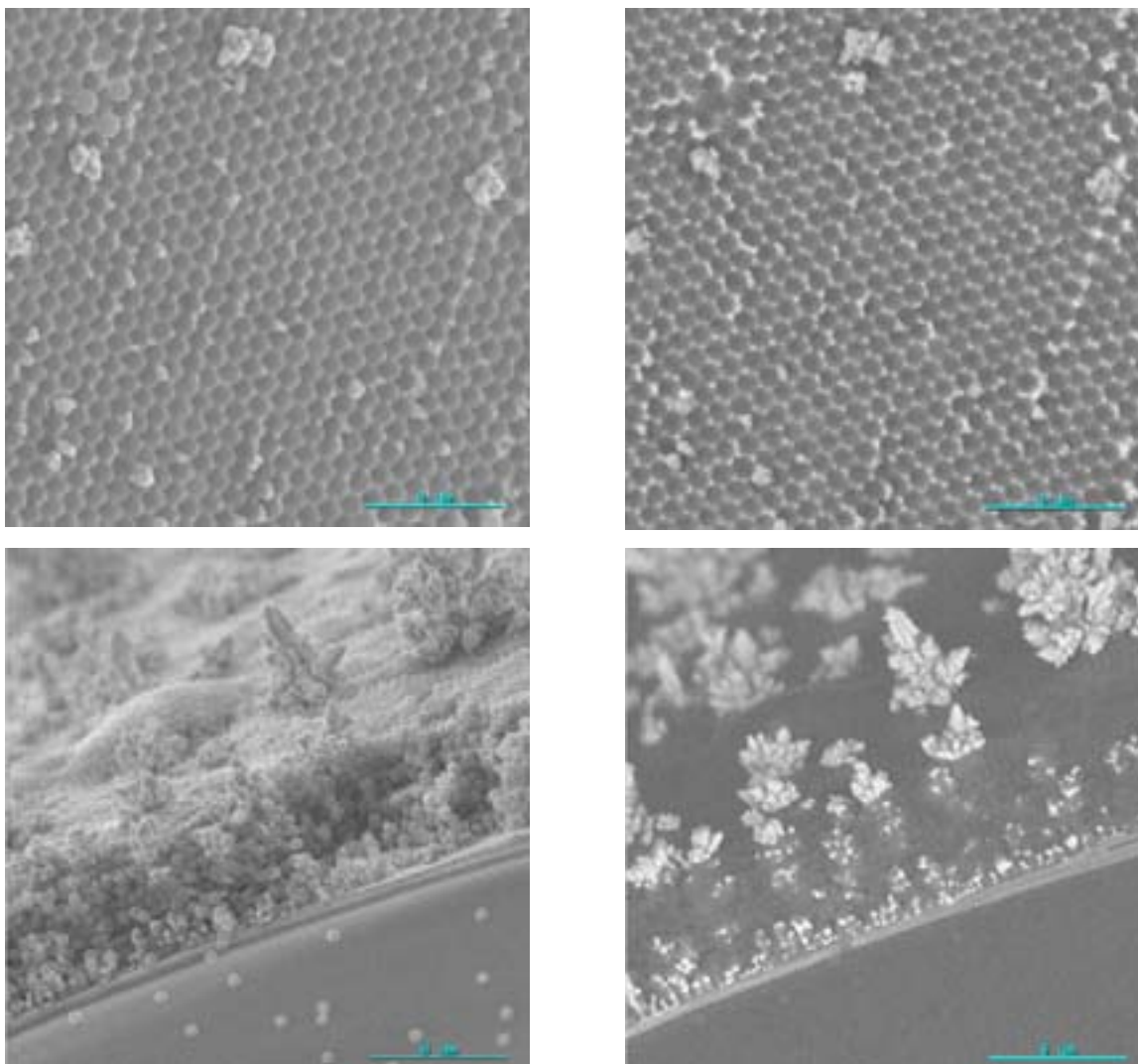


Figure 20. Clichés de MEB (vue normale à gauche et après rétrodiffusion des électrons à droite) de matériaux résultant de l'infiltration par de l'or métallique de cristaux colloïdaux (particules de silice : 680 nm vinyle) déposés sur des lames d'ITO. En haut : 1 couche ; en bas : 10 couches.

Afin d'améliorer la formation de ces dépôts et pour s'affranchir des problèmes de conduction, nous avons testé une autre méthode de réduction qui ne nécessite pas un apport extérieur d'électrons (méthode « electroless »), selon un procédé notamment décrit par Pham et collaborateurs.^[28] Il s'agit dans un premier temps d'adsorber des nanocolloïdes d'or d'environ 3 nm de diamètre sur des billes de silice porteuses de fonctions amine en mettant à profit l'affinité existante entre ces deux espèces.^[29] Ces particules hybrides forment des films de Langmuir tout à fait stables, ce qui nous permet d'élaborer des cristaux colloïdaux de qualité semblable à ceux déjà présentés. Avec cette méthode de synthèse, il n'est pas

nécessaire que le substrat soit conducteur donc il est tout à fait possible de travailler avec des lamelles de verre.

Les matériaux ainsi formés sont ensuite mis en présence d'une solution contenant un sel d'or (à l'état d'oxydation +III) ainsi qu'un agent réducteur tel que le formaldéhyde ou l'hydroxylamine. La réduction des espèces Au^{3+} en or métal est catalysée par les nanocolloïdes à la surface des billes de silice. Comme illustré sur la **Figure 21**, après 2 heures de réaction, l'or s'est bien déposé sur les particules de silice sous la forme de grains de taille nettement plus importante que les colloïdes de départ. Autant que les clichés permettent d'en juger, ce dépôt s'est effectué de manière homogène dans tout le matériau et sans formation de cristallites en surface comme précédemment.

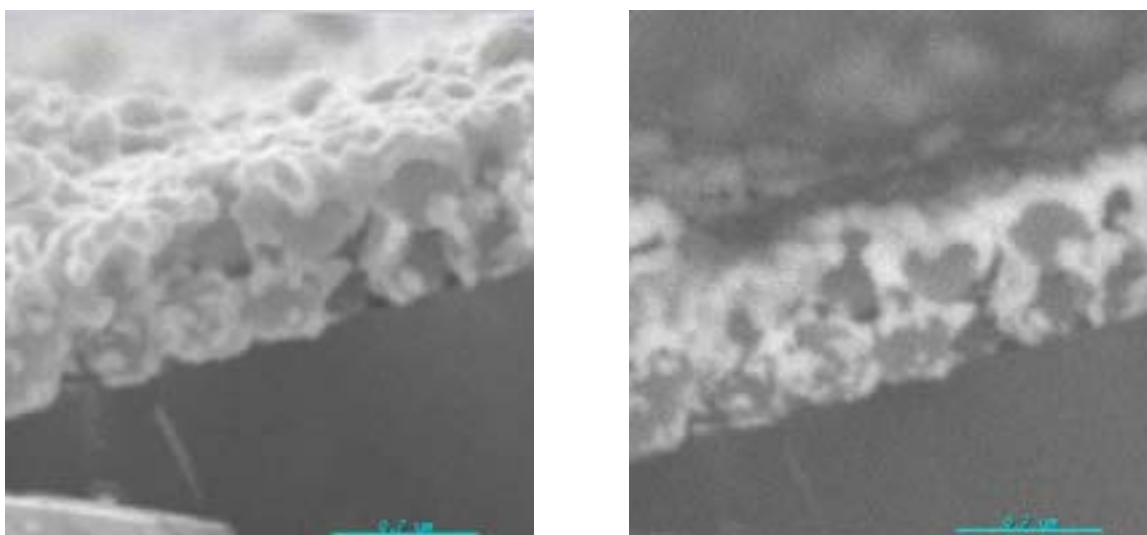


Figure 21. Clichés de MEB (vue normale à gauche et après rétrodiffusion des électrons à droite) de matériaux résultant de l'infiltration par de l'or métallique de cristaux colloïdaux déposés sur lames de verre (méthode « electroless »). L'échantillon de départ est constitué de deux couches de particules de silice 360 amine recouvertes de nanocolloïdes d'or.

Insertion de carbone par déposition en phase vapeur^[30]

Afin d'infiltrer des cristaux colloïdaux par du carbone par déposition en phase vapeur, nous avons transféré des couches de particules sur des lames de silicium. Celles-ci ont été préalablement traitées à l'acide sulfochromique afin d'accroître leur caractère hydrophile. La nécessité de travailler avec des lames de Si provient du fait que la technique de CVD requiert de placer le matériau dans l'enceinte d'un four porté à haute température à laquelle les lamelles de verre préalablement utilisées ne résistent pas. Le carbone est formé dans l'enceinte par dégradation thermique d'un gaz (en l'occurrence du méthane à $T=1050^{\circ}\text{C}$)

injecté dans la chambre de combustion, les vapeurs venant ensuite se condenser sur le substrat qui est maintenu à plus basse température. Les résultats d'infiltration que nous avons obtenus sont illustrés sur la **Figure 22**, les matériaux de départ étant constitués de multicouches de particules de 1100 nm de diamètre. Les clichés obtenus font clairement apparaître que le carbone s'est infiltré de manière homogène jusqu'à la base du cristal colloïdal, les particules ayant toutes un aspect granuleux.

Bien que les zones de jonction entre particules paraissent peu nombreuses (peu de connections entre les billes), nous avons ensuite placé le matériau dans une solution d'acide fluorhydrique dilué à 3% afin d'éliminer toute trace de constituant minéral, qu'il s'agisse des billes de silice ou du substrat en silicium. Après 12 heures de traitement, nous avons récupéré, dans tous les cas, des films fins de couleur noire, relativement rigides et solides, qui ont été observés par MEB. Les photographies obtenues, représentées sur la **Figure 23**, permettent de constater l'efficacité du traitement acide. Si les vues de côté, sur lesquelles nous ne voyons plus de particules, ne peuvent pas mener directement à cette conclusion, la structure alvéolée observée en vue de dessus à partir d'un film monocouche est suffisamment explicite. Aux forts grossissements, sur le matériau constitué de 5 couches, il est même possible de constater que les pores sont partiellement connectés. Cette interconnexion entre les pores peut être induite par le traitement thermique préliminaire lié au procédé CVD qui permet de fritter les particules entre elles.^[31] La seconde hypothèse envisageable, qui semble peut-être plus probable, serait que le film carboné présente une porosité « naturelle », comme l'aspect granuleux du dépôt sur les billes le laisse envisager.

Quoi qu'il en soit, nous avons montré que l'obtention de matériaux poreux, d'épaisseur contrôlée, jusqu'à un minimum de 1,5 microns environ (cette limite n'étant certainement pas absolue), et possédant malgré cela une tenue mécanique suffisante pour être manipulés avec commodité était possible, bien que différentes améliorations puissent certainement être apportées. Ces matériaux pourraient en tout cas se révéler utiles dans des domaines d'applications telles que la filtration ou la catalyse.

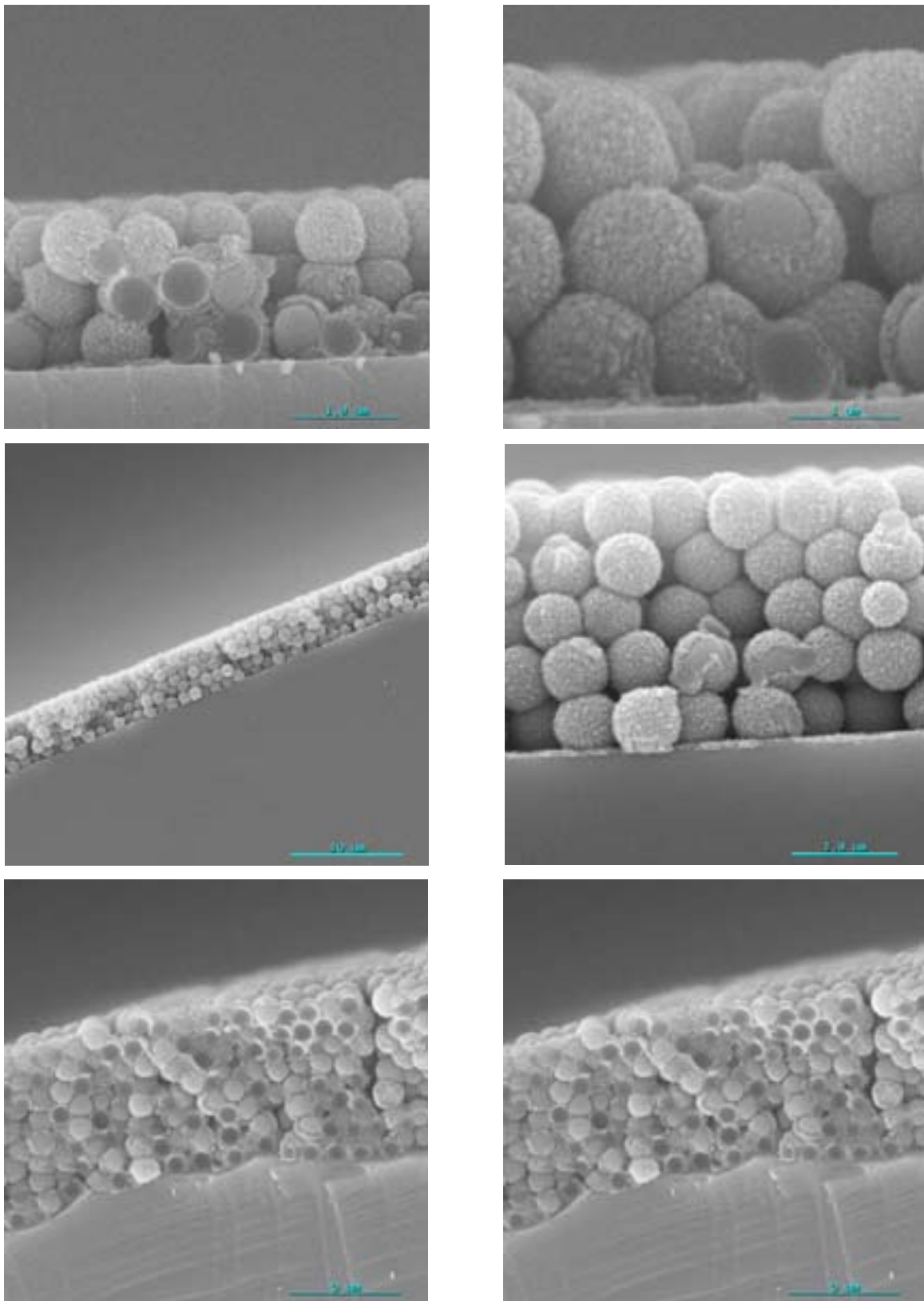


Figure 22. Matériaux résultant de l'infiltration de cristaux colloïdaux par du carbone déposé par CVD (de haut en bas, 3, 5 et 8 couches de particules de 1100 nm au départ).

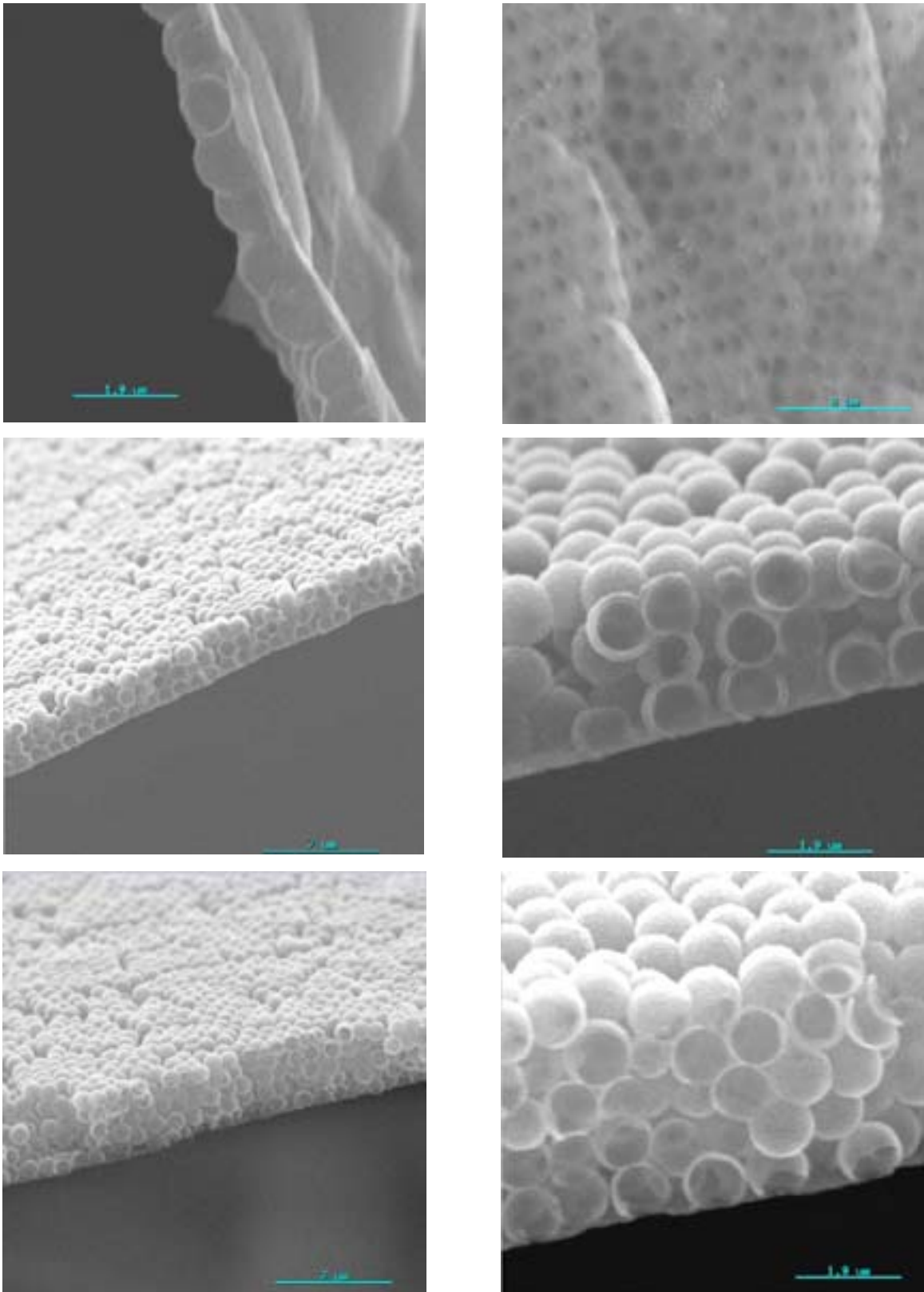


Figure 23. Matériaux poreux issus de l'infiltration de cristaux colloïdaux par du carbone déposé par CVD suivie de la destruction de la matrice minérale par un traitement à l'acide fluorhydrique (de haut en bas, 1, 3 et 5 couches de particules de 1100 nm au départ).

II. 8. Conclusions et perspectives

Au cours de cette deuxième partie, nous avons mis en évidence que la technique de Langmuir-Blodgett est une méthode intéressante à divers titres pour synthétiser des cristaux colloïdaux. A partir de précurseurs de taille calibrée et fonctionnalisés de manière appropriée en surface, il est en effet possible d'élaborer des structures régulières à haute compacité et dont l'épaisseur peut être parfaitement prédéfinie à la couche près. Les temps d'élaboration sont en outre très raisonnables et le procédé est peu consommateur de particules.

Ces résultats ouvrent des perspectives très prometteuses. Il est en effet possible d'envisager de synthétiser de nouvelles architectures colloïdales, soit à partir de particules sphériques mais de tailles différentes (cf. cristaux colloïdaux alternés), soit à partir d'objets à morphologie plus originale tels que cubes, plaquettes ou cylindres. L'obtention de tels matériaux dépendant, nous l'avons vu, du comportement des particules à l'interface, des études complémentaires pourront être envisagées de façon à élargir la gamme de tailles et de précurseurs disponibles.

Dans le dernier paragraphe de cette partie, nous avons enfin démontré la faisabilité de la synthèse de structures inverses à partir de cristaux précédemment obtenus. Après infiltration des interstices et dissolution du cristal, des matériaux carbonés d'épaisseur bien définie et constitués d'un arrangement périodique de trous ont notamment été synthétisés.

L'utilisation de ces monocouches de particules de taille contrôlée pourra également être envisagée de manière avantageuse pour réaliser des expériences de nanotribologie, c'est-à-dire pour l'étude des forces de frottement et de phénomènes de lubrification à l'échelle de quelques couches moléculaires. Le principe général de l'appareil utilisé, le S.F.A. ou *Surface Force Apparatus*, revient à mesurer à l'aide de ressorts les forces exercées sur deux feuillets de mica qui, clivés convenablement, constituent une surface modèle parfaitement plane et dont l'écartement est déterminé par interférométrie. Le système peut être placé dans un liquide de viscosité ou de nature chimique donnée ce qui permet, en faisant varier la distance interfeuillets, de mesurer différents profils de forces. Un film monocouche de particules transféré sur mica pourrait donc constituer une surface modèle originale présentant une variation régulière et périodique de niveau le long d'une direction donnée.

D'autres essais préliminaires ont également été effectués avec des particules de silice fonctionnalisées par des fonctions amine, dans un premier temps, puis par un colorant fluorescent, la fluorescéine isothiocyanate (FITC). Nous avons ainsi pu élaborer des films de Langmuir incorporant simultanément des particules fluorescentes et non-fluorescentes. Avec les particules de 1100 nm qui ont une taille suffisante, il est ensuite possible d'observer les films LB transférés sur substrat de verre par microscopie confocale. Cette technique utilise un laser qui agit comme source d'excitation sur un échantillon contenant des fluorochromes.

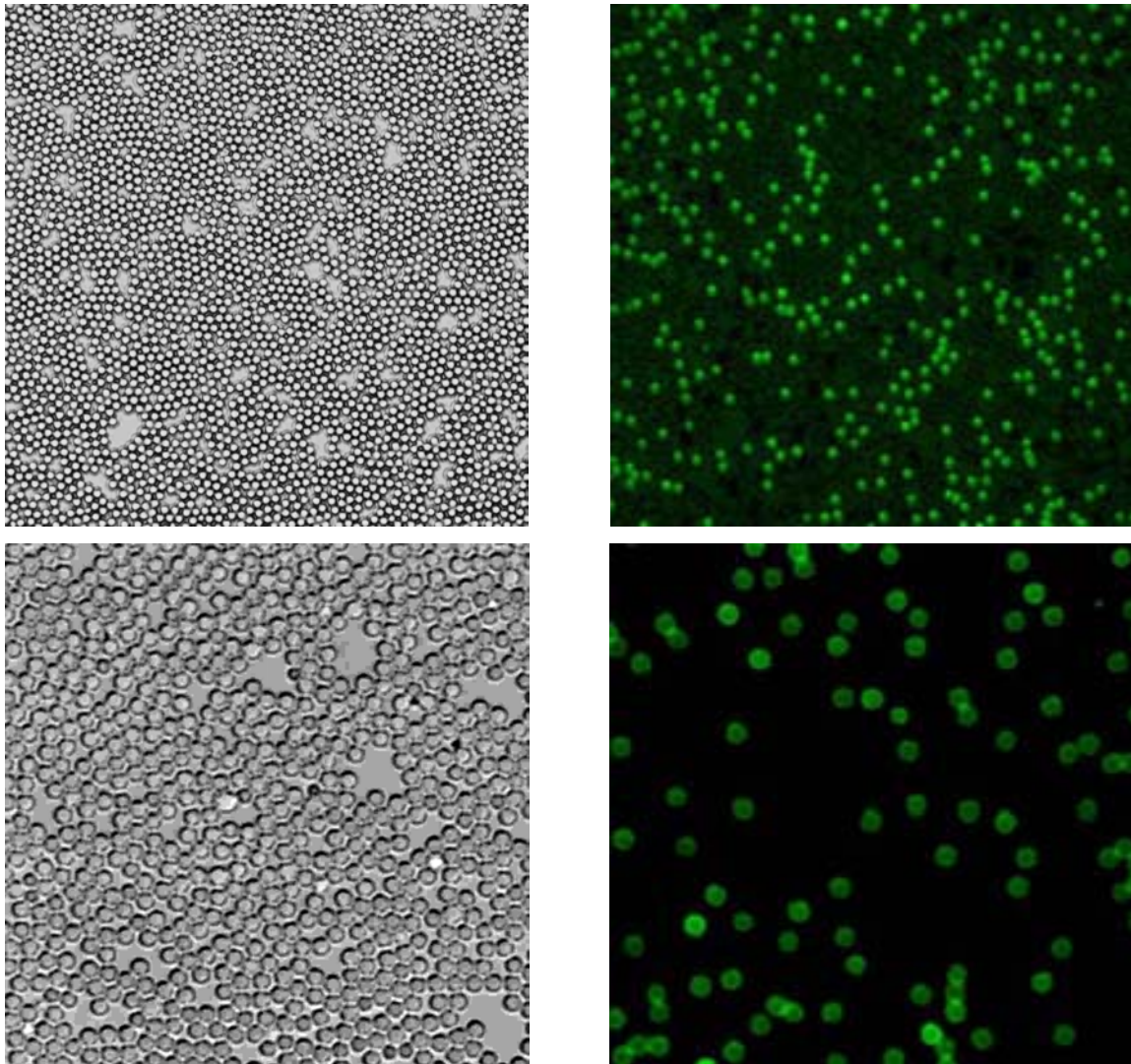


Figure 24. Images de microscopie confocale réalisées à partir d'un film LB monocouche de particules de silice 1100 nm amine traitées et non traitées par la FITC. La proportion de particules fluorescentes introduites au départ est de l'ordre de 1 pour 6. Le film de Langmuir n'a pas été comprimé jusqu'à la pression de transfert, ce qui explique que l'ordonnement ne soit pas optimal.

Ces molécules réémettent à une certaine longueur d'onde et grâce à un système optique à diaphragme variable, il est possible de visualiser la fluorescence réémise dans un plan donné de l'échantillon. La **Figure 24** présente quelques images significatives obtenues avec des monocouches non compactes de particules. Comme la technique permet de changer de plan focal avec une très bonne sensibilité, il est tout à fait possible d'envisager l'observation d'un échantillon multicouches grâce à la présence des « marqueurs » fluorescents à chaque niveau.

Après avoir fait la démonstration que nous pouvions former des films bidimensionnels de particules de silice et exploiter cette propriété pour synthétiser des structures tridimensionnelles d'architecture contrôlée, nous allons consacrer le reste de notre étude à l'élaboration de particules de morphologie contrôlée en général et de particules dissymétriques en particulier. Dans un premier temps, nous définirons un ensemble de termes utiles à la compréhension du lecteur avant de présenter les résultats obtenus en suivant une approche interfaciale qui s'inspire de celle que nous venons de décrire à l'interface air-liquide d'une cuve de Langmuir.

Références

- (1) Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. Colloidal Crystals Made of Polystyrene Spheroids: Fabrication and Structural/Optical Characterization *Langmuir* **2002**, *18*, 7722-7727.
- (2) Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059-2062.
- (3) John, S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486-2489.
- (4) Mayoral, R.; Requena, J.; Moya, J. S.; Lopez, C.; Cintas, A.; Miguez, H.; Meseguer, F.; Vazquez, L.; Holgado, M.; Blanco, A. 3D Long Range Ordering of Submicrometric SiO₂ Sintered Superstructures *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 257-260.
- (5) Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132-2140.
- (6) Egen, M.; Zentel, R. Tuning the Properties of Photonic Films from Polymer Beads by Chemistry *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2176-2183.
- (7) Gu, Z.-Z.; Fujishima, A.; Sato, O. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 760-765.
- (8) Im, S. H.; Kim, M. H.; Park, O. O. Thickness Control of Colloidal Crystals with a Substrate Dipped et a Tilted Angle into a Colloidal Suspension *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1797-1802.
- (9) Holgado, M.; Garcia-Santamaria, F.; Blanco, A.; Ibisate, M.; Cintas, A.; Miguez, H.; Serna, C. J.; Molpeceres, C.; Requena, J.; Mifsud, A.; Meseguer, F.; Lopez, C. Electrophoretic Deposition to control Artificial Opal Growth *Langmuir* **1999**, *15*, 4701-4704.
- (10) Rogach, A. L.; Kotov, N. A.; Koktysh, D. S.; Ostrander, J. W.; Ragoisha, G. A. Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: a Technique for Rapid Production of High-quality Opals *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2721-2726.
- (11) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848-1906.
- (12) Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007-1022.
- (13) van Duffel, B.; Ras, R. H. A.; De Schryver, F. C.; Schoonheydt, R. A. Langmuir-Blodgett Deposition and Optical Diffraction of Two-Dimensional Opal *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3333-3336.
- (14) Goldenberg, L. M.; Wagner, J.; Stumpe, J.; Paulke, B.-R.; Görnitz, E. Ordered Arrays of Large Latex Particles Organized by Vertical Deposition *Langmuir* **2002**, *18*, 3319-3323.
- (15) Miguez, H.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Blanco, A.; Vazquez, L.; Mayoral, R.; Ocaña, M.; Fornes, V.; Mifsud, A. Photonic Crystal Properties of Packed Submicrometric SiO₂ Spheres *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1148-1150.
- (16) Shin, K.; Pu, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Seeck, O. H.; Sinha, S. K.; Tolan, M.; Kolb, R. Correlated Surfaces of Free-Standing Polystyrene Thin Films *Macromolecules* **2001**, *34*, 5620-5626.
- (17) Shung, K. W.-K.; Tsai, Y. C. Surface Effects and Band Measurements in Photonic Crystals *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11265-11269.

- (18) Vos, W. L.; Sprik, R.; van Blaaderen, A.; Imhof, A.; Lagendijk, A.; Wegdam, G. H. Strong Effects of Photonic Band Structures on the Diffraction of Colloidal Crystals *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 16231-16235.
- (19) Satpathy, Z. Z.; Salehpour, M. R. Theory of Photon Bands in Three-Dimensional Periodic Dielectric Structures *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1239-1242.
- (20) Mittleman, D. M.; Bertone, J. F.; Jiang, P.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. Optical Properties of Planar Colloidal Crystals; Dynamical Diffraction and the Scalar Wave Approximation *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 345-354.
- (21) Bertone, J. F.; Jiang, P.; Hwang, K. S.; Mittleman, D. M.; Colvin, V. L. Thickness Dependence of the Optical Properties of Ordered Silica-Air and Air-Polymer Photonic Crystals *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 300-303.
- (22) Zhao, Y.; Wostyn, K.; de Schaetzen, G.; Clays, K.; Hellemans, L.; Persoons, A.; Szekeres, M.; Schoonheydt, R. A. The Fabrication of Photonic Band Gap Materials with a Two-Dimensional Defect *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3764-3766.
- (23) Velev, O. D.; Lenhoff, A. M. Colloidal Crystals as Templates for Porous Materials *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56-63.
- (24) Jiang, P.; Cizeron, J.; Bertone, J. F.; Colvin, V. L. Preparation of Macroporous Metal Films from Colloidal Crystals *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11630-11637.
- (25) Wijnhoven, J. E. G. J.; Bechger, L.; Vos, W. L. Fabrication and Characterization of Large Macroporous Photonic Crystals in Titania *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4486-4499.
- (26) Meseguer, F.; Blanco, A.; Miguez, H.; Garcia-Santamaria, F.; Ibasate, M.; Lopez, C. Synthesis of Inverse Opals *Colloids and Surfaces A*, **2002**, *202*, 281-290.
- (27) Braun, P. V.; Wiltzius, P. Macroporous Materials – Electrochemically Grown Photonic Crystals *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 116-123.
- (28) Pham, T.; Jackson, J. B.; Halas, N. J.; Lee, T. R. Preparation and Characterization of Gold Nanoshells Coated with Self-Assembled Monolayers *Langmuir*, **2002**, *18*, 4915-4920.
- (29) Westcott, S. L.; Oldenburg, S. J.; Lee, T. R.; Halas, N. J. Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces *Langmuir* **1998**, *14* (19), 5396-5401.
- (30) Zakhidov, A. A.; Bauhgman, R. H.; Iqbal, Z.; Cui, C.; Khayrullin, I.; Dantas, S. O.; Marti, J.; Ralchenko, V. G. Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths *Science* **1998**, *282*, 897-901.
- (31) Miguez, H.; Meseguer, F.; Lopez, C.; Blanco, A.; Moya, J. S.; Requena, J.; Mifsud, A.; Fornes, V. Control of the Photonic Crystal Properties of fcc-Packed Submicrometer SiO₂ Spheres by Sintering *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 480-483.

Chapitre III

*Particules dissymétriques ;
généralités et premières approches
d'élaboration*

III.1. Introduction

Il va sans dire que l'une de mes premières actions à mon retour en Angleterre fut de rendre visite à mon vieil ami, Hercule Poirot.

Je le trouvai installé dans un appartement meublé d'un style tout à fait moderne. Je l'accusai (et il reconnut les faits) d'avoir choisi cet immeuble en particulier sur la seule base de sa plus stricte apparence et de ses proportions géométriques.

“Mais absolument, mon ami, avoua-t-il. Il est d'une symétrie des plus plaisantes, ne trouvez-vous pas?” (...) ^[1]

Avec l'expérience de plusieurs années passées ensemble à enquêter dans les romans d'Agatha Christie, le Capitaine Arthur Hastings finira par comprendre que pour le célèbre détective belge Hercule Poirot, rien en ce monde ne pouvait être qualifié de beau s'il n'était pas symétrique. Depuis les premiers jours de l'humanité, la symétrie a toujours été considérée comme une preuve d'esthétisme et d'harmonie et, par conséquent, comme un critère majeur de beauté, aussi bien dans les domaines artistiques que scientifiques. Aristote, célèbre philosophe et savant grec du IV^{ème} siècle avant J-C, a résumé ceci dans son ouvrage *Metaphysica* de la manière suivante : « Les plus grands critères de beauté sont l'arrangement ordonné, les justes proportions (συμμετρία, *summetria*, dans le texte original) et la finitude et ceux-ci se manifestent tout particulièrement dans les sciences mathématiques ». ^[2] Pour ne citer qu'un exemple de domaine dans lequel la symétrie joue un rôle très important, il nous sera particulièrement intéressant de considérer le cas de la chimie et recommander la lecture des ouvrages de Magdolna et Istvan Hargittai qui ont étudié la question de façon très approfondie. ^[3]

Compte tenu de l'impression positive qui émane de la symétrie dans les domaines de la culture et de la connaissance, il est permis de se demander comment certains ont pu trouver un quelconque intérêt dans la dissymétrie (qu'il convient de distinguer de la non-symétrie, mais nous y reviendrons). Le tout premier scientifique à avoir évoqué le concept fut probablement Louis Pasteur qui dans le cadre de son doctorat, aux alentours de 1848, étudia ce qu'il appela la « dissymétrie moléculaire », considérée à juste titre comme fondement de la stéréochimie. Dans son travail, il fit notamment la preuve que seules des molécules synthétisées par la nature ont une structure dissymétrique et présentent une activité optique, ce qu'il résuma par ces quelques mots : « la vie est fonction de la dissymétrie de l'Univers ». ^[4] Quelques années plus tard, vers 1880, Pierre Curie commença ensuite à s'intéresser à la

relation entre les éléments de symétrie et les propriétés des cristaux. A partir de ses toutes premières observations, il conclut qu'un phénomène physico-chimique comme la piézo-électricité ne peut se révéler qu'en modifiant la symétrie du système, ce qui l'amena à dire que « c'est la dissymétrie qui crée le phénomène ».^[5]

Depuis ces travaux précurseurs, la dissymétrie à l'échelle moléculaire ou cristalline a été étudiée de manière poussée mais, de façon surprenante, cette démarche n'a pas été étendue à des systèmes supramoléculaires et particulières à l'exception de quelques rares exemples, très récents pour la plupart. Les propriétés de ce genre de structures devraient pourtant se révéler particulièrement intéressantes dans de nombreux domaines, d'autant que la tendance actuelle en sciences des matériaux est l'élaboration de nanomatériaux fonctionnels « intelligents » nécessitant l'organisation et l'assemblage contrôlés de molécules et/ou de particules. Un tel contrôle pourrait notamment être obtenu par le choix judicieux de fonctions chimiques ou biochimiques localisées de manière bien définie sur ces objets. Dans ce contexte, la dissymétrisation est potentiellement un outil puissant, susceptible de favoriser la formation de structures uni- ou multi-dimensionnelles à partir de nanoparticules. Comme nous le verrons, l'extension de ce processus à d'autres types d'objets de morphologie contrôlée pourrait enfin ouvrir une voie vers des matériaux multifonctionnels.

“Mais absolument, mon ami, avoua-t-il. Il est d'une symétrie des plus plaisantes, ne trouvez-vous pas?”

Je lui répondis que sa forme carrée s'imposait trop, à mon goût, et lui demandai, faisant référence à une vieille plaisanterie, si dans cette résidence ultra-moderne ils avaient réussi à faire pondre aux poules des oeufs carrés.

Poirot rit de bon cœur.

“Ah, vous vous rappelez de cela ? Malheureusement, non ! La science n'a pas encore réussi à faire en sorte que les poules soient à la mode; elles pondent toujours des oeufs de tailles et de couleurs différentes !”^[1]

Pas encore, Mr. Poirot, mais bientôt, peut être ?

III.2. Dissymétrie et symétrie - Nomenclature

Historiquement, la dissymétrie a donc d'abord été étudiée au niveau moléculaire et les recherches effectuées dans ce domaine ont conduit à des applications remarquables, notamment la mise au point et la purification de substances thérapeutiques, et aujourd'hui encore elle est à l'origine d'importants travaux. Pour preuve, l'un des problèmes actuels de la chimie prébiotique, qui s'intéresse à la chimie des systèmes précurseurs des organismes vivants, concerne les raisons de l'homochiralité (et donc de la dissymétrie) des molécules biologiques. En effet, comment expliquer que les protéines ne comprennent quasiment que des amino-acides « gauches » alors que les acides nucléiques sont constitués de sucres « droits » ?

A l'échelle macromoléculaire, des progrès importants ont été effectués récemment dans le domaine des dendrimères et diverses synthèses de structures « non-symétriques », résultant de l'association de deux dendrons de natures chimiques différentes ont été décrites.^{16,71} Des micelles unimoléculaires, constituées d'un cœur réticulé et d'une écorce avec deux hémisphères différents, constituent également des systèmes amphiphiles nouveaux et originaux, capable de se réorganiser en supermicelles.¹⁸¹ La synthèse d'architectures « asymétriques » à base de copolymères à blocs en forme d'étoile a également été réalisée.¹⁹¹ Quoique intéressantes, ces études ne rentrent pas à proprement parler dans le cadre qui nous intéresse, celui de *particules* dissymétriques, puisque la dimension caractéristique des structures étudiées est intermédiaire entre les échelles moléculaire et colloïdale. Si dans le cas d'une molécule, les termes asymétrique, non-symétrique ou dissymétrique sont suffisamment explicites, cela n'est plus le cas quand il s'agit d'objets particuliers de plus grandes dimensions. Il est par conséquent nécessaire de définir une nouvelle nomenclature que nous emploierons dans la suite de ce texte. En prévision de ce qui sera abordé dans ce manuscrit, nous ne considérerons que le cas de particules dérivant d'objets isotropes à morphologie sphérique.

Trois critères principaux peuvent être utilisés afin de déterminer le caractère dissymétrique d'une particule. Tout d'abord, ce qui est le plus intuitif, la forme de la particule, le terme symétrie faisant spontanément référence à des considérations géométriques. Ensuite intervient la composition chimique du cœur et enfin la composition chimique de la surface. Différents exemples de particules, dont les synthèses ont été décrites dans la littérature et qui doivent être considérées comme symétriques selon ces trois critères, sont représentés sur la

Figure 1. Celles-ci peuvent être monophasiques ou non, solides ou creuses et leur surface peut être modifiée chimiquement de manière uniforme ou recouverte de particules de plus petite taille. La plupart du temps, l'originalité de leur morphologie a incité les auteurs à les qualifier de façon imagée mais très représentative, ce qui explique que nous serons amenés à rencontrer des particules « cœur-écorce », « balles de golf » ou « framboises »...

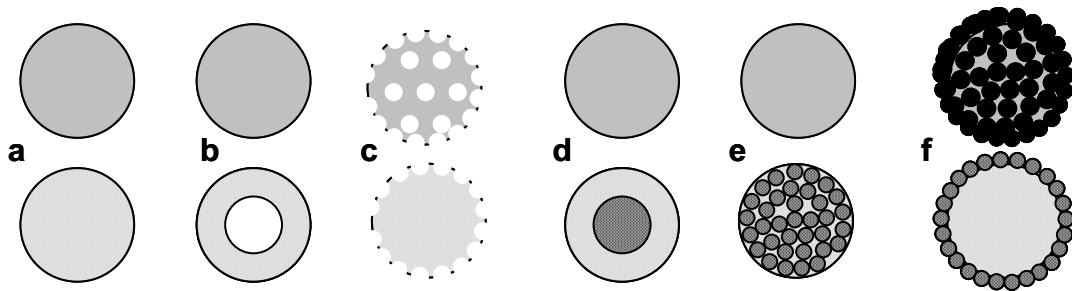


Figure 1. Représentations schématiques de particules symétriques à morphologie sphérique (vues extérieures, en haut, et vues en coupe, en bas) : (a) homogène, (b) vide ou creuse, (c) balle de golf, (d) cœur-écorce, (e) composite et (f) framboise.

A l'inverse, la classification de particules présentant un caractère dissymétrique est beaucoup plus difficile, celui-ci pouvant être lié à la forme de l'objet, à la composition chimique de son cœur, à la nature de sa surface ou à toute autre combinaison de ces trois modes. Cette variété est illustrée sur la **Figure 2** qui présente quelques-unes des morphologies possibles selon les différents critères. Pour décrire ces particules, les chercheurs qui se sont intéressés à leur élaboration et à leurs propriétés ont souvent utilisé les termes « asymétriques » et « non-symétriques » ou, par défaut, simplement évoqué leur morphologie inhabituelle. Dans la plupart des cas, cependant, ces qualificatifs sont employés de manière inappropriée. Par exemple, des particules ont été qualifiées d'asymétriques alors qu'elles conservaient des éléments de symétrie. Selon notre nomenclature, une particule de type cœur-écorce décentré (Figure 2, cas b) peut être centrosymétrique au niveau de sa morphologie mais pas de sa composition interne, les centres de gravité des deux parties qui la constituent ne coïncidant pas. Elle peut donc être qualifiée de dissymétrique puisque sa composition chimique, du centre géométrique vers l'extérieur, peut varier selon la direction choisie. A l'inverse, des objets de type bonhomme de neige (Figure 2, cas e) sont dissymétriques du point de vue de leur forme (ils ne peuvent pas être assimilés à des objets centrosymétriques et résultent de la modification d'objets initialement centrosymétriques accompagnée de la perte d'un élément de symétrie) et les deux pôles étant en général différents au niveau de leur

chimie de surface, ils sont également dissymétriques selon ce critère. Des exemples plus concrets seront fournis ultérieurement pour illustrer ces quelques cas de figure.

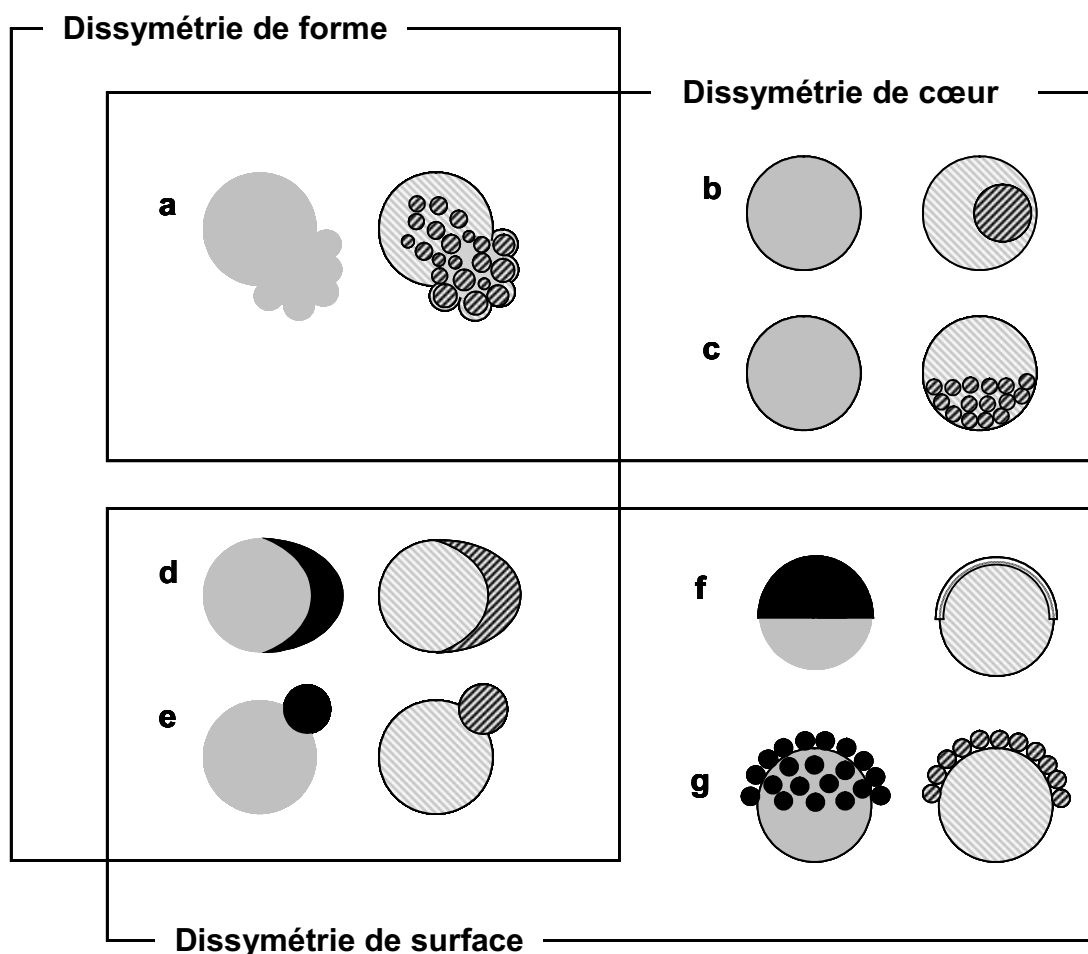


Figure 2. Exemples de particules dissymétriques (vues extérieures, en haut, et vues de coupe, en bas) classées selon leur mode de dissymétrie: (a) pieuvre, (b) cœur-écorce décentré, (c) culbuto, (d) demi-lune, (e) bonhomme de neige, (f) Janus et (g) demi-framboise.

L'intérêt de telles particules dissymétriques réside dans le fait que comparativement à leurs homologues isotropes, elles sont susceptibles de présenter des propriétés très intéressantes dans différents domaines. Ainsi, des particules de type « Janus » pourraient constituer de nouveaux systèmes amphiphiles (si un hémisphère hydrophile était associé à un hémisphère hydrophobe), des dipôles géants (avec des charges opposées réparties sur chaque hémisphère) ou bien de nouveaux vecteurs biologiques, aspects sur lesquels nous reviendrons ultérieurement dans ce manuscrit. Ce sont d'ailleurs ces mêmes perspectives qui ont motivé les quelques travaux connus de la littérature consacrés à ces structures et dont les principaux résultats vont à présent être rappelés.

III.3. Dissymétrisation par modification de surface stéréosélective – Techniques de synthèse et caractérisation

Dans le cas le plus général, l'obtention de particules dissymétriques s'effectue par modification, selon différents procédés physico-chimiques, de particules initialement symétriques. Ce processus, qui modifie les éléments de symétrie de la particule initiale, sera dorénavant désigné comme l'étape de dissymétrisation. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons aux deux principales stratégies exploitées dans la littérature pour obtenir des objets dissymétriques par modification contrôlée de la surface de précurseurs sphériques isotropes.

a) Contact partiel avec un milieu réactionnel

Intuitivement, la méthode la plus simple pour obtenir un objet dissymétrique est de placer une particule initialement symétrique au niveau de l'interface séparant deux milieux. Si nous prenons l'exemple de deux liquides, le positionnement de la particule à l'interface pourra varier, en fonction de son affinité pour chaque constituant, entre une immersion quasi-complète dans l'un des deux liquides ou un comportement intermédiaire significatif d'un mouillage mixte, comme nous avons pu le constater dans le Chapitre II. Dans ce cas, il est possible d'envisager de discriminer les deux zones au moyen d'une réaction chimique ou d'un phénomène d'adsorption se produisant spécifiquement dans l'un des milieux considérés.

A notre connaissance, le tout premier exemple d'obtention de particules dissymétriques basée sur cette stratégie est à attribuer à Casagrande et Veyssié qui décrivent en 1988 l'élaboration de particules "Janus" à une interface solide-liquide.^[10] Il s'agissait en l'occurrence de billes de verre possédant un hémisphère hydrophile et un autre hydrophobe, la terminologie « Janus » ayant quant à elle été proposée par de Gennes^[11] en référence au dieu romain des Portes (littéralement *janus*, en latin). Ce dernier est en effet fréquemment représenté avec une tête à double visage, l'une orientée vers le passé et l'autre vers l'avenir et symbolisant l'une et l'autre des notions antagonistes telles que le début et la fin (d'où l'étymologie de janvier, premier mois de l'année), la guerre et la paix ou la vie et la mort. Plus généralement dans ce manuscrit, le terme Janus sera étendu pour qualifier des particules ayant deux hémisphères présentant des fonctions chimiques différentes.

Dans leur travail, Casagrande et Veyssié ont déposé des microbilles de verre (de diamètre voisin de 50 microns) sur un substrat de même nature recouvert d'un vernis cellulosique d'épaisseur contrôlée. Comme les objets sédimentent en raison de leur plus

grande densité, une fraction définie de leur surface totale se retrouve immergée dans la couche protectrice de résine tandis que l'autre fraction est rendue hydrophobe par un traitement à l'octadécyltrichlorosilane (selon un mécanisme réactionnel voisin de celui des alcoxysilanes). Après dissolution du vernis, la partie protégée ayant conservé son caractère naturellement hydrophile, des particules à caractère amphiphile sont récupérées. En effet, des clichés de microscopie optique montrent que la condensation de vapeur d'eau se manifeste par la formation de gouttelettes sur l'hémisphère silanisé et d'un film continu sur la zone non traitée des particules, preuve de propriétés de mouillage très différentes des deux surfaces (les images représentatives de ce phénomène sont reproduites sur la **Figure 3**). Cette technique, efficace dans le cas d'objets de taille micronique, est néanmoins difficilement transposable pour la dissymétrisation de nanoparticules car le contrôle de l'épaisseur de la couche de vernis implique d'importantes contraintes technologiques (ce qui s'applique *a fortiori* pour des épaisseurs inférieures au micron).

Plus récemment, Fujimoto et al. ont généralisé cette approche en dissymétrisant des microparticules de polymère (à base d'acide méthacrylique et d'acrylate de nitrophényle) à des interfaces air-liquide et liquide-solide.^[12] Ces auteurs ont d'abord synthétisé des particules d'un diamètre de 1,5 micron et de densité de charge surfacique contrôlée. Celles-ci ont ensuite été épanchées le long d'une interface air-eau afin de former une monocouche de particules. En ajustant le pH de la sous-phase, les auteurs ont réussi à hydrolyser de manière spécifique la partie immergée des objets puis à y immobiliser de l'immunoglobuline G. Ils ont également réussi à y adsorber des particules de latex de plus petite taille (200 nm) et de charge opposée. Des structures dissymétriques semblables à celles représentées sur la **Figure 4** et que nous pouvons qualifier, conformément à notre nomenclature, de « demi-framboises », ont ainsi été obtenues.

Des travaux complémentaires effectués par la même équipe ont également exploité la technique de Langmuir-Blodgett afin d'obtenir des structures similaires.^[13] Après épanchage et compression à l'interface air-eau, une monocouche d'un polymère présentant un caractère hydrophobe a été transférée sur des particules de polymère (de 200 nm de diamètre) préalablement déposées sur un substrat de verre. Les particules, initialement hydrophiles en raison de la présence de groupements amine en surface, acquièrent par ce biais un caractère amphiphile. La présence de fluor, caractéristique du polymère hydrophobe, sur un seul hémisphère des particules a été confirmée par la mesure d'angles de contact ainsi que par des analyses par XPS, mettant ainsi en évidence le succès de la dissymétrisation.

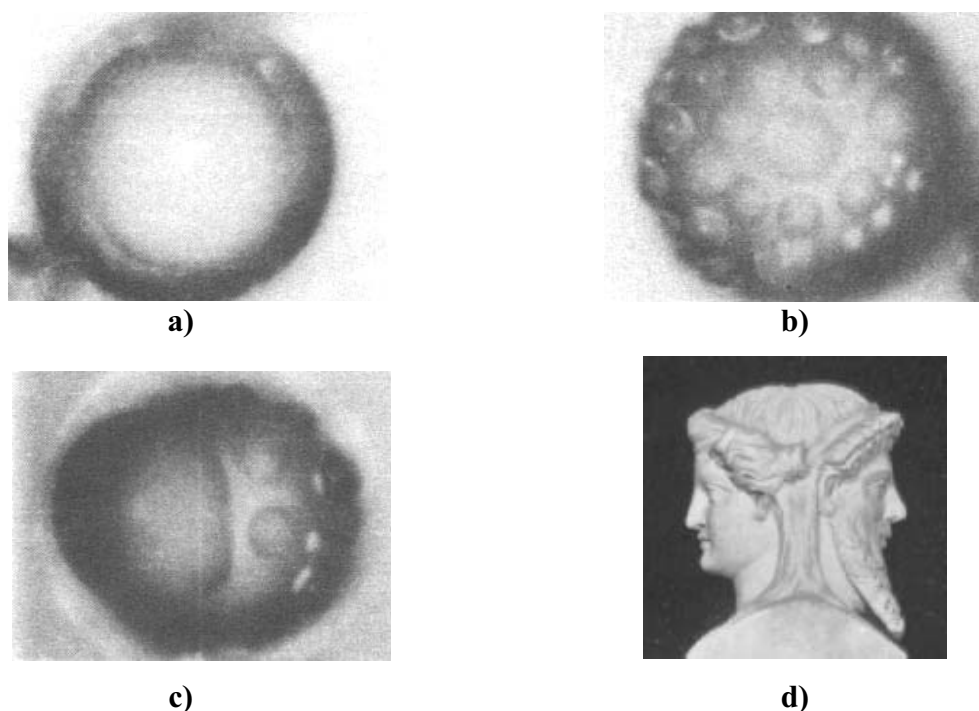


Figure 3. Clichés de microscopie optique illustrant les différents modes de condensation de vapeur d'eau sur des particules de silice d'états de surface différents.

- a) Particule de silice hydrophile : film d'eau continu.
- b) Particule de silice hydrophobe (fonctionnalisée par de l'octadécyltrichlorosilane): gouttelettes isolées.
- c) Particule de silice amphiphile (après protection d'un hémisphère et traitement de surface de l'autre par de l'octadécyltrichlorosilane): coexistence d'un film d'eau et de gouttelettes sur deux hémisphères différents, preuve du caractère dissymétrique de type « Janus ».
- d) Statue du dieu romain Janus.

Images a), b) et c) reproduites à partir de la référence [10] avec autorisation de l'Académie des Sciences.

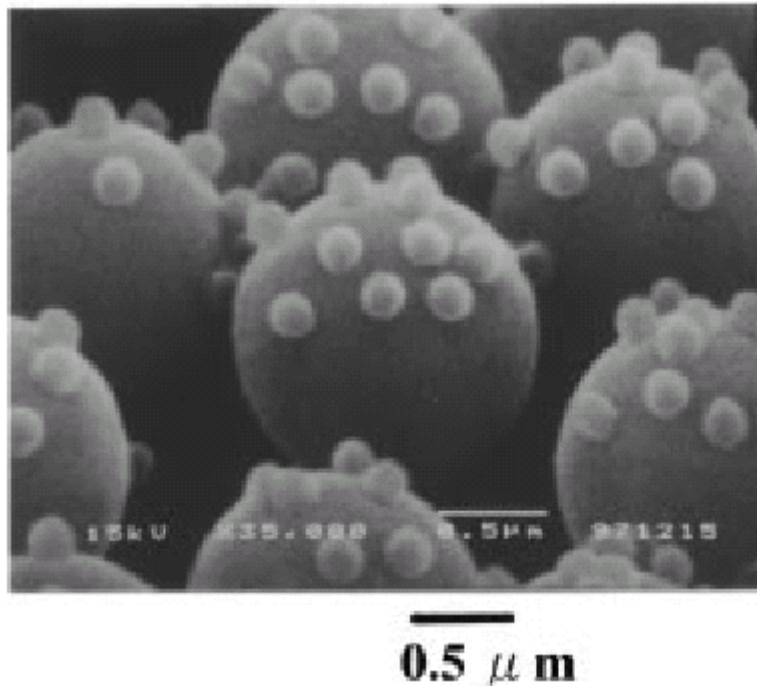


Figure 4. Clichés de MEB représentant des particules de latex de 200 nm adsorbées par voie électrostatique sur des billes de polymère de 1,5 μm de diamètre. Ces billes ont été recouvertes d'immunoglobuline G après hydrolyse partielle sur une seule hémisphère à l'interface air-liquide dans une cuve de Langmuir.

Reproduit à partir de la référence [12] avec autorisation de l'American Chemical Society.

b) Champs ou flux de particules orientés

Takei et Shimizu ont les premiers décrit une méthode simple pour préparer des particules dissymétriques en surface en sublimant de l'or sur une seule « face » de sphères de latex (entre 20 et 50 μm de diamètre) préalablement déposées sur un substrat.^[14] Cette technique peut s'apparenter à une technique interfaciale mais dans ce cas, l'interface (gaz-solide, ici) n'est pas réactive à proprement parler, ce qui explique que nous considérerons ce processus de dissymétrisation comme une modification de surface sous l'effet d'un flux directionnel. Après avoir traité de la sorte des particules de latex rendues fluorescentes à l'aide d'un fluorophore, les auteurs ont fonctionnalisé le dépôt d'or avec de l'aminoéthanthiol de façon à greffer des charges positives sur cet hémisphère, conférant ainsi un caractère dipolaire aux particules. Comme le montre la **Figure 5**, cette opération permet d'orienter à loisir les objets ainsi modifiés en les soumettant à un champ électrique alternatif. On note que la couche d'or déposée éteint la fluorescence, ce qui permet de discriminer les deux hémisphères avec certitude. Si cette technique d'évaporation présente l'avantage de

pouvoir être appliquée à des particules de toutes natures et dans une large gamme de tailles, il est cependant nécessaire, pour des diamètres de particules inférieurs à 100 nm, de contrôler l'épaisseur du film métallique déposé de sorte que celui-ci ne « cimente » pas les particules entre elles.^[15]

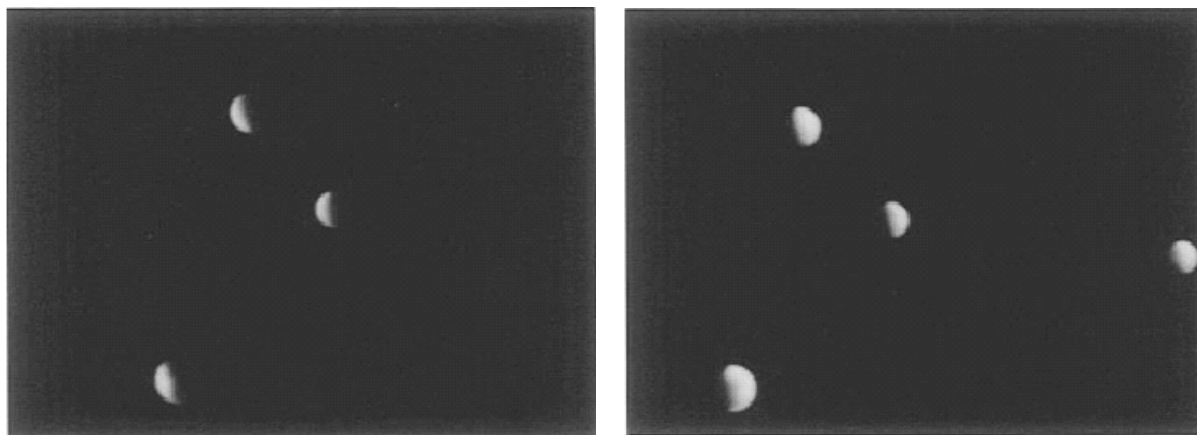


Figure 5. Clichés de microscopie de fluorescence illustrant le caractère dipolaire de particules sphériques fluorescentes de 20 μm partiellement recouvertes d'or et modifiées par du 2-aminoéthanthiol. L'inversion du sens du champ électrique permet d'observer la rotation des sphères, la fluorescence étant éteinte par la couche d'or sublimé.

Reproduit à partir de la référence [14] avec autorisation de l'American Chemical Society.

Bradley et Ma, dans le but de synthétiser de nouveaux catalyseurs, ont quant à eux mis au point une méthode pour déposer de manière régiosélective des métaux actifs du point de vue catalytique (or, palladium) sur des particules de graphite conductrices en utilisant des champs électriques orientés.^[16] Des particules de graphite de 1 à 2 μm , en suspension dans l'acétone, sont vaporisées sur des feuilles de cellulose puis ces dernières sont rassemblées et placées entre deux électrodes planes en graphite. Le système est alors plongé dans une solution de PdCl_2 . Sous l'effet d'un champ électrique, les particules de graphite, électriquement isolées, se polarisent pour former deux régions, l'une anodique, l'autre cathodique. Selon un processus de réduction, du palladium et de l'or sont ensuite électrodéposés séquentiellement à la cathode et à l'anode, par simple inversion de la direction du champ électrique appliqué. Des particules assimilables à un objet Janus sont ainsi obtenues, leurs deux faces étant de natures chimiques différentes.

D'autres travaux encore plus récents ont également démontré la possibilité de dissymétriser des microparticules de silice par une technique de déposition photochimique activée par un laser.^[17] Dans le principe, il s'agit d'une extension des procédés de lithographie sur substrats plans ou cylindriques à des surfaces sphériques et limitées en taille. Des billes de silice de 10 μm de diamètre ont d'abord été immobilisées sur un substrat immergé dans une solution hydroalcoolique acide contenant des ions Cr^{6+} . Sous l'effet d'un laser à argon (Ar^+) de puissance ajustable, la photoréduction des espèces Cr^{6+} en Cr^{3+} est alors réalisée, le faisceau incident ayant été focalisé au préalable sur la surface-même des billes (i.e. l'hémisphère supérieur). Si cette technique permet de dessiner des caractères à la surface des particules, ce qui constitue un mode de dissymétrisation relativement artistique, son application est en revanche limitée, compte tenu des problèmes de résolution optique, à des objets de taille micronique.

En nous inspirant de ces travaux, nous avons développé une stratégie de fabrication de particules de silice dissymétriques basée sur l'utilisation de différentes interfaces comme outil de dissymétrisation. Les principaux résultats que nous avons obtenus sont présentés dans les deux paragraphes suivants, en commençant par le cas des interfaces planes à l'échelle macroscopique.

III.4. Dissymétrisation à l'aide d'interfaces planes

a) Interface gaz-liquide

En réitérant le protocole décrit dans le chapitre précédent, nous avons épanché des particules de silice de diamètre voisin de 100 nm et fonctionnalisées par des groupements amine à la surface d'une solution aqueuse d'or colloïdal puis réalisé la compression jusqu'à une pression de surface de 10 mN.m^{-1} . Le schéma de principe de l'expérience est représenté sur la **Figure 6**. Les colloïdes d'or, de taille voisine de 10 nm, ont été élaborés par réduction du sel HAuCl_4 par du citrate de sodium, selon une méthode décrite par Meier et Meissner.^[18] Compte tenu du processus de préparation, ceux-ci présentent un excès de charges négatives en surface. En plus d'une réactivité chimique intéressante, vis-à-vis des thiols notamment, les nanocolloïdes d'or offrent l'avantage de pouvoir être distingués facilement des billes de silice par Microscopie Electronique à Transmission, compte tenu de la grande différence de masse entre les atomes d'or et ceux de silicium et d'oxygène.

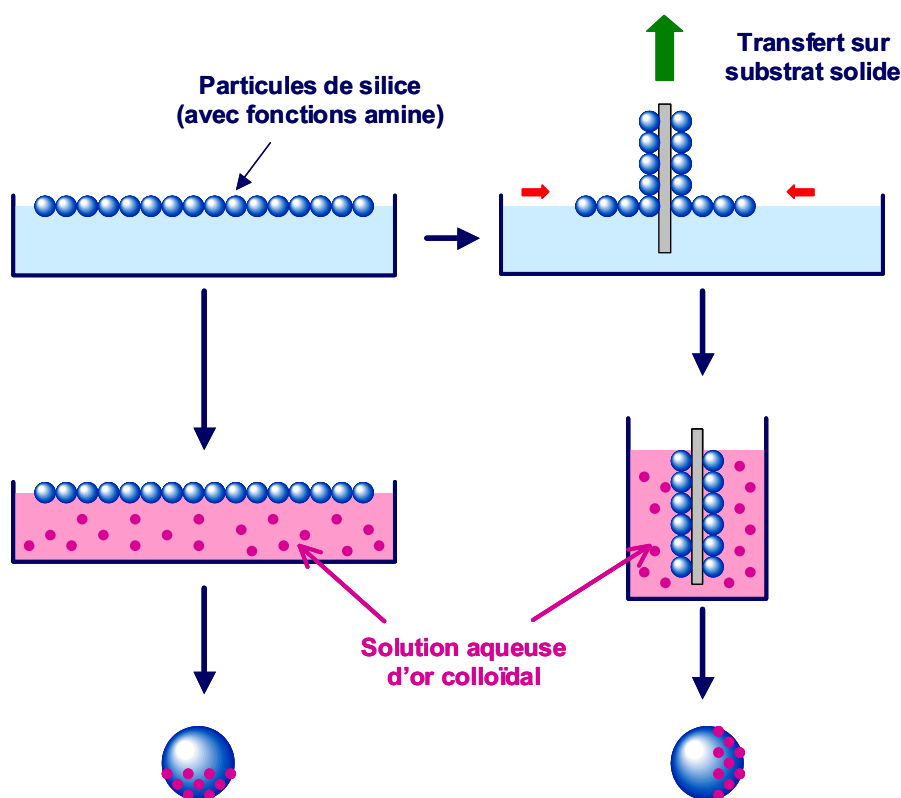


Figure 6. Représentation schématique de la dissymétrisation de billes de silice par adsorption de nanocolloïdes d'or à une interface air-liquide (à gauche) et liquide-solide (à droite).

En raison de l'affinité de l'or colloïdal pour les fonctions amine^[19] et de l'existence de forces électrostatiques attractives (le pH de la sous-phase étant proche de 5,5, les groupements amine à la surface des billes de silice sont sous la forme $-\text{NH}_3^+$), les nanoparticules métalliques chargées négativement s'adsorbent sur la partie immergée des particules de silice. Après un temps d'adsorption de 12 heures, les particules ont été récupérées soit par capillarité (en posant une grille de MET à la surface), soit par aspiration de la surface. L'observation des objets par MET révèle la formation d'objets dissymétriques, comme le montrent les clichés reproduits sur la **Figure 7**. Des études statistiques menées sur près de 800 particules permettent d'estimer à 40% la proportion d'objets présentant clairement un caractère dissymétrique alors que 30% supplémentaires apparaissent recouverts d'or de manière isotrope. Il faut toutefois mentionner que cette observation est assujettie à l'orientation de l'objet sur la grille d'observation, une particule dissymétrique pouvant apparaître isotrope si son hémisphère décoré par les nanocolloïdes d'or est orientée vers le faisceau d'électrons. Les 30% d'objets restants sont pour leur part recouverts d'un faible nombre de nanocolloïdes (moins de 5) ou en sont totalement dépourvus.

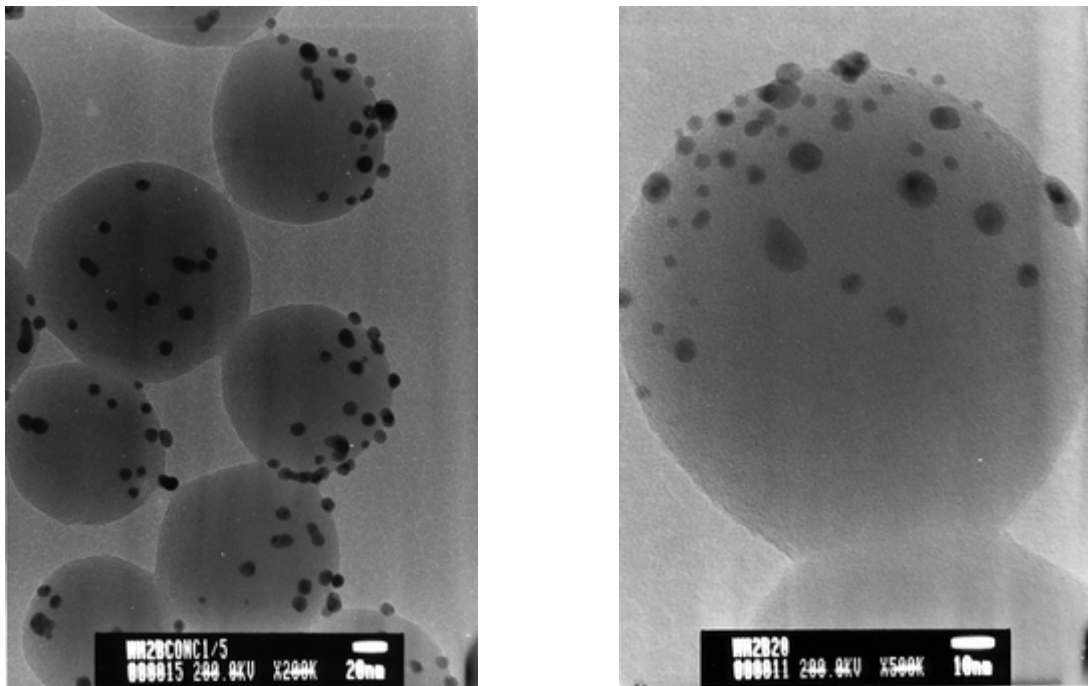


Figure 7. Clichés de MET de particules de silice de 100 nm dissymétrisées par de l'or colloïdal à l'interface gaz-liquide.

b) Interface liquide-solide

Nous avons formé une couche de particules de silice $-NH_2$ à la surface d'un substrat solide soit par transfert d'un film de Langmuir préalablement formé sur un substrat de verre, dans des conditions semblables à celles décrites dans le Chapitre II (comme représenté sur la Figure 6), soit par simple épandage d'une suspension diluée de particules et évaporation du solvant. L'immersion des substrats ainsi recouverts dans une solution aqueuse d'or colloïdal suivie du décrochage des billes par ultrasonication et de leur observation par MET nous ont permis de mettre en évidence qu'environ 30% des particules présentent nettement un caractère dissymétrique. Ce taux relativement faible peut en partie être expliqué par le fait que les colloïdes d'or peuvent diffuser entre les particules jusqu'à atteindre la barrière physique que constitue le substrat. La surface totale accessible sur laquelle les nanocolloïdes peuvent s'adsorber est donc nettement supérieure à celle d'un hémisphère, seule la zone des billes directement au contact du substrat étant exclue. Ceci a pour conséquence la synthèse d'objets ne présentant qu'une calotte vierge de faible surface dont l'observation par MET est encore une fois dépendante d'une orientation favorable, comme nous l'avons déjà mentionné.

c) Interface gaz-solide

Selon une stratégie analogue à celle utilisée par Takei et Shimizu, nous avons également effectué des essais de dissymétrisation de particules de tailles et de nature diverses en les plaçant dans un flux orienté d'atomes métalliques obtenu soit par pulvérisation cathodique, soit par sublimation. La première technique, qui est un procédé de dépôt physique en phase vapeur, consiste à placer l'échantillon à métalliser dans une enceinte dans laquelle est effectué un vide poussé. Un gaz neutre, en général de l'argon, est ensuite introduit dans l'enceinte et ce dernier va bombarder une cible métallique de laquelle vont être arrachés les atomes qui vont ensuite se condenser sur l'échantillon. La seconde met en jeu la sublimation d'un fil d'or métallique enroulé sur un filament de tungstène. Sous un vide poussé, on fait traverser le filament par un courant de grande intensité dont l'échauffement par effet Joule, compte tenu des conditions de pression, est suffisant pour sublimer l'or. L'avantage de ce procédé est qu'il n'existe aucune limitation technique quant à la taille des particules à dissymétriser. Comme on peut le voir sur la **Figure 8**, un hémisphère de particules de silice de 100 nm a pu ainsi être recouvert d'une couche d'or générée par sublimation, conduisant à la formation d'objets de type Janus. Il faut noter que le rendement de ce procédé avoisine les 100%, les particules étant récupérées par ultrasonication du substrat dans un milieu aqueux ou éthanolique.

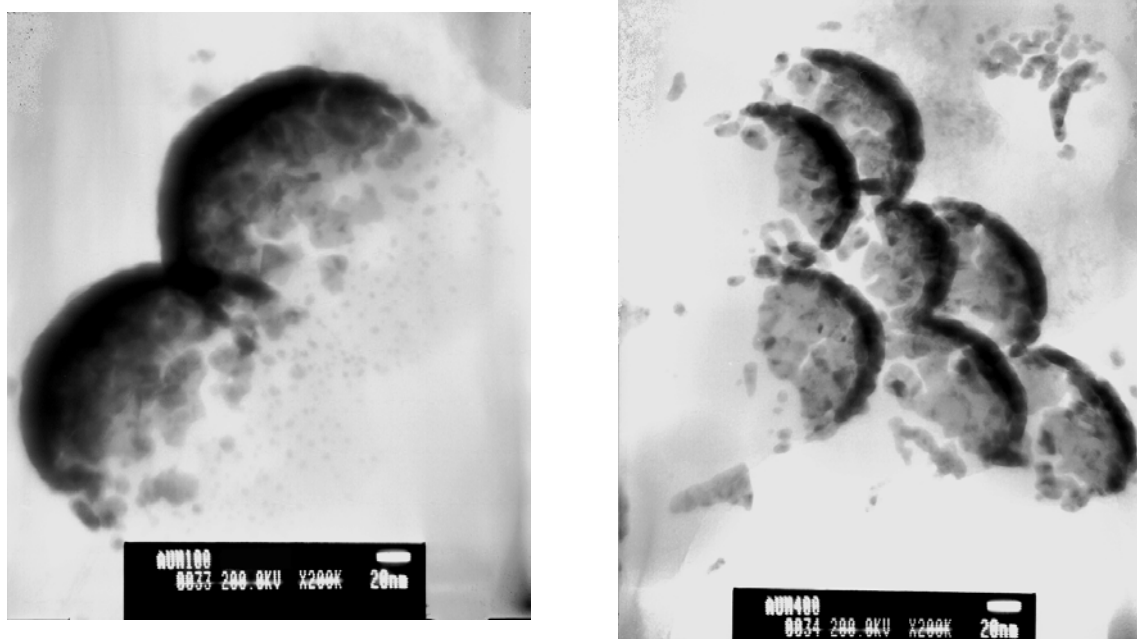


Figure 8. Clichés de MET de particules dissymétriques obtenues par sublimation d'or métallique sur des billes de silice $-NH_2$ de 100 nm de diamètre.

Des billes de verre de 20 microns fonctionnalisées par des groupements amine (Polysciences) ont été dissymétrisées de la même manière. Les objets dissymétriques obtenus ont ensuite été introduits dans une solution aqueuse de TétraméthylRhodamine IsoThioCyanate (TRITC fournie par Molecular Probes) à environ 10^{-3} M pendant 12 heures, cette molécule fluorescente étant capable de réagir grâce à ses fonctions isothiocyanate $-NCS$ avec des groupements $-NH_2$. Notre objectif était ainsi de greffer des groupements fluorescents à la surface de l'hémisphère non recouvert d'or puis d'observer les objets par microscopie de fluorescence. Comme illustré sur la **Figure 9**, le dépôt d'or sur les particules recouvre bien un seul hémisphère des particules initiales alors qu'en se plaçant à une longueur d'onde d'excitation proche du maximum d'absorption de l'agent fluorochrome (autour de 520 nm), nous observons l'émission de la fluorescence sur l'hémisphère non métallisé. L'absence du caractère fluorescent sur le second hémisphère peut s'expliquer selon deux mécanismes. Tout d'abord, les atomes d'or, en raison de leur grande affinité pour les atomes d'azote, peuvent inhiber les fonctions amine et empêcher la réaction de couplage de la fonction thiocyanate sur le groupe $-NH_2$. Le caractère dissymétrique de l'objet résulterait donc ici d'un blocage physique et/ou chimique conduisant à un couplage « stéréospécifique » sur l'hémisphère accessible. La seconde hypothèse revient à considérer le phénomène d'extinction de fluorescence (retour d'une molécule excitée à l'état fondamental sans émission de

rayonnement) qui se manifeste en présence de certains atomes métalliques et de l'or en particulier. Comme la formation d'un dépôt parfaitement uniforme et non poreux lors de la métallisation est peu probable, la première hypothèse ne peut être envisagée seule. C'est vraisemblablement une conjonction des deux effets qui peut expliquer la visualisation de ces structures dissymétriques de type Janus.

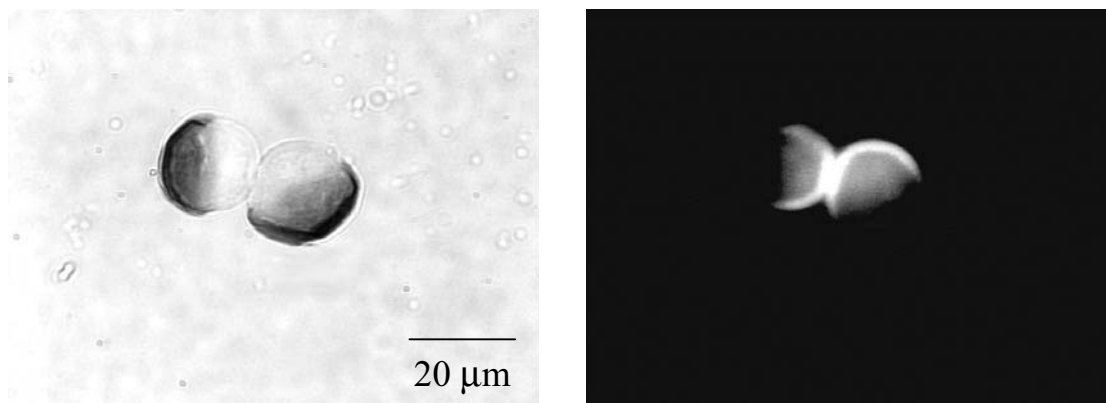


Figure 9. Clichés de microscopie optique (à gauche) et de fluorescence (à droite) de particules dissymétriques de type Janus. Les précurseurs sont des billes de silice commerciales de 20 µm de diamètre, fonctionnalisées amine en surface.

d) Conclusions

Dans ce paragraphe, nous avons pu mettre en évidence la possibilité de dissymétriser des objets sphériques isotropes en plaçant ceux-ci à différentes interfaces planes. Le procédé le plus efficace que nous avons testé exploite l'interface gaz-solide et le dépôt d'espèces métalliques. Pour ce dernier, le rendement de dissymétrisation est maximum et la dissymétrie est « parfaite » dans la mesure où exactement un hémisphère de chaque objet est recouvert par une couche métallique. Par ailleurs la gamme de tailles accessible est large, de 0,1 à 20 µm au moins, et la technique est peu contraignante quant à la nature chimique sur l'objet à dissymétriser (il suffit de le déposer sur un substrat). A l'inverse, l'utilisation d'une interface air-liquide est beaucoup plus restrictive car comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, la formation de films de Langmuir de particules stables est fortement assujettie à la fonction de surface des objets, entre autres paramètres.

Si ces résultats paraissent positifs, il faut également évoquer la question de la quantité d'objets dissymétrisés car celle-ci peut constituer une limitation au niveau des applications

que nous envisageons pour ces objets. Indépendamment de la technique employée et même si nous pouvions atteindre des rendements de 100%, le simple fait de travailler avec des interfaces planes limite la quantité d'objets produits à quelques centaines de milligrammes par expérience. Si nous considérons des billes sphériques de masse volumique ρ , de rayon r et de masse m , alors pour recouvrir 1 m^2 d'interface selon le mode d'assemblage le plus compact (hexagonal), il faut une masse $M=N \times m$ où :

$$N = \frac{S_{\text{totale}}}{S_{\text{particule}}} = \frac{S_{\text{totale}}}{2\sqrt{3}.r^2} \quad \text{et} \quad m = \rho \times \frac{4}{3} \pi . r^3$$

Nous pouvons ensuite exprimer M en fonction du rayon r des objets et de la surface par la relation:

$$M = \rho \times \frac{2.\pi}{3\sqrt{3}} \times r \times S_{\text{totale}}$$

L'application numérique dans le cas de particules de silice ($\rho=2,2.10^6 \text{ g.m}^{-3}$) conduit aux résultats suivants : $0,27 \text{ mg.m}^{-2}$ pour des billes de 100 nm et $26,6 \text{ g.m}^{-2}$ pour des billes de $10 \mu\text{m}$. Ce calcul donne une bonne estimation de la masse d'objets dissymétriques qu'il est possible de produire à l'aide de ces différentes techniques. Sachant que sur la plus grande cuve de Langmuir dont nous disposons, l'aire efficace maximale est d'environ $0,1 \text{ m}^2$ et que la surface pouvant être métallisée est de l'ordre d'une dizaine de cm^2 seulement (pour un pulvérisateur de laboratoire, la procédure nécessitant environ une heure par expérience), il apparaît que la production d'objets dissymétriques de taille inférieure au micron ne peut au mieux conduire qu'à quelques milligrammes de produit par jour. Dans le but de synthétiser des nanoparticules dissymétriques en plus grande quantité, nous avons donc généralisé l'utilisation d'une interface entre deux milieux comme outil de dissymétrisation à des systèmes offrant de plus grandes aires interfaciales, tels que des suspensions de microparticules ou des émulsions, comme nous allons le voir maintenant.

III.5. Vers de plus grandes aires d'interface

Pour obtenir un objet parfaitement dissymétrique, l'interface utilisée comme outil de dissymétrisation doit être plane à l'échelle de ce dernier. Aussi, dans le cas d'objets de dimension submicronique, l'interface courbe entre une particule de taille micrométrique ou une gouttelette d'une phase dispersée et une autre phase peut être considérée comme plane. C'est ce principe que nous avons cherché à exploiter en utilisant des microparticules et des gouttes d'émulsion comme support pour la dissymétrisation, les résultats obtenus étant présentés ci-après.

a) Dissymétrisation par chimie supportée à l'interface solide-liquide

Généralités

Selon la définition conventionnelle édictée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C.), un support solide est un matériau de nature polymérique, insoluble, fonctionnalisé et sur lequel des espèces réactives (communément des molécules ou macromolécules) peuvent être greffées soit directement, soit par l'intermédiaire d'un agent de couplage. Ainsi immobilisées, ces molécules peuvent ensuite être modifiées chimiquement par différentes méthodes que l'on regroupe sous le nom générique de chimie en phase solide. L'avantage de ces procédés est qu'ils permettent de séparer rapidement ces molécules du milieu réactionnel dans lequel elles sont placées, par centrifugation ou filtration des supports-hôtes, ce qui facilite la purification et permet d'enchaîner successivement plusieurs réactions de même nature. A ce titre, l'un des exemples d'application le plus remarquable est celui de la synthèse d'oligonucléotides, c'est-à-dire de séquences de nucléotides (molécules constituées d'un sucre, d'un groupe phosphate et d'un groupe azoté qui sont les éléments de base des acides nucléiques en général et de l'ADN, support de l'information génétique, en particulier) enchaînés par des liaisons phosphodiester. En fin de processus, les molécules synthétisées sont récupérées par décrochage spécifique du support dont elles sont ensuite aisément séparées.

Notre approche a consisté à étendre ce principe en substituant des nanoparticules aux molécules que nous venons d'évoquer, ce qui revient dans un premier temps à les immobiliser sur le support solide avant de procéder dans un second temps à la modification chimique, c'est-à-dire l'étape de dissymétrisation des nanoparticules. Il s'agira enfin d'extraire la masse solide du milieu réactionnel puis de séparer les objets dissymétrisés de leur support.

Procédure expérimentale

La possibilité d'utiliser des microparticules comme supports solides pour dissymétriser des particules de taille inférieure a été testée grâce à des résines commerciales à base de polystyrène (entre 75 et 150 μm , Novabiochem) ainsi que des billes de poly(méthacrylate de méthyle) (type Plexidon F, de taille moyenne 60 μm , Rohm). Ces supports ont été choisis de façon à permettre l'ancrage de nanoparticules de silice fonctionnalisées par des groupements amine (100 à 200 nm de diamètre) en formant des amides ou des amines secondaires. En quelque sorte, nous générons ainsi des objets microniques à morphologie « framboise » par auto-assemblage. Le schéma de principe des réactions mises en jeu est explicité sur la **Figure 10**. Cette opération a été conduite dans le tétrahydrofuranne (THF) en ce qui concerne les résines et dans un milieu éthanolique pour les billes de PMMA.

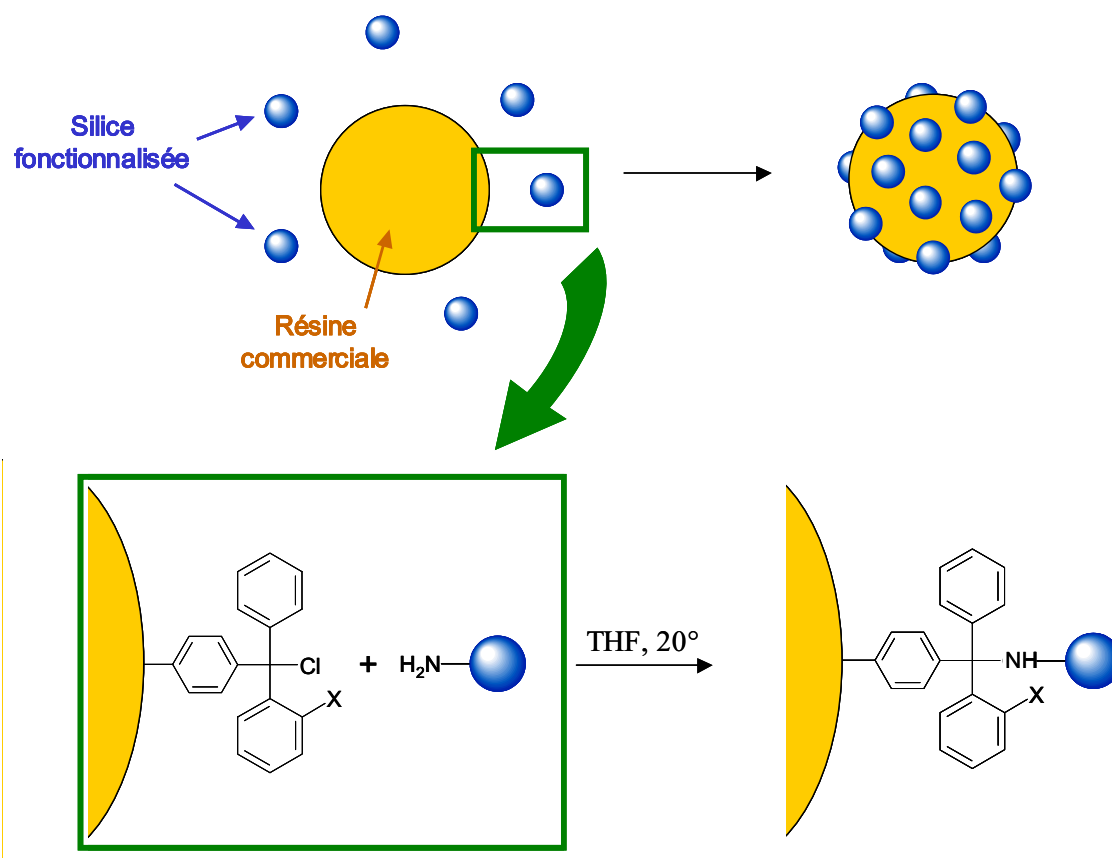


Figure 10. Mécanisme réactionnel d'accrochage de billes de silice fonctionnalisées amine sur des résines commerciales de type trityle (X=H ; trityle chlorure ; X=Cl ; 2-chlorotriptyle chlorure).

Après plusieurs lavages, les supports recouverts de particules ont été immergés dans une solution aqueuse d'or colloïdal avant d'être à nouveau purifiés par lavage et filtration sur des membranes en téflon, l'étape la plus délicate consistant enfin à récupérer les particules de silice. Dans le cas des résines, un traitement à l'acide trifluoroacétique dans le dichlorométhane permet de rompre la liaison covalente entre le support solide et les particules minérales. Les billes de PMMA peuvent quant à elles être détruites spécifiquement par dégradation thermique à 300°C pendant 12 heures.

Résultats

C'est avec cette dernière approche que les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus, comme cela est illustré sur la **Figure 11**, mais le rendement de dissymétrisation demeure inférieur à 40%. Ceci peut être attribué à l'adsorption d'agrégats de particules de silice à la surface de PMMA, comme on peut le voir sur le cliché de MEB réalisé à fort grossissement. Une partie des particules minérales n'est donc pas exposée directement à la solution d'or colloïdal, ce qui réduit le rendement du processus de dissymétrisation. Afin de pallier cet inconvénient, des efforts visant à contrôler la formation d'une monocouche compacte de particules à la surface du support restent à effectuer.

Bien que le nombre d'étapes, tant au niveau des réactions que des purifications, soit élevé, la faisabilité de cette approche de dissymétrisation à l'interface liquide-solide a donc pu être démontrée. Cependant, compte tenu que les meilleurs résultats sont obtenus par une voie qui implique la destruction du support de départ, la méthode peut se révéler particulièrement coûteuse. Par ailleurs, nous avons pu voir que le manque de contrôle de l'organisation des précurseurs à la surface du support solide était l'un des principaux facteurs limitants en terme de rendement de dissymétrisation. Ceci nous a conduits à ne pas développer cette voie pour la production massive d'objets dissymétriques, du moins en l'état actuel de nos connaissances.

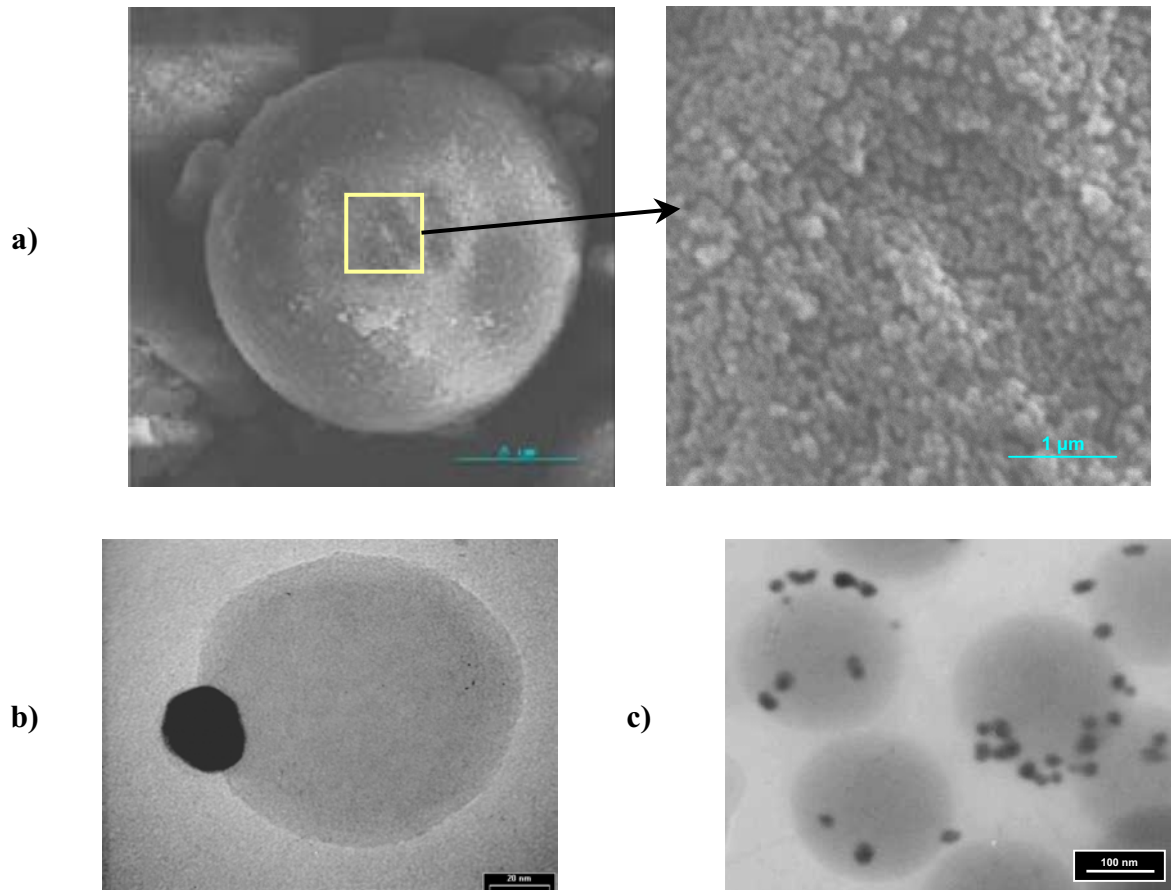


Figure 11. Chimie supportée comme outil de dissymétrisation.

a) Clichés de MEB de billes de PMMA recouvertes de particules de silice -NH_2 de 100 nm de diamètre.

b) et c) Clichés de MET de particules de silice -NH_2 de 100 et 200 nm de diamètre décorées de nanocolloïdes d'or, récupérées après dégradation thermique du support en PMMA.

b) Dissymétrisation à l'interface liquide-liquide – Emulsions de Pickering

Généralités

Une émulsion est une dispersion d'un liquide dans un autre liquide, les deux substances étant non miscibles telles que, selon l'exemple le plus répandu, de l'eau et une huile. Au niveau macroscopique, l'émulsion est constituée de gouttelettes d'un des deux liquides, nommé phase dispersée, en suspension dans l'autre qui représente la phase continue. Comme il s'agit d'un système biphasique qui cherche spontanément à minimiser la surface de contact entre les deux liquides, la formation de ces gouttelettes, qui implique l'apparition d'une plus grande surface de contact entre les deux liquides, nécessite qu'on lui apporte de l'énergie. Quelle que soit cette quantité, celle-ci étant inversement proportionnelle à la taille

moyenne des gouttelettes formées, le système reste thermodynamiquement instable et revient plus ou moins rapidement à l'équilibre, c'est-à-dire à la séparation totale des deux phases (ou démixion). Pour stabiliser une émulsion de manière durable, il est donc nécessaire d'abaisser l'énergie interfaciale entre les deux phases, ce que l'on réalise en ajoutant des molécules tensioactives qui viennent se placer à l'interface eau-huile. Il est toutefois possible d'empêcher de manière physique la déstabilisation en limitant, par exemple, la coalescence des gouttelettes.

Depuis les travaux de Pickering au début du siècle,^[20] la stabilisation d'émulsions par des objets de nature particulière et non des molécules tensioactives a suscité un grand intérêt. Pour ne citer qu'une raison, les tensioactifs sont des substances qui peuvent être nocives pour l'environnement alors que des particules minérales, même en étant fonctionnalisées en surface, peuvent être mieux tolérées par le milieu biologique. Il a ainsi été montré que des particules minérales telles que des particules de silice pouvaient spontanément se placer à la surface des gouttelettes et constituer une véritable barrière solide qui empêche leur coalescence. Selon différents travaux, notamment effectués par Binks et Aveyard, l'adsorption de particules à la surface de gouttelettes d'huile est un phénomène quasi-irréversible lorsque l'angle de contact θ de l'interface eau-huile sur la surface de la particule est voisin de 90° .^[21,22] L'énergie E requise pour déplacer la particule de rayon r de l'interface est alors donnée par :

$$E = \pi.r^2.\gamma.(1 \pm \cos \theta)^2$$

où γ est la tension interfaciale entre les deux phases considérées et pour $\theta \sim 90^\circ$, E atteint typiquement des valeurs de l'ordre de plusieurs milliers de k.T. Des observations expérimentales ont également montré que les particules s'organisaient spontanément en des réseaux bidimensionnels très ordonnés, analogues à ceux observés à l'interface air-eau et décrits dans le Chapitre II.^[23]

Récemment, un brevet français exploitant la possibilité de synthétiser des particules amphiphiles dissymétriques par cet intermédiaire a été déposé.^[24] Il s'agit de former une émulsion à partir d'une huile de silicone et d'une suspension aqueuse de nanoparticules hydrophiles d'oxydes métalliques. Sans réellement prendre en compte l'effet des particules sur la stabilité de l'émulsion, les auteurs font l'hypothèse que le temps pendant lequel une particule est adsorbée à l'interface est suffisant pour qu'elle réagisse avec des molécules liposolubles (tels des trichlorosilanes avec une longue chaîne aliphatique) présentes dans les gouttes d'huile. Lorsque la réaction de couplage de ces molécules sur la surface est supposée

terminée, les particules d'oxyde sont récupérées par centrifugations successives. Compte tenu de la taille des objets, de l'ordre de quelques nanomètres, il est difficile de mettre en évidence le caractère dissymétrique autrement que par des manifestations à l'échelle macroscopique. En l'occurrence, les auteurs stipulent que la stabilisation des émulsions est améliorée lorsque des particules dissymétriques sont utilisées, mais l'argument n'est pas très convaincant. En utilisant des particules de taille plus importante, il devrait être possible de mettre en évidence ce caractère dissymétrique avec davantage de facilité.

Fabrication d'une émulsion de Pickering

L'élaboration d'une émulsion de Pickering nécessite donc au minimum trois constituants : deux liquides non miscibles (une phase aqueuse et une phase huileuse, par exemple) et des particules organiques ou inorganiques fonctionnalisées ou non en surface (dont la dimension est typiquement de l'ordre de grandeur du micron). Ces composants sont mis en contact grâce à un apport extérieur d'énergie tel qu'une agitation manuelle ou un système d'émulsification plus élaboré (mélangeur mécanique, appareil de Couette). Il peut être nécessaire, selon les cas, d'incorporer du tensioactif pour parvenir à stabiliser durablement les gouttelettes d'huile mais dans ce cas, les quantités nécessaires sont très faibles en comparaison de celles utilisées pour stabiliser des émulsions « classiques ».

Le principe général de la formation de gouttelettes d'émulsion stabilisées par des particules est représenté sur la **Figure 12**. Dans un premier temps, eau et huile constituent deux phases bien distinctes tandis que les particules peuvent a priori être en suspension dans l'un ou l'autre des deux liquides, selon leur mode de préparation et leur fonction de surface (par la suite, nous ne considérerons que le cas où les particules sont en suspension dans l'eau). En apportant de l'énergie au système, il est possible de générer une surface de contact plus grande entre les deux phases, ce qui revient à dire que la taille des gouttelettes est d'autant plus petite que cette énergie est importante.^[25]

Comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent, des particules inorganiques judicieusement fonctionnalisées peuvent former des films monocouches à l'interface air-eau. Le comportement de ces objets, qui semble traduire leur capacité à abaisser l'énergie interfaciale entre l'eau et l'air, permet de justifier que des particules de nature semblable viennent se placer à la surface de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau. Compte tenu de leur nature et de leur effet sur l'énergie interfaciale, ceux-ci peuvent être qualifiés de tensioactifs minéraux. Durant les premiers instants de vie de l'émulsion, i.e. dès

que l'on cesse d'apporter de l'énergie, les gouttelettes de plus petite taille sont les plus nombreuses et ce sont elles qui développent la plus grande surface de contact. Les particules de silice, qui se répartissent a priori de manière statistique sur toute la surface disponible, sont en moyenne moins nombreuses sur ces gouttelettes de petite taille. Celles-ci n'étant pas suffisamment stabilisées, elles peuvent alors coalescer, par mûrissement d'Ostwald, avec des gouttes de taille plus grande et mettre ainsi en commun les particules présentes à leur surface (cf. Figure 12, au centre). Ce mécanisme se répète jusqu'à ce que les gouttelettes atteignent une taille moyenne critique telle qu'elles ne puissent plus coalescer, c'est-à-dire quand leur surface est intégralement recouverte de particules. A cet instant, la stabilité de l'émulsion est maximale et la distribution en taille des gouttes est relativement homogène.

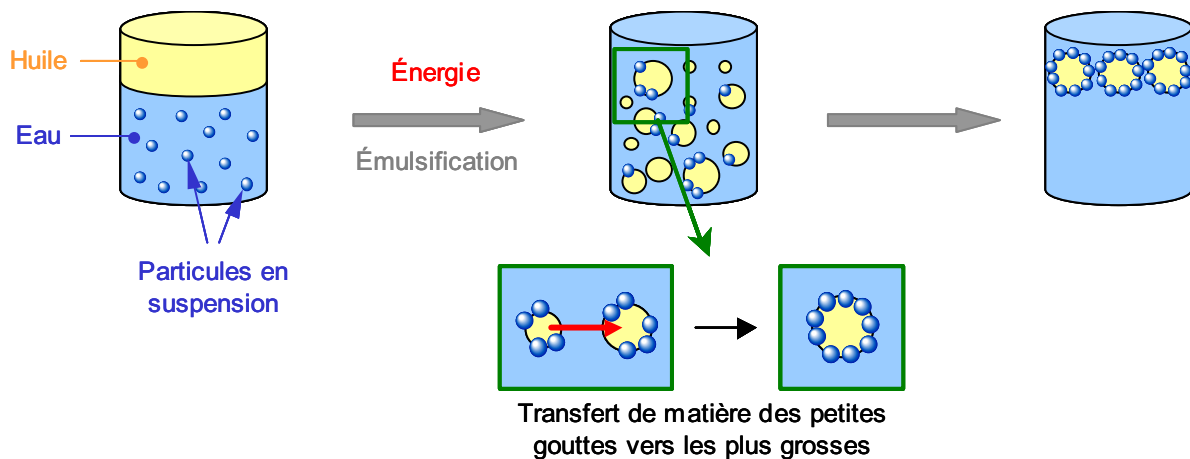


Figure 12. Représentation schématique du processus de formation d'une émulsion de Pickering.

Contrôle de l'aire d'interface

Considérons la problématique suivante : comment déterminer la taille moyenne des gouttelettes, représentant une masse d'huile M_{huile} , qu'il est possible de stabiliser avec une masse M_p donnée de particules de rayon r_p ? Nous avons :

$$M_{\text{huile}} = \rho_{\text{huile}} \times N_g \times V_g$$

où ρ_g est la masse volumique de l'huile et V_g est le volume d'une gouttelette de rayon moyen R_g , ce qui nous donne :

$$N_g = \frac{M_{\text{huile}}}{\rho_{\text{huile}} \times V_g} = \frac{M_{\text{huile}}}{\rho_{\text{huile}} \times \frac{4}{3} \times \pi \cdot R_g^3}$$

pour la valeur du nombre total de gouttelettes.

Nous pouvons considérer que les particules de silice, occupant chacune une surface S_p à la surface des gouttes de rayon R_g , sont ordonnées selon un arrangement de type hexagonal. Pour couvrir la surface développée par une gouttelette, S_g , il faut donc :

$$N_p^{1goutte} = \frac{S_g}{S_p} = \frac{4.\pi.R_g^2}{2.\sqrt{3}.r_p^2} = \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times \left(\frac{R_g}{r_p} \right)^2$$

La masse d'une particule étant donnée par la relation ci-dessous ;

$$m_p = \rho_p \times \frac{4}{3} \pi . r_p^3$$

où ρ_p est la masse volumique du matériau constituant la particule. La masse de particules nécessaire pour stabiliser une gouttelette est égale à :

$$M_p^{1goutte} = N_p^{1goutte} \times m_p = \rho_p \times \frac{8}{3\sqrt{3}} \times (\pi . R_g)^2 \times r_p$$

Comme nous avons en tout N_g gouttelettes, la masse totale M_p requise s'exprime par la relation :

$$M_p = M_p^{1goutte} \times N_g$$

$$\text{soit } M_p = \rho_p \times \frac{8}{3\sqrt{3}} \times (\pi . R_g)^2 \times r_p \times \frac{M_{huile}}{\rho_{huile} \times \frac{4}{3} \times \pi . R_g^3} = M_{huile} \times \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times \frac{\rho_p}{\rho_{huile}} \times \frac{r_p}{R_g} \quad \text{(III.1)}$$

Si nous prenons en compte le fait que la stabilisation ne requiert pas nécessairement un recouvrement total de la surface, cette équation peut s'écrire comme une inégalité de la façon suivante :

$$M_p \leq M_{huile} \times \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times \frac{\rho_p}{\rho_{huile}} \times \frac{r_p}{R_g}$$

Cette dernière, compte tenu de nos hypothèses, n'a de signification physique que lorsque le rayon des gouttelettes est suffisamment grand par rapport au rayon des particules ($r_p < R_g$). Il faut aussi noter que la taille minimale des gouttelettes est techniquement limitée par le processus d'émulsification. Il faudrait en effet apporter une énergie infinie pour fractionner les gouttelettes et faire tendre leur rayon vers 0, ce qui est impossible d'un point de vue pratique. Si nous travaillons à masse d'huile constante et avec des particules de taille et de nature données, nous voyons que la taille moyenne des gouttelettes (R_g) est inversement proportionnelle à la masse de particules introduite (M_p). Nous avons tracé sur la **Figure 13** l'évolution de M_p pour différentes tailles de particules, les valeurs étant normalisées pour une

masse totale d'huile égale à 1g. Dans notre représentation, nous n'avons pas pris en compte les limites physiques que nous venons d'évoquer mais celle-ci est suffisante pour nous permettre de juger si une masse donnée de particules de taille donnée peut être placée à l'interface et donc, potentiellement, dissymétrisée. Par exemple, pour utiliser 1 g de billes de silice de 1 μm de diamètre, nous voyons qu'il faut fractionner les gouttelettes à des tailles inférieures à 4,7 μm , ce qui est réalisable expérimentalement.

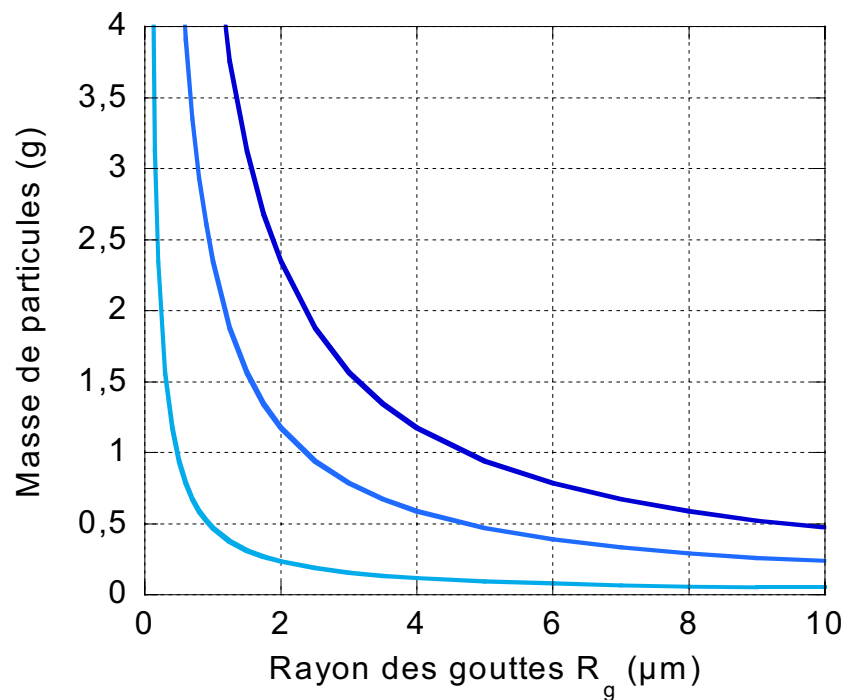


Figure 13. Evolution de la masse de particules de silice de diamètre d_p nécessaire pour stabiliser 1g d'huile de paraffine sous forme des gouttes de rayon R_g ($d_p = 100$ nm, 500 nm et 1 μm , de bas en haut).

Observation et purification des gouttelettes stabilisées

Dans le cadre de notre travail, nous avons collaboré avec l'équipe de Fernando Leal Calderon et Véronique Schmitt, au Centre de Recherche Paul Pascal, qui s'intéresse à la formulation et la rhéologie des émulsions. En exploitant notre savoir-faire en matière de synthèse de billes de silice de taille et d'état de surface ajustables, nous avons élaboré des particules de différents types puis testé leur capacité à stabiliser des émulsions de Pickering de type huile dans eau. C'est dans ce contexte que nous avons pu vérifier à plusieurs reprises la validité de l'équation III.1 du point de vue de la relation linéaire entre M_p et $1/R_g$. Celle-ci

n'est pas conditionnée par la nature chimique des particules pas plus que par leur taille, à partir du moment où le système considéré conduit à des émulsions stables (c'est-à-dire que dans une échelle de temps de quelques heures, aucun phénomène de déstabilisation, notamment par coalescence, n'est constaté) et qu'il est possible de mesurer la taille moyenne des gouttes par granulométrie. Sur la **Figure 14**, nous avons représenté la courbe obtenue avec une masse M_p variable de billes de silice de 310 nm de diamètre ($r_p=155$ nm) utilisée pour stabiliser une masse de 1,5 g d'huile de paraffine. Si le comportement linéaire est vérifié, la valeur numérique de la pente est assez éloignée de la valeur théorique calculée à partir de l'équation III.1 ($1/R_g = 0,263$ au lieu de 0,458), c'est-à-dire que les gouttes sont de taille plus grande que prévu et qu'il doit subsister des particules en suspension. Les incertitudes sur les mesures de taille moyenne par granulométrie, sur l'efficacité du processus d'émulsification ou sur le rendement d'adsorption des particules de silice à l'interface peuvent permettre d'expliquer ce résultat.

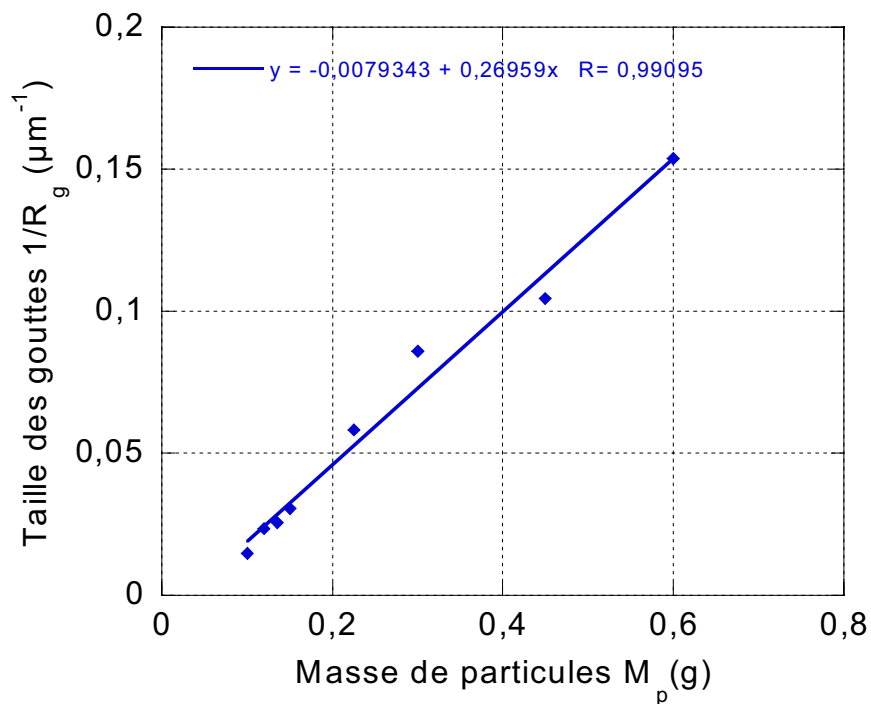


Figure 14. Evolution de l'inverse de la taille de gouttes de paraffine de rayon R_g stabilisées par une masse M_p variable de particules de silice (diamètre moyen des particules: 310 nm). La masse totale d'huile est dans tous les cas égale à 1,5 g.

Pour les différentes raisons que nous avons déjà eu l'occasion d'évoquer (affinité pour l'or colloïdal, réactivité chimique), nous avons étudié avec intérêt les résultats obtenus avec des billes de silice fonctionnalisées par des groupements amine en surface. En ce qui concerne l'huile, nous nous sommes principalement intéressés au dodécane (C₁₂H₂₆) et à la paraffine.

A température ambiante, cette dernière se présente sous la forme d'un solide blanc dont le point de fusion est voisin de 50°C. La préparation de l'émulsion de Pickering nécessite dans ce cas de se placer à une température plus élevée (environ 60°C) afin de travailler avec de la paraffine à l'état liquide. Après un temps d'attente permettant d'assurer une bonne adsorption des particules de silice et d'atteindre la taille maximale des gouttelettes, le système est refroidi à l'ambiante. Lors de ce traitement, la paraffine cristallise ce qui a pour effet de figer la structure des gouttes. Ces objets, solides et commodes à manipuler, peuvent ensuite être séparées de la phase continue par simple filtration. L'autre avantage appréciable réside dans la possibilité d'observer les gouttelettes ainsi solidifiées par microscopie électronique, ce qui permet un contrôle du processus d'émulsification étape par étape. Sur la **Figure 15** sont représentés des clichés de MEB qui illustrent la relative homogénéité en taille des gouttes de paraffine. L'observation de leur surface à fort grossissement permet de mettre en évidence que les particules de silice forment une monocouche plus ou moins organisée (il est notamment possible d'observer des arrangements hexagonaux). L'utilisation de billes de silice de diamètre voisin du micron permet également de visualiser les gouttes d'émulsion par microscopie optique. Les clichés reproduits sur la **Figure 16** montrent à nouveau que les gouttes sont uniformément tapissées par une monocouche de particules, corroborant ainsi le principe de formation de la Figure 12.

La masse moyenne M_{objet} des objets sphéroïdes constitués d'une goutte d'huile de rayon moyen R_g recouverte, en première approximation, d'une monocouche de particules de rayon r_p peut alors s'exprimer de la manière suivante comme la somme de deux composantes :

$$M_{\text{objet}} = M_g + M_p^{1\text{goutte}}$$

$$\text{où } M_g = \rho_{\text{huile}} \times \frac{4}{3} \pi \cdot R_g^3 \quad \text{et nous avons vu que : } M_p^{1\text{goutte}} = \rho_p \times \frac{8}{3\sqrt{3}} \times (\pi \cdot R_g)^2 \times r_p$$

En simplifiant les expressions analytiques, nous voyons donc que :

$$M_{\text{objet}} = \frac{4}{3} \pi \cdot R_g^2 \times \left(\rho_{\text{huile}} \times R_g + \rho_p \times \frac{2 \cdot \pi}{\sqrt{3}} \times r_p \right) \quad \text{(III.2)}$$

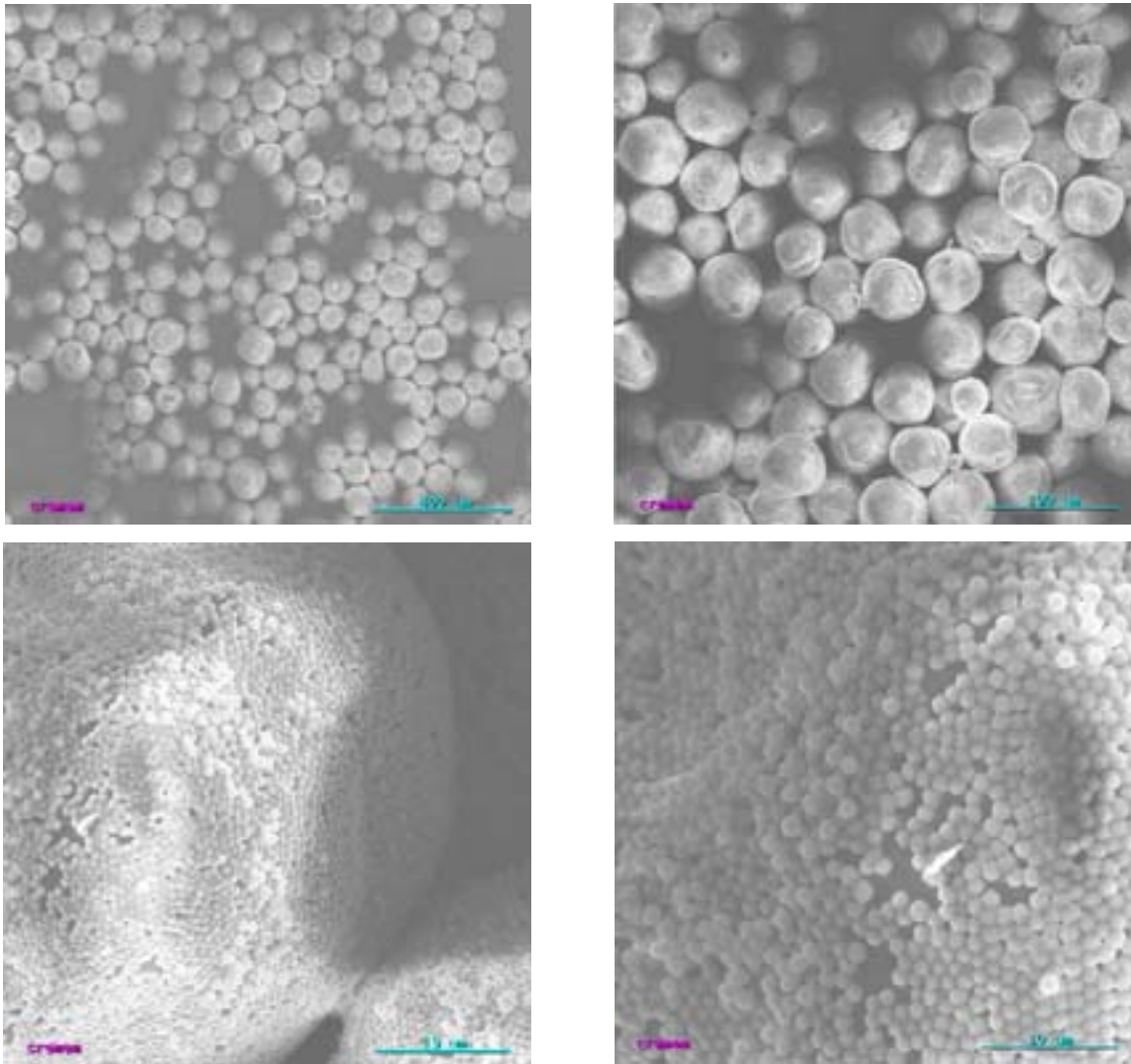


Figure 15. Clichés de MEB de gouttelettes d'une émulsion de paraffine cristallisée et stabilisée par des particules de silice $-NH_2$ de 1100 nm. Aux faibles grossissements, il est possible d'apprécier l'homogénéité en taille des gouttelettes alors que les vues de près permettent de visualiser l'organisation préférentielle des billes en monocouche sous la forme d'arrangements hexagonaux ainsi que quelques agrégats tridimensionnels.

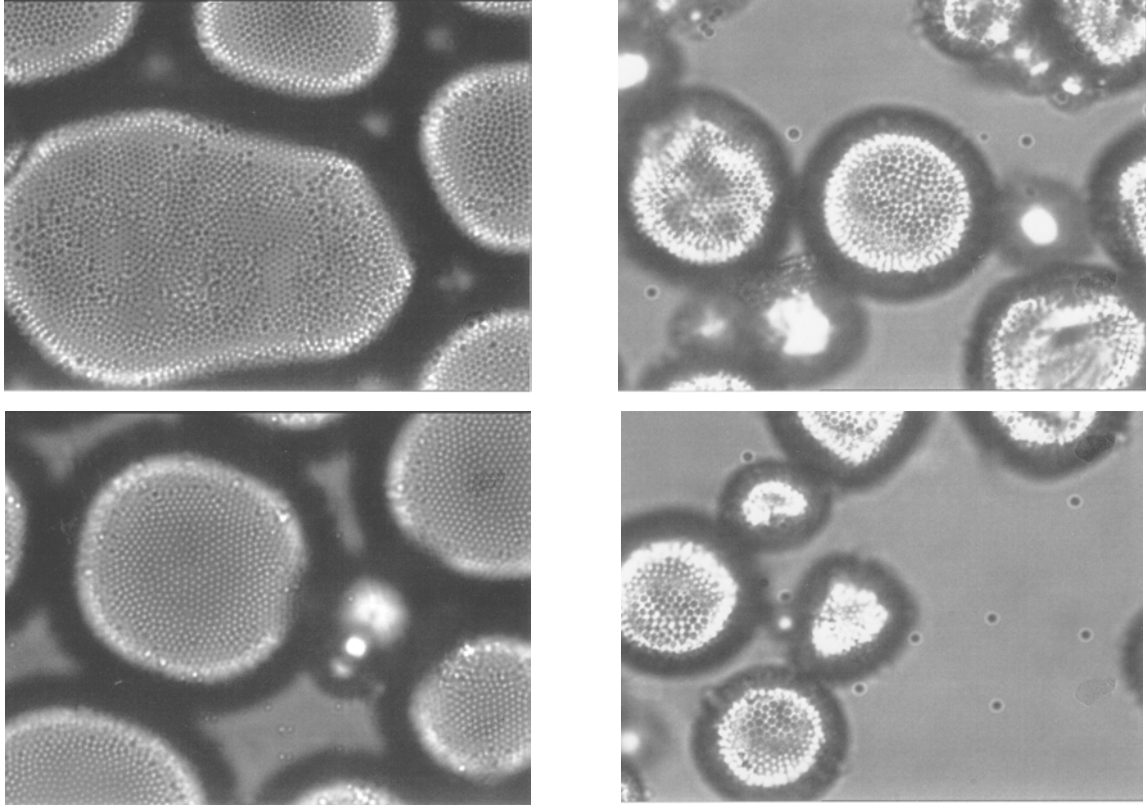


Figure 16. Images de microscopie optique de gouttelettes de paraffine stabilisées par des particules de silice. A gauche : billes de silice vierges de 1 μm de diamètre ; à droite : billes de silice $-\text{NH}_2$ de 1,25 μm de diamètre.

Echelle : 1 cm = 9 μm .

De façon analogue, nous pouvons établir que le volume moyen d'un objet est donné par :

$$V_{\text{objet}} = V_g + N_p^{\text{goutte}} \times V_p$$

Ce qui revient à :

$$V_{\text{objet}} = \frac{4}{3}\pi.R_g^3 + \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times \left(\frac{R_g}{r_p}\right)^2 \times \frac{4}{3}\pi.r_p^3 = \frac{4}{3}\pi.R_g^2 \times \left(R_g + \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times r_p\right) \quad \text{(III.3)}$$

Nous pouvons en déduire, grâce aux équations III.2 et III.3, l'expression de la densité moyenne des objets en fonction du rayon de la goutte d'huile stabilisée, de celui des particules utilisées et des masses volumiques des deux constituants :

$$\rho_{\text{objet}} = \frac{M_{\text{objet}}}{V_{\text{objet}}} = \frac{\rho_{\text{huile}} \times R_g + \rho_p \times \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times r_p}{R_g + \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times r_p}$$

L'évolution de ρ_{objet} pour le système paraffine/silice a été représentée sur la **Figure 17** pour quatre tailles de particules différentes en prenant pour les applications numériques :

$$\rho_{\text{huile}} = \rho_{\text{paraffine}} = 0,85 \text{ g.cm}^{-3} \quad \text{et} \quad \rho_p = \rho_{\text{silice}} = 2,20 \text{ g.cm}^{-3}$$

Nous observons logiquement que toutes les courbes présentent un régime asymptotique ayant pour limite la masse volumique de l'huile, la convergence étant d'autant plus rapide que la taille de particules est faible. Le calcul de ce paramètre est intéressant car il peut nous permettre, en observant le comportement des objets en suspension dans l'eau (crémage si $\rho_{\text{objet}} < 1$, sédimentation si $\rho_{\text{objet}} > 1$ ou état dispersé pour des valeurs proches de l'unité), d'avoir une estimation de leur taille. Il est également utile pour déterminer, en fonction de la taille des gouttelettes, le mode de récupération le plus adéquat pour les objets. Dans le cas où l'huile est liquide, notamment, la récupération par filtration n'est pas possible et il faut exploiter la différence de densités des objets et du milieu dispersant. Les vitesses de crémage ou de sédimentation, qui lui sont proportionnelles, peuvent ainsi être accrues en incorporant un solvant miscible à la phase continue et compatible avec la nature chimique de l'huile (du glycérol pour un système eau-dodécane, par exemple).

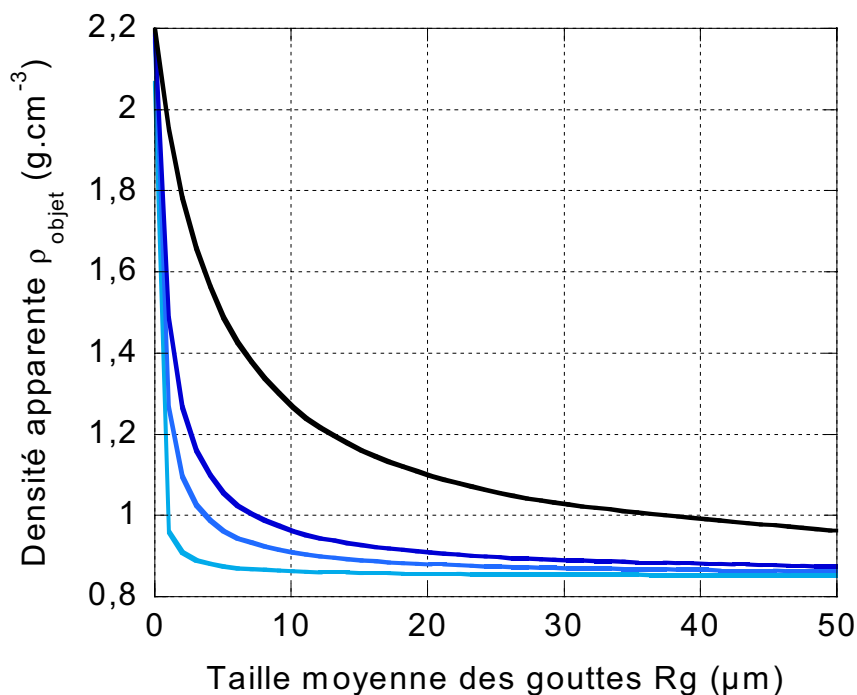


Figure 17. Evolution théorique de la densité apparente de gouttes d'huile dans l'eau stabilisées par des particules de silice de diamètre d_p en fonction du rayon moyen des gouttes (de bas en haut : $d_p = 100 \text{ nm}$, 500 nm , $1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$).

Dissymétrisation

Après avoir été séparées de la phase continue par filtration, des gouttes de paraffine recouvertes de particules de silice fonctionnalisées par des groupements amine ($d=310\text{nm}$) ont été immergées dans une solution d'or colloïdal, selon le principe représenté sur la **Figure 18**. Les gouttes sont ensuite séparées du milieu réactionnel par filtration ou centrifugation puis les particules de silice sont récupérées après ajout de dichlorométhane et centrifugation. Sur la **Figure 19**, nous avons reproduit deux clichés représentatifs des résultats obtenus. On peut noter que si quelques particules présentent un caractère dissymétrique, la majorité des objets apparaissent recouverts de manière plus aléatoire. Ceci peut s'expliquer par un phénomène de désorption/réadsorption des nanocolloïdes d'or lors des différents cycles de lavage et centrifugation décrits précédemment. Des expériences visant à améliorer le protocole expérimental sont à entreprendre afin de confirmer ces premiers résultats, malgré tout encourageants.

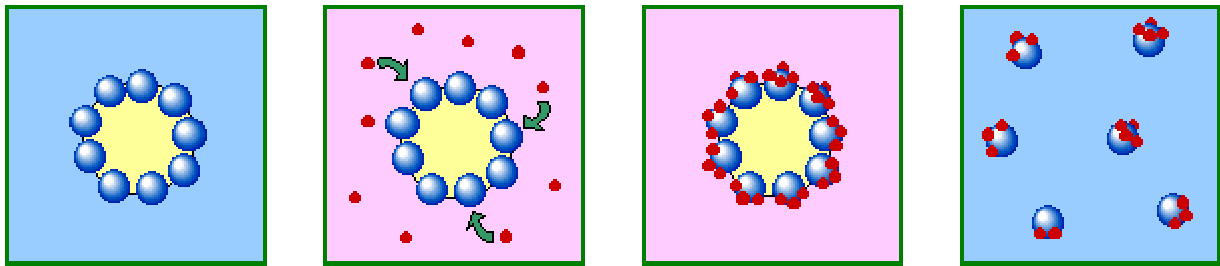


Figure 18. Représentation schématique (vue en coupe) du processus de dissymétrisation d'une particule à l'interface eau-huile au sein d'une émulsion de Pickering :

- a) Formation des gouttelettes stabilisées par des particules de silice fonctionnalisées en surface.
- b) Mise en présence d'agents dissymétrisants pouvant s'adsorber ou réagir avec les fonctions de surface.
- c) Adsorption ou greffage des agents sur un seul hémisphère des particules.
- d) Récupération des objets dissymétriques après destruction de l'émulsion.

Dans le cas des particules de silice de taille micronique, l'agent de dissymétrisation utilisé est la fluorescéine isothiocyanate (FITC) qui peut se greffer sur les groupements amine présents à la surface des billes de silice (de manière analogue à la TRITC que nous avons déjà évoquée). Les gouttes d'émulsion tapissées par ces dernières ont donc été immergées pendant quelques heures dans une solution aqueuse du fluorochrome à température ambiante (la

paraffine étant alors solidifiée). Après récupération et lavage pour éliminer l'excès de FITC non greffée, les objets ont été observés par microscopie confocale de fluorescence. Les clichés obtenus (**Figure 20**) montrent tout d'abord que la réaction de greffage a bien eu lieu à la surface des billes mais il est difficile de statuer sur le caractère dissymétrique de l'émission de fluorescence. Si nous pouvons distinguer, sur certaines particules, que l'hémisphère au contact de la phase continue présente une fluorescence plus intense que celui au contact de la goutte de paraffine, ce résultat peut être attribué à des valeurs différentes de rendements quantiques de fluorescence dans les deux milieux. Les objets ont par conséquent été observés après leur récupération (un ajout préalable de dichlorométhane ayant permis de solubiliser l'huile) mais cette opération ne nous a pas permis de mettre en évidence leur caractère dissymétrique. Les problèmes d'orientation des objets évoqués précédemment peuvent encore une fois être évoqués pour expliquer ce résultat.

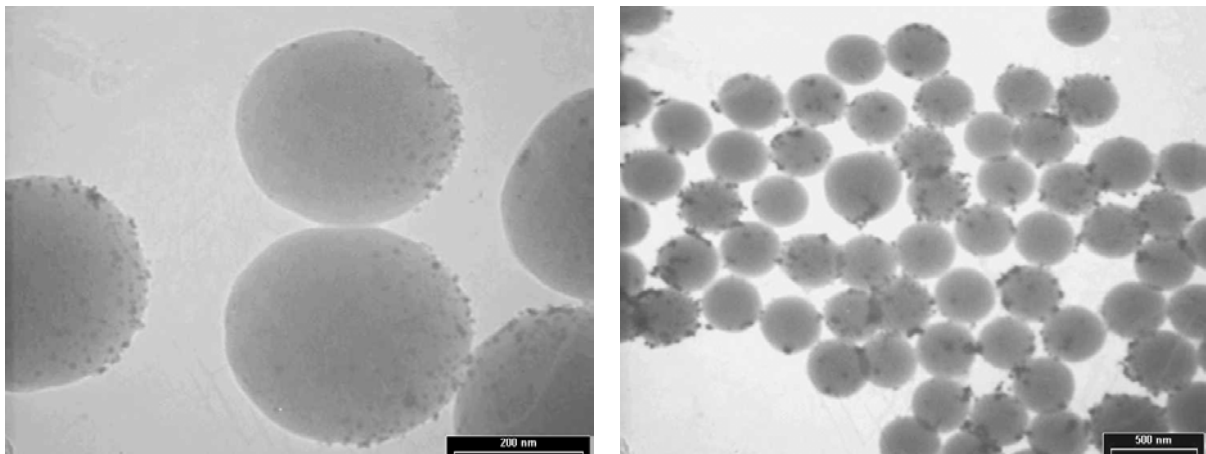


Figure 19. Particules de silice de 310 nm dissymétrisées par de l'or colloïdal à la surface d'une goutte de paraffine.

Nous avons également analysé des suspensions de particules dissymétrisées par la FITC au moyen d'un cytomètre de flux. Comme son nom l'indique, cet appareillage est principalement destiné au comptage et à la caractérisation de cellules dispersées dans un sérum physiologique mais il peut être exploité pour le cas de particules en suspension. Le principe général consiste à faire passer la population d'objets devant un faisceau laser, l'analyse de la lumière diffusée par l'échantillon permettant ensuite d'accéder à différentes caractéristiques de la suspension telles que la taille moyenne ou le volume des objets. L'autre possibilité offerte consiste en la mesure de la fluorescence moyenne d'un échantillon en fonction du nombre d'évènements par seconde, c'est-à-dire le nombre d'objets (particules

isolées ou groupes de particules) qui traverse le faisceau par unité de temps. Grâce à cette technique, nous devrions pouvoir observer une différence de comportement entre des billes de silice intégralement recouvertes ou totalement vierges d'agent fluorochrome et des billes dissymétrisées selon le procédé que nous venons de décrire.

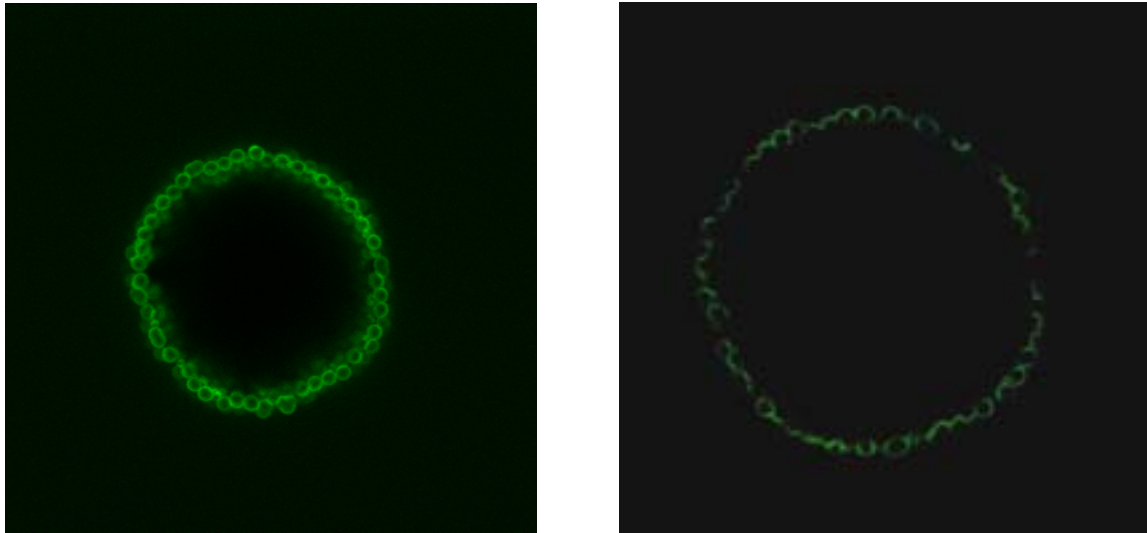


Figure 20. Images de microscopie de fluorescence confocale de gouttes de paraffine cristallisées et stabilisées par des particules de silice ($1,7 \mu\text{m}$ de diamètre) fonctionnalisées par des groupements amine en surface, après immersion dans une solution aqueuse de FITC pendant 12 heures.

Comme le montre la **Figure 21**, les diagrammes enregistrés pour différentes suspensions de billes représentent le nombre d'évènements en fonction de l'intensité de fluorescence. La courbe (a) correspond à une suspension de billes de silice de $1,7 \mu\text{m}$ fonctionnalisées par des groupements amine mais non traitées à la FITC. L'intensité de fluorescence moyenne de ces objets est donc nulle. La population la plus fluorescente est sans surprise celle contenant les objets fonctionnalisés de manière isotrope par la FITC, le pic principal étant situé à une intensité proche de 2000 unités arbitraires, en représentation logarithmique (courbe (c)). La courbe (b) correspondant aux particules fonctionnalisées à l'interface liquide-solide permet de noter que pour un nombre d'évènements comparable, l'intensité moyenne de fluorescence pour cette population est centrée autour de 1000 unités arbitraires, soit la moitié exactement des billes uniformément recouvertes de FITC. Si un faible écart est observé en ordonnée, il peut provenir de légères imprécisions dans les fractions massiques des suspensions ou de la prise en compte d'évènements correspondant à des agrégats de particules plus ou moins importants.

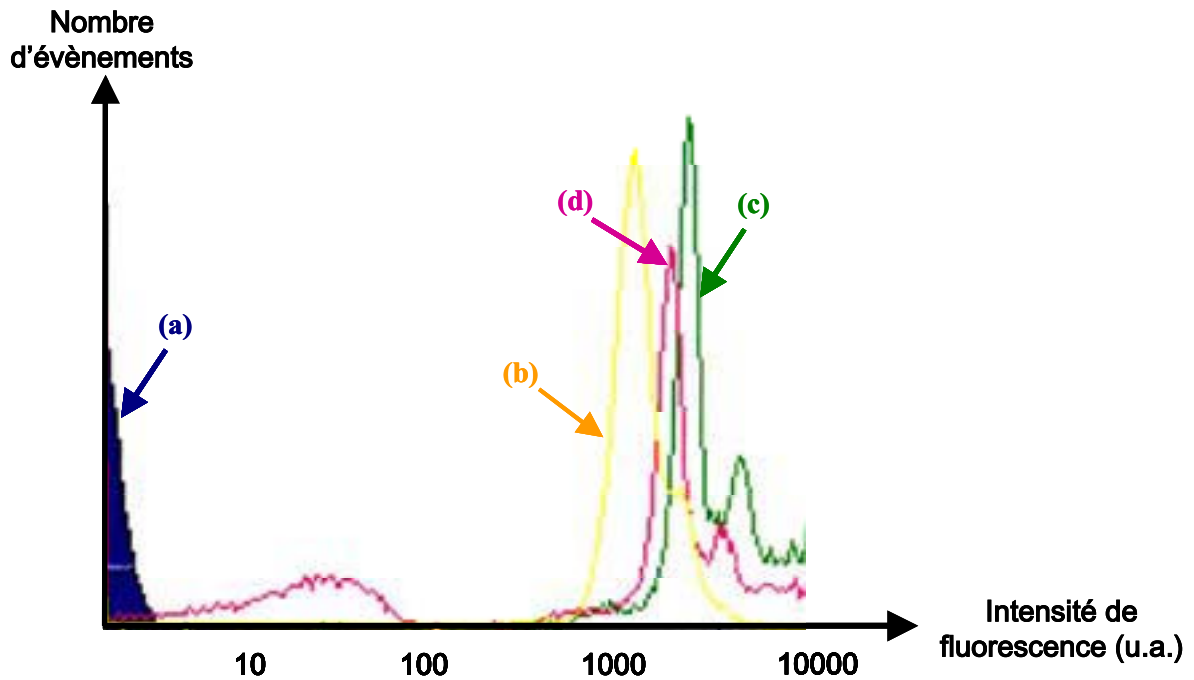


Figure 21. Diagramme d'analyse par cytométrie de flux de quatre suspensions de particules de silice. La taille des billes est identique dans les quatre cas et proche de 1,7 μm .

Courbe (a) : billes de silice $-\text{NH}_2$.

Courbe (b) : billes de silice $-\text{NH}_2$ mises en présence de FITC après avoir été placées à l'interface liquide–solide d'une goutte de paraffine cristallisée en suspension dans l'eau (objets « dissymétriques »).

Courbe (c) : billes de silice $-\text{NH}_2$ uniformément recouvertes de FITC.

Courbe (d) : mélange de billes vierges et de billes uniformément recouvertes de FITC dans un rapport de nombres 1/1.

Ce résultat peut être interprété soit par le fait que les billes sont toutes uniformément recouvertes mais avec un taux de greffage divisé par 2, soit que la moitié seulement de chaque objet est fluorescente et que nous sommes en présence de particules dissymétriques. Aucun argument ne peut nous permettre de trancher avec certitude entre ces deux cas de figure mais le premier est peu vraisemblable. En outre, lorsque nous analysons un mélange 1/1 de deux suspensions de billes isotropes (les unes étant fluorescentes et les autres non), nous observons deux pics de fluorescence d'amplitude semblable situés à des intensités voisines de 0 et 2000 u.a. et correspondant aux deux populations d'objets (courbe d)). S'il est difficile de tirer des conclusions irréfutables de l'interprétation de ces spectres, les résultats préliminaires que nous venons de décrire sont prometteurs car cette technique permet d'analyser rapidement des suspensions de particules et donc, potentiellement, de déterminer leur caractère dissymétrique.

Il faut cependant noter, en contrepartie, que les problèmes de résolution optique limitent son utilisation à des objets de taille supérieure à 500 nm.

III.6. Conclusion

Nous avons pu constater au cours de ce chapitre que l'obtention de particules dissymétriques par des procédés impliquant différents types d'interfaces était possible mais avec une restriction importante quant au nombre d'objets formés, même si l'interface liquide-liquide offrait de meilleures perspectives. Si ces techniques peuvent permettre de dissymétriser des objets dans une gamme de tailles relativement large (de 0,1 à 20 μm), elles conduisent essentiellement à des objets de type « Janus » ou seule la surface est modifiée, l'objet final conservant la morphologie sphérique de l'objet initial. La mise en évidence du caractère dissymétrique de ces structures est en outre difficile, même si différentes pistes ont été proposées pour y parvenir.

Par ailleurs, nous avons tenté d'estimer les quantités d'objets produites selon les différents modes de dissymétrisation testés et les systèmes impliquant de grandes aires d'interface offrent logiquement le meilleur potentiel pour dissymétriser des masses de particules de l'ordre du gramme à chaque expérience. Par contre, le nombre important d'étapes – adsorption ou greffage des particules, traitement de dissymétrisation, lavages, récupération... – génère des diminutions significatives du rendement (40% dans le meilleur des cas) et le contrôle du processus étape par étape, s'il apparaît dès lors nécessaire, peut s'avérer particulièrement fastidieux.

Comme la masse de particules dissymétriques qu'il est possible de produire aux interfaces est, en première approximation, proportionnelle au rayon r_p des particules (pour une surface donnée, le nombre d'objets est proportionnel à $1/r_p^2$ et la masse de l'objet est proportionnelle à r_p^3), il est d'autant plus facile de synthétiser des quantités importantes d'objets si leur taille est grande (typiquement, supérieure à 1 μm). Ces objets peuvent par ailleurs être caractérisés par des techniques de laboratoire communes comme la microscopie optique, par exemple. En revanche, la production massive d'objets dissymétriques de taille inférieure au micron par les techniques que nous venons d'évoquer est beaucoup plus difficile. C'est pour cette raison que nous avons envisagé une toute autre stratégie de synthèse pour l'élaboration de particules dissymétriques de taille submicronique, stratégie qui va faire l'objet de notre quatrième et dernier chapitre.

Références

- (1) Christie, A. *The Mysterious Affair at Styles* William Collins & Co. (London), **1936**.
- (2) Aristote dans *Metaphysica*, 1078b, 35.
- (3) Hargittai, I.; Hargittai, M. dans *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, 2^{ème} édition ; Plenum Press (New York), **1995**.
- (4) Pasteur, L. dans *Leçons de chimie professées en 1860* ; Hachette Editions (Paris), **1861**, 1-48.
- (5) Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique *Journal de Physique* (Paris) **1894**, 3, 393.
- (6) Wooley, K.L.; Hawker, C.J.; Fréchet, J.M.J. Unsymmetrical three-dimensional macromolecules: preparation and characterization of strongly dipolar dendritic macromolecules *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (24), 11496-11505.
- (7) Bo, Z.; Rabe, J.P.; Schlüter, A.D. Ein Poly(para-phenylen) mit hydrophilen und hydrophoben Dendronen: Prototyp eines amphiphilen Zylinders mit dem Potential zur Segregation längs der Hauptachse *Angew. Chem.* **1999**, 111 (16), 2540-2542.
- (8) Erhardt, R.; Böker, A.; Zettl, H.; Kaya, H.; Pyckhout-Hintzen, W.; Krausch, G.; Abetz, V.; Müller, A.H.E. Janus micelles *Macromolecules* **2001**, 34 (4), 1069-1075.
- (9) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. Polymers with complex architecture by living anionic polymerization *Chem. Rev.* **2001**, 101 (12), 3747-3792.
- (10) Casagrande, C.; Veyslié, M. "Grains Janus": réalisation et premières observations des propriétés interfaciales *C. R. Acad. Sci. Paris* **1988**, 306 (II), 1423-1425.
- (11) de Gennes, P.G. Nanoparticles and dendrimers: hopes and illusions *Croatica Chemica Acta* **1998**, 71 (4), 833-836.
- (12) Fujimoto, K.; Nakahama, K.; Shidara, M.; Kawaguchi, H. Preparation of unsymmetrical microspheres at the interfaces *Langmuir* **1999**, 15 (13), 4630-4635.
- (13) Nakahama, K.; Kawaguchi, H.; Fujimoto, K. A novel preparation of nonsymmetrical microspheres using the Langmuir-Blodgett technique *Langmuir* **2000**, 16 (21), 7882-7886.
- (14) Takei, H.; Shimizu, N. Gradient sensitive microscopic probes prepared by gold evaporation and chemisorption on latex spheres *Langmuir* **1997**, 13 (7), 1865-1868.
- (15) Petit, L.; Manaud, J.-P.; Mingotaud, C.; Ravaine, S.; Duguet, E. Sub-micrometer silica spheres dissymmetrically decorated with gold nanoclusters *Mat. Lett.* **2001**, 51, 478-484.
- (16) Bradley, J.C.; Ma, Z. Contactless electrodeposition of palladium catalysts *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (11), 1663-1666.
- (17) Hugonnot, E.; Carles, A.; Delville, M.H.; Panizza, P.; Delville, J.P. "Smart" surface dissymmetrization of microparticles driven by laser photochemical deposition *Langmuir* **2003**, 19 (2), 226-229.
- (18) Meier, A. ; Meissner, A. dans *Nanoparticles in solids and solutions* **1996**, 421-449.
- (19) Westcott, S. L.; Oldenburg, S. J.; Lee, T. R.; Halas, N. J. Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces *Langmuir* **1998**, 14 (19), 5396-5401.
- (20) Pickering, S.U. Emulsions *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 2001-2021.

- (21) Binks, B. P. Particles as surfactants – similarities and differences *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21-41.
- (22) Aveyard, R. ; Binks, B. P.; Clint, J. H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 100-102, 503-546.
- (23) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size *Langmuir* **2001**, 17 (15), 4540-4547.
- (24) Chane Ching, J.Y. Agents tensioactifs formés par des particules minérales de dimension nanométrique de surface modifiée French Patent FR 2 808 704, May 10, 2000 (Rhodia Chimie).
- (25) Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions *Eur. Phys. J. E* **2003**, 11, 273-281.

Chapitre IV

*Elaboration de particules dissymétriques
hybrides par polymérisation en émulsion*

Comme la partie précédente en a fait l'illustration, les objets particuliers décrits dans la littérature et qui ont été qualifiés de « dissymétriques » ont été essentiellement synthétisés par le biais de procédés interfaciaux. Etant données les faibles quantités d'objets produites ou les difficultés techniques liées à la purification, il nous est apparu nécessaire d'envisager un procédé de synthèse relativement simple, reproductible et qui puisse mener à des particules de taille et de morphologie contrôlées en quantités suffisantes pour leur caractérisation et, éventuellement, l'étude future de leurs propriétés.

Compte tenu du savoir-faire que nous avons acquis précédemment, les objets de départ que nous avons choisi d'utiliser sont une fois encore des particules minérales de silice. Dans cette quatrième et dernière partie, nous allons décrire les principaux résultats que nous avons obtenus pour dissymétriser ces particules, la stratégie générale consistant à faire croître à la surface d'une particule-précurseur un nodule de polymère unique élaboré *in situ* par un procédé de polymérisation en émulsion. Nous verrons également que de manière plus générale, en faisant varier les différents paramètres des expériences, il nous est possible d'obtenir des objets colloïdaux dont l'architecture est prévisible et donc potentiellement contrôlable. Les processus impliqués sont régis par divers phénomènes, de nature essentiellement thermodynamique comme la séparation de phases, mais aussi par la nucléation de surface. Aussi, pour commencer ce chapitre, nous allons faire un rapide tour d'horizon des travaux qui ont exploité ces phénomènes dans le but d'élaborer des particules colloïdales de morphologie originale.

IV.1. Généralités

a) Processus de séparation de phases

Comme nous l'avons déjà souligné dans la partie précédente, différents auteurs ont déjà décrit par le passé la formation d'objets de morphologie originale que nous pouvons qualifier de dissymétriques. Dans la grande majorité des cas, ceux-ci résultaient de phénomènes de séparation de phases lors de réactions de polymérisation ensemencées.^[1-9] Comme les structures ainsi formées ne sont à proprement parler dissymétriques que du point de vue de leur forme, nous n'étudierons qu'un seul exemple de manière approfondie. Il est en effet important de rappeler ici que notre objectif est l'élaboration de particules qui peuvent certes présenter une dissymétrie de forme, mais qui sont surtout dissymétriques du point de vue chimique.

Dans le travail de Sheu, El-Aasser et Vanderhoff, des particules sphériques de polystyrène de différents diamètres et partiellement réticulées par du divinylbenzène sont utilisées comme germes de polymérisation.^[7] Ces particules sont gonflées par un mélange de monomères (styrène et divinylbenzène, la composition étant différente de celle des particules initiales) pendant une durée variable avant de procéder à une polymérisation en émulsion pendant 24 heures à une température donnée. Selon les conditions de l'expérience, le copolymère formé au cours de la réaction est plus ou moins expulsé du germe et diverses morphologies, de type « bonhomme de neige » ou « haltère » (« bonhomme de neige » dont les deux sphères sont de tailles équivalentes) peuvent ainsi être obtenues.

Les résultats sont en accord avec un modèle thermodynamique exprimant le potentiel chimique des monomères dans la particule gonflée comme la somme de trois composantes. D'abord, la force de mélange entre monomère et polymère qui favorise l'expansion de la particule et qui dépend de la fraction volumique de polymère dans la particule gonflée et du paramètre d'interaction monomère-polymère. Ensuite, la force élastique du réseau polymère (liée à la température et au degré de réticulation des germes) puis la tension interfaciale entre l'eau et la particule (liée essentiellement à la taille des objets) qui limite l'expansion des particules. Pour résumer, le processus de séparation de phases est favorisé par l'augmentation du taux de gonflement du polymère par le monomère, du degré de réticulation et de la taille des précurseurs, de la température et du taux de réticulants dans le mélange de monomères (les autres paramètres étant constants). Des clichés de MEB significatifs ont été reproduits sur la **Figure 1** pour permettre de visualiser simplement ces effets.

En changeant la nature des germes, des monomères, et leurs proportions respectives, des structures plus exotiques telles que des ovoïdes ou semblables à des globules rouges^[1], des balles de golf^[2], des framboises ou des pieuvres^[4] peuvent être obtenues. Quelques clichés représentatifs tirés de travaux d'Okubo ont été reproduits sur la **Figure 2**. Des modélisations théoriques basées sur les paramètres thermodynamiques et géométriques du système qui expliquent et prédisent la formation de telles morphologies ont été proposées dans la littérature.^[5,6] Sundberg et collaborateurs, notamment, ont consacré de nombreux travaux à l'étude de ces paramètres.^[10,11] Il faut enfin préciser que la taille de ces objets est largement supérieure au micron, ce qui peut s'avérer problématique pour certaines applications, notamment biomédicales (outre les problèmes de biocompatibilité, l'utilisation de colloïdes comme nouveaux vecteurs requiert d'utiliser des objets de taille inférieure à 100 nm).

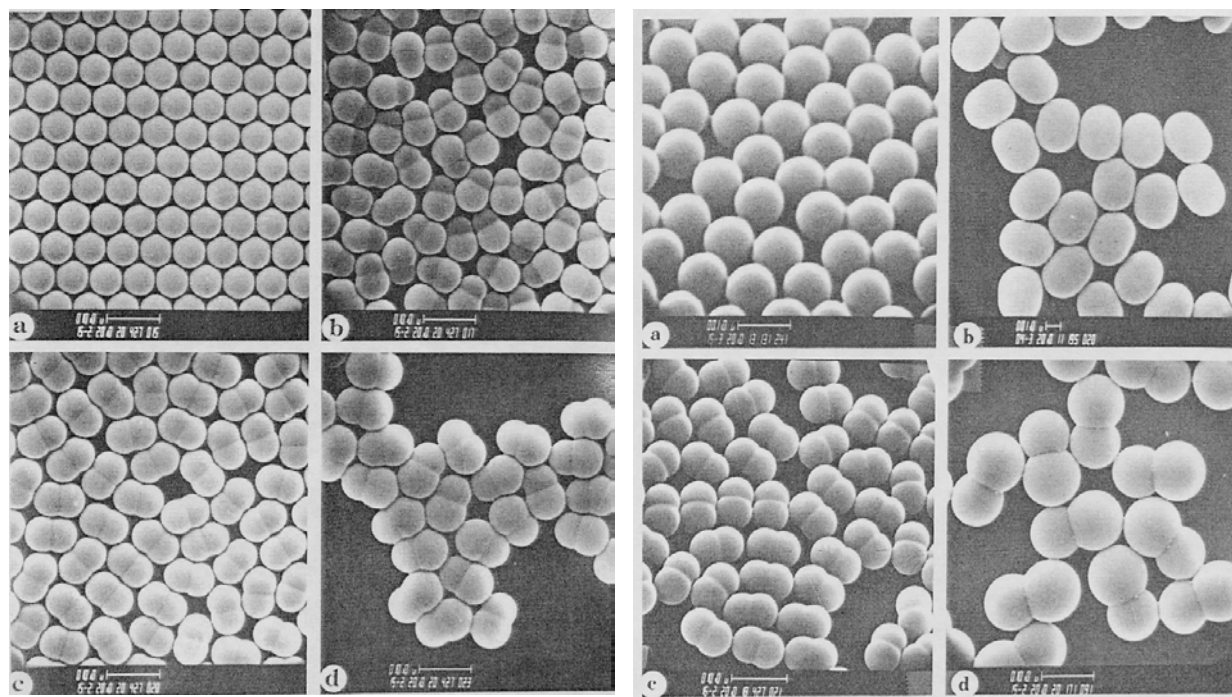


Figure 1. Observation de l'influence de certains paramètres sur la morphologie de latex de polystyrène obtenus par polymérisation en émulsionensemencée par des germes partiellement réticulés avec 0,20% de divinylbenzène.

A gauche : Taux de gonflement du polymère par le monomère variable (ratio volumique) avec une taille de précurseur identique égale à 5,2 μm . (a) 1/1; (b) 2/1; (c) 3/1; (d) 4/1.

A droite : Taille de précurseurs variable avec un taux de gonflement constant (3/1). (a) 0,6 μm ; (b) 1,9 μm ; (c) 5,2 μm ; (d) 8,1 μm .

Reproduit à partir de la référence [7] avec autorisation de John Wiley and Sons, Inc.

Dans le même ordre d'idée, Cho et Lee ont rapporté que dans certaines conditions, la polymérisation de styrène en présence de germes de PMMA pouvait conduire à des particules de latex biphasiques, telles que des particules demi-lune ou sandwich, la dissymétrie de composition du cœur et de la surface pouvant s'accompagner d'une dissymétrie de forme.^[8] En outre, la taille finale des particules peut être inférieure au micron (de l'ordre de 500 nm), ce qui constitue une amélioration substantielle.

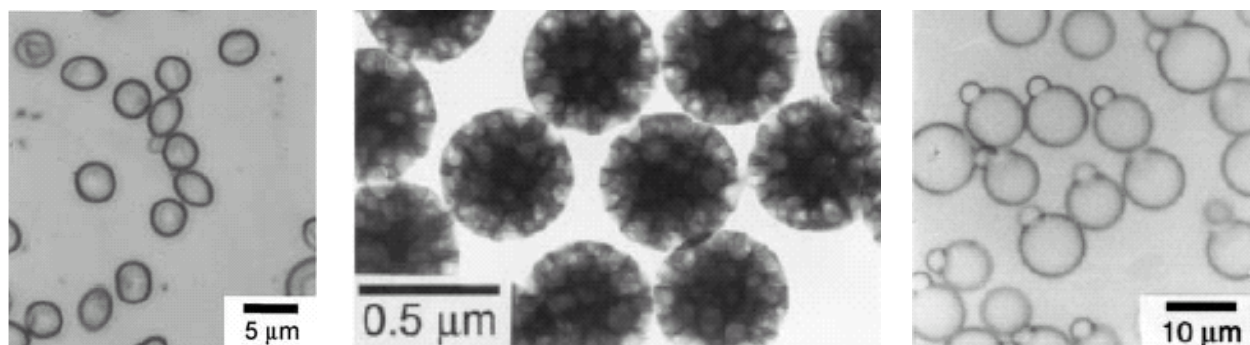


Figure 2. Clichés de microscopie optique représentant des particules à morphologie originale obtenues par Okubo et al. De gauche à droite : ballons de rugby, balles de golf et bonhommes de neige.

Reproduit à partir des références [1-3] avec autorisation de Springer-Verlag.

De manière similaire, Pfau et collaborateurs ont récemment décrit la synthèse de nanoparticules d'environ 200 nm ayant une morphologie de type champignon, un cœur constitué de poly(n-butylacrylate) étant partiellement recouvert de PMMA après une réaction de polymérisation ensemencée.^[9] Si la microscopie électronique est utilisée, comme cela est souvent le cas, pour visualiser les particules ainsi formées, des analyses complémentaires de microscopie à force atomique (en mode contact) ont permis aux auteurs de mettre en évidence une organisation préférentielle des particules selon la nature du substrat sur lequel celles-ci sont déposées, mettant en évidence leur caractère dissymétrique. Ainsi, sur un substrat de type mica muscovite, les demi-coques de PMMA moins hydrophobe que le poly(n-butylacrylate) s'orientent spontanément vers ce dernier qui présente un caractère hydrophile (formation de liaisons hydrogène entre les particules et le substrat).

b) Nucléation de surface contrôlée

Comme nous l'avons vu à travers ces différents exemples, il est relativement commode d'obtenir des objets dissymétriques en exploitant la séparation de phases entre deux polymères

non miscibles. Cependant, cette technique nécessite d'utiliser un cœur qui puisse être gonflé par du monomère, ce qui n'est pas le cas des particules inorganiques que nous souhaitons utiliser. Pour réaliser la dissymétrisation de particules inorganiques et générer des structures dissymétriques à caractère hybride, nous nous sommes donc inspirés des nombreux travaux de littérature qui se sont intéressés à l'encapsulation de particules inorganiques par des coques de polymère dans le but de former des morphologies de type cœur-écorce. Dans la plupart des cas, les techniques impliquées dérivent de processus de polymérisation en milieu hétérogène tels que des polymérisation en émulsion, dispersion, suspension ou miniémulsion et pour commencer, nous allons en donner quelques exemples.

Ainsi, dans le cas de réactions en suspension en milieu aqueux, qui peut être étendu aux suspensions eau dans huile, les particules inorganiques sont généralement rendues hydrophobes grâce à une fonctionnalisation par un trialkoxysilane de façon à permettre leur dispersion dans le monomère. Cette suspension est alors dispersée dans l'eau sous forme de gouttelettes grâce à une agitation vigoureuse permanente. Chaque gouttelette constitue un microréacteur isolé dans lequel s'effectue la réaction de polymérisation, de telle façon qu'elle évolue en une particule composite sphérique dans laquelle sont emprisonnées les particules inorganiques initialement présentes. Par ce procédé, la préparation de particules de PMMA (de 50 à 500 μm) chargées de manière homogène en alumine a notamment été décrite.^[12] Dans ce même travail, un procédé alternatif faisant intervenir un gel aqueux d'agarose comme milieu dispersant a été testé. Les gouttelettes étant ainsi figées, la réaction de polymérisation, effectuée sans agitation, conduit à la formation d'objets composites dans lesquels les charges d'alumine se trouvent localisées dans une seule hémisphère en raison de la gravité (l'alumine étant nettement plus dense que le PMMA), ces objets étant une bonne illustration d'une dissymétrie de cœur et non de surface ni de forme.

L'encapsulation de charges inorganiques dans un composite pourrait aussi être réalisée selon un processus de polymérisation en miniémulsion^[13], relativement similaire au cas précédent. La différence principale se situe au niveau de la fabrication de l'émulsion qui met en jeu l'utilisation d'un système tensioactif/cosurfactant et d'un procédé d'émulsification de type ultrasonication ou appareillage de Couette. Cependant, aucun exemple de la littérature n'a décrit jusqu'à présent la synthèse d'objets dissymétriques par le biais de cette technique, bien que des phénomènes de démixion des macromolécules en croissance, conduisant à des structures polymériques creuses, aient déjà été observés.^[14]

Les techniques en émulsion, et dans une certaine mesure en dispersion, ont été davantage exploitées pour encapsuler des particules inorganiques.^[15] La polymérisation en émulsion conventionnelle, dont nous décrirons le mécanisme ultérieurement, requiert l'utilisation de monomères insolubles ou faiblement solubles dans l'eau, d'un tensioactif et d'un amorceur hydrosoluble. Si la nucléation s'opère dans la phase aqueuse, la polymérisation se poursuit dans les micelles, les particules formées étant alors stabilisées par le tensioactif. L'encapsulation de particules qui ne peuvent pas être gonflées par le solvant ou le monomère, telles que des particules inorganiques, n'est donc envisageable que si l'étape de nucléation est favorisée à leur surface. Celle-ci ne dépend pas seulement des propriétés interfaciales du cœur inorganique mais aussi des paramètres de nucléation et de stabilisation des particules de polymère nouvellement formées. Si dans la plupart des cas, des morphologies de type cœur-écorce sont obtenues, il est vraisemblable de pouvoir rencontrer, dans certaines conditions, des phénomènes de séparation de phases qui expliquent la formation de morphologies dissymétriques, telles que des cœur-écorce décentrés, des haltères ou des bonhommes de neige, selon la terminologie définie dans le chapitre précédent. Jusqu'à présent, aucune modélisation théorique n'a été proposée pour justifier l'existence de ces évolutions morphologiques même si, intuitivement, celle-ci est gouvernée à la fois par les énergies interfaciales et les forces motrices de la croissance des nodules de polymère. Une telle étude théorique pourrait s'inspirer de travaux modélisateurs récents et originaux^[16] sur le mouillage d'une sphère dure par une particule sphérique viscoélastique, bien que l'approche de Monte-Carlo utilisée dans ces travaux puisse ne pas être applicable au cas de particules à l'échelle nanométrique.

En résumé, il apparaît que la nucléation contrôlée de particules organiques à la surface d'une particule-précurseur inorganique est une piste prometteuse pour élaborer des particules dissymétriques. Elle présente en effet les trois avantages d'être un processus en une étape, capable de produire de grandes quantités d'objets et ce même pour des dimensions de particules inférieures au micron. En ce qui nous concerne, nous allons nous intéresser à l'élaboration de particules dissymétriques silice-polymère de morphologies semblables à celles représentées sur la **Figure 3** (ligne b). Le fil conducteur de notre étude consiste donc à se placer dans une situation intermédiaire entre la totale non-affinité entre les deux phases (ligne a) et une affinité tellement importante qu'elle conduit à des objets de type cœur-écorce (ligne c). Parmi les différents paramètres qui interviennent, nous ferons notamment la démonstration que pour favoriser la formation de ces structures dissymétriques, il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales telles qu'il soit possible de former statistiquement un seul nodule

de polymère par particule inorganique présente initialement. Pour ce faire, nous avons exploité des techniques de polymérisation en émulsionensemencée dont les principes vont être détaillés dans le paragraphe suivant.

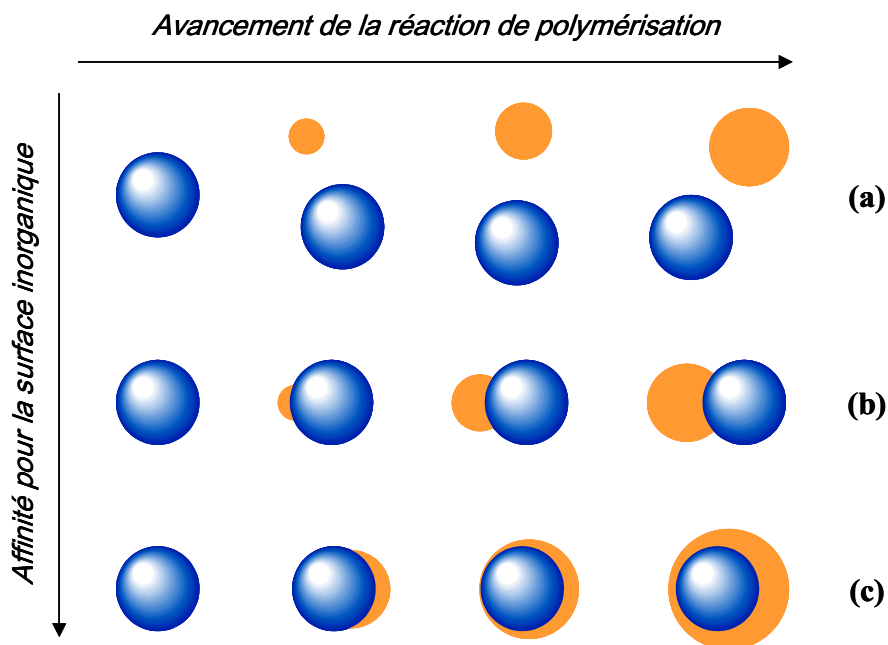


Figure 3. Représentation schématique de l'évolution morphologique de particules hybrides organique (polymère)-inorganique (silice) en fonction du taux de conversion en polymère et de l'affinité entre les deux phases.

IV.2. Polymérisation en émulsion radicalaire

Dans la large famille des procédés de polymérisation qui comprend, comme nous l'avons évoqué, les réactions en dispersion, en suspension, en miniémulsion ou en microémulsion, nous nous sommes donc intéressés au cas particulier du procédé en émulsion (parfois appelé macroémulsion, par similitude avec les deux précédents). Pour faciliter la compréhension du lecteur, nous allons dans un premier temps en décrire les principes.

a) Description générale des différents procédés de polymérisation

Contrairement au cas de la dispersion, les voies de synthèse que nous venons de citer font intervenir, outre l'eau (qui est la phase dispersante la plus usitée) et le monomère faiblement voire totalement insoluble, un troisième constituant qui est un agent surfactant (tensioactif). Dans le cas « émulsion », le monomère est présent sous la forme de grosses gouttes alors que le tensioactif existe dans la phase continue sous la forme de micelles, sa concentration étant supérieure à la Concentration Micellaire Critique (C.M.C.). Ce procédé conduit à des tailles de particules supérieures à 100 nm.

A l'inverse du cas précédent, les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement très stables qui mettent en jeu des quantités très importantes de tensioactif, de sorte que la tension interfaciale entre la phase « huileuse » et l'eau est quasiment nulle. Au cours de la réaction, la taille moyenne des particules augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 5 et 50 nm. Dans ces systèmes, de nombreuses micelles de tensioactif sont dépourvues de polymère.

Enfin, la polymérisation en miniémulsion se distingue par la présence d'un constituant supplémentaire qui est un agent hydrophobe insoluble dans l'eau, tel que l'hexadécane ou l'hexadécane-1-ol. Cet agent, parfois appelé cosurfactant, a pour principal effet d'empêcher la déstabilisation de la miniémulsion par mûrissement d'Ostwald. La miniémulsion est préparée par cisaillement du mélange réactionnel, ce qui conduit à des gouttes de taille beaucoup plus faible (entre 50 et 500 nm) que dans le cas de l'émulsion. Chacune d'elles peut conduire à une particule de polymère qui, en fin de réaction, possède la même dimension que la goutte initiale.

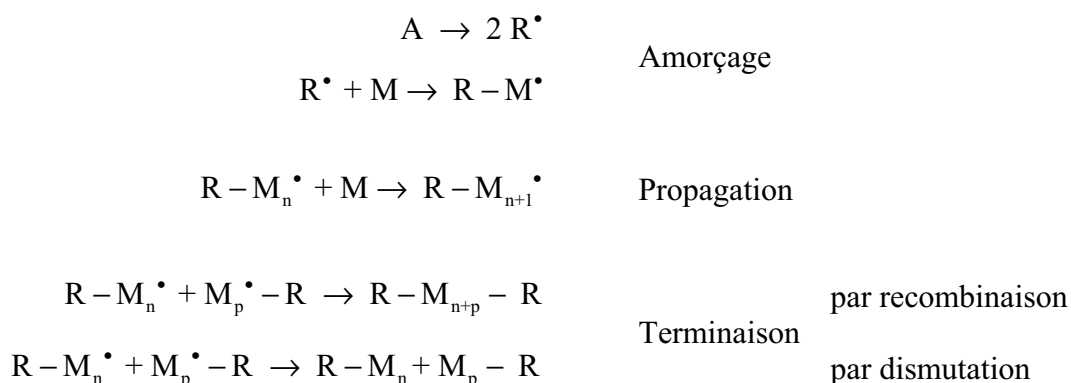
b) Mécanisme de la polymérisation en émulsion radicalaire

Lorsque cela est nécessaire, c'est-à-dire lorsque la réactivité du monomère est relativement faible, un constituant supplémentaire doit être ajouté au mélange afin de démarrer

la réaction ; il s'agit de l'amorceur. Une fois les constituants mélangés, la réaction de polymérisation procède en plusieurs étapes que nous allons aborder dans l'ordre chronologique.

La première d'entre elles consiste en la *dissociation de l'amorceur* A qui est, dans notre cas de figure, hydrosoluble (il peut être soluble dans le monomère dans d'autres procédés). Les amorceurs les plus couramment utilisés sont des sels minéraux tels que des persulfates ($K_2S_2O_8$ ou $Na_2S_2O_8$) et des composés azoïques (porteurs d'une liaison $-N=N-$) comme l'azobisisobutyronitrile. Si ces espèces ont pour point commun de posséder des liaisons chimiques peu stables dont la dissociation conduit à la formation de radicaux libres, les modes d'amorçage peuvent en revanche varier, des procédés d'amorçage par voie oxydo-réductrice, thermique, photochimique et aussi par irradiation pouvant ainsi être rencontrés.

Aussitôt formés, les radicaux libres R^\bullet s'additionnent sur une première molécule de monomère M rencontrée dans la phase aqueuse pour former un centre actif $R-M^\bullet$. Le centre actif ainsi formé, qui possède à son tour un caractère radicalaire, agit de façon analogue sur une autre molécule de monomère et le processus se répète ainsi n fois. Ce mécanisme constitue la phase de *propagation* au cours de laquelle se forment les chaînes polymères proprement dites.



Equations-bilans des principales étapes d'une réaction de polymérisation radicalaire

Après un petit nombre d'étapes ($n \sim 20$), les molécules sont devenues des macromolécules à courte chaîne, que l'on appelle oligomères, mais ce sont toujours des entités réactives porteuses d'un radical, d'où la dénomination d'oligoradical. Plus la valeur de n est grande, plus ces espèces acquièrent un caractère hydrophobe et à un moment donné, elles vont préférer diffuser au cœur des micelles formées par le tensioactif plutôt que de rester dans la phase aqueuse. Dans les micelles, des molécules de monomère ont été emprisonnées lors de l'émulsification et celles-ci vont réagir très rapidement en présence de l'oligoradical. Comme la concentration en monomère y est élevée, comparativement à celle en phase aqueuse, la réaction

de polymérisation va s'y effectuer très rapidement selon le même processus que précédemment. A ce stade, chaque micelle va donc se comporter comme un microréacteur totalement indépendant de ses semblables et être le siège d'une réaction de polymérisation confinée qui va conduire à la formation d'une particule polymère unique.

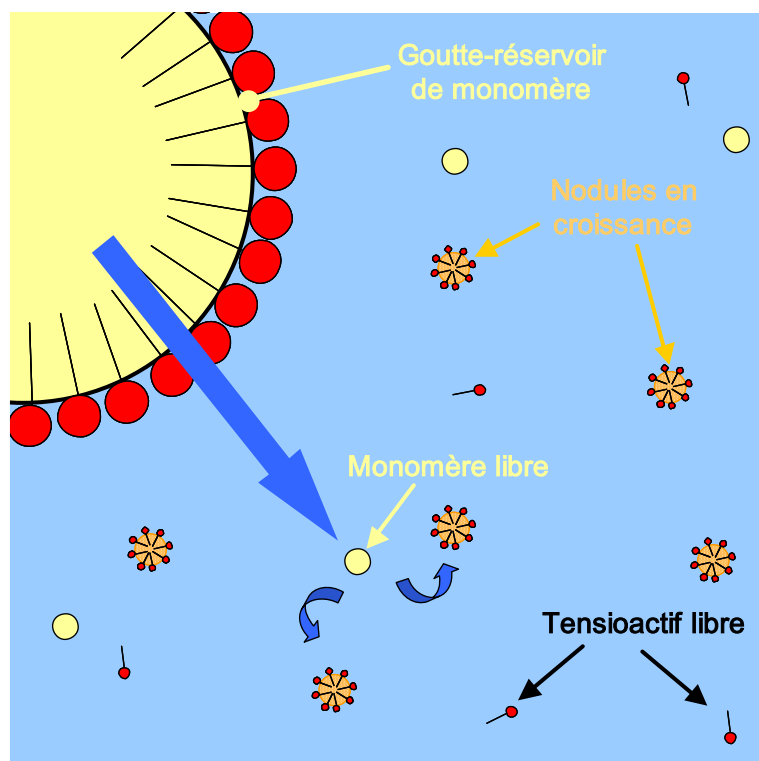


Figure 4. Schéma de principe de la polymérisation en émulsion de monomère en phase aqueuse. Les flèches représentent la diffusion du monomère depuis les gouttes-réservoirs vers les nodules en croissance au sein des micelles de tensioactif.

Le monomère, cependant, n'est présent qu'en faible proportion au cœur des micelles car il existe majoritairement sous la forme de gouttelettes de taille macroscopique (de l'ordre de la dizaine de microns) dispersées dans la phase continue. Aussi, au fur et à mesure qu'elles sont consommées dans les micelles, les molécules de monomère présentes dans les gouttelettes vont diffuser au travers de la phase aqueuse, depuis ces gouttelettes qualifiées de « réservoirs » jusque dans les micelles qui deviennent, en vérité, des particules de polymère à part entière stabilisées par le tensioactif (cf. **Figure 4**). Les chaînes macromoléculaires, ainsi réapprovisionnées, peuvent poursuivre leur croissance jusqu'à épuisement total du monomère.

Dans chaque micelle, il est généralement admis que la réaction s'interrompt si un second oligoradical pénètre à l'intérieur (réaction de *terminaison*). Il faut alors attendre qu'une

troisième espèce rentre dans la micelle pour que la réaction redémarre, mais ces phénomènes ne peuvent se produire que dans les premiers stades du mécanisme, lorsque les chaînes macromoléculaires sont de petite taille.

c) Stratégie adoptée

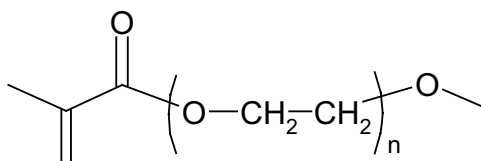
Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser aux réactions de polymérisation de styrène que nous avons conduites en présence des précurseurs inorganiques que sont les particules de silice dont la synthèse a été décrite dans le Chapitre I. Le schéma général selon lequel notre étude a été menée peut se décomposer en deux étapes majeures. Dans un premier temps, nous avons envisagé différentes voies possibles afin de rendre compatibles la partie minérale servant de précurseur et l'objet organique (nodule de polystyrène). L'une des méthodes consiste à apporter à la surface des billes de silice des points d'ancrage pour les chaînes macromoléculaires en croissance, c'est-à-dire des entités susceptibles de réagir lors du processus de polymérisation. Trois voies possibles, correspondant à autant d'agents compatibilisants, ont ainsi été envisagées dans notre travail pour apporter des groupes polymérisables sur les billes de silice. Dans un second temps, nous avons procédé à la polymérisation en émulsion du monomère en présence de ces particules inorganiques modifiées. Parmi les nombreux paramètres qui peuvent influencer le mécanisme réactionnel, nous nous sommes essentiellement intéressés à l'influence de la concentration et de la taille des particules de silice.

Compte tenu des impératifs de confidentialité liés au dépôt d'un brevet d'invention sur une part importante des résultats qui vont suivre, nous n'évoquerons dans ce chapitre que très généralement la nature des espèces chimiques utilisées ainsi que le procédé de fabrication. Par ailleurs, comme notre étude porte sur un système complexe dans lequel la variation d'un seul paramètre peut nécessiter divers ajustements, nous avons fait le choix d'aborder successivement les expériences les plus significatives de notre travail. Nous exploiterons les résultats obtenus par divers recoupements et comparaisons qui vont nous permettre d'établir une vue d'ensemble aussi précise que possible du processus réactionnel étudié.

IV.3. Utilisation d'un macromonomère comme agent compatibilisant

a) Principe de l'interaction avec la silice

Comme son nom l'indique, un macromonomère est principalement une entité macromoléculaire, dont une part importante consiste en la répétition d'un même motif unitaire, et qui possède en outre à son extrémité un groupe fonctionnel polymérisable, d'où son caractère monomère. Comme nous cherchons à modifier des particules de silice hydrophiles présentant des groupes $-OH$ ou $-O^-$ en surface, notre choix s'est porté sur un dérivé du type Poly(Ethylène Glycol), que nous noterons Macro par la suite pour plus de commodité. Ce composé, dont la formule générale est rappelée ci-dessous, possède une longue chaîne de type éthylène glycol dont les atomes sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les groupements chimiques présents à la surface de la silice. Par ailleurs, à son extrémité, cette molécule présente un groupement méthacrylate polymérisable qui va pouvoir réagir avec les espèces monomères présentes dans le milieu. Dans le processus de polymérisation, le Macro peut donc être considéré comme un comonomère.



Formule générale du macromonomère utilisé (avec $n \sim 23$)

La capacité de cette molécule à s'adsorber à la surface de particules de silice a été mise en évidence par le tracé d'isothermes d'adsorption semblables à celle représentée sur la **Figure 5**. Celle-ci a été effectuée à 20°C avec des particules de diamètre proche de $1\ \mu\text{m}$ avec une concentration de 10g.L^{-1} . Nous constatons sur ce graphique que la quantité de macromonomère adsorbée évolue de façon relativement linéaire en fonction de la quantité de macromonomère libre, ces quantités étant normalisées par rapport à $1\ \text{g}$ de silice, jusqu'à des concentrations totales élevées en macromonomère (de l'ordre de $5\ \text{g.L}^{-1}$). La pente de la droite, voisine de $0,5$, nous permet d'estimer que la proportion de macromonomère adsorbé est environ égale à 33% de la quantité totale. Plus la quantité de macromonomère est importante, plus le composé s'adsorbe en formant, selon toute vraisemblance, des multicouches à la surface de la silice (par interactions hydrogène intermoléculaires). Dans cette gamme de concentrations, nous n'observons donc pas de plateau d'adsorption.

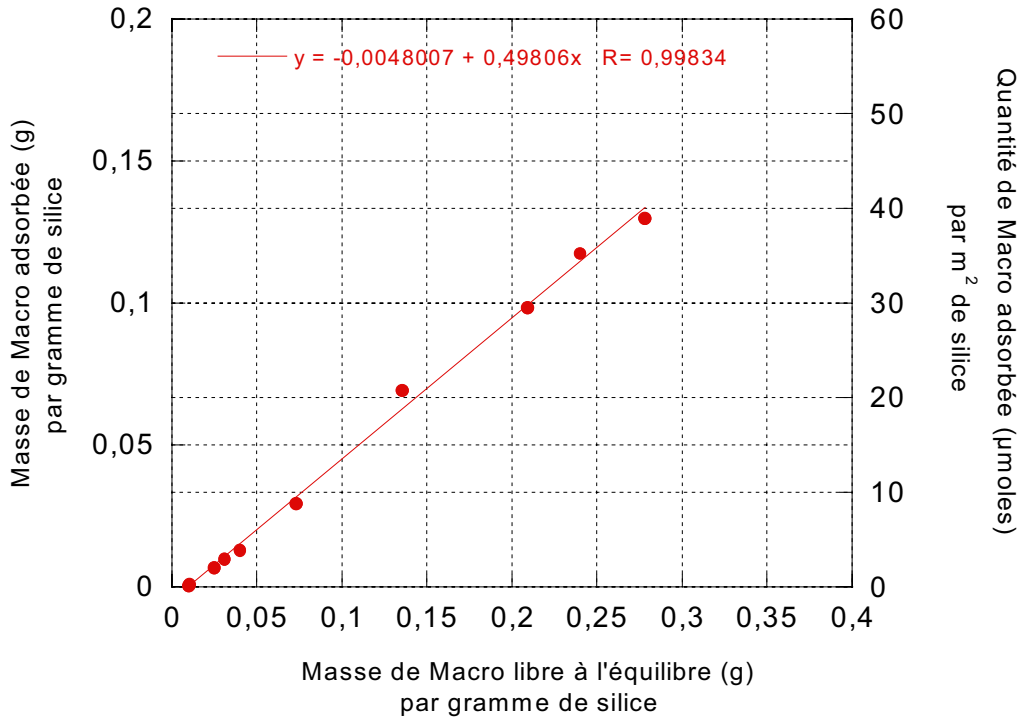


Figure 5. Isotherme d'adsorption ($T=20^{\circ}\text{C}$) du macromonomère sur des billes de silice de diamètre voisin de $1\ \mu\text{m}$ ($C_{\text{SiO}_2}=10\ \text{g.L}^{-1}$)

b) Influence de différents paramètres

Nombre de précurseurs

La polymérisation en émulsion de styrène en présence de particules de silice de $50\ \text{nm}$, dont la taille a été estimée par analyse de clichés de MET, a été réalisée selon le mode opératoire décrit dans l'**Annexe 2** avec pour conditions expérimentales :

$$C_{\text{Silice}} = 10\ \text{g.L}^{-1}$$

$$C_{\text{Macro}} = 1\ \text{g.L}^{-1}$$

$$C_{\text{TA}} = 20\ \text{CMC}$$

où TA désigne le tensioactif utilisé dont CMC est la Concentration Micellaire Critique à la température de 20°C , concentration au-delà de laquelle ce composé s'organise en micelles, sièges de la croissance des nodules de polymère, au lieu de rester à l'état isolé.

Dans ces conditions expérimentales et en raisonnant sur un volume total de $1\ \text{L}$ de suspension, nous avons :

$$N_{\text{particules de silice}} = 6,945 \cdot 10^{16}$$

$$\text{Surface totale développée} = 545,45\ \text{m}^2$$

Nombre de molécules de Macro : environ 5.10^{20} soit $8,33.10^{-4}$ moles
Nombre de molécules de Macro / m^2 : environ $9,2.10^{17}$ ($1,5 \mu\text{mole.m}^{-2}$)

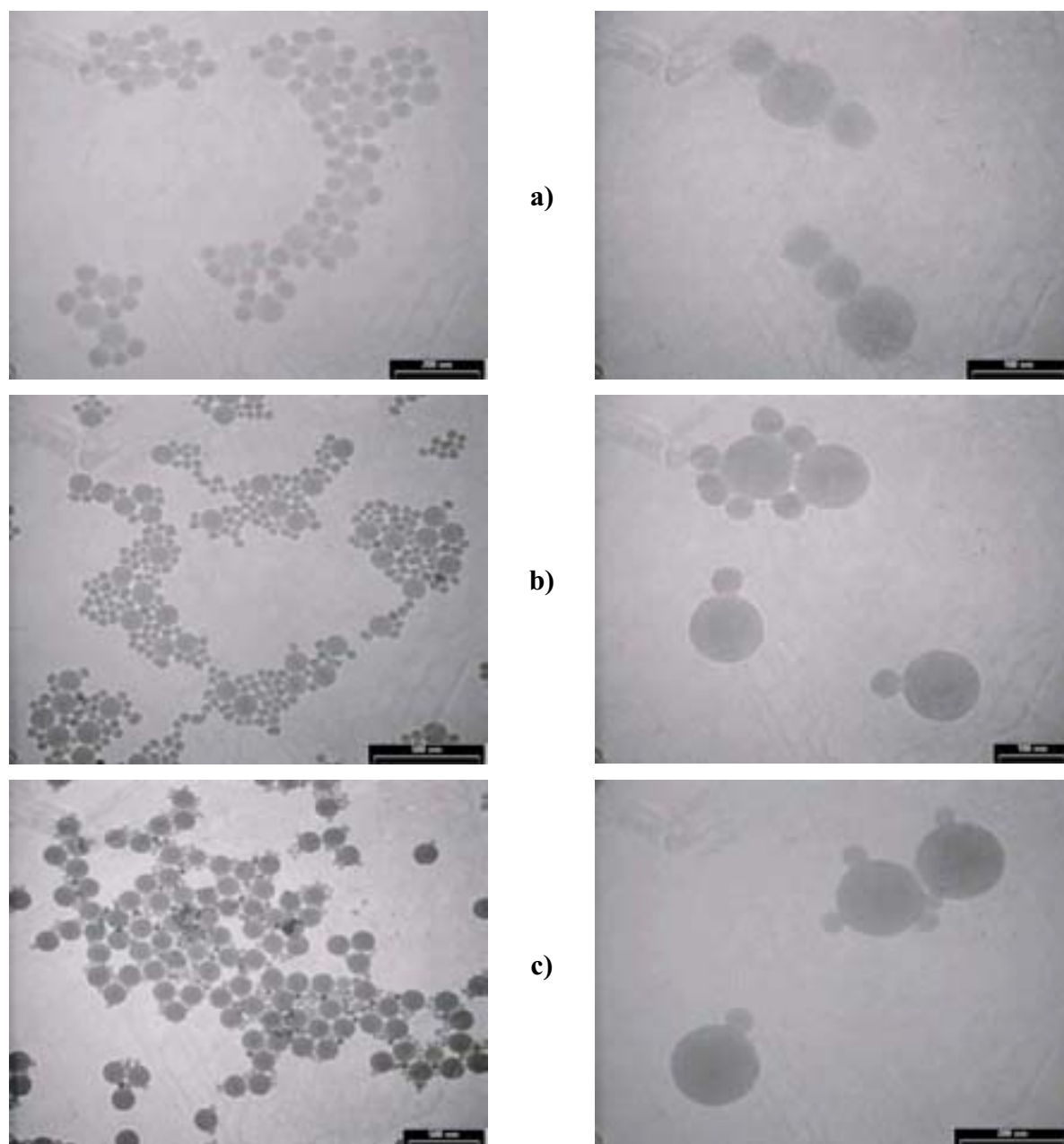


Figure 6. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides silice /polystyrène : (a) 20 minutes ; (b) 45 minutes ; (c) 2 heures. Taille de la silice de départ : 50 nm. Concentration en silice : 10 g.L^{-1} .

Comme le montrent les clichés de MET représentés sur la **Figure 6** et correspondant à des échantillons prélevés après différents temps de réaction, les particules de silice sont dans leur grande majorité liées à des particules de polymère. Les clichés pris à des grossissements

intermédiaires permettent d'effectuer des calculs statistiques représentatifs sur une centaine d'objets et nous permettent d'estimer le rapport entre les nombres d'objets de nature organique et inorganique. Sur le cliché **6a** (à gauche), par exemple, il est possible de dénombrer 68 billes de silice et 17 nodules de polymère, soit une moyenne de 4 billes de silice par nodule. Il est à noter que ce rapport se conserve pendant toute la durée de la réaction, ce qui nous permet de considérer que le nombre de nodules de polymère reste constant pendant toute la durée de l'expérience. Par ailleurs, la taille moyenne du polymère augmente avec le temps de réaction conformément à la courbe reproduite sur la **Figure 7**.

Néanmoins, il n'est pas rare d'observer de temps à autre, comme cela est illustré dans la colonne de droite de la Figure 6, des particules hybrides dissymétriques constituées d'un nodule de polymère associé à une particule de silice unique. Cette observation n'est pas surprenante si l'on considère que le nombre moyen de nodules de polymère par particule de silice suit une loi statistique semblable à celle décrite dans l'**Annexe 5**. Les lois de distribution montrent en effet que la proportion d'objets qui, dans la population totale, possèdent un nombre n de nodules de polymère n'est jamais nulle. Elle est en revanche maximale lorsque n est égal à l'entier le plus proche de λ , rapport entre les nombres de nodules de polymère N_p et de billes de silice N_s . Dans le cas de figure présent, nous avons $\lambda = 0,25$ et :

$$P(0 ; 0,25) = 0,776$$

$$P(1 ; 0,25) = 0,199$$

$$P(2 ; 0,25) = 0,023$$

Ainsi, selon les statistiques, près de 78% des billes de silice ne sont pas liées à du polymère alors que nous devrions observer quasiment 20% d'objets dissymétriques (statistiques calculées en prenant un nombre de sites N égal à 10 – cf. Annexe 5)

Ces résultats correspondent relativement bien à ce que nous observons expérimentalement, bien qu'il n'existe que peu de billes de silice seules, la quasi-totalité des billes étant en contact avec un nodule de polymère. Le modèle statistique ne prend en effet pas en compte l'aspect thermodynamique du problème pas plus que la chimie du système (notamment le rôle du macromonomère qui crée une affinité entre le polymère et la silice). Malgré tout, en moyenne, le nombre de nodules par bille est plus proche de 0 que de 1. Un modèle thermodynamique plus complet, inspiré de celui présenté dans cette même Annexe 5, pourrait être envisagé pour représenter de façon plus précise le fait expérimental.

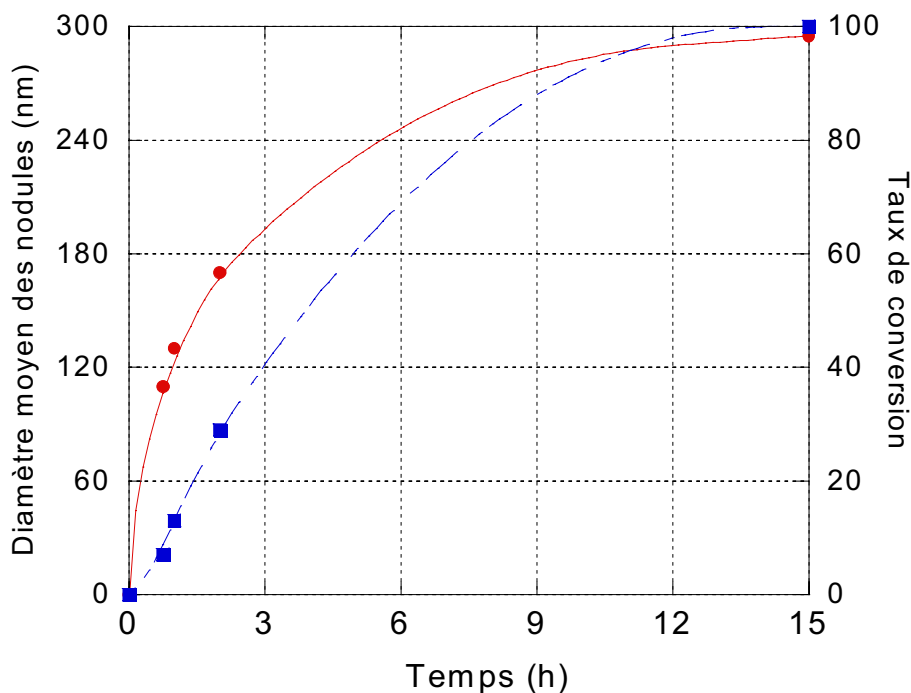


Figure 7. Evolution de la taille des nodules de polymère (estimée par analyse statistique des clichés de MET et représentée par des points) et du taux de conversion du monomère en fonction du temps dans les conditions de polymérisation en émulsion fournies en Annexe 2.

Pour tenter d'obtenir des particules dissymétriques de façon majoritaire, nous avons repris une synthèse analogue à la précédente en divisant simplement le nombre de précurseurs par 4 de manière à nous placer dans les conditions d'un ratio 1/1 entre le nombre d'objets inorganiques N_s , et le nombre N_p de nodules formés *in situ*. En d'autres termes, nous nous plaçons dans le cas où $\lambda=1$.

Pour éviter toute ambiguïté, la suspension colloïdale de silice de 50 nm est la même que celle qui a déjà été utilisée. Nous faisons donc l'hypothèse que le nombre de nodules de polymère, qui dans un milieu homogène ne dépend que des quantités de tensioactif, de monomère et d'amorceur (ces paramètres restant pour leur part inchangés), ne sera pas modifiée par rapport au cas précédent. La quantité de macromonomère, en revanche, est ajustée par rapport à la surface totale. Ainsi, nous avons pour un litre de suspension ;

$$C_{\text{Silice}} = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{\text{Macro}} = 0,25 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{\text{TA}} = 20 \text{ CMC}$$

Et :

$$N_p = 1,736.10^{16}$$

$$\text{Surface totale développée} = 136,36 \text{ m}^2$$

Nombre de molécules de Macro : environ $1,25.10^{20}$ soit $2,08.10^{-4}$ moles

Nombre de molécules de Macro : environ $9,2.10^{17}$ (**$1,5 \mu\text{mole.m}^{-2}$**)

Les clichés de MET représentés sur la **Figure 8** correspondent à des échantillons prélevés aux mêmes temps de réaction que lors de l'expérience précédente. Comme la préparation des grilles de microscopie a été effectuée dans des conditions identiques, il est possible de comparer directement les deux figures. Nous constatons donc, comme cela était prévisible, que la densité de silice a bien été divisée d'un facteur 4 et également que le nombre de nodules formés est resté dans les mêmes proportions, ce qui valide *a posteriori* l'hypothèse que nous avons formulée au départ. En conséquence, nous observons un nombre significatif, supérieur à 80%, d'objets dissymétriques, ceux-ci étant clairement majoritaires comme on peut le voir sur le cliché **8b** (à droite) où l'on dénombre 14 objets à morphologie « bonhomme de neige » dont 6 parfaitement bien isolés.

Ce résultat est nettement supérieur à celui des prévisions statistiques qui est pour sa part voisin de 40% (cf. Annexe 5), ce qui confirme que la formation de ces structures dissymétriques n'est pas qu'un simple effet du hasard mais est aussi gouvernée par la thermodynamique. Chacun de ces objets est effectivement constitué d'une bille de silice associée de manière univoque à un nodule de polystyrène. Nous constatons également que la croissance des nodules de polymère en fonction du temps suit une évolution tout à fait comparable à celle observée précédemment (cf. Figure 7), ce qui peut nous permettre de fixer la taille finale de l'objet en arrêtant la réaction au moment voulu. Ainsi au bout de 20 minutes, alors que la taille du nodule de polymère est environ égale à 80 nm, nous disposons d'objets dissymétriques dont la plus grande dimension est égale à 120 nm.

A ce stade de notre étude, nous pouvons d'ores et déjà établir que la formation d'objets dissymétriques est favorisée lorsque nous nous plaçons dans des conditions telles qu'un rapport entre objets inorganiques et organiques formés au cours de la réaction est proche de 1. Par ailleurs, le contrôle du temps de réaction nous permet de fixer la taille du nodule de polymère, c'est-à-dire la dimension de l'objet final ainsi que sa morphologie.

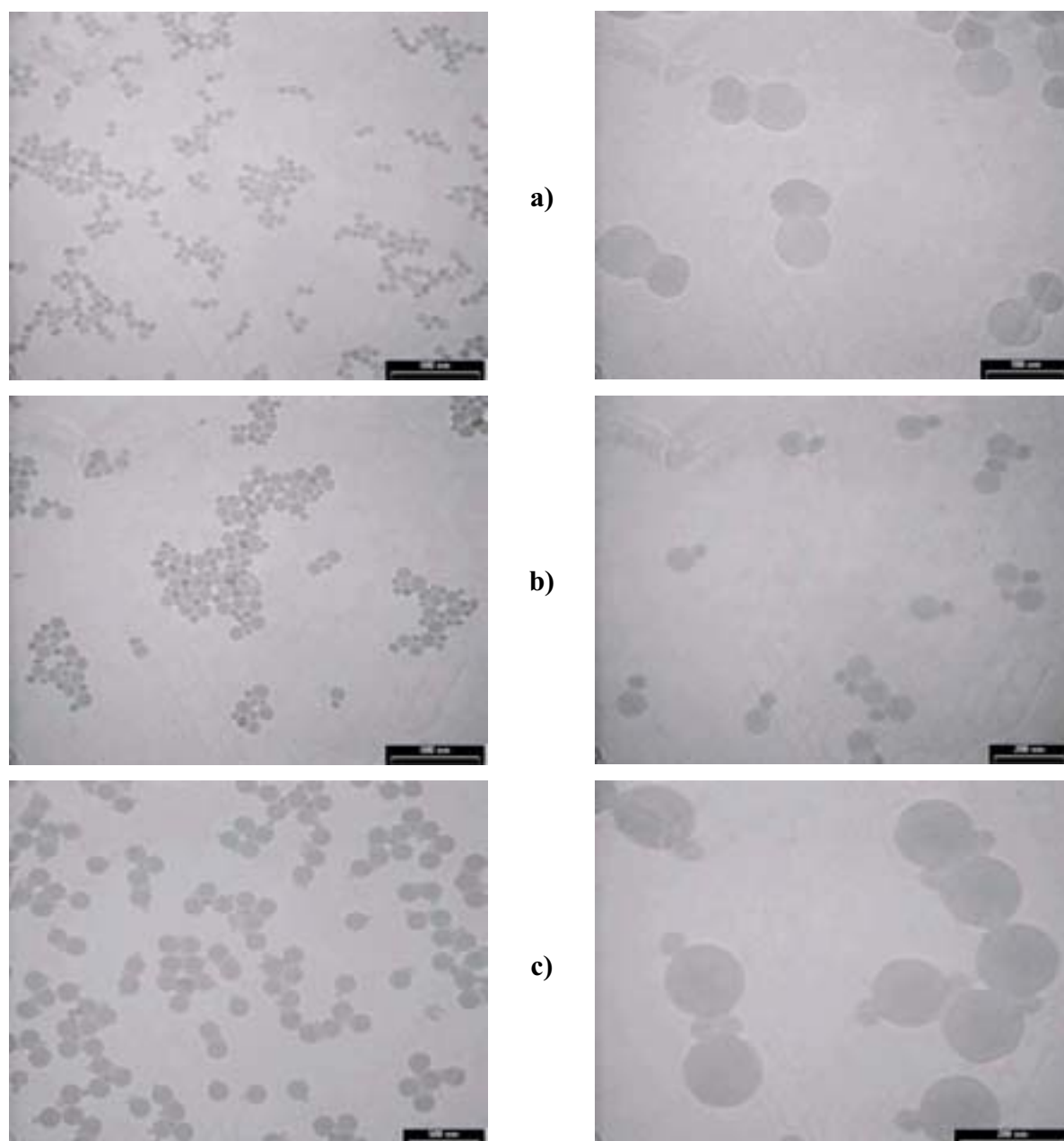


Figure 8. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides dissymétriques : (a) 20 minutes ; (b) 45 minutes ; (c) 2 heures. Taille de la silice de départ : 50 nm. Concentration : 2,5 g.L⁻¹.

Taille du précurseur à nombre d'objets inorganiques constant

Forts des résultats précédemment démontrés, nous pouvons tenter de généraliser ce principe à la synthèse de particules dissymétriques silice/polystyrène dans une plus large gamme de tailles. A partir des concentrations utilisées dans l'expérience précédente, nous avons ainsi extrapolé les quantités requises en partant de précurseurs inorganiques de 100 et 150 nm de diamètre, soit un rayon r de particules 2 et 3 fois plus grand. Pour se placer dans les

mêmes conditions en terme de nombre d'objets inorganiques, il faut considérer que la masse d'une particule évolue comme r^3 et que la masse de particules nécessaire est donc, selon le cas, 8 (2^3) ou 27 (3^3) fois plus importante, ce qui nous donne :

	r = 25 nm	r = 50 nm	r = 75 nm
$C_{\text{Silice}} (\text{g.L}^{-1})$	2,5	20	67,5

Dans ces conditions, le nombre de particules de silice par litre reste inchangé et égal à :

$$N_s = 1,736.10^{16}$$

En revanche, la surface développée par chaque particule de silice, égale à $4.\Pi.r^2$, est multipliée par un facteur r^2 égal à 4 ou 9, c'est-à-dire que la surface totale développée, compte tenu que N_p est inchangé, est augmentée dans les mêmes proportions. La quantité de macromonomère requise pour rester dans les mêmes proportions molaires par rapport à la surface totale disponible est donc égale à :

	r = 25 nm	r = 50 nm	r = 75 nm
$C_{\text{Macro}} (\text{g.L}^{-1})$	0,25	1	2,25

Les autres paramètres tels que les concentrations en monomère ou en tensioactif restent, pour leur part, semblables au cas précédent. Dans ces conditions, les prélèvements effectués à différents temps de réaction sont observés par MET et les clichés les plus significatifs obtenus en travaillant avec des précurseurs de 150 nm sont représentés sur la **Figure 9**.

Nous constatons ainsi qu'après 30 minutes de réaction, les nodules de polymère ne possèdent pas encore de forme bien définie. Il est en effet possible de constater que les particules de silice sont partiellement connectées entre elles par du polymère et qu'elles forment de la sorte un réseau. Au cours du temps, cependant, il apparaît que les particules de polystyrène acquièrent une morphologie sphérique de mieux en mieux définie et que les objets hybrides s'individualisent, chaque particule de silice initiale s'associant en moyenne avec un seul nodule de polymère. L'évolution de la taille du nodule étant en accord avec les observations que nous avons déjà réalisées, il est donc relativement logique d'obtenir des morphologies « haltère » au bout de 2 heures de réaction, c'est-à-dire lorsque la taille moyenne du nodule en croissance (environ 170 nm) atteint des valeurs proches de la taille moyenne des particules de silice (150 nm).

Ce résultat nous permet donc de confirmer que l'obtention des particules dissymétriques est fortement conditionnée par le respect d'un rapport 1/1 entre les deux types d'objets. Nous pouvons aussi déduire de nos observations que la nucléation et la croissance des particules de polymère ne sont pas influencées par la concentration en macromonomère, pas plus qu'elles ne sont perturbées par la présence des particules de silice, étant donné que l'évolution en taille des objets organiques n'est pas modifiée.

Par ailleurs, il faut remarquer que dans le cas des particules de 150 nm de diamètre, nous sommes dans une situation dans laquelle le taux de solide dans la suspension, en fin de conversion, est particulièrement élevé (de l'ordre de 17% puisque nous avons 100 g.L^{-1} de polystyrène et quasiment 70 g.L^{-1} de silice, soit 170 g.L^{-1} au total de matière solide). Nous atteignons ici une limite pratique pour notre système car si nous devions effectuer une tentative avec des particules de silice de 200 nm de diamètre, il nous faudrait travailler à une concentration de 160 g.L^{-1} . Outre la nécessité de produire des quantités massives de particules de silice (16 g pour un volume de réaction standard de 100 mL), les risques de gélification ou de prise en masse du milieu réactionnel lors de la réaction augmentent, étant données les concentrations en objets, la formation et l'extraction de particules dissymétriques à l'état isolé devenant alors très improbable.

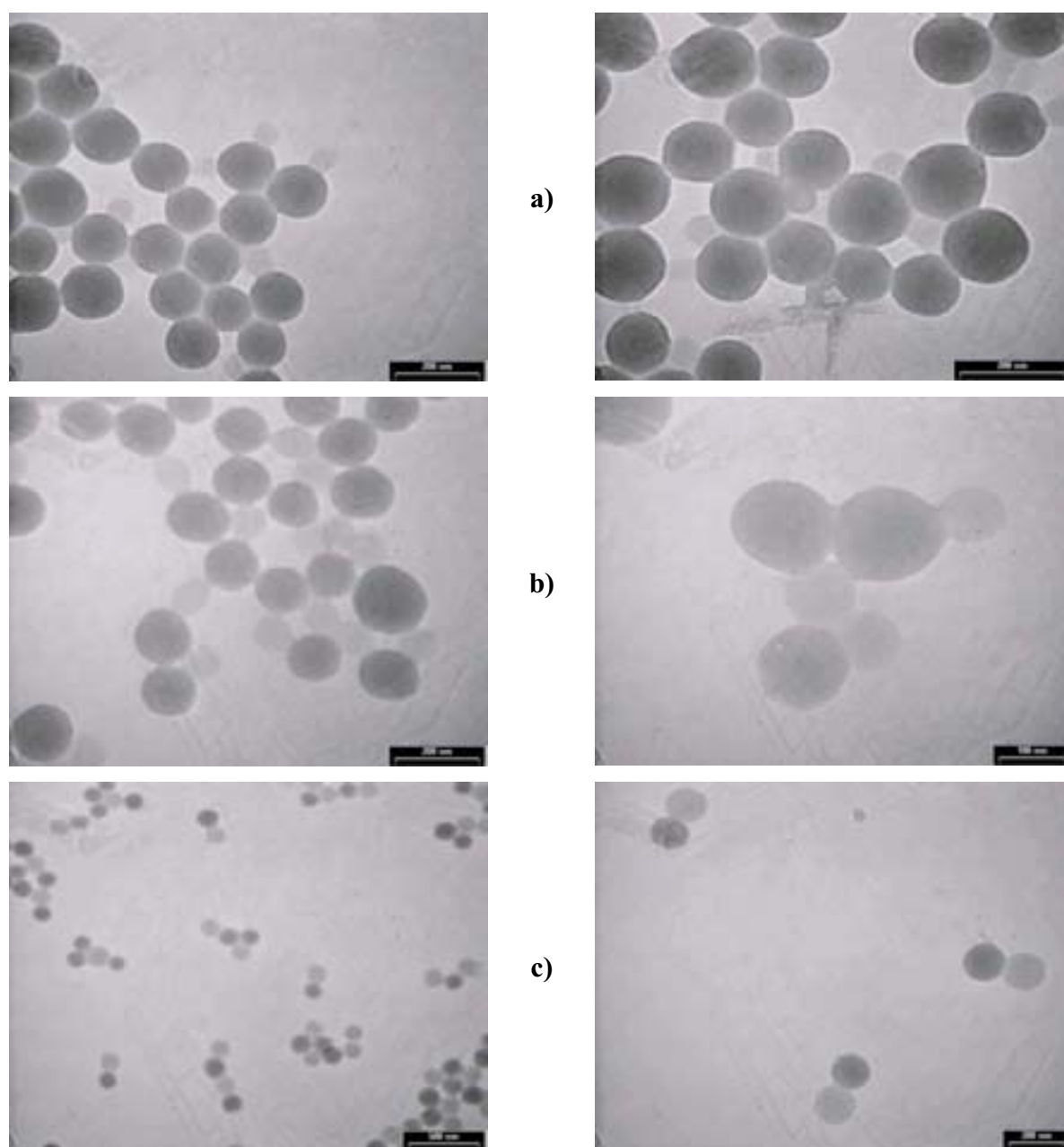


Figure 9. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides dissymétriques : (a) 30 minutes ; (b) 1 heure ; (c) 2 heures. Taille de la silice de départ : 150 nm. Concentration en silice : $67,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Taille du précurseur à concentration en silice constante

En raison de la difficulté que nous venons d'évoquer pour la synthèse d'objets dissymétriques de taille plus importante, nous avons effectué d'autres expériences en travaillant à concentration constante en silice mais en faisant varier la taille des particules. Nous avons ainsi choisi d'utiliser une concentration de 10 g.L^{-1} en silice alors que des précurseurs de 300,

500 et 1000 nm de diamètre ont été synthétisés selon les procédés d'élaboration en une ou deux étapes décrits dans le chapitre I. A l'exception de ce paramètre, toutes les autres quantités de réactifs (tensioactif, monomère, amorceur) sont maintenues constantes, ce qui signifie que le nombre d'objets organiques que nous devons former doit rester sensiblement identique à celui des expériences précédentes. Notre démarche peut donc se résumer à l'étude de l'influence du rapport N_p/N_s sur la morphologie des objets formés. En effet, à concentration constante en silice, le nombre total de particules varie notablement en fonction de leur diamètre, de même que la surface totale développée. Les valeurs de ces différents paramètres sont rassemblées dans le **Tableau 1**.

Comme nous l'avons fait jusqu'à présent, nous avons adapté la quantité de macromonomère de telle façon que la concentration présente dans le milieu soit constante par rapport à la surface de silice disponible, c'est-à-dire voisine de 1,5 $\mu\text{moles par m}^2$. Ces concentrations sont indiquées ci-dessous :

D (nm)	Concentration en Macro (g.L ⁻¹)
300	0,17
500	0,1
1000	0,05

Les réactions de polymérisation ont ensuite été effectuées dans des conditions identiques pour les trois tailles de particules. Compte tenu des résultats que nous avons déjà établis, en travaillant à une concentration de 10 g.L⁻¹, le rapport N_p/N_s évolue avec la taille moyenne des particules de silice comme illustré dans le **Tableau 2**.

A la lecture de ces valeurs, nous pouvons donc nous attendre à former des objets comprenant une particule de silice associée à un grand nombre de nodules de polystyrène. Comme représenté sur les **Figures 10 et 11**, les particules hybrides obtenues possèdent effectivement la morphologie attendue et sont constituées d'un cœur inorganique recouvert de plusieurs nodules, quelle que soit sa taille et quel que soit le taux d'avancement de la réaction. Sur la Figure 10, les images correspondent à un temps de réaction d'une heure au bout duquel les nodules de polymère ont un diamètre proche de 130 nm.

D (nm)	Surface développée par particule (m ²)	Nombre de particules	Surface totale développée (m ²)
300	$2,83.10^{-13}$	$3,22.10^{14}$	90,9
500	$7,85.10^{-13}$	$6,95.10^{13}$	54,6
1000	$3,14.10^{-12}$	$8,68.10^{12}$	27,3

Tableau 1. Evolution de la surface totale développée par des particules de silice de diamètre D pour une suspension telle que $C_{\text{silice}} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ (pour un volume total de 1L).

D (nm)	N_p/N_s
50	0,25
80	1
100	2
200	16
300	54
500	250
1000	2000

Tableau 2. Evolution du rapport N_p/N_s en fonction du diamètre moyen des particules de silice pour une polymérisation menée dans les conditions standard décrites en **Annexe 2** avec $C_{\text{silice}} = 10 \text{ g.L}^{-1}$.

Nous constatons aussi la présence de nodules dans la phase continue, d'autant plus importante que la taille du cœur de silice augmente, ce qui traduit bien le fait que le nombre d'objets en silice est en défaut. Lorsque $D=1000 \text{ nm}$, les objets hybrides sont très minoritaires par rapport à la population totale, ce qui rend leur observation difficile. Afin de les étudier de manière plus isolée, nous avons séparé par centrifugation modérée les particules hybrides, beaucoup plus massives que les nodules de polymère seuls (5 minutes de centrifugation à 2000 tours par minute sont suffisantes). Les résultats obtenus, représentés sur la Figure 11, nous montrent que la morphologie est identique quel que soit le temps de réaction, la taille des nodules évoluant de 130 nm au bout d'une heure vers 170 nm après 2 heures de réaction.

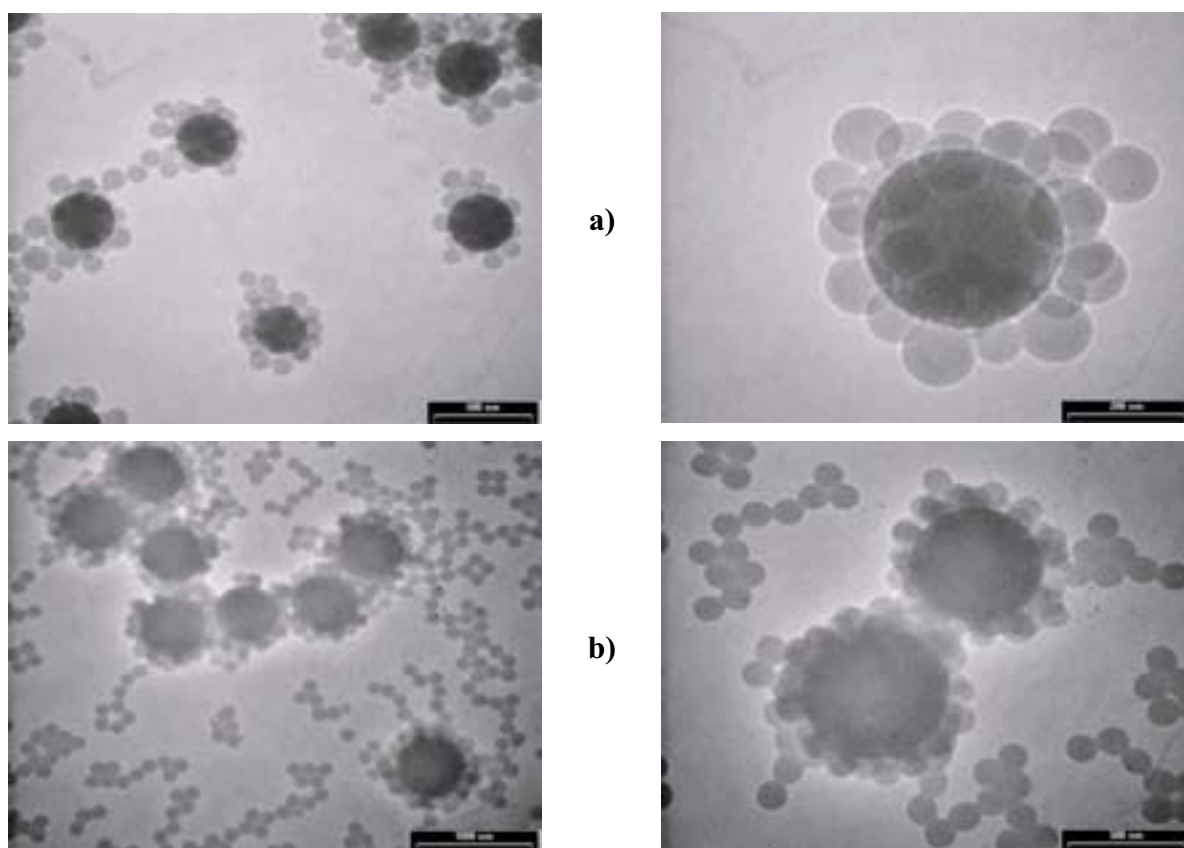


Figure 10. Particules hybrides à morphologie framboise obtenues après 1 heure de réaction à partir de particules de silice de : (a) 300 nm et (b) 500 nm de diamètre. Concentration en silice : 10 g.L⁻¹.

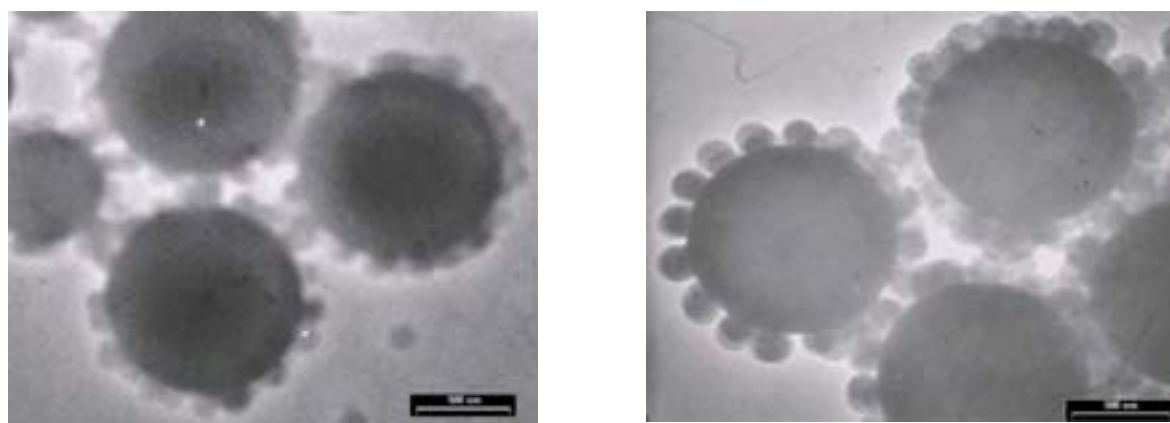


Figure 11. Particules hybrides à morphologie framboise obtenues à partir de particules de silice de 1000 nm de diamètre après 1 heure (à gauche) et 2 heures (à droite) de réaction. Les nodules de polymère isolés ont été éliminés au préalable par centrifugation. Concentration en silice : 10 g.L⁻¹.

Afin de s'assurer que les nodules de polymère sont bien présents sur toute la surface des billes de silice, nous avons également observé ces particules par MEB. En effet, sur ce genre de système, les artefacts inhérents à la technique d'observation peuvent conduire à des conclusions erronées, la MET ne permettant pas de déterminer avec précision la position relative des nodules de polymère par rapport aux objets inorganiques (cf. rappels sur les techniques de Microscopie Electronique dans l'**Annexe 4**). Les photographies représentées sur la **Figure 12** permettent d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'une agrégation de particules lors du séchage sur la grille d'observation mais bien d'une morphologie caractéristique de type « framboise », selon notre nomenclature. Une fois de plus, il est permis de constater que la taille des nodules de polymère, sur ces échantillons correspondant à un temps de réaction de deux heures, est proche de 170 nm. Enfin, la **Figure 13** permet elle aussi de réfuter l'argument d'une organisation particulière des objets lors du séchage car en l'absence du macromonomère, les particules de polymère sont nettement distinctes des billes de silice. Cette expérience démontre également que la morphologie framboise est totalement corrélée à la présence du macromonomère dans le système réactionnel.

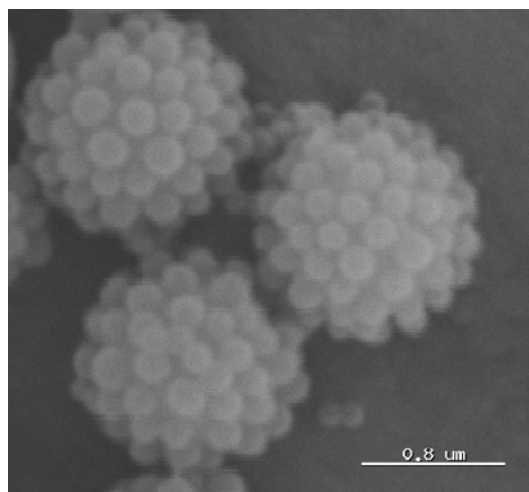
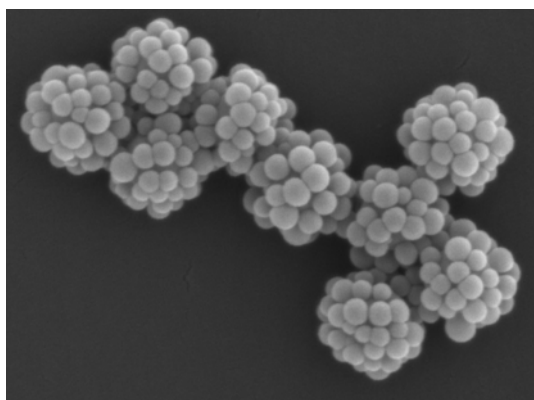


Figure 12. Clichés de MEB de particules hybrides à morphologie framboise obtenues après 2 heures de réaction à partir de particules de silice de 500 nm (à gauche) et 1000 nm de diamètre (à droite). Concentration en silice : 10 g.L⁻¹.

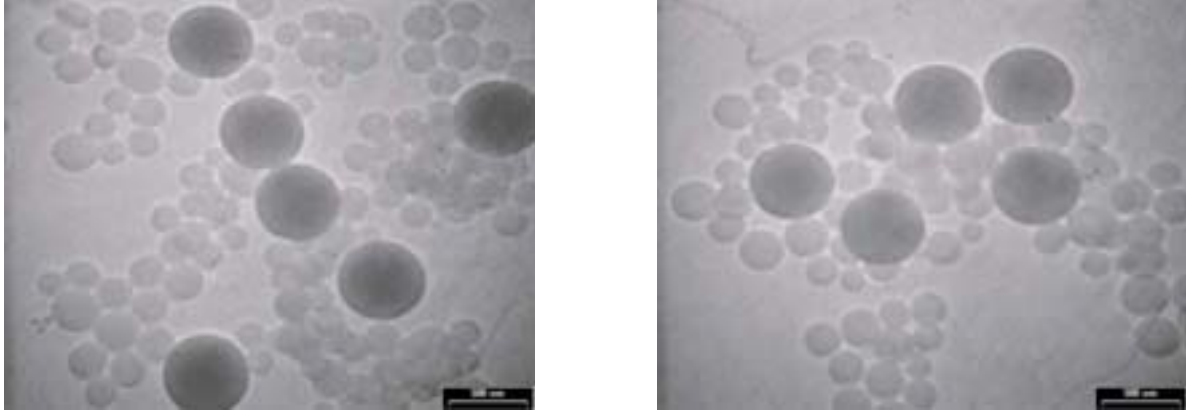


Figure 13. Morphologies obtenues après 2 heures de réaction à partir de particules de silice de 500 nm en absence de macromonomère. Concentration en silice : 10 g.L⁻¹.

Ces résultats, confrontés aux calculs du Tableau 2, nous permettent de prendre en compte un autre paramètre qui intervient nécessairement dans le processus. En effet, nous partons du principe que la présence du macromonomère assure le lien entre le support minéral et les particules organiques mais il est matériellement impossible, si nous prenons le cas des particules de silice de 500 nm, de répartir 250 billes de polystyrène de 290 nm de diamètre à la surface de chacune d’elles en fin de réaction. En d’autres termes, il existe une taille de nodules critique pour laquelle la surface totale développée par les particules de silice est intégralement saturée. Dans le **Tableau 3**, nous avons calculé le nombre de nodules de rayon r_p qu’il est possible d’organiser à la surface d’une bille de 500 nm de diamètre (soit $r_s=250$ nm) en fonction du diamètre des nodules – i.e. du temps de réaction – en faisant l’hypothèse, compte tenu des clichés de microscopie, que l’organisation du réseau est de type hexagonal, c’est-à-dire que :

$$S_p = 2\sqrt{3}.r_p^2$$

Dans ce calcul (et dans ceux analogues qui suivront), l’angle de contact entre les deux phases a été pris égal à 180°, c’est-à-dire selon un modèle de sphères dures qui ne peuvent pas s’interpénétrer. Nous avons par ailleurs pris en compte pour valeur de la surface totale disponible S la surface développée par un objet de rayon moyen (r_s+r_p), soit :

$$S = 4.\pi.(r_s+r_p)^2$$

Selon ces approximations, nous pouvons finalement écrire :

$$C_p = \frac{S}{S_p} = \frac{2.\pi}{\sqrt{3}} \times \left(1 + \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \quad \text{(IV.1)}$$

où C_p est le nombre de nodules de polymère qu'une particule de silice peut accueillir à sa surface. Si ce calcul n'est en toute rigueur valable que pour des valeurs de r_p très inférieures à r_s (autrement dit quand la surface de la silice est quasiment plane à l'échelle du nodule de polymère), il peut malgré tout nous fournir une approximation correcte du nombre de nodules par bille de silice.

Le rapport N_p/N_s étant voisin de 250 dans les conditions expérimentales choisies, nous voyons qu'au bout de 15 minutes environ, lorsque N_p/N_s devient égal à C_p , les particules de silice n'offrent plus assez de surface pour que tous les nodules en croissance puissent s'y développer. Ceci explique qu'une partie d'entre eux doit poursuivre leur croissance dans la phase continue, le phénomène étant d'autant plus marqué que la taille des billes de silice est grande, d'où la présence massive d'objets organiques non liés à la silice de 1 μm de diamètre. Sur les clichés de MEB de la Figure 12, nous voyons effectivement qu'après 2 heures de réaction, le nombre moyen de nodules de polymère sur une bille de 500 nm est environ égal à 50, résultat proche de la valeur estimée (cf. Tableau 3) et tout à fait convenable compte tenu des hypothèses de base de notre calcul.

D_{nodule} (nm)	Temps de réaction (min)	$S_p(\text{m}^2)$	C_p
50	~ 5	$2,17 \cdot 10^{-15}$	438,9
60	~ 10	$3,12 \cdot 10^{-15}$	316,0
80	20	$5,54 \cdot 10^{-15}$	190,7
130	60	$14,6 \cdot 10^{-15}$	85,2
170	120	$25,0 \cdot 10^{-15}$	56,4
290	<i>fin</i>	$72,8 \cdot 10^{-15}$	26,9

Tableau 3. Evolution du nombre de nodules qu'il est possible de placer à la surface d'une particule de silice ($D = 500$ nm) en fonction du temps de réaction.

Les observations que nous avons pu effectuer dans ce paragraphe confirment bien nos précédentes conclusions quant à l'importance du ratio N_p/N_s dans le phénomène de formation de particules dissymétriques. Elles se rapprochent ainsi de celles de Furusawa et collaborateurs qui avaient déjà rencontré de telles structures à base de particules de silice de 200 nm de diamètre et de polystyrène.^[17] Leur système, cependant, était relativement différent du nôtre dans la mesure où ils n'utilisaient pas de comonomère macromoléculaire mais de

l'hydroxypropylcellulose pour créer une affinité entre les constituants organiques et inorganiques.

Concentration en tensioactif

Afin de réduire le nombre de particules de polystyrène formées et d'en observer les répercussions sur la morphologie des particules hybrides, nous avons examiné l'influence de la concentration en tensioactif sur la réaction de polymérisation en présence de particules de silice de 200 nm de diamètre. Nous avons choisi de travailler à une concentration en silice de 20 g.L⁻¹ et, selon le même principe qu'habituellement, avons ajusté la concentration en macromonomère de la façon suivante :

$$C_{\text{Macro}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$$

De sorte que :

$$N_{\text{particules de silice}} = 2,170.10^{15}$$

$$\text{Surface totale développée} = 272,72 \text{ m}^2$$

Nombre de molécules de Macro : environ 2,51.10²⁰ soit 4,16.10⁻⁴ moles

Nombre de molécules de Macro / m² : environ 9,2.10¹⁷ (**1,5 μmole.m⁻²**)

Si nous nous plaçons dans des conditions rigoureusement identiques aux expériences précédentes ($C_{\text{TA}} = 20 \text{ CMC}$), nous devons obtenir une taille finale des nodules aux environs de 290 nm et selon les données du Tableau 2, en prenant en considération que nous travaillons à une concentration en silice deux fois plus élevée, nous devrions être en défaut de silice dans un rapport 1/8. Le principe du calcul effectué dans le Tableau 3 a été appliqué au cas d'une bille de silice de 200 nm de diamètre ($r_s=100 \text{ nm}$). Comme nous sommes dans une situation où r_s et r_p sont du même ordre de grandeur, l'approximation du réseau hexagonal utilisée l'équation IV.1. ne s'applique plus car l'interface polymère-silice ne peut plus être considérée plane. Aussi, les résultats du **Tableau 4** prennent en compte la surface totale développée par les particules de silice, ce qui est plus réaliste.

D'après ce tableau, l'obtention du rapport 8/1 ne peut réellement être respectée qu'aux temps de réaction inférieurs à une heure, i.e. tant que la « capacité d'accueil » C_p des billes de silice est suffisante, alors qu'en fin de processus, nous devrions statistiquement dénombrer 2 nodules par bille. Les clichés de MET représentés sur la **Figure 14** nous permettent de vérifier que les résultats expérimentaux sont conformes à cette prévision. Ce système nous permet également de confirmer que plus le temps de réaction est important, plus le nombre de nodules présents dans la phase continue – c'est-à-dire sans interaction avec un objet inorganique – est élevé.

D _{nodule} (nm)	Temps de réaction (min)	S _p (m ²)	C _p
50	~5	2,17.10 ⁻¹⁵	57,9
60	~10	3,12.10 ⁻¹⁵	40,3
80	20	5,54.10 ⁻¹⁵	22,7
130	60	14,6.10 ⁻¹⁵	8,6
170	120	25,0.10 ⁻¹⁵	5,0
290	720	72,8.10 ⁻¹⁵	1,7

Tableau 4. Evolution du nombre de nodules qu'il est possible de placer à la surface d'une particule de silice en fonction du temps de réaction.

Comme nous l'avons explicité au début de cette partie, le rôle du tensioactif dans un processus de polymérisation en émulsion concerne essentiellement la stabilisation des particules en croissance. Si nous nous plaçons à une concentration en tensioactif proche de sa CMC à température ambiante, nous sommes dans des conditions où nous n'avons pas de micelles dans le milieu. Comme ces micelles constituent, rappelons-le, le siège de l'évolution des nuclei en particules aux concentrations plus élevées en tensioactif, il est par conséquent logique de former un nombre d'objets polymères moindre, ce qui est équivalent, en termes de taille, à obtenir des particules plus grosses à taux de conversion égal.

Les clichés de MET représentés sur la **Figure 15** correspondent aux mêmes temps de réaction que ceux de la Figure 14, ce qui permet une comparaison directe des deux systèmes. Nous pouvons constater des différences notables par rapport au résultat précédent dès la première heure de réaction au bout de laquelle toutes les particules de silice sont entourées par une couronne de polymère sous la forme de plusieurs nodules dont la morphologie n'est pas très bien définie. Si le nombre moyen de ces « nodules » est analogue à celui de l'expérience précédente (8 environ), il apparaît que ceux-ci sont beaucoup plus « collés » à la surface. Ce résultat peut s'interpréter relativement facilement dans la mesure où la quantité de tensioactif, qui favorise la stabilisation des particules de polymère dans la phase continue, est 20 fois inférieure au cas de la Figure 14. Les nodules de polymère vont donc préférentiellement chercher à minimiser leur énergie de surface en venant se coller sur la bille de silice (pour laquelle ils possèdent une affinité grâce à l'adjonction du macromonomère) et en se juxtaposant entre eux, ce qui permet de justifier les structures en couronne.

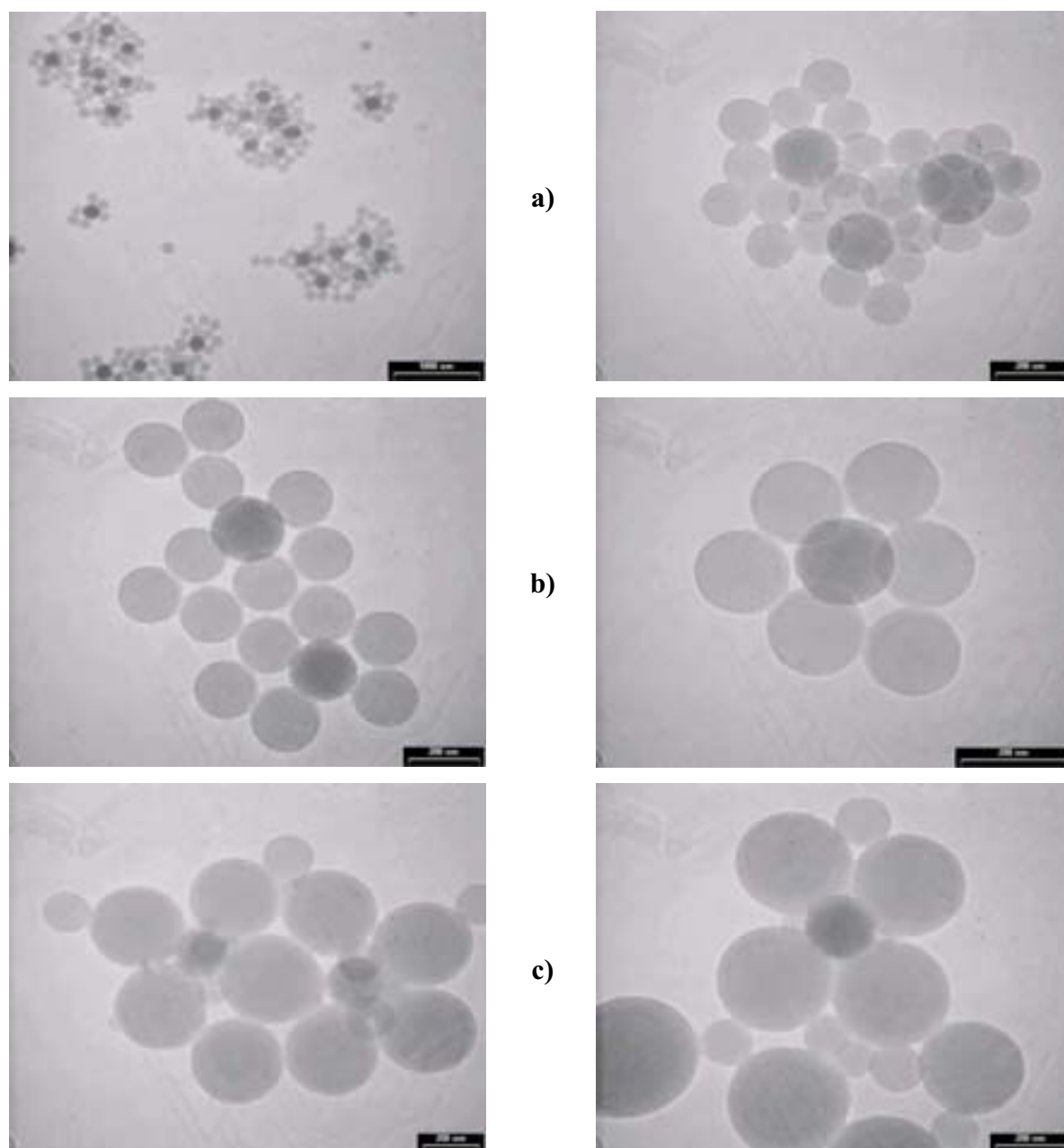


Figure 14. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides à base de particules de silice : (a) 1 heure ; (b) 2 heures ; (c) 14 heures. Taille de la silice de départ : 200 nm. Concentration en silice : 20 g.L^{-1} . Concentration en tensioactif : 20 CMC.

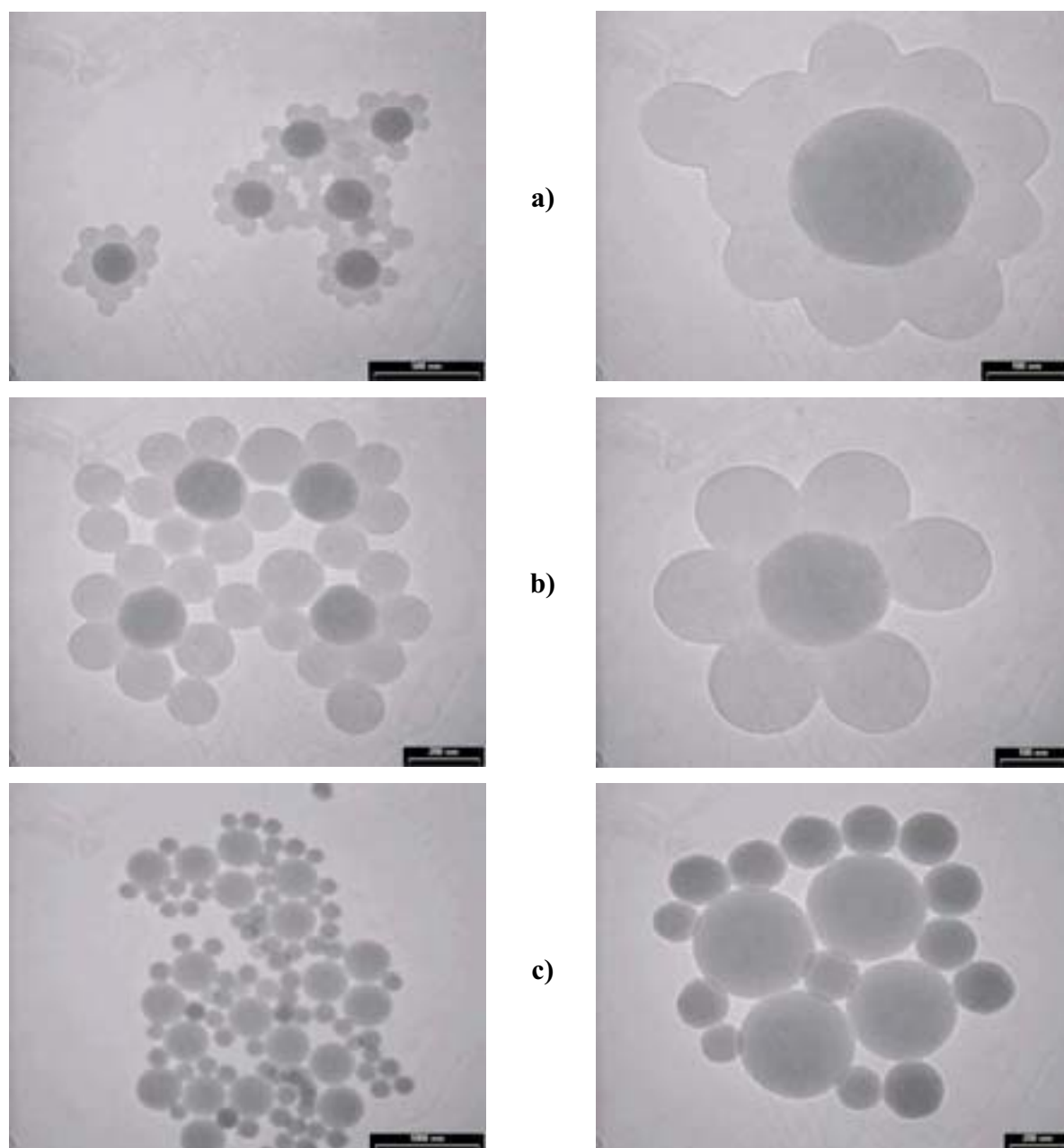


Figure 15. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides à base de particules de silice : (a) 1 heure ; (b) 2 heures ; (c) 14 heures. Taille de la silice de départ : 200 nm. Concentration en silice : 20 g.L⁻¹. Concentration en tensioactif : CMC.

Au bout de deux heures, nous observons que le ratio polymère/silice a baissé (de 8 à 6, en moyenne, en nombre d'objets) mais que la taille des nodules a augmenté. Comme la taille de ces nodules « de surface » est très homogène et qu'il n'y a quasiment pas d'objets organiques isolés, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'un phénomène de coalescence de nodules s'est produit. Ce mécanisme est vraisemblable dans la mesure où la quantité de tensioactif est 20 fois plus faible et par conséquent insuffisante pour permettre à tous les nodules formés initialement

d'évoluer sous forme de particules. Les photographies des échantillons prélevés après 14 heures de réaction (i.e. à conversion totale) abondent dans ce sens puisque la morphologie que nous obtenons est totalement inversée. Le nombre de nodules a diminué dans une telle proportion que ce sont désormais les particules de silice qui sont majoritaires, tout en demeurant, pour la plupart, intimement liées à un nodule de polymère.

Dans ce cas de figure où la quantité de tensioactif est relativement faible, il faut donc considérer que les phénomènes de nucléation sont cinétiquement favorisés à la surface des billes de silice dans les premières minutes de la réaction mais que pour des raisons thermodynamiques (le coût énergétique lié à la création d'une grande aire d'interface est trop élevé), tous les nuclei ne sont pas viables. En conséquence, le nombre de nodules évolue au cours du temps et nous retrouvons finalement une taille de nodules de 400 nm conforme aux prévisions de départ (supérieure à 290 nm).

c) Interprétation

Discussion sur la nucléation

Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe IV.2., il est admis que dans un processus de polymérisation en émulsion classique, la nucléation des particules de polymère s'effectue dans la phase continue. Dans notre systèmeensemencé, beaucoup de paramètres sont susceptibles de modifier ce mécanisme. En effet, la présence du macromonomère, que l'on peut considérer comme un comonomère bien qu'il soit présent en faibles quantités (moins de 1% massique), favorise l'adsorption des nuclei sur les particules de silice, ce qui nous amène à poser deux hypothèses quant au lieu de la nucléation.

Si nous considérons que celle-ci s'opère exclusivement dans la phase continue, alors les morphologies rencontrées ne peuvent résulter que de l'adsorption des particules de polymère à la surface de la silice à un instant donné de la polymérisation (et selon toute probabilité, alors qu'elles ne sont encore qu'à l'état de germes). Pour schématiser, cette configuration reviendrait à considérer que les morphologies framboise et bonhomme de neige sont issues d'un phénomène d'auto-assemblage entre particules d'espèces différentes.

L'autre mécanisme consiste à envisager que l'adsorption préalable du macromonomère apporte des motifs polymérisables à la surface-même de la silice et donc, potentiellement, déplace une partie des phénomènes de nucléation. Seule une analyse approfondie des instants initiaux de la réaction de polymérisation, i.e. dès les premières minutes, pourrait peut-être améliorer la compréhension de ce phénomène. Si les résultats que nous possédons à l'heure actuelle ne nous permettent pas de trancher avec certitude entre ces

deux possibilités, une conjonction des deux mécanismes agissant de manière concertée n'étant pas non plus à exclure, le principe d'un assemblage des nodules sur la surface inorganique nous paraît malgré tout le plus vraisemblable.

Discussion sur la croissance

Une fois que la nucléation a eu lieu, selon l'une des hypothèses que nous venons de poser, la croissance des nodules de polymère s'effectue préférentiellement à la surface du support inorganique. L'éventualité selon laquelle les particules pourraient croître dans la phase continue puis venir s'adsorber à un moment donné sur la surface impliquerait nécessairement la désorption d'autres particules qui s'étaient adsorbées préalablement. Cette hypothèse reviendrait alors à considérer qu'il existe un équilibre dynamique permanent d'adsorption-désorption, phénomène vraisemblable dans le cas de molécules mais fortement improbable pour des particules. Si nous écartons cette explication, il nous faut alors nous interroger quant au nombre de nodules présents à la surface qui, de toute évidence, évolue au cours du temps lorsque le nombre de précurseurs inorganiques est nettement en défaut par rapport au nombre de nodules formés (i.e. dans le cas des framboises).

Entre deux instants suffisamment éloignés, nous avons en effet vu que la taille de ces derniers variait notablement. En supposant, comme les clichés de MET que nous avons pu effectuer semblent l'indiquer, que dans le même temps le taux de recouvrement des particules de silice par le polymère reste identique (uniforme et de type monocouche), il est par conséquent nécessaire que des nodules de polymère disparaissent de la surface au cours de la réaction de polymérisation. Deux hypothèses peuvent là encore être avancées : soit les nodules fusionnent au cours de la réaction (disparition de petits nodules absorbés par des nodules plus gros), soit une sélection s'opère à la surface, les nodules les plus fortement adsorbés étant obligés d'expulser, faute de place suffisante pour se développer, leurs voisins liés plus faiblement à la surface inorganique. En observant les clichés de MEB que nous avons reproduits sur la Figure 12, nous pouvons remarquer à la surface des billes de silice (en particulier pour un diamètre de 500 nm) la présence de petits nodules de polymère entourés de nodules de taille plus importante. Cette observation va *a priori* à l'encontre de l'hypothèse de fusion des nodules, à moins que celle-ci ne s'opère de façon hétérogène à la surface. Par contre, elle peut s'expliquer selon le modèle d'expulsion, certains nodules pouvant subsister à la surface en dépit de la croissance de leurs proches voisins sans pour autant poursuivre la leur, celle-ci étant limitée par l'encombrement stérique. Ce modèle permet aussi de justifier l'augmentation au cours du temps du nombre de nodules présents dans la phase continue, que

nous avons constatée sans la quantifier précisément, au sein de laquelle ils poursuivent leur croissance selon le mécanisme classique en conservant une faible dispersion en taille, comme cela est illustré sur la Figure 10.

d) Conclusion

Nous pouvons conclure de cette étude que l'utilisation d'un système silice/macromonomère permet d'obtenir des particules dissymétriques de faibles dimensions (moins de 100 nm) jusqu'à potentiellement plus de 400 nm (en considérant la partie organique et inorganique). Nous avons montré que le rôle du macromonomère était essentiel pour obtenir ces particules hybrides et que l'ajustement de la taille et/ou de la concentration de la silice dans le milieu réactionnel pouvait permettre de maîtriser (ou du moins prévoir) la morphologie prédominante de ces particules en cours ou en fin de réaction.

Par ailleurs, parmi les différentes hypothèses que nous avons formulées quant au mécanisme de la réaction de polymérisation, nous sommes arrivés à la conclusion que rapidement après la nucléation dans la phase continue, les nodules de polymère s'adsorbent à la surface des billes de silice avant d'y poursuivre leur croissance. Ceci permet d'expliquer que lorsque le nombre de précurseurs de silice - en fait, la surface totale inorganique disponible - est suffisant, nous obtenons des particules hybrides avec un nombre de nodules constant, la taille seule évoluant au cours du temps (objets dissymétriques quand un rapport statistique 1 pour 1 est respecté), alors que l'obtention de morphologies de type framboise fait intervenir un processus d'expulsion de certains nodules.

Dans le cas où la concentration en tensioactif est plus faible (de l'ordre de la CMC), la croissance des nodules de polystyrène est dans un premier temps privilégiée à la surface des objets minéraux puis le nombre de nodules évolue en fonction du temps, la quantité de tensioactif étant insuffisante pour stabiliser tous les objets nucléés, pour atteindre une valeur finale prédictible.

Nous allons à présent nous intéresser au cas de particules de silice fonctionnalisées de manière covalente en exploitant les conclusions que nous avons tirées de notre étude à partir du système impliquant le macromonomère, l'objectif principal étant, rappelons-le, l'obtention de structures dissymétriques. Nous nous restreindrons, dans ce cadre, à des tailles de précurseurs inférieures ou égales à 200 nm.

IV.4. Utilisation de particules de silice fonctionnalisées

a) Greffage covalent d'un trialkoxysilane fonctionnel

En suivant la même stratégie que dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés à l'obtention de particules dissymétriques avec pour précurseurs des particules de silice fonctionnalisées par des trialkoxysilanes porteurs de groupements polymérisables de type méthacrylate (notamment le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane que nous noterons MMS par la suite). Le processus de greffage ayant déjà été décrit dans le Chapitre I, nous ne reviendrons pas ici sur son mécanisme. Cette étude nous permettra entre autres d'effectuer un comparatif par rapport aux résultats obtenus avec le Macro, ce dernier ayant contribué à associer silice et polymère via des interactions faibles (de type liaisons hydrogène) et non pas de manière covalente.

b) Influence de différents paramètres

Nombre de précurseurs

La synthèse de particules d'environ 80 nm de diamètre a d'abord été effectuée en ajoutant l'équivalent de 0,1 fonction méthacrylate par nm² de surface géométrique disponible, ce qui représente environ 0,167 μmoles de MMS par m². Après le traitement de purification adéquat, tel que décrit en Annexe 1, pour obtenir une suspension aqueuse à pH proche de la neutralité, nous avons réalisé la polymérisation en émulsion de styrène en utilisant les quantités suivantes, en accord avec celles du Tableau 2, de sorte que :

$$C_{\text{Silice}} = 10 \text{ g.L}^{-1}$$

$$N_{\text{particules de silice}} = 1,696 \cdot 10^{16} \text{ (dans 1L)}$$

$$\text{Surface totale développée} = 340,91 \text{ m}^2$$

Les clichés de MET représentés sur la **Figure 16** illustrent l'évolution morphologique des particules formées au cours de la réaction. Il est possible de distinguer nettement les objets hybrides après seulement 15 minutes de réaction, alors que la taille du nodule de polymère est environ égale à 50 nm. L'évolution de cette dernière en fonction du temps suit ensuite un profil identique à celles que nous avons observées sur le système silice/macromonomère. Nous pouvons par ailleurs remarquer que la quantité de particules de silice est en moyenne 2 fois plus importante que celle favorisant l'obtention des morphologies dissymétriques. Ceci s'explique par une surestimation de la taille moyenne des billes de silice, les clichés de MET donnant une taille moyenne aux environs de 65 nm (imputable à une

petite variation des paramètres expérimentaux lors de la synthèse des billes). Ce résultat est cependant cohérent avec l'observation effectuée puisque :

$$\left(\frac{80}{65}\right)^3 \approx 1,9$$

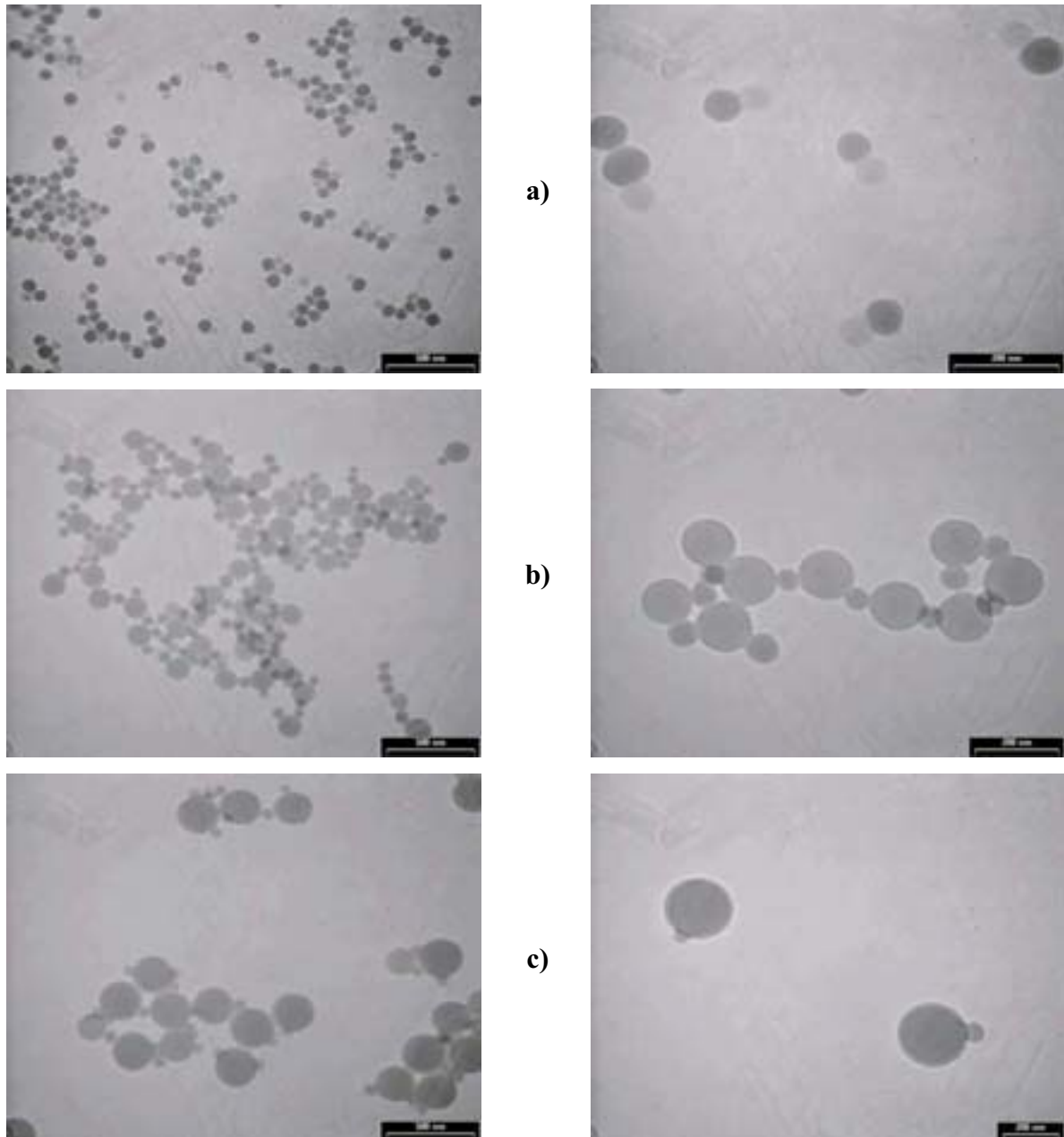


Figure 16. Particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec 0,1 MMS/nm² après : (a) 15 minutes ; (b) 1 heure ; (c) 2 heures de réaction. Taille réelle de la silice de départ : 65 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC.

En revanche, nous pouvons encore une fois observer que le rapport N_p/N_s se conserve au cours du temps. Pour la population d'objets, minoritaire, pour lesquels la particule de silice n'est associée qu'à un nodule de polymère, l'accroissement en taille de la partie organique au cours du temps permet l'évolution de la morphologie haltère en bonhomme de neige.

De manière similaire à ce que nous avons réalisé dans le cas du macromonomère, nous avons corrigé la quantité de silice ajoutée au départ pour privilégier l'obtention de structures dissymétriques. Pour ce faire, la même suspension de départ a été utilisée en rectifiant les proportions en particules de silice selon les conditions suivantes :

$$C_{\text{Silice}} = 5 \text{ g.L}^{-1}$$

De sorte que :

$$N_{\text{particules de silice}} = 0,848.10^{16} \text{ (dans 1L)}$$

$$\text{Surface totale développée} = 170,45 \text{ m}^2$$

Sur la **Figure 17**, nous avons représenté l'évolution de la morphologie de particules synthétisées. Nous observons une fois de plus que l'ajustement de la concentration de silice de façon à se placer dans le bon ratio de nombres de particules permet d'obtenir majoritairement des objets dissymétriques à morphologie haltère puis bonhomme de neige, lorsque le temps de réaction augmente. De ce point de vue, il existe donc une totale similarité avec le système impliquant le macromonomère.

Taille des précurseurs

De manière analogue à la partie précédente, l'influence de la taille des particules minérales sur la morphologie des particules hybrides formées a également été étudiée. Nous avons ainsi préparé une suspension de particules de silice de taille moyenne proche de 170 nm et fonctionnalisées par du MMS dans les mêmes proportions que celles que nous venons d'utiliser (0,1 fonction polymérisable par nm^2). La polymérisation en émulsion a ensuite été réalisée en prenant une concentration en silice égale à :

$$C_{\text{Silice}} = 10 \text{ g.L}^{-1}$$

En d'autres termes, si les conditions de la polymérisation étaient rigoureusement identiques à celles effectuées avec le macromonomère, nous devrions nous situer, selon un calcul semblable à ceux effectués dans le Tableau 2, dans un rapport N_p/N_s voisin de 10 et obtenir des morphologies présentant plusieurs nodules de polymère par bille.

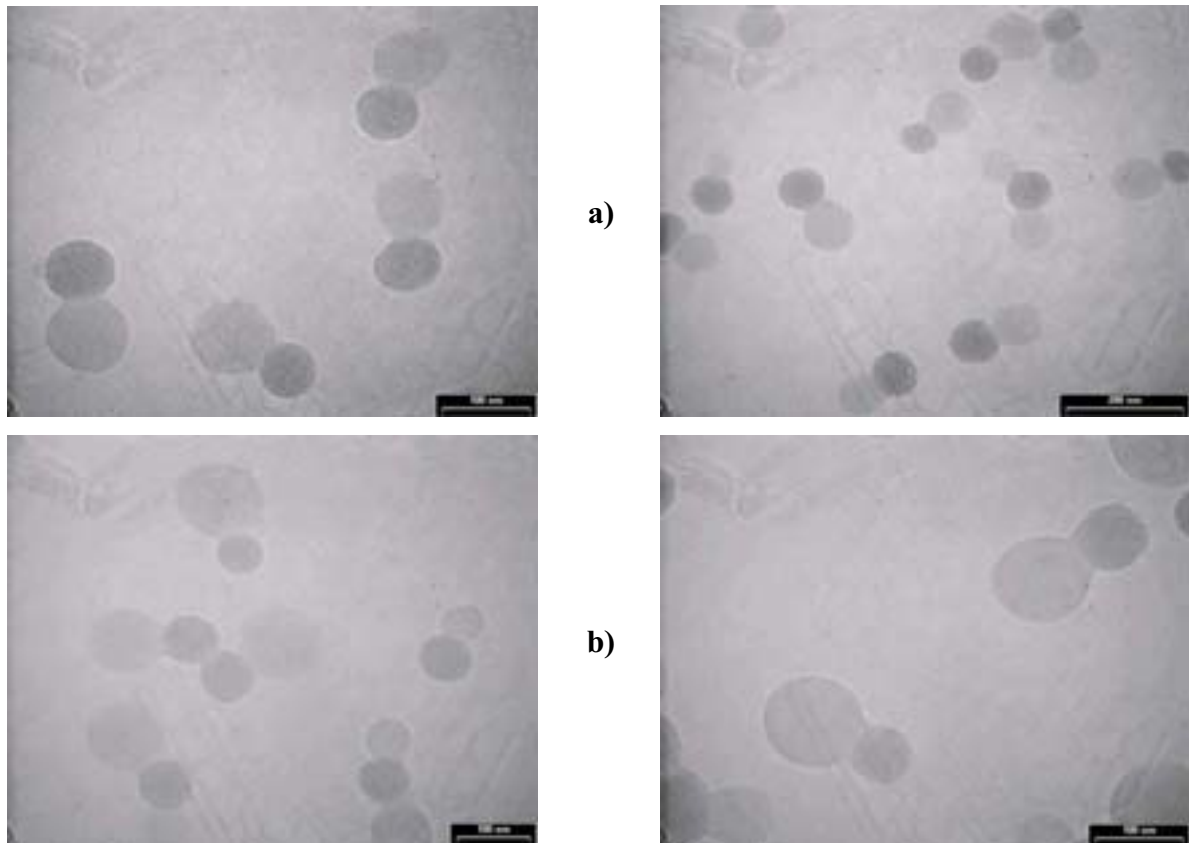


Figure 17. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec $0,1 \text{ MMS/nm}^2$: (a) 1 heure ; (b) 2 heures. Taille de la silice de départ : 65 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC.

Des clichés correspondant aux prélèvements effectués à différents temps de réaction sont représentés sur la **Figure 18**. Nous pouvons déjà constater au bout d'une heure que si des nodules de polymère sont bien présents à la surface, l'angle de contact du polymère sur la silice est nettement plus important que dans le cas du système avec macromonomère alors que la concentration en tensioactif est identique dans les deux cas. Cette observation est une preuve indirecte de la modification chimique de la surface des précurseurs inorganiques qui a augmenté leur compatibilité avec le polymère. L'évolution de la morphologie en fonction du temps, appuyée par les clichés de MEB de la **Figure 19**, est probablement la plus intéressante à commenter, dans la mesure où nous n'observons pas de particules de polymère libres alors même que le nombre de nodules à la surface des billes de silice reste identique. Cette double constatation nous amène à la conclusion que dans le cadre de ce système, aucun phénomène d'expulsion de nodules ne se produit. Ce résultat est cohérent dans la mesure où les nodules en croissance sont liés de manière covalente, par l'intermédiaire de l'agent de couplage, à la surface inorganique.

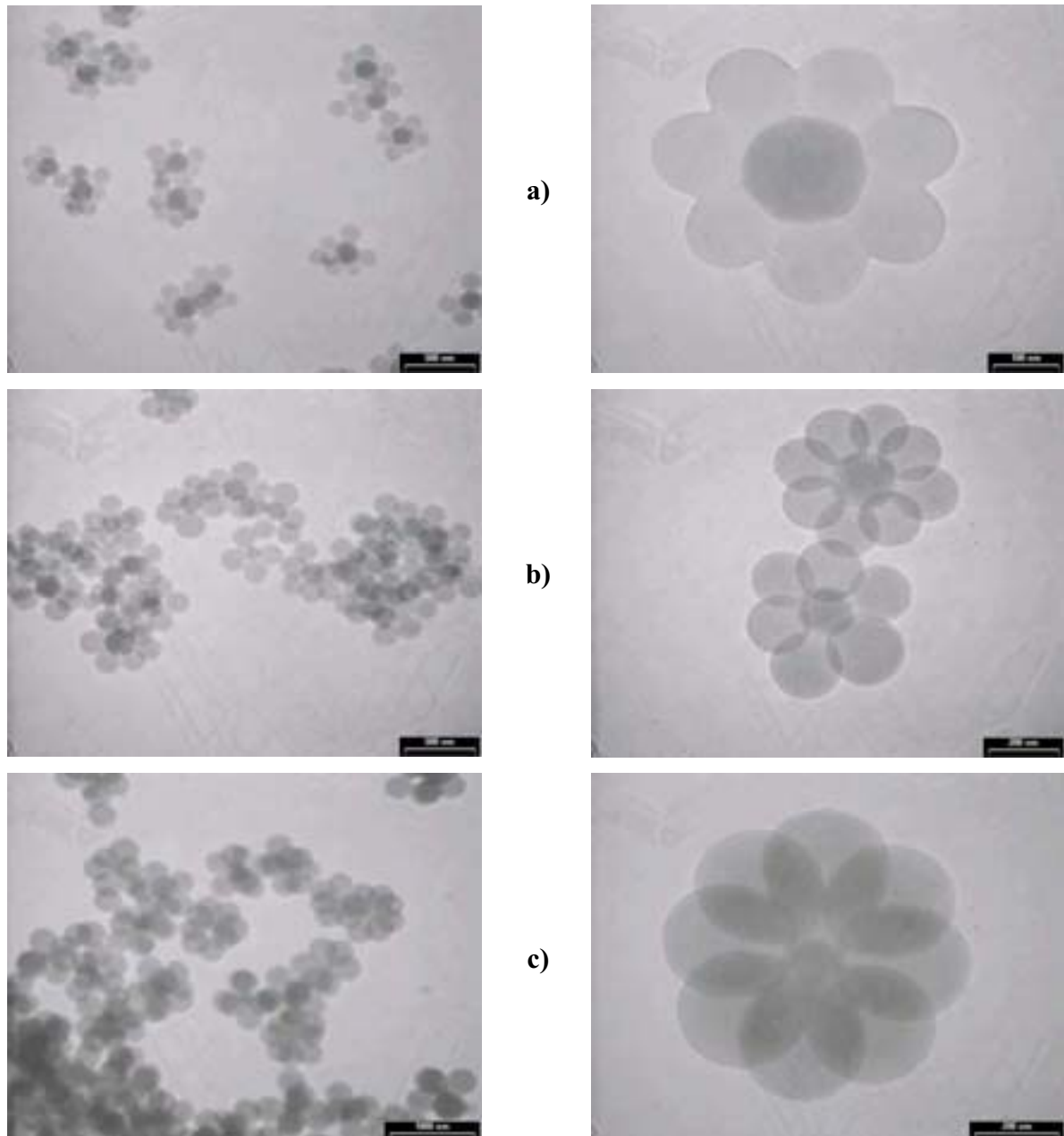


Figure 18. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec $0,1 \text{ MMS/nm}^2$: (a) 1 heure ; (b) 2 heures ; (c) fin de réaction. Taille de la silice de départ : 170 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC.

Si nous considérons ce point acquis, il n'en demeure pas moins qu'un problème d'encombrement stérique doit nécessairement se poser lorsque les nodules, dont le nombre est donc fixé après la première heure, augmentent en taille. Au bout d'une heure en effet, la morphologie prédominante est de type « marguerite » avec des nodules de polymère qui forment une couronne autour du cœur inorganique. Le nombre de nodules par particule varie

entre 6 et 8, ce qui est représentatif d'une légère polydispersité en taille de la suspension initiale de silice. Lorsque ce nombre est faible, les centres de gravité des nodules de polymère apparaissent situés dans un même plan.

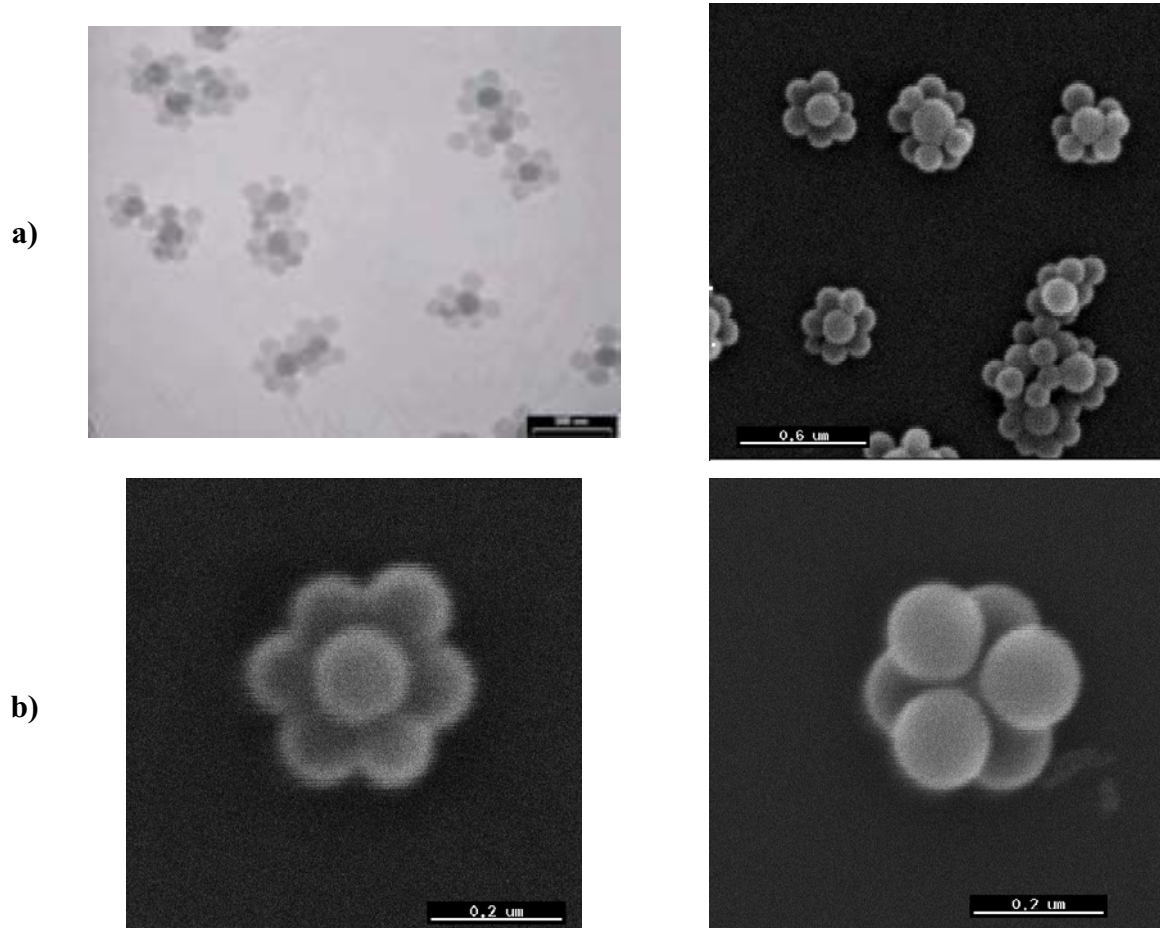


Figure 19. Particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec 0,1 MMS/nm² selon les conditions de la Figure 18.

(a) Comparaison des clichés de MET et de MEB après 1 heure de réaction.

(b) Evolution morphologique de type « couronne » ou « marguerite » (après 1 heure) vers « hexapode » (après 2 heures).

Comme nous avons vu que le paramètre énergie de surface était fondamental dans nos systèmes, c'est encore à lui que nous pouvons faire appel pour expliquer ce résultat. La morphologie « marguerite » permet en effet de maximiser les aires de contact entre deux nodules, c'est à dire de diminuer l'aire interfaciale entre le polymère et la phase continue. Toutefois, au fur et à mesure que leur taille augmente, les nodules ne peuvent plus rester dans cette configuration et sont contraints de se réorganiser différemment à la surface, leur départ de celle-ci étant impossible. Nous constatons ainsi que les centres de gravité des nodules

quittent le plan équatorial des particules de silice et se répartissent avec homogénéité au niveau des deux hémisphères, donnant naissance à des morphologies nouvelles de type « multipode », semblables à celles schématisées sur la **Figure 20**. Sur la **Figure 18b**, dans la colonne de droite, nous pouvons notamment distinguer clairement une structure « hexapode » et une structure « octopode », les centres de gravité situés dans un même hémisphère formant des figures triangulaires équilatérales et carrées, respectivement. Ces situations correspondent bien entendu aux cas où au bout d’une heure nous avons des couronnes avec 6 et 8 nodules, mais des objets multipodes avec 5, 7 ou 9 nodules peuvent aussi être rencontrés.

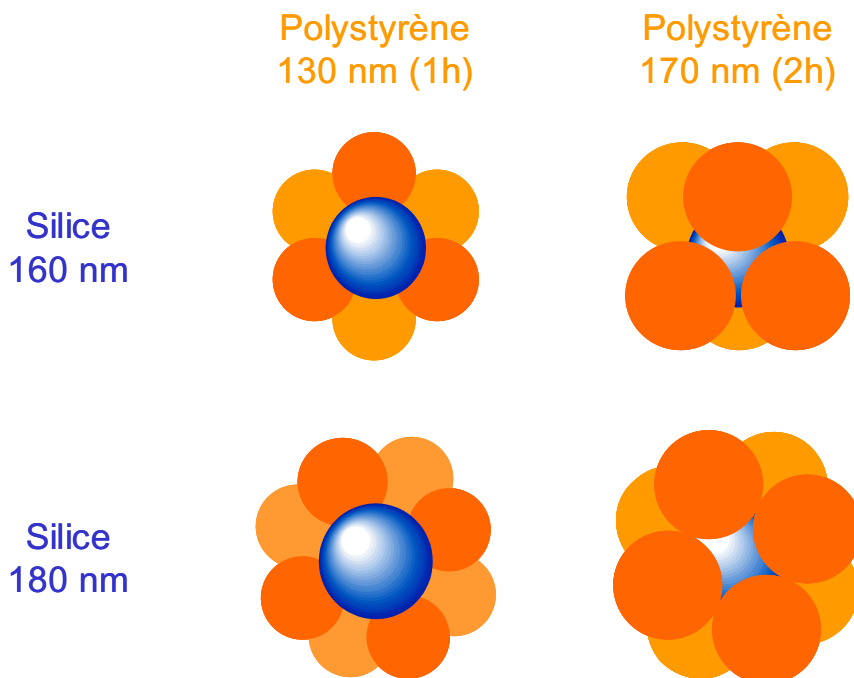


Figure 20. Représentation schématique de l’évolution morphologique de « marguerite » en « multipode » pour deux tailles de silice proches de 170 nm.

Taux de couverture en fonctions polymérisables

Afin de valider l’hypothèse d’une plus grande affinité du polymère pour la silice dans ces systèmes fonctionnalisés, nous avons cherché à étudier l’influence de la concentration en groupements méthacrylate présents à la surface des particules de silice. L’expérience précédente a donc été effectuée dans des conditions en tous points identiques, si ce n’est que la quantité de MMS ajoutée lors de la fonctionnalisation des précurseurs était 10 fois plus importante (à hauteur de 1 fonction par nm^2 soit $1,67 \mu\text{moles}/\text{m}^2$).

Nous avons observé dès la première heure de réaction la formation d’agrégats de particules conférant au milieu réactionnel un aspect floclé caractéristique. Quelques clichés

représentatifs d'un échantillon prélevé après 1 heure de réaction, présentés sur la **Figure 21**, permettent de mieux comprendre cette observation. Si nous constatons en effet toujours la présence de nodules de polymère à la surface des billes de silice, ceux-ci sont plus nombreux et de taille moins homogène. Certains nodules de grande taille connectent même des particules de silice entre elles, ce qui est le signe annonciateur de la floculation des particules.

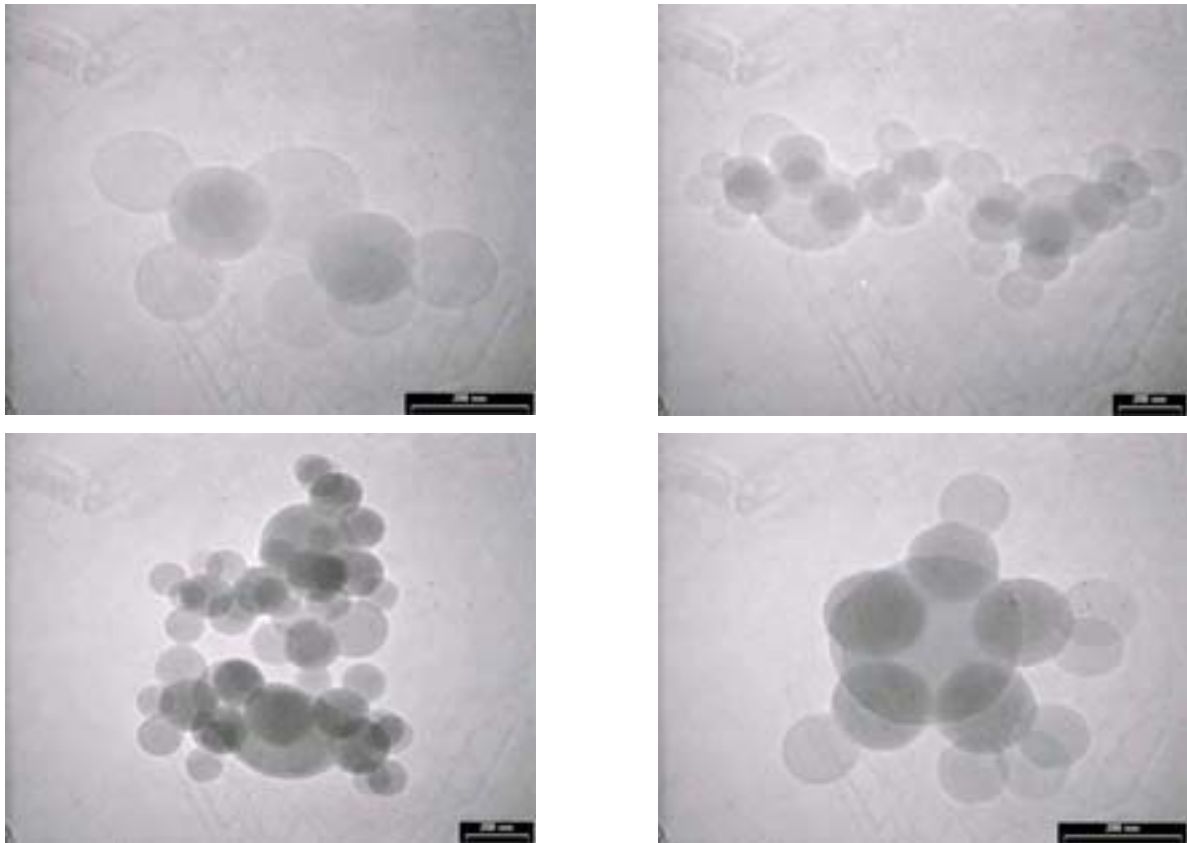


Figure 21. Particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec $1 \text{ MMS}/\text{nm}^2$ après 1 heure de réaction. Taille de la silice de départ : 170 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC.

Aux temps de réaction plus avancés, les échantillons sont très agrégés et les clichés de microscopie n'apportent pas d'information supplémentaire. Nous pouvons donc conclure qu'à des taux de couverture dix fois plus élevés, la densité de groupements méthacrylate en surface privilégie fortement la croissance des nodules de polymère à la surface des particules de silice, certaines d'entre elles étant même au cours de la réaction encapsulées par le polymère pour former des structures cœur-écorce.

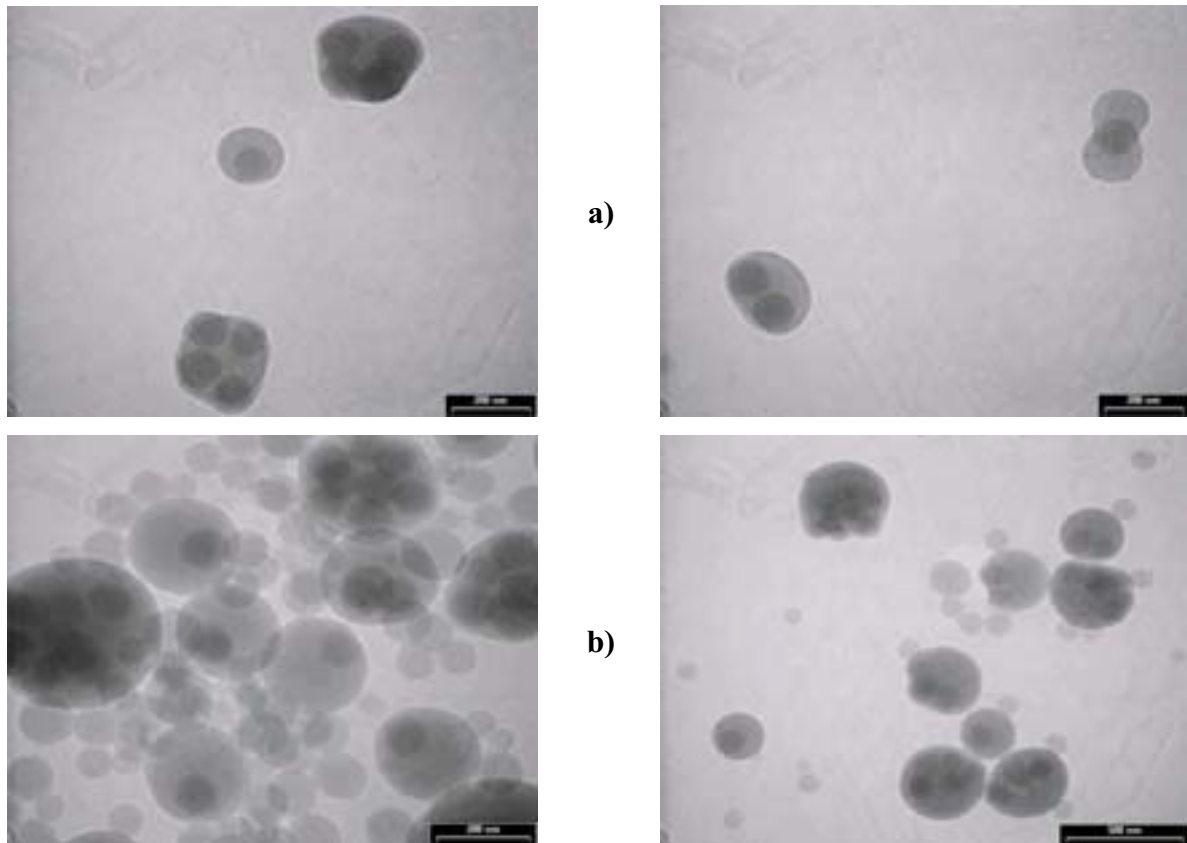


Figure 22. Particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec 5 MMS/nm² après : (a) 30 minutes ; (b) 1 heure de réaction. Taille de la silice de départ : 100 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC.

Des résultats semblables ont été obtenus avec des particules de silice de 100 nm fonctionnalisées à raison de 5 fonctions méthacrylate par nm². Comme illustré par la **Figure 22**, la variété des morphologies observées au bout de 30 minutes peut être attribuée à des phénomènes d'encapsulation ou de nucléation multiple qui confirment la grande affinité du polymère en croissance pour la surface inorganique. Nous constatons aussi la présence significative de structures de type cœur-écorce décentré, c'est-à-dire des particules composites sphériques comportant un seul cœur inorganique entouré de polymère mais dont le centre géométrique ne coïncide pas avec celui de l'objet final. Selon la nomenclature du Chapitre III, nous avons donc ici affaire à des particules dissymétriques au sens de la chimie dans le volume (répartition non centrosymétrique de la constitution chimique) mais non en termes géométriques ni de chimie de surface. Les clichés correspondant à un temps de réaction d'une heure confirment l'existence de cette morphologie avec une encore plus grande certitude puisque nous pouvons observer, grâce au grossissement des nodules de polymère, que les particules de silice se situent principalement à la périphérie des colloïdes composites. Comme

nous l'avons représenté sur la Figure 3 au début de ce chapitre, l'accroissement de l'affinité du polymère pour le support inorganique par l'augmentation du nombre de fonctions polymérisables en surface conduit bien à des morphologies très différentes, plutôt proches du type cœur-écorce, de celles de particules dissymétriques.

Nature de l'agent de couplage

A la lumière de ces derniers résultats, nous pouvons maintenant concevoir que la nature chimique de l'agent de fonctionnalisation peut aussi influencer la morphologie des objets hybrides synthétisés. Pour vérifier la validité de cette hypothèse, des expériences analogues à celles que nous venons de décrire ont été effectuées en utilisant comme molécule fonctionnelle le méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Cette molécule, que nous noterons γ -MPS par commodité, diffère essentiellement du MMS par sa plus longue chaîne alkyle entre l'atome de silicium et le groupe méthacrylate, ce qui lui confère un caractère légèrement plus hydrophobe.

La réaction de polymérisation a été effectuée à partir d'une suspension de particules de silice d'environ 80 nm de diamètre fonctionnalisée à raison de 0,1 fonction par nm^2 dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$C_{\text{Silice}} = 10 \text{ g.L}^{-1}$$

$$N_{\text{particules de silice}} = 1,696 \cdot 10^{15} \text{ (dans 1L)}$$

Les résultats de l'expérience, représentés sur la **Figure 23**, traduisent une différence de comportement notable du γ -MPS par rapport au MMS dans la mesure où au bout d'une heure, le nombre de nodules par particule de silice (entre 3 et 5) est significativement supérieur que la valeur « théorique », égale à 1, prévue par le Tableau 3 dans de telles conditions. Comme la quantité de précurseurs est comparable, ce résultat tend à prouver que la réactivité de la surface de la silice est plus importante puisque davantage de nuclei s'y sont formés ou y ont été capturés dans les premiers instants de la réaction. Ce résultat peut s'interpréter par le fait que la chaîne carbonée du γ -MPS permet d'espacer le motif méthacrylate de la surface des particules de silice, rendant celle-ci plus réactive. Après 2 heures de réaction, la taille moyenne des nodules a augmenté mais ceux-ci sont toujours liés à la surface inorganique (pas d'objets isolés), ce qui confirme des observations déjà effectuées sur d'autres systèmes. Nous voyons en outre que c'est une morphologie de type « pentapode », avec cinq nodules de polymère pour une bille de silice, qui est majoritaire.

De manière analogue que pour le MMS, nous avons aussi effectué une synthèse avec des particules de silice fonctionnalisées avec des taux de recouvrements proches de 1 fonction par nm². Comme le montre la **Figure 24**, nous sommes à nouveau dans une configuration dans laquelle le polymère mouille très bien la surface de la silice. Au bout de 30 minutes, nous observons déjà des phénomènes de polyencapsulation (cf. **24a** à gauche : plusieurs particules sont emprisonnées dans une gangue de polymère) ou de simple encapsulation (cf. **24a** à droite : morphologie cœur-écorce). Cette observation est confirmée après une heure de réaction, la taille des agrégats devenant de plus en plus importante alors que la pourcentage volumique de polymère dans les objets ayant conservé une structure cœur-écorce augmente. Aux temps plus longs, le milieu flocule et prend en masse et il devient difficile, sinon impossible, d'observer des objets isolés.

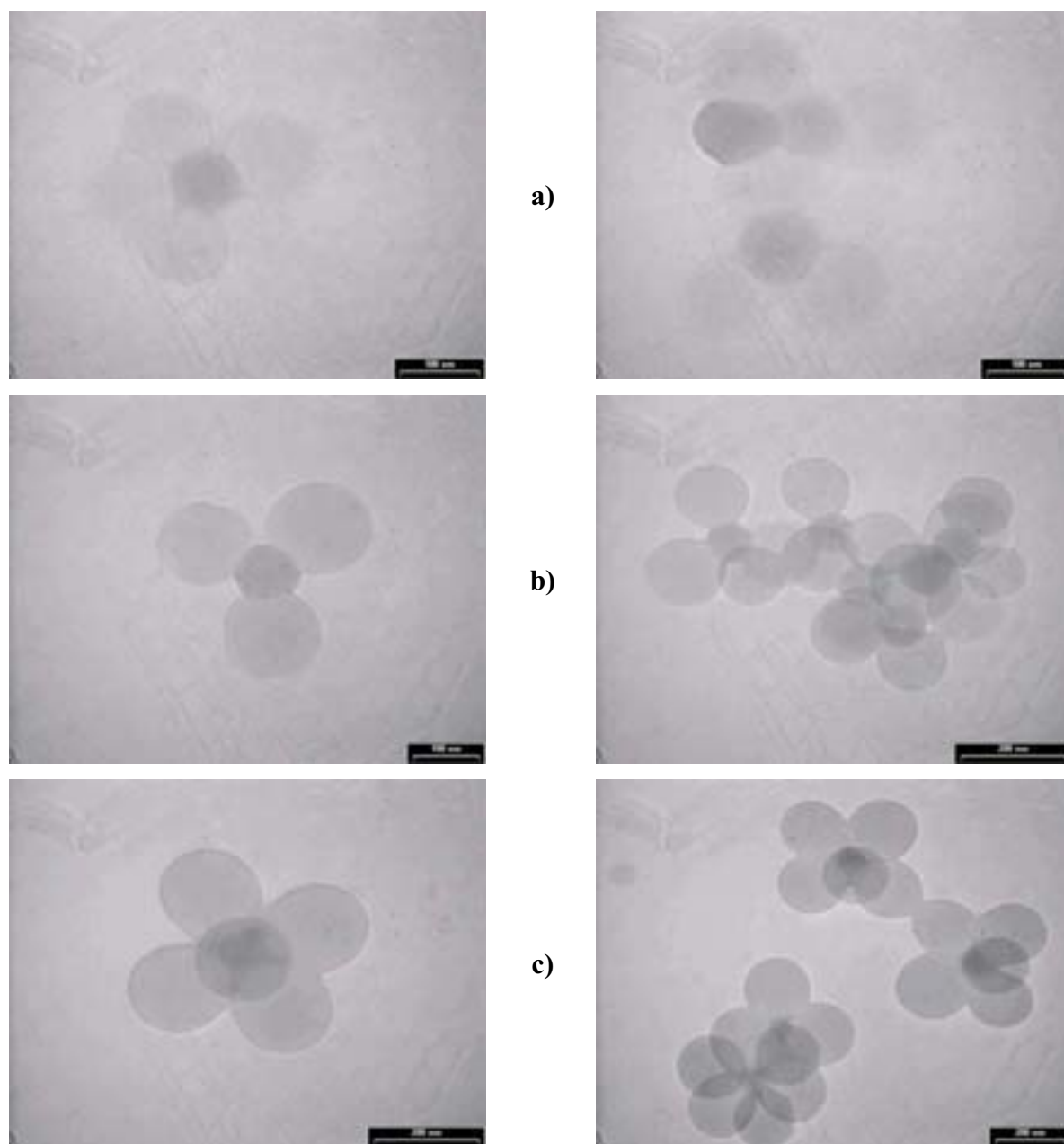


Figure 23. Particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec $0,1 \gamma$ -MPS/nm² après : (a) 30 minutes ; (b) 1 heure ; (c) 2 heures de réaction. Taille de la silice de départ : 80 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC.

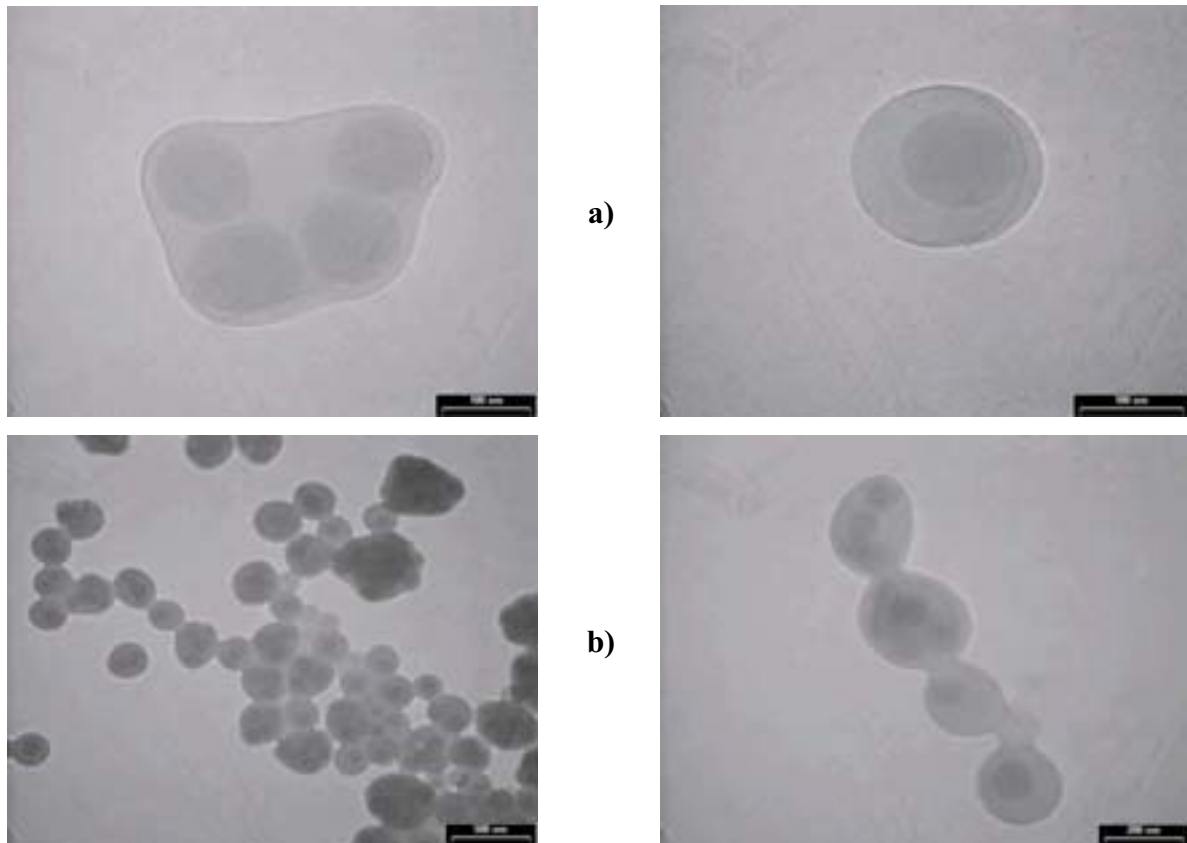


Figure 24. Particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec 1 γ -MPS/nm² après : (a) 30 minutes ; (b) 1 heure de réaction. Taille de la silice de départ : 80 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC.

c) Interprétation

La synthèse de l'ensemble des résultats que nous venons de décrire nous amène à la conclusion que la présence de manière exclusive des groupements polymérisables à la surface des particules de silice modifie fondamentalement la physico-chimie du système que nous étudions. La différence majeure réside dans la nature-même de l'agent compatibilisant qui est greffé chimiquement sur les particules. Une fois capturés par la surface inorganique, les nodules de polymère en croissance n'ont plus la possibilité de s'en détacher ce qui permet d'expliquer, dans des conditions où les concentrations en tensioactif sont comparables, l'invariance du nombre moyen de nodules par particule et par conséquent l'évolution morphologique au cours du temps (par exemple, de la morphologie « couronne » ou « marguerite » vers les hexapodes ou octopodes).

Nous avons également pu établir que la nature de l'agent de fonctionnalisation et sa densité à la surface des particules inorganiques modifiaient radicalement la morphologie des particules hybrides formées. A taux de couverture semblable, le γ -MPS semble en effet

conférer une plus grande réactivité à la surface de silice (outre le fait qu'elle renforce le caractère hydrophobe de la surface, la chaîne propyle agit comme un espaceur) que le MMS. Nous avons également constaté que l'augmentation du taux de greffage du silane fonctionnel conduisait à l'obtention de morphologies de type cœur-écorce ou de polyencapsulation, résultats illustrant la très bonne compatibilité entre le précurseur minéral et le polymère formé *in situ* à de telles densités de greffage en groupements méthacrylate.

IV.5. Adsorption de surfmères à la surface des particules de silice

a) Principe

Le terme surfmère est utilisé pour désigner des molécules porteuses de deux types de groupements chimiques. Ces composés présentent, d'une part, un caractère amphiphile car ils possèdent une partie hydrophobe associée à une tête polaire hydrophile. Ils sont également porteurs d'un groupe polymérisable, de type vinyle ou méthacrylate par exemple, ce qui leur confère une double qualité de *surfactant* et de *monomère*, d'où la terminologie de surfmère. En raison de leur structure moléculaire, les surfmères peuvent constituer une solution alternative aux systèmes de type macromonomère ou trialkoxysilane fonctionnel pour compatibiliser la surface inorganique et le polymère en apportant des motifs polymérisables à la surface de la silice.

Nous avons synthétisé différents surfmères à partir de protocoles décrits dans la littérature.^[18,19] Les modes opératoires sont décrits en **Annexe 3** alors que les formules développées des composés synthétisés ainsi que leurs masses molaires sont fournies sur la **Figure 25**. Dans tous les cas, la tête polaire des surfmères est porteuse d'une charge positive de façon à permettre leur adsorption sur la surface de la silice qui est chargée négativement à pH=7. Il nous faut rappeler ici que le point isoélectrique de la silice est en effet égal à 2 et qu'à des valeurs de pH plus élevées, les groupements silanols Si-OH présents à la surface des particules minérales sont déprotonés (formation de groupes Si-O⁻).

b) Polymérisation en émulsion en présence de surfmères

L'utilisation de surfmères comme substituants des entités de type macromonomère ou trialkoxysilane fonctionnel a été éprouvée en effectuant des essais de polymérisation en présence de ces constituants. Les essais réalisés n'ayant pour seul but que de vérifier cette possibilité, nous n'avons pas étudié ce système dans sa globalité mais uniquement en se plaçant dans des conditions expérimentales voisines de celles ayant déjà conduit à des morphologies intéressantes.

Dans un premier temps, nous avons procédé à l'adsorption des surfmères sur les particules de silice. Pour ce faire, l'utilisation de quantités de réactifs analogues aux proportions employées par Westcott et al. pour la fonctionnalisation de particules,^[20] i.e. en supposant qu'une molécule occupe 0,5 nm² à la surface des billes, a d'abord été envisagée. En raisonnant sur une masse totale de 1 g de billes de silice de 100 nm de diamètre, ce qui représente une surface totale de 27,27 m², il faudrait utiliser environ 90,6 µmoles de surfmère.

Lorsque cette quantité de composé a été effectivement ajoutée à une suspension de silice à 10 g.L⁻¹, nous avons observé dans tous les cas un phénomène d'agrégation très rapide, preuve de l'écrantage total des charges négatives à la surface des billes de silice par les têtes polaires des surfmères chargés positivement. Les forces de répulsion électrostatique entre objets étant ainsi annihilées, les particules de silice peuvent se rapprocher et les interactions attractives entre chaînons hydrophobes de surfmères adsorbés sur deux particules voisines favorisent la déstabilisation du système par floculation. Il est par conséquent nécessaire de travailler à des taux de couverture inférieurs pour maintenir la suspension de silice à l'état dispersé. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler avec des taux de recouvrement dans une proportion 1/50 par rapport au recouvrement total, c'est-à-dire 1,8 μmoles.m⁻². Il faut noter que ces conditions sont très proches de celles utilisées quand nous avons travaillé avec le macromonomère (1,5 μmoles.m⁻²).

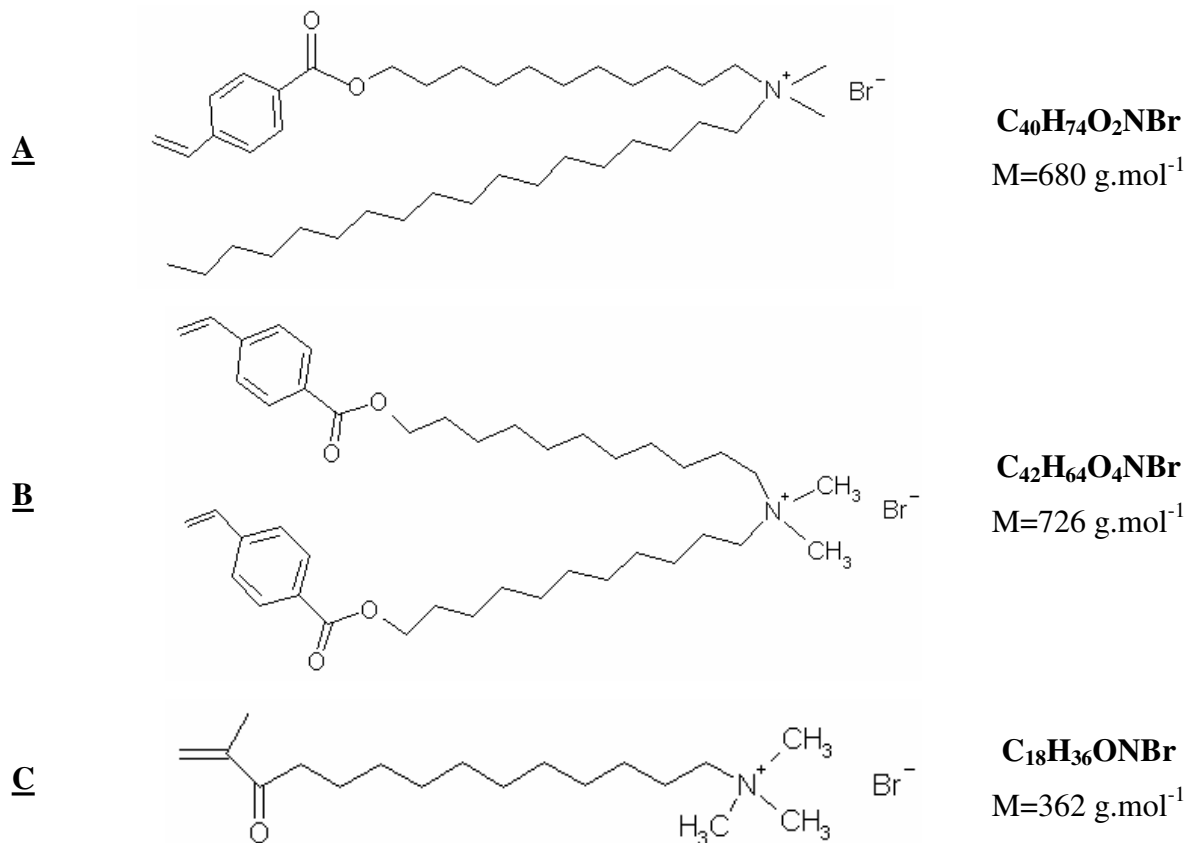


Figure 25. Formules développées, semi-développées et masses molaires des surfmères synthétisés.

Surfmère **A** : Bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undécyl]octadécylammonium

Surfmère **B** : Bromure de N,N-diméthyl-N,N-di[11-(p-vinylbenzoyloxy)undécyl]ammonium

Surfmère **C** : Bromure de N-[(ω-méthacryloyle)-undécyl]triméthylammonium

Les résultats de nos expériences de polymérisation sont illustrés sur la **Figure 26** pour les différents surfmères. Nous pouvons noter que dans les trois cas, au bout d'une heure de réaction, les objets synthétisés présentent des morphologies semblables à celles des « bonhommes de neige » que nous avons décrits précédemment. Aux forts grossissements, il apparaît nettement que les particules hybrides résultent bien d'un mouillage partiel de la silice par le polymère et non d'une association fortuite d'objets lors du séchage sur la grille d'observation (auquel cas le contact interparticulaire ne pourrait être que ponctuel). Si la statistique 1 pour 1 est en moyenne respectée, les objets dissymétriques ne sont pas majoritaires et nous observons aussi bien des particules des deux types isolées que des objets 2/1 et 1/2 (constitués de deux nodules de polymère pour une bille de silice et réciproquement). Comme aucune différence n'est constatée au niveau morphologique, nous pouvons supposer que la nature (vinylbenzène pour **A** et **B**, méthacrylate pour **C**) et le nombre de groupements polymérisables (1 pour **A** et **C**, 2 pour **B**) n'influencent pas le processus de polymérisation, du moins dans les conditions expérimentales que nous avons testées.

Compte tenu que la gamme de paramètres qu'il est possible de faire varier est encore une fois très large (nature et concentration en surfmère, concentrations des autres réactifs, taille du précurseur minéral...), ces observations ne sont bien sûr que partielles. Elles nous permettent cependant de confirmer une fois encore l'importance fondamentale des deux paramètres que sont le ratio du nombre de précurseurs sur le nombre de nodules de polymère en croissance ainsi que la présence de l'agent compatibilisant.

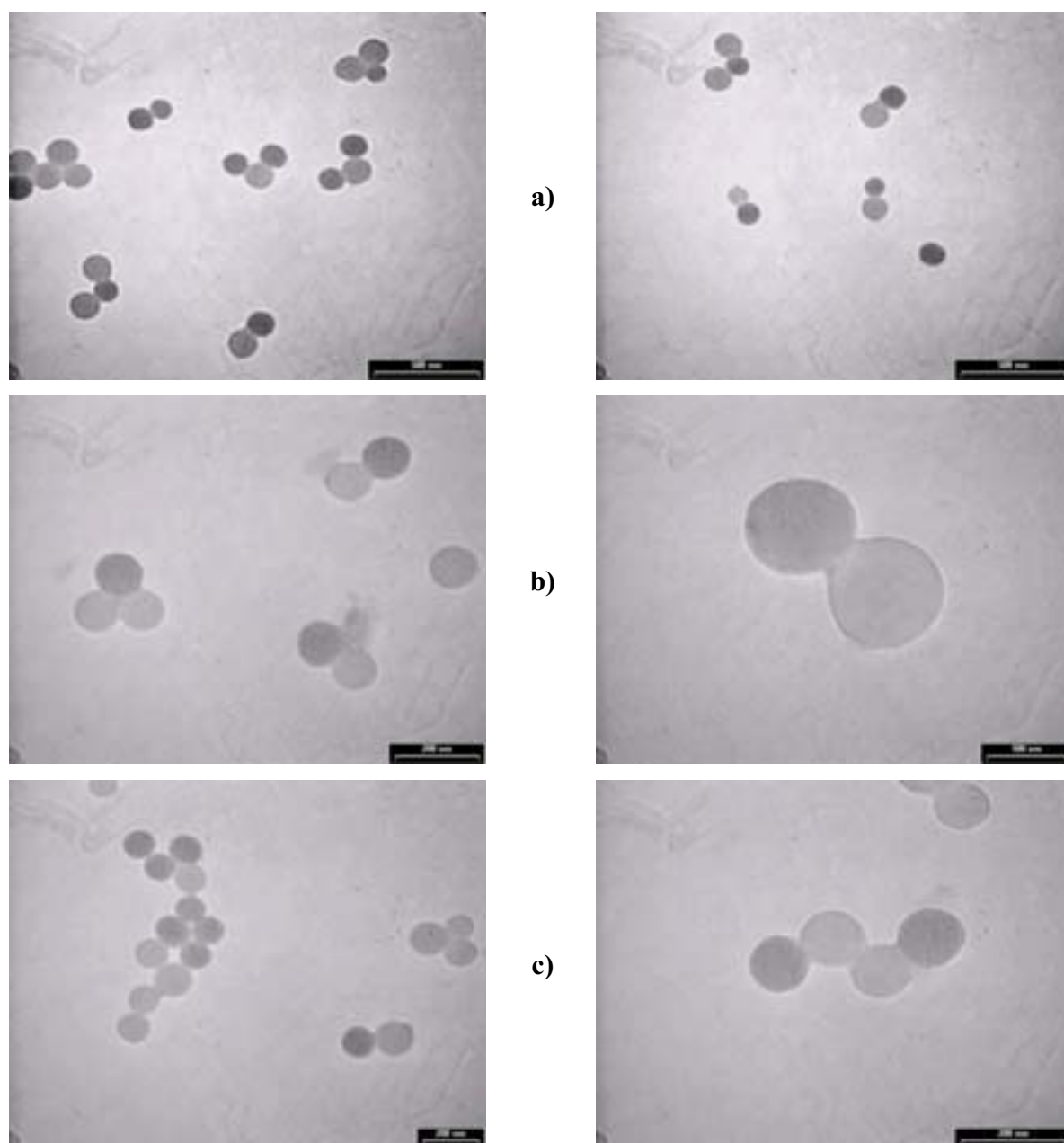


Figure 26. Particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées par adsorption de surfmères après 1 heure de réaction. Taille de la silice de départ : 100 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC. (a) surfmère A ; (b) surfmère B ; (c) surfmère C.

IV.6. Conclusion

Dans cette dernière partie, nous avons montré que l'utilisation des particules de silice synthétisées dans le Chapitre I nous permettait d'aboutir à la production de particules dissymétriques de type « haltère » ou « bonhomme de neige » résultant de l'association bijective entre un nodule de polystyrène et une particule minérale.

L'ensemble des résultats que nous avons pu établir peut être résumé comme suit : pour optimiser la production de particules dissymétriques par polymérisation en émulsion de styrène ensemencée par des particules de silice, il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales telles que :

- des conditions énergétiques favorisant l'ancrage des nodules de polymère à la surface de la silice soient satisfaites. Nous avons mis en évidence que l'incorporation préalable ou simultanée d'un agent porteur de fonctions polymérisables pouvait remplir cette condition. Trois types de composés, faisant intervenir des modes d'accrochage différents tels que des liaisons hydrogène, covalentes ou électrostatiques, ont ainsi été testés avec succès.
- le nombre de particules minérales soit proche du nombre d'objets organiques formés au cours de la réaction. Ce dernier peut être estimé avec une précision raisonnable par des essais préliminaires en absence de précurseurs inorganiques. Lorsque le nombre de particules de silice est inférieur à celui des objets inorganiques, des morphologies de type multipodes sont obtenues, le cas extrême étant celui des « framboises » lorsque la taille du cœur inorganique est 2 à 3 fois supérieure à la taille finale des nodules formés. Quand la bonne proportion est respectée, la formation d'objets dissymétriques est majoritaire et le contrôle cinétique de la réaction de polymérisation permet d'ajuster à volonté la taille de la partie polymère. Des objets dissymétriques dans une gamme comprise entre 80 et 400 nm ont ainsi pu être synthétisés.

Au cours de nos différentes tentatives, nous avons en outre mis en évidence que selon le système considéré et le mode de fixation de l'agent compatibilisant sur la surface inorganique, la variation de différents paramètres avait des répercussions sur la morphologie des objets formés. Ainsi, des inversions de structures avec expulsion ou coalescence de nodules ont été constatées avec le système silice/macromonomère alors que le greffage

covalent de trialkoxysilanes fonctionnels favorise la formation de structures « couronnes » qui évoluent en hexapodes ou multipodes.

En résumé, cette étude nous a permis de démontrer qu'il nous était possible de contrôler dans une certaine mesure la croissance *in situ* de particules organiques sur des objets précurseurs inorganiques et d'aboutir à des particules hybrides de taille et de morphologie prédictible. Il reste cependant à approfondir l'analyse de ce système réactionnel afin de mieux comprendre son mécanisme que nous n'avons pas complètement élucidé. Des estimations statistiques plus approfondies, des variations plus fines et précises des quantités de groupements greffés à la surface des billes de silice et aussi une étude plus large quant à la nature des différents constituants du milieu réactionnel (tensioactifs et monomères, notamment) pourront ainsi être envisagées.

IV.7. Perspectives

Si des études plus approfondies permettront de clarifier la compréhension des mécanismes de formation des particules aux morphologies originales que nous venons de décrire, d'autres pistes pourront être explorées afin d'obtenir, à partir de ces structures, de nouveaux objets colloïdaux aux caractéristiques intéressantes. Pour certaines applications, il pourrait en effet être utile de disposer de particules dont les nodules de polymère soient réticulés ou dont l'état de surface de la partie inorganiques soit modifié. Dans ce paragraphe, nous allons succinctement décrire quelques-unes des techniques envisageables que nous avons appliquées avec succès au cas de particules dissymétriques de type « bonhomme de neige ».

a) Réticulation de la partie organique

Afin d'obtenir des particules dissymétriques résistantes à des solvants non aqueux, nous avons réalisé des expériences de polymérisation en utilisant un mélange de styrène et de divinylbenzène (DVB). Ce dernier composé est un agent réticulant, c'est-à-dire que son incorporation permet d'obtenir un réseau de polymère avec des connexions plus nombreuses entre chaînes et dont la cohésion se retrouve ainsi accrue. Différents taux de réticulation (entre 2 et 20% en masse) ont ainsi été testés. Pour des taux de DVB inférieurs à 10%, la morphologie des particules hybrides n'est pas modifiée. Lorsque la proportion massique en divinylbenzène atteint 20%, la sphéricité des nodules n'est plus aussi régulière, bien que des morphologies dissymétriques soient encore rencontrées, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 27**. Quelle que soit la voie d'association choisie entre le polymère et la silice (adsorption ou greffage), aucune différence notable du point de vue morphologique n'a été constatée.

Des tests de solubilisation dans un mélange eau/THF (50/50 en volume pendant 12 heures) ont par ailleurs montré que les particules dissymétriques réticulées avec un taux de DVB de 10% préservaient leur morphologie, contrairement à leurs homologues plus faiblement réticulés pour lesquels les nodules de polystyrène sont totalement dissous. Ces observations sont par conséquent prometteuses pour envisager, par exemple, des fonctionnalisations de surface de la silice ou du polymère qui nécessitent des solvants autres que l'eau ou l'éthanol.

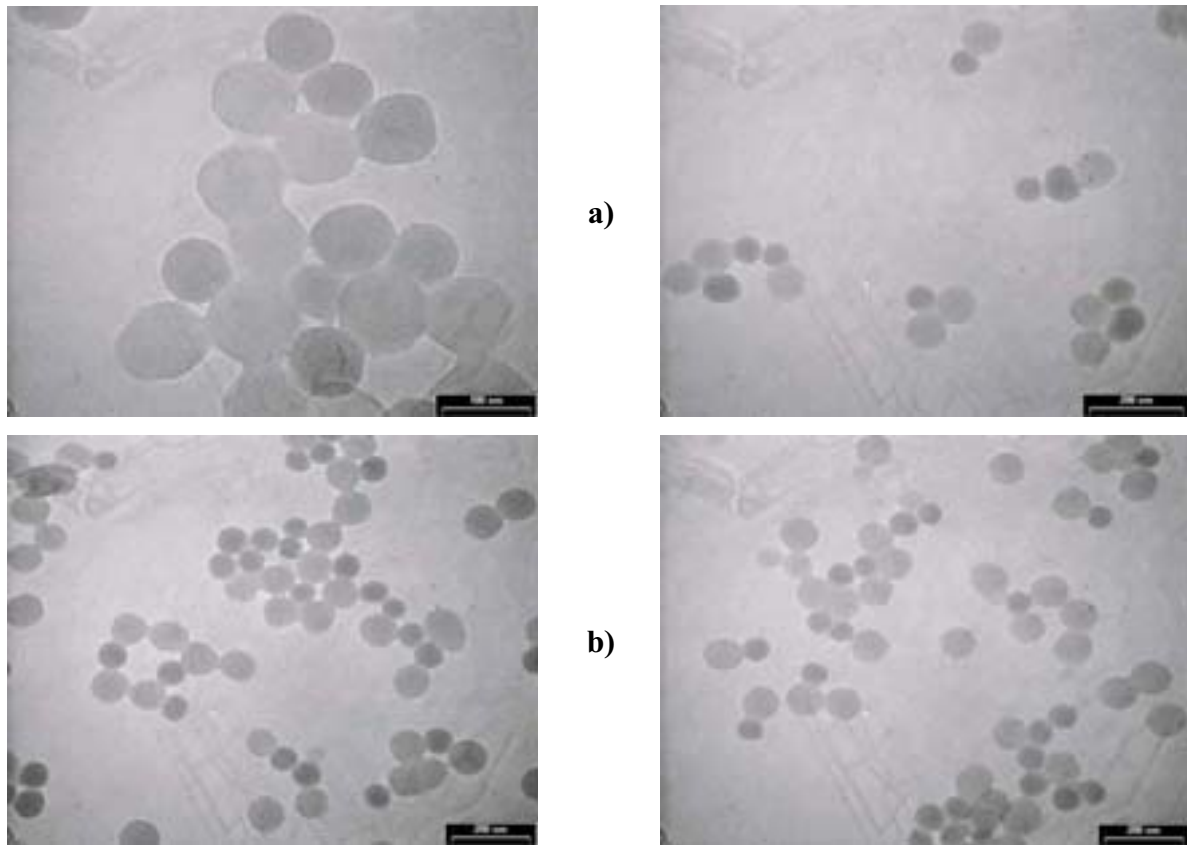


Figure 27. Evolution morphologique, en fonction du temps de réaction, de particules hybrides à base de particules de silice fonctionnalisées avec $0,1 \text{ MMS/nm}^2$: (a) 1 heure ; (b) 2 heures. Taille de la silice de départ : 100 nm. Concentration en tensioactif : 20 CMC. Taux en DVB : 20%.

b) Fonctionnalisation ultérieure des particules hybrides

Une fois les particules hybrides synthétisées, nous avons tenté de greffer des dérivés de type trialkoxysilane sur la surface de la silice non recouverte par le polymère. En travaillant avec l'aminopropyltriéthoxysilane, nous avons ainsi pu recouvrir la partie inorganique de fonctions amine. Pour observer une preuve de cette fonctionnalisation en Microscopie Electronique, nous avons utilisé comme marqueur les particules d'or colloïdal que nous avons déjà évoquées dans le Chapitre III., celles-ci s'adsorbant exclusivement sur la partie inorganique comme le montre la **Figure 28**. Toutefois, les rendements de production de ces particules dissymétriques « décorées » sont relativement faibles et doivent être améliorés. Des phénomènes d'agrégation des particules hybrides sont en effet observés en raison de l'apparition d'interactions électrostatiques attractives entre objets résultant de la modification de surface. Malgré tout, ces résultats confirment le principe selon lequel la post-fonctionnalisation « régiosélective » de la partie inorganique est possible. Il est à noter que les

résultats obtenus sont indépendants du mode d'association entre la silice et le polymère, qu'il s'agisse de la voie « Macro » ou de l'utilisation des particules pré-fonctionnalisées (dans ce dernier cas, les taux de recouvrement avant la polymérisation sont suffisamment faibles pour qu'il soit ensuite possible de re-fonctionnaliser la surface avec un trialkoxysilane différent).

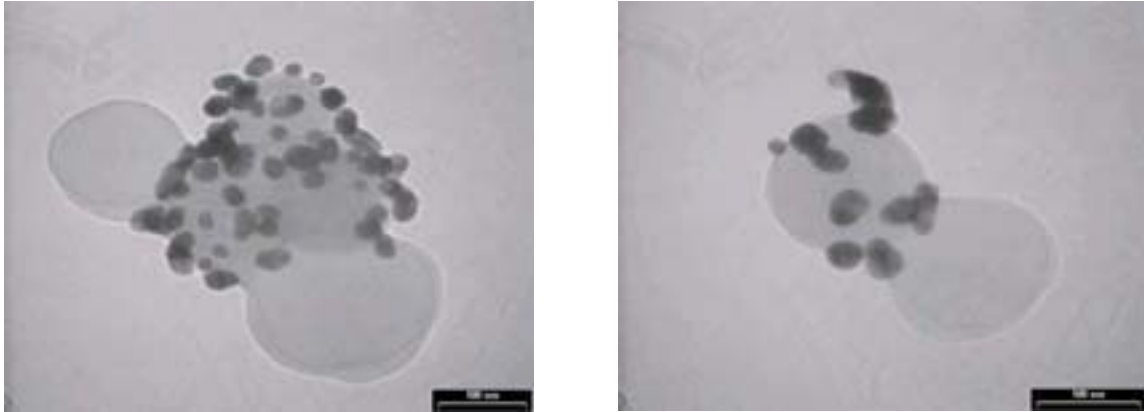


Figure 28. Particules hybrides silice-polymère après traitement par de l'aminopropyl-triéthoxysilane et marquage par des nanocolloïdes d'or.

c) Séparation des parties organiques et inorganiques

Comme les particules hybrides dissymétriques résultent de l'adhésion d'un nodule de polymère déformable sur une sphère dure, nous avons envisagé de séparer les parties organique et inorganique par divers procédés. Les résultats évoqués ici ayant fait l'objet du dépôt d'un deuxième brevet au cours de cette thèse, nous ne donnerons pas de détails sur les techniques utilisées pour effectuer cette opération. En apportant une énergie suffisante, par exemple en centrifugeant la suspension de particules dissymétriques dans les conditions adéquates, nous avons réussi à séparer les composantes organiques et inorganiques, comme cela est représenté sur la **Figure 29**.

Après ce traitement, nous récupérons deux nouvelles populations de particules dissymétriques. Si la première d'entre elles est symétrique au niveau de sa forme, elle est en revanche dissymétrique au niveau de la chimie de surface. Il s'agit en effet de la population de billes de silice dont l'un des hémisphères peut être partiellement recouvert de chaînes de polymère qui ont subsisté à la surface lors de la séparation. A l'inverse la seconde population, celle des « nodules » de polymère, ne présente *a priori* aucune dissymétrie de chimie de surface mais ce sont des particules dissymétriques au niveau de leur forme, l'hémisphère ayant été au contact de la bille de silice étant facilement identifiable grâce à l'encoche qui est en quelque sorte l'empreinte de la bille préalablement associée. Ces résultats montrent que les

nodules de polystyrène agissent comme des masques qui assurent la protection d'une partie de la surface de la silice mais peuvent aussi être enlevés commodément. Enfin, puisque les deux objets ont des densités nettement différentes, il est possible de séparer sans difficulté les deux populations.^[21]

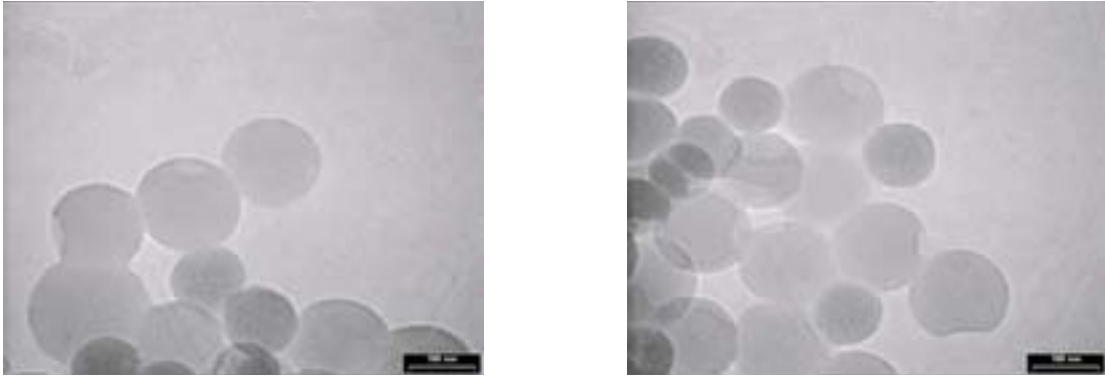


Figure 29. Clichés de MET représentant des particules dissymétriques après dissociation des parties organiques et inorganiques.

Références

- (1) Okubo, M.; Minami, H.; Morikawa, K. Production of micron-sized, monodisperse, transformable rugby-ball-like-shaped polymer particles *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279*, 931-935.
- (2) Okubo, M.; Fujiwara, T.; Yamaguchi, A. Morphology of anomalous polystyrene/polybutyl acrylate composite particles produced by seeded emulsion polymerization *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 186-189.
- (3) Okubo, M.; Yamashita, T.; Minami, H.; Konishi, Y. Preparation of micron-sized monodispersed highly monomer-“adsorbed” polymer particles having snow-man shape by utilizing the dynamic swelling method with tightly cross-linked seed particles *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 887-892.
- (4) Okubo, M.; Kanaida, K.; Matsumoto, T. Production of anomalously shaped carboxylated polymer particles by seeded emulsion polymerization *Colloid Polym. Sci.* **1987**, *265*, 876-881.
- (5) Chen, Y. C.; Dimonie, V.; El-Aasser, M. S. Interfacial phenomena controlling particle morphology of composite latexes *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 1049-1063.
- (6) Durant, Y. G. J.; Guillot, J. Some theoretical aspects on morphology development in seeded composite latexes. I. Batch conditions below monomer saturation *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 607-615.
- (7) Sheu, H. R.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. Uniform nonspherical latex particles as model interpenetrating polymer networks *J. Pol. Sci.: Part A* **1990**, *28*, 653-667.
- (8) Cho, I.; Lee, K. W. Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 1903-1926.
- (9) Pfau, A.; Sander, R.; Kirsch, S. Orientational ordering of structured polymeric nanoparticles at interfaces *Langmuir* **2002**, *18* (7), 2880-2887.
- (10) Durant, Y. G.; Sundberg, D. C. An advanced computer algorithm for determining morphology development in latex particles *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*(9), 1607-1618.
- (11) Sundberg, E. J.; Sundberg, D. C. Morphology development for three-component emulsion polymers: theory and experiments *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*(7), 1277-1294.
- (12) Duguet, E.; Abboud, M.; Morvan, F.; Maheu, P.; Fontanille, M. PMMA encapsulation of alumina particles through aqueous suspension polymerisation processes *Macromol. Symp.* **2000**, *151*, 365-370.
- (13) Landfester, K. Polyreactions in miniemulsions *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896-936.
- (14) Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization *Langmuir* **2001**, *17* (19), 5775-5780.
- (15) Bourgeat-Lami, E. Organic-inorganic nanocomposites by multiphase polymerization dans Dendrimers, Assemblies, Nanocomposites Arshady R., Guyot A. Editions ; The MML Series Volume 5 ; Citus Book (London) **2002**, 149-194.
- (16) Bordère, S. Numerical study of a hard sphere wetted by a spherical viscoelastic particle *Composites* **2002**, *33*, 1355-1360.
- (17) Furusawa, K.; Kimura, Y.; Tagawa, T. Syntheses of composite polystyrene lattices with silica particles in the core *J. Coll. Interface Sci.* **1986**, *109* (1), 69-76.
- (18) Fu, X.; Qutubuddin, S. Polymerization of styrene with a polymerizable cationic surfactant in three-component microemulsions *Langmuir* **2002**, *18* (13), 5058-5063.

- (19) Michas, J.; Paleos, C. M.; Dais, P. Polymerization of head and tail methacrylate micelle-forming surfactants and thermotropic liquid-crystalline character of these monomers and their polymers *Liquid Crystals* **1989**, 5 (6), 1737-1745.
- (20) Westcott, S. L.; Oldenburg, S. J.; Lee, T. R.; Halas, N. J. Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces *Langmuir* **1998**, 14 (19), 5396-5401.
- (21) Pereira, F. Rapport de DEA Polymères de l'Université de Bordeaux I, **2003**.

Conclusions générales et
perspectives

Au cours des différents chapitres qui constituent ce mémoire, nous avons mis en évidence que nous étions capables, dans une certaine mesure, de synthétiser et utiliser des particules de silice comme des briques élémentaires et de les organiser sous forme d'assemblages supraparticulaires, qu'il s'agisse de matériaux massifs tridimensionnels ou de particules colloïdales hybrides dont l'architecture et la morphologie peuvent être préalablement définies.

Dans un premier chapitre, nous avons décrit divers protocoles de synthèse de particules de silice colloïdale par voie sol-gel. Parmi les multiples raisons possibles, l'homogénéité en taille et en morphologie des objets ainsi que la possibilité de maîtriser commodément leur état de surface ont principalement orienté notre choix vers ce système. Après avoir exploré l'influence des principaux paramètres intervenant dans les procédés de type Stöber et Kang, bien connus dans la littérature mais présentant certains inconvénients que nous avons rappelés, nous avons développé une méthode de synthèse exploitant le principe des réactions ensemencées qui nous a permis d'accéder à des objets de taille bien définie en utilisant comme précurseurs des particules synthétisées au préalable. L'obtention de particules ayant une distribution en tailles étroite et contrôlée jusqu'à des diamètres voisins de 2 μm a notamment été décrite.

Après leur synthèse et leur éventuelle fonctionnalisation de surface par des agents de couplage de type trialkoxysilane fonctionnel, le comportement de ces particules a été étudié à l'interface air-eau par l'intermédiaire de la technique de Langmuir. Le tracé des isothermes de compression pour différentes tailles et fonctions de surface des objets nous a permis de montrer que de telles particules étaient capables de s'organiser de manière très ordonnée et compacte à la surface de l'eau, à la condition qu'elles présentent une affinité pour les deux phases. En effet, les particules à caractère hydrophile vont préférentiellement dans la sous-phase aqueuse alors que des objets recouverts de fonctions hydrophobes forment spontanément des agrégats indéformables à l'interface. Lorsque cette condition est remplie, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir un film bidimensionnel de particules quasi-exempt de défauts et que celui-ci pouvait être transféré sur des substrats hydrophiles par la technique de Langmuir-Blodgett. En opérant ce transfert de façon répétitive, nous avons pu obtenir des assemblages tridimensionnels de particules sous la forme de cristaux colloïdaux

dont l'épaisseur peut être définie à la couche de particules près, comme l'ont montré les expériences de caractérisation spectroscopique. Ces résultats ont également été confirmés par la visualisation de ces structures en Microscopie Electronique à Balayage, les matériaux formés présentant exactement le nombre de couches de particules voulu par le manipulateur.

Outre le contrôle précis de leur épaisseur, la technique de Langmuir-Blodgett a permis de réduire le temps d'élaboration de ces matériaux, en comparaison avec la majorité des techniques déjà existantes. La possibilité de synthétiser des cristaux colloïdaux constitués de couches alternées de particules de tailles et de fonctionnalités différentes a aussi été démontrée. Elle devrait permettre d'obtenir des cristaux avec des propriétés optiques ajustables, ce qui pourrait s'avérer utile aussi bien d'un point de vue fondamental (en tant que matériau modèle) qu'appliqué (comme puits optique avec des structures de bandes complexes, entre autres exemples). Des tentatives prometteuses d'infiltration de ces cristaux afin d'obtenir des matériaux inverses après dissolution de la matrice en silice ont également été conduites. Dans le cas particulier de l'infiltration par du carbone, des études d'adsorption de gaz ou de mesure de pouvoir catalytique pourront entre autres être envisagées.

Les Chapitres III et IV, pour leur part, ont été consacrés à l'étude de différents procédés de synthèse de particules dissymétriques. Dans le Chapitre III, après avoir dans un premier temps défini les termes de la nomenclature liée au caractère symétrique ou dissymétrique d'une particule, nous avons fait état des travaux de la littérature qui se sont intéressés à l'élaboration de tels objets. Puis, nous avons exploré et comparé différentes pistes possibles pour la dissymétrisation de particules de silice en conservant comme fil conducteur une approche interfaciale.

Des interfaces planes de type gaz-liquide et liquide-solide, exploitant respectivement les techniques de Langmuir et de Langmuir-Blodgett, ainsi que gaz-solide ont été envisagées au premier abord. Dans tous les cas, nous avons mis en évidence la validité du principe de dissymétrisation puisque des objets de type « Janus » ont pu être observés par les techniques appropriées quelle que soit l'interface considérée. Bien que les rendements de dissymétrisation avoisinent 100% dans le cas de l'interface gaz-solide, les quantités d'objets qu'il est possible de produire par expérience et par unité de temps sont malheureusement trop faibles pour envisager une production de masse à plus grande échelle. Seules des expériences fondamentales nécessitant la production de quantités réduites d'objets (le comportement sous champ de particules Janus fluorescentes, par exemple) peuvent *a priori* se contenter de tels résultats.

Dans un second temps, nous avons cherché à augmenter l'aire interfaciale qui conditionne la masse d'objets produits. Pour cela, nous avons utilisé des interfaces courbes au niveau macroscopique mais relativement planes à l'échelle de la particule à dissymétriser. Selon ce principe, des billes de silice ont ainsi été immobilisées soit sur des supports solides, soit à la surface de gouttelettes d'émulsions de Pickering, puis traitées de façon à obtenir des objets dissymétriques. Cette dernière approche, qui permet d'utiliser des quantités relativement importantes de particules, a notamment conduit à des résultats prometteurs. Des améliorations restent toutefois à apporter quant au protocole expérimental (le nombre d'étapes pouvant être contraignant) ainsi qu'à la résolution des problèmes liés à la visualisation des structures dissymétriques.

Enfin, dans le Chapitre IV, nous avons présenté les principaux résultats que nous avons obtenus en réalisant des expériences de polymérisation en émulsion de styrène en présence de particules de silice. Pour promouvoir l'association entre la surface inorganique, naturellement hydrophile, et le polymère organique à caractère hydrophobe, nous avons testé différentes voies de compatibilisation comme l'adsorption d'un macromonomère ou le greffage covalent d'un trialkoxysilane porteur d'une fonction polymérisable à la surface des précurseurs. Parmi les paramètres que nous avons pu aborder au cours de notre travail, nous avons décrit dans ce manuscrit l'influence de la proportion entre le nombre de nodules de polymère et le nombre de billes de silice. Celle-ci conditionne drastiquement la morphologie finale des objets hybrides obtenus, au même titre que la concentration en tensioactif ou encore la densité de groupes fonctionnels présents à la surface de la silice dans le cas du greffage covalent.

En se plaçant dans des conditions telles que le nombre de précurseurs inorganiques soit proche du nombre de nodules de polymère formés dans des conditions de réaction données, nous avons en particulier démontré qu'il était possible de synthétiser un nombre significatif d'objets dissymétriques (au moins 80% de la population totale) avec des tailles de nodules ajustables. Des objets à morphologie « haltère » ou « bonhomme de neige », constitués de deux sphères de natures chimiques distinctes et de diamètres identiques ou différents ont ainsi été synthétisés. A l'inverse, lorsque la silice est de taille plus importante et est introduite en défaut par rapport au polymère, ce sont des morphologies de type « framboises » qui sont favorisées.

En guise d'épilogue, nous allons à présent détailler quelques-unes des applications potentielles des particules dissymétriques qui, si elles ont fait l'objet de la majorité de notre étude, en ont été historiquement l'objectif principal dans les circonstances que notre chapitre introductif a rappelées. Les avantages indiscutables de ces objets par rapport à leurs homologues « symétriques » sont les degrés de liberté supplémentaires liés à la répartition anisotrope des propriétés et/ou la bifonctionnalité de ces particules individuelles. En contrôlant leur structure et leur chimie de surface, ces objets devraient présenter des propriétés originales susceptibles d'être exploitées aussi bien en recherche fondamentale qu'appliquée. Nous pouvons citer comme pistes préférentielles :

- *la stabilisation d'émulsions par des particules dissymétriques amphiphiles*

Nous avons vu que le comportement de particules amphiphiles de type Janus à des interfaces eau-huile avait été étudié par Casagrande et Veyssié. Leur procédé de synthèse permet en effet, en ajustant l'épaisseur de la couche d'un vernis protecteur, de contrôler les tailles respectives des domaines hydrophile et hydrophobe et donc le caractère amphiphile de particules microniques. Selon ce rapport de tailles, les auteurs ont montré que les particules pouvaient ainsi stabiliser des émulsions directes ou inverses, de la même façon que le font des molécules amphiphiles conformément à la règle de Bancroft.

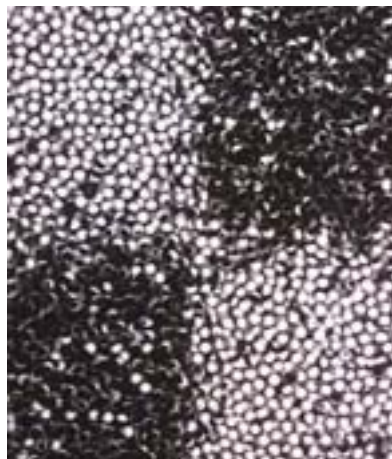
Plus tardivement, Ondarçuhu et al. ont prouvé la capacité de microparticules Janus à se positionner à des interfaces eau-huile, en raison de leur fonctionnalisation par des groupes hydrophiles et hydrophobes sur des domaines bien distincts de leur surface. Ainsi modifiées, les particules constituent de véritables tensioactifs minéraux tout à fait capables de stabiliser des émulsions pendant des échelles de temps comparables à celles des tensioactifs moléculaires. L'inconvénient, cependant, réside dans la taille des particules car plus celle-ci est grande, plus la masse nécessaire pour couvrir une aire interfaciale donnée est importante.

L'utilisation d'objets dissymétriques de type « bonhommes de neige » de petite dimension pourrait permettre de s'affranchir de ce problème alors que le caractère amphiphile des objets serait contrôlé par la fonctionnalisation postérieure de la partie silice.

- *l'affichage électronique par des particules dissymétriques bicolores*

Des objets particuliers dissymétriques, en supposant qu'ils possèdent un moment dipolaire leur permettant de s'orienter dans un champ électrique, peuvent également présenter des intérêts divers. Nous avons vu que Takei avait par exemple élaboré des particules microscopiques présentant des charges négatives sur un hémisphère et des charges positives

sur l'autre. Le système de papier électronique réutilisable nommé Gyricon® utilise ce principe pour afficher du texte, les deux hémisphères des particules étant colorés par des pigments contrastés. Le papier en question est constitué d'une fine feuille de plastique transparent remplie de millions de particules bicolores semblables à celles représentées ci-dessous et qui, selon la tension appliquée, s'orientent de façon à présenter leur côté clair ou sombre.



Particules dissymétriques utilisées par Xerox dans le système Gyricon®

*[Reproduit à partir du site Internet: <http://www.parc.xerox.com/dhl/projects/gyricon/>
accédé en mars 2004]*

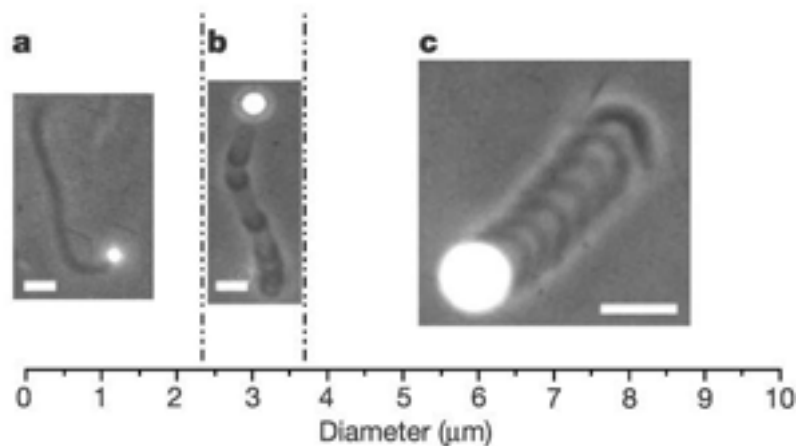
Dans ce domaine d'application, l'utilisation de (nano)particules dissymétriques pourrait permettre d'améliorer la résolution des systèmes d'affichage.

- *la vectorisation thérapeutique*

Nous avons vu que des nanoparticules dissymétriques pouvaient, si les espèces présentes en surface le permettent, être sensibles à leur environnement physico-chimique, qu'il s'agisse du pH, du champ électrique ou de la force ionique. Il est par conséquent raisonnable de penser que de tels objets pourraient aussi réagir en présence d'un milieu biologique. Ceux-ci pourraient par exemple être utilisés comme des sondes nanoscopiques car si les entités greffées sur les deux hémisphères sont un anticorps et un médicament, la reconnaissance d'une cellule malade et son traitement pourraient être améliorés de manière notable.

- la modélisation d'espèces biologiques « dissymétriques »

Si pour les applications que nous venons d'envisager, la quantité d'objets dissymétriques nécessaire peut s'avérer particulièrement importante, il est aussi envisageable, dans certains cas, de se satisfaire d'une production moindre, dès lors qu'une étude spécifique à l'échelle d'un seul objet est possible. Ainsi, récemment, Sykes et collaborateurs (Bernheim-Groswasser, A.; Wiesner, S.; Golsteyn, R. M.; Carlier, M.F.; Sykes, C. The dynamics of actin-based motility depend on surface parameters *Nature* 2002, 417, 308-311) se sont proposé d'étudier et de reproduire artificiellement le mécanisme de déplacement d'une bactérie, *Listeria monocytogenes*, qui procède de la polymérisation et dépolymérisation d'une comète d'actine. La modélisation du phénomène a ainsi été envisagée en étudiant la croissance d'un gel d'actine à la surface de billes de latex chimiquement symétriques greffées avec l'ActA, une protéine qui favorise la polymérisation. Selon la taille de la particule de départ, le processus conduit soit à un objet cœur-écorce, la bille étant entourée par le gel, soit à la formation, en cours de processus, d'une comète suite à une brisure dans la symétrie du système. Ces résultats sont illustrés sur la figure ci-dessous :



Comparaison des régimes de déplacement par polymérisation d'un gel d'actine de billes de polymère saturées en surface par de l'ActA.

a *Mouvement uniforme avec densité de gel constante pour des petites billes ($D < 2,5 \mu\text{m}$)*

b *Régime intermédiaire avec une densité de gel irrégulière ($D \sim 3 \mu\text{m}$)*

c *Mouvement périodique pour des billes de grande taille ($D \geq 4,5 \mu\text{m}$).*

[Reproduit avec autorisation de Nature. Copyright 2002 Macmillan Magazines Limited].

De telles expériences conduites à partir de particules initialement dissymétriques, la protéine étant par exemple greffée d'un seul côté de la particule sphérique, pourraient se

révéler riches en enseignements. En effet, la bactérie *Listeria* est dissymétrique dans sa constitution (la protéine n'est présente que d'un côté de celle-ci) et une particule dissymétrique est donc plus à même d'imiter l'entité biologique.

L'élaboration de matériaux fonctionnels à l'échelle nanoscopique et submicronique, qui constitue l'une des inclinations majeures en sciences des matériaux à l'heure où sont écrites ces lignes, nécessite le contrôle de l'organisation et de l'assemblage de molécules et/ou de particules. De toute évidence, un tel contrôle peut être obtenu par le choix judicieux de fonctions chimiques ou biochimiques localisées de manière bien définies sur ces éléments. Dans ce contexte, la dissymétrisation peut se révéler être un moyen performant de favoriser la formation de structures supraparticulaires, comme nous avons pu le constater dans le cas de la silice colloïdale avec des particules sphériques. L'extension de ce processus à d'autres types de particules, qu'elles soient de natures chimiques différentes (autres oxydes minéraux, latex de polymère...) et/ou de morphologies différentes (bâtonnets, plaquettes, multipodes...) pourrait par conséquent ouvrir une voie vers des matériaux multifonctionnels dont les propriétés répondent aux objectifs du chercheur, qu'il s'agisse de recherche appliquée ou fondamentale. Les résultats que nous venons de présenter montrent en tout cas que différentes approches sont envisageables pour parvenir à cette fin.

Annexes

- 1. Elaboration et traitement de particules de silice*
- 2. Synthèse de particules dissymétriques*
- 3. Synthèse des surfmères*
- 4. Techniques de Microscopie Electronique*
- 5. Modèles descriptifs de l'association entre des billes de silice et des nodules de polymère*

Annexe 1. Elaboration et traitement de particules de silice

Avant chaque manipulation, il est nécessaire de nettoyer soigneusement toute la verrerie afin d'éviter des problèmes de pollution et/ou de nucléation de particules due à la présence d'impuretés. Les réacteurs sont ainsi lavés avec une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF, 3% volumique) qui permet d'éliminer toute trace de silice résiduelle.

Synthèse des précurseurs inorganiques en silice (procédé de type Stöber)

Les particules de silice de taille comprise entre 50 et 200 nm ont été élaborées selon le protocole suivant où le seul paramètre variable est la température. Dans un ballon bicol d'une capacité de 2L où un barreau aimanté de taille convenable a été placé, sont introduits successivement :

- 1L d'éthanol absolu (Prolabo)
- 75 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 29% massique en NH_3 (J.T. Baker)

Le ballon est ensuite surmonté d'un réfrigérant puis immergé dans un bain d'huile placé sur une plaque chauffante équipée d'un agitateur magnétique. Après avoir homogénéisé le milieu, la température du bain d'huile est ajustée à l'aide d'une consigne. Lorsque cette température est stabilisée à la valeur souhaitée, le précurseur de silice est ajouté à hauteur de :

- 30 mL de tétraéthoxysilane (Fluka)

Après avoir agité vigoureusement, la vitesse de rotation du barreau aimanté est fixée aux environs de 400 tours/minute et la réaction se poursuit dans les mêmes conditions de température. Le milieu réactionnel, initialement incolore et transparent, s'opacifie très rapidement au bout de quinze minutes pour les particules de plus grande taille (c'est-à-dire lorsque la taille des germes en croissance atteint environ 40 nm et commence alors à diffuser la lumière). Pour s'assurer que tout le TEOS s'est bien condensé en silice, le système est laissé à réagir pendant plus de 12 heures. En fin de réaction, les suspensions présentent une opacité et une couleur plus ou moins prononcée selon la taille finale des objets (légèrement bleutées et translucides pour 50 nm ; totalement blanches et opaques pour 200 nm).

Dans tous les cas, la conversion totale de la quantité de TEOS initiale nous conduit à environ 8 g de silice, ce qui nous donne une concentration massique d'environ 8 g.L^{-1} .

Les valeurs de diamètres de particules obtenus en fonction de la température fixée sont rappelées dans le tableau ci-dessous.

Température (°C)	Diamètre (nm)
20	200
35	150
50	100
70	50

Fonctionnalisation des particules

A la fin de l'étape précédente et une fois que la taille des particules a été déterminée par granulométrie ou par analyse des clichés de MET, la surface totale développée par les particules de silice peut être calculée. A partir de cette valeur, la quantité requise du trialkoxysilane fonctionnel choisi (fournisseurs Gelest/ABCR, Avocado ou Aldrich), calculée en fonction du taux de recouvrement désiré, est introduite dans le milieu réactionnel sous agitation vigoureuse. Il s'avère que dans certains cas, la quantité nécessaire est de l'ordre de grandeur de quelques microlitres de produit. Pour faciliter les prélèvements et améliorer la précision de la mesure, des ajouts de volumes plus importants d'une solution du produit concerné, dilué dans l'éthanol, peuvent avantageusement être envisagés.

Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant une heure de façon à permettre l'adsorption du composé à la surface de la silice. Ensuite, le milieu est chauffé à environ 90° pendant une heure supplémentaire de manière à promouvoir l'ancrage covalent du trialkoxysilane à la surface (déplacement d'équilibre par élimination de l'eau).

Modes de traitement des suspensions de particules

Lorsque la synthèse est terminée, les particules, qu'elles soient fonctionnalisées ou non, doivent être purifiées afin d'éliminer toute trace de réactif résiduel et pour amener la solution à un pH voisin de 7. Pour ce faire, différentes méthodes peuvent être employées selon la taille des particules.

Elimination préalable du solvant

Dans le cas des particules de petite taille (moins de 150 nm), il est souhaitable de diminuer le volume total de suspension à traiter. Par conséquent, il est avantageux de procéder à une évaporation partielle du solvant alcool à l'évaporateur rotatif. Cette étape va en outre permettre de concentrer la suspension de particules en réduisant son volume.

Centrifugation

Pour des particules de taille plus importante (au-delà de 300 nm, typiquement), le temps et la vitesse de centrifugation nécessaires pour obtenir la sédimentation des particules deviennent beaucoup plus raisonnables que pour des objets de faible taille. Cette technique peut donc permettre d'éliminer rapidement solvant et réactifs mais il est dans ce cas souhaitable de procéder ensuite à plusieurs cycles successifs lavage à l'eau distillée / dispersion / centrifugation pour obtenir au final une suspension aussi propre que possible.

Dialyse

La méthode préférentielle pour purifier les suspensions de particules consiste à placer la suspension de départ dans un sac de dialyse constitué d'une membrane en cellulose régénérée (Cellu-Sep®) puis à immerger celui-ci dans de l'eau distillée. Pour atteindre l'équilibre dit osmotique, les molécules présentes dans le milieu vont diffuser de façon à obtenir l'égalité des concentrations en différentes espèces de part et d'autre de la membrane. Ainsi, les ions NH_4^+ et OH^- vont sortir du sac, tout comme les molécules d'éthanol, alors que les ions H_3O^+ et des molécules d'eau vont pénétrer à l'intérieur. Celles-ci diffusant plus rapidement que les molécules d'éthanol (en raison de leur taille moindre et leur plus grande affinité pour la membrane), le volume du sac augmente dans un premier temps, ce qui nécessite de travailler à de faibles taux de remplissage au départ. Il est donc intéressant à double titre d'éliminer préalablement autant de solvant que possible par évaporation.

Concentration des suspensions

Il peut s'avérer utile, dans certains cas, d'augmenter la concentration massique d'une suspension de silice. Pour ce faire, nous avons immergé un sac de dialyse contenant une suspension de silice préalablement purifiée dans une solution concentrée de Polyéthylène Glycol (35000 g.mol⁻¹, Fluka) à environ 200 g.L⁻¹. Comme précédemment, le système cherche à atteindre l'équilibre osmotique mais ce dernier est impossible à établir car les macromolécules de PEG ne peuvent pas traverser la membrane de cellulose. Seules les

molécules d'eau peuvent diffuser et sortir du sac, ce qui entraîne la concentration de la suspension de silice (les particules ne pouvant bien évidemment pas traverser).

Annexe 2. Synthèse de particules dissymétriques

Avant chaque manipulation, il est nécessaire de nettoyer soigneusement toute la verrerie afin d'éviter des problèmes de pollution et/ou de nucléation de particules due à la présence d'impuretés. Une procédure semblable à celle déjà décrite dans le cas des billes de silice peut donc être appliquée et suivie d'un rinçage aux solvants usuels.

Protocole standard pour l'obtention de particules dissymétriques silice/polystyrène.

A partir d'une suspension de silice de 50 nm, lavée, dialysée, de pH voisin de 7 et de concentration égale à C_s g.L⁻¹, une suspension de particules et de macromonomère (PEGMa₁₁₀₀, Polysciences) est préparée en mélangeant les quantités suivantes :

- a = (250/ C_s) mL de suspension de silice soit 0,25 g de particules
- b = (50/ C_m) mL d'une solution de macromonomère à C_m g.L⁻¹ soit 0,025 g de macromonomère
- (100-a-b) mL d'eau distillée

Pour un volume total de 100 mL, nous avons donc :

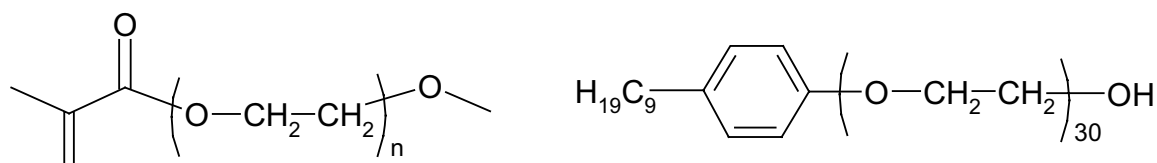
$$C_{\text{silice}} = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{\text{macromonomère}} = 0,25 \text{ g.L}^{-1}$$

Cette suspension est laissée sous agitation modérée (300 tours/min) pendant quelques heures dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un système réfrigérant puis dégazée pendant une heure par l'intermédiaire d'un bullage d'azote, afin d'éliminer l'oxygène dissous.

Dans un deuxième temps, le dégazage est interrompu puis le tensioactif et le monomère sont ajoutés dans les proportions suivantes :

- 2 mL d'une solution aqueuse de NP30 (Fluka) à 150 g.L⁻¹ soit 0,3 g de NP30
- 11,0 mL de styrène (Aldrich), soit 10 g



Formules développées des composés intervenant dans la synthèse de particules dissymétriques : à gauche, le macromonomère PEGMa ($n=23$ pour le PEGMa₁₁₀₀) ; à droite, le tensioactif non-ionique NP30 dont la CMC est environ égale à 0,15 g.L⁻¹.

Le système est ajouté vigoureusement pendant quelques instants (600 tours/min) après chaque ajout de façon à accélérer l'homogénéisation et disperser convenablement le monomère sous forme de gouttelettes. Nous avons à cet instant, en négligeant les variations de volume :

$$C_{\text{NP30}} = 3 \text{ g.L}^{-1} = 20 \text{ CMC}$$

$$C_{\text{styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$$

Lorsque le milieu réactionnel est convenablement homogénéisé, l'agitation est ramenée à une valeur proche de 300 tours/min et le bullage d'azote est remis en route de façon modérée. Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile puis porté progressivement en température de l'ambiante jusqu'à 70°C. Lorsque la température du bain est stabilisée à la valeur de consigne, le persulfate de sodium, amorceur de la réaction de polymérisation, est ajouté dans les quantités suivantes :

- 0,5 % massique en monomère soit 0,5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Après une rapide homogénéisation, le système est laissé à réagir dans des conditions de température, d'agitation et de bullage identiques.

Annexe 3. Synthèse des surfmères

Synthèse du bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undécyl] octadécyl ammonium

Dans un ballon tricol surmonté d'une colonne à reflux, on introduit 14,88 g de N,N-diméthyl-octadécylamine (0,05 mol), 12,56 g de 11-bromo-1-undécanol (0,05 mol) et 125 mL de toluène (solvant). On laisse la réaction se poursuivre pendant 16 heures sous agitation et à température ambiante. Le toluène est éliminé à l'évaporateur rotatif puis le résidu solide lavé à l'éther pour donner un solide blanc noté S_{1a}.

Dans un ballon tricol de 50 mL, on introduit 1,5 g d'acide p-vinylbenzoïque, 3,7 g de composé S_{1a}, 2,0 g de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 0,1 g de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et 35 mL de dichlorométhane. La réaction s'opère sous agitation pendant 2 jours. Le ballon est ensuite placé au réfrigérateur afin de faire précipiter la dicyclohexylurée (DHU) formée au cours de la réaction avant que celle-ci ne soit éliminée par filtration. Après évaporation du solvant, il reste un liquide jaune foncé que l'on fait précipiter par ajout d'éther. La suspension est mise sous agitation pendant 1 jour à température ambiante. Celle-ci est ensuite filtrée et le filtrat récupéré est redissous dans du dichlorométhane. La phase organique est alors lavée 2 fois à l'acide chlorhydrique 1 N puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après élimination du solvant, le produit final est récupéré sous la forme d'une poudre jaune.

Synthèse du bromure de N,N-diméthyl-N,N-di(11-(p-vinylbenzoyloxy)undécyl)ammonium

Dans un ballon tricol de 250 mL, on introduit : 2,0 g d'acide p-vinylbenzoïque, 3,5 g de 11-bromoundécanol, 3,3 g de DCC, 0,1 g de DMAP et 70 mL de dichlorométhane (solvant). On laisse la réaction se poursuivre sous agitation pendant 2 jours à température ambiante. Le ballon est ensuite mis au réfrigérateur pour faire précipiter la DHU avant de l'éliminer par filtration. Le dichlorométhane est éliminé à l'évaporateur rotatif avant d'être remplacé par de l'éther. La phase organique est ensuite lavée 2 fois à l'acide chlorhydrique 1N puis 2 fois avec NaHCO₃ 10 % avant d'être séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther, le produit final est récupéré sous la forme d'une poudre jaune orangée.

Synthèse du bromure de N-[(ω -méthacryloyle)-undécyl]triméthylammonium

Dans un ballon de 500 mL, on introduit 200 mL de diéthyléther anhydre, 25,37 g de 11-bromoundécanol à 99%, 12,75 g de chlorure de méthacryloyle à 98 %, 16,62 g de triéthylamine et 1,24 g de p-méthoxyphénol. Après 12 heures de réaction sous agitation et à température ambiante, le ω -bromo-undécyle méthacrylate qui a précipité est récupéré par filtrage et lavé à l'éther. Celui-ci est ensuite séché sous courant d'azote puis redissous dans de l'acétate d'éthyle à 0°C dans un minimum de solvant. On fait alors barboter de la triméthylamine gaz, ce qui conduit à la précipitation du surfmère C. Le produit final est filtré, lavé à l'acétate d'éthyle et séché sous courant d'azote.

Annexe 4. Techniques de Microscopie Electronique

Le principe général de la microscopie électronique consiste à utiliser des électrons à la place des photons (dont la longueur d'onde est dans le domaine de la lumière visible) dans le cas des microscopes optiques. Nous allons ici rappeler brièvement les principes de fonctionnement des techniques que nous avons utilisées.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est un outil d'analyse très performant pour déterminer la morphologie et la composition chimique de matériaux massifs aussi bien que de particules solides desquels il fournit une vision tridimensionnelle. Au cours de ce travail, nous avons utilisé le modèle JSM-840A de JEOL fonctionnant avec une tension accélératrice de 10 kV.

Le fonctionnement de cet appareil est basé sur les différentes interactions entre les électrons produits au niveau d'une cathode (faisceau incident d'électrons primaires) et un volume donné du matériau. Trois types de radiations peuvent ainsi être distingués :

- les radiations réfléchies : elles ne pénètrent pas dans l'échantillon et se décomposent en électrons primaires rétrodiffusés, en électrons secondaires, en électrons Auger, en rayons X et en lumière visible ;
- les radiations absorbées ;
- les radiations transmises telles que les électrons n'ayant pas interagi et les électrons diffusés (de manière élastique ou inélastique).

La récupération des électrons secondaires et/ou rétrodiffusés et leur synchronisation avec le balayage du faisceau incident permettent de former une image tridimensionnelle de la surface du matériau alors que le contraste de l'image rend partiellement compte de la nature de ce dernier. Ainsi en mode rétrodiffusion, une zone apparaîtra d'autant plus brillante qu'elle sera constituée d'atomes lourds (à l'origine d'un plus grand nombre d'électrons rétrodiffusés). Enfin, l'analyse des photons X émis permet de déterminer qualitativement et quantitativement les éléments présents dans le matériau (sur une épaisseur de l'ordre du micron).

Avant chaque observation, les échantillons ont été recouverts d'un dépôt conducteur d'or (par métallisation) ou de carbone.

Microscopie Electronique à Transmission (MET)

En complément du MEB, la MET permet aussi de caractériser les matériaux d'un point de vue morphologique, cristallographique et élémentaire mais cette technique ne peut s'appliquer qu'à des échantillons de faible épaisseur que les électrons doivent pouvoir traverser (d'où le terme de transmission). Si cette technique permet ainsi d'observer des structures de quelques nanomètres, elle devient limitée dès que la taille des objets est supérieure au micron. L'appareil que nous avons utilisé au cours de cette thèse est un microscope électronique de type JEOL JEM 2000 FX (tension accélératrice de 200 kV). Pour l'observation des particules de silice ainsi que des particules hybrides, nous avons déposé quelques gouttes d'une suspension diluée des particules sur des grilles de cuivre (200 mesh, Pelco International) recouvertes d'un film de Formvar et d'un fin dépôt conducteur de carbone.

Quand les électrons accélérés traversent la matière, ceux-ci peuvent être dispersés selon divers processus ou ne pas être perturbés. La distribution non-uniforme des électrons qui émergent de la surface de l'échantillon contient les informations structurales et chimiques sur celui-ci. La distribution spatiale de la dispersion est observée sous forme d'images qui nous renseignent sur la morphologie de l'échantillon tandis que la distribution angulaire de la dispersion est reflétée sous forme de diagrammes de diffraction qui informent sur la structure cristalline de l'échantillon. Dans le système du MET, les lentilles de l'objectif récupèrent les électrons qui sortent de la surface de l'échantillon, les dispersent pour obtenir le diagramme de diffraction dans le plan focal arrière et les recombinent pour former une image dans le plan image. En quelque sorte, les clichés obtenus correspondent à une superposition de vues en coupe de l'échantillon.

L'un des paramètres importants de l'analyse est le réglage du contraste qui nous renseigne sur la densité électronique et l'épaisseur de l'échantillon traversé. Ainsi, un objet de 200 nm d'épaisseur sera toujours plus sombre qu'un objet de même nature chimique d'épaisseur moindre (cf. particules de silice de différentes tailles dans le Chapitre I). Par contre, dans le cas de particules de tailles identiques mais de compositions différentes, c'est l'objet à base d'atomes les plus lourds qui sera le plus sombre. Ainsi pour les particules à morphologie « haltère » décrites dans le Chapitre IV, la silice apparaît beaucoup plus contrastée car les atomes qui la constituent (Si et O) sont plus lourds que ceux qui constituent le polystyrène (C et H).

Annexe 5. Modèles descriptifs de l'association entre des billes de silice et des nodules de polymère

Afin de proposer une explication quant au mode d'association entre s billes de silice de rayon r_s et p nodules de polymère de rayon $r_p(t)$ qui peut conduire, selon les conditions que nous décrivons dans le Chapitre IV, à des objets « bonhommes de neige » ou « framboises », nous avons envisagé deux modélisations possibles pour décrire ce phénomène. Pour simplifier le système, nous considérerons qu'à l'instant t , le nombre de nodules que chaque particule de silice peut accueillir est égal à :

$$N = C_p(t)$$

où C_p désigne la capacité d'accueil de la particule telle que nous l'avons introduite précédemment.

En toute rigueur, N est donc variable au cours du temps et dépend des caractéristiques géométriques du système à l'instant considéré (en l'occurrence, de la proportion entre les rayons $r_p(t)$ et r_s). Dans la suite, nous travaillerons à un instant t donné de telle façon que N et r_p seront pris constants.

Modèle statistique

Pour reprendre une représentation schématique habituelle en statistiques, nous faisons ici l'approximation que chaque bille de silice, de capacité N , est analogue à une boîte comprenant N compartiments, le nombre total de boîtes étant égal à s . Il nous faut étudier la façon dont p nodules de polymère peuvent se répartir dans les $N \times s$ compartiments disponibles. Pour simplifier, nous utiliserons le paramètre λ défini par :

$$\lambda = \frac{p}{s}$$

qui rend compte de la proportion entre les deux populations d'objets.

Cas où λ est supérieur ou égal à N

Dans cette configuration, tous les compartiments de toutes les boîtes sont remplies, c'est-à-dire que toutes les billes sont uniformément recouvertes de nodules de polymère. Dans le milieu, il existe en outre un nombre n_p^{libre} de nodules de polymère libre, exprimé par :

$$n_p^{\text{libre}} = p - N \times s$$

Cette situation correspond au cas de nos « framboises » en fin de réaction.

Cas où λ est inférieur à N

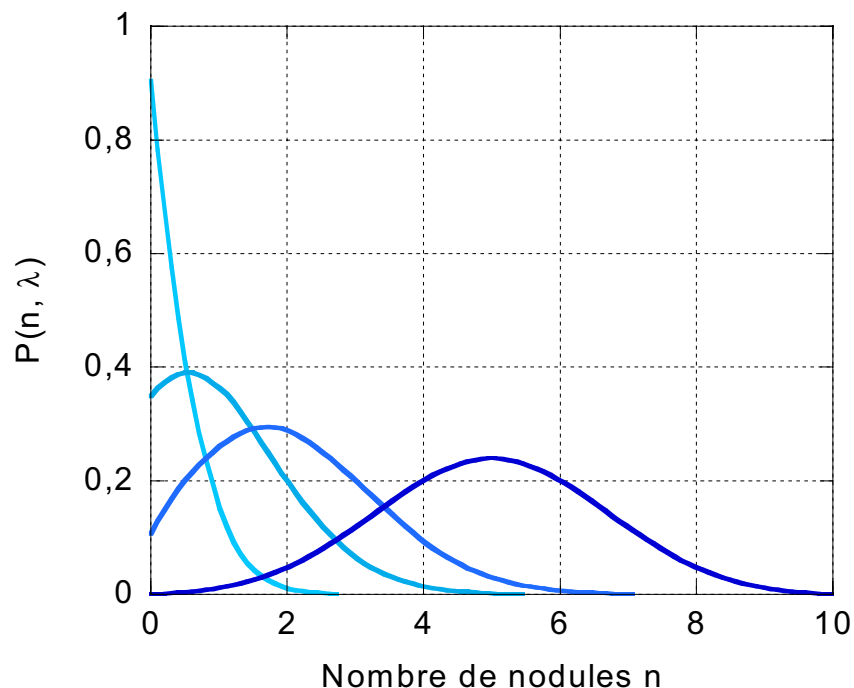
La probabilité que n compartiments d'une boîte donnée, choisie au hasard, soient occupés par des nodules de polymère est donnée par la relation suivante :

$$P(n, \lambda) = \left(\frac{\lambda}{N}\right)^n \times \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-n} \times \left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)$$

Cette expression, exprimée comme le produit de trois termes, se justifie de la façon suivante :

- le premier terme correspond à la probabilité que n compartiments sur les N disponibles soient occupés ;
- le deuxième terme correspond à la probabilité que les $(N-n)$ autres compartiments soient vides ;
- le troisième terme correspond au nombre de permutations possibles de n nodules dans N compartiments, les uns et les autres étant *a priori* indiscernables.

Sur la figure ci-dessous, nous avons représenté l'évolution de la courbe $P(n, \lambda)$ en fonction de n pour différentes valeurs du paramètre λ .

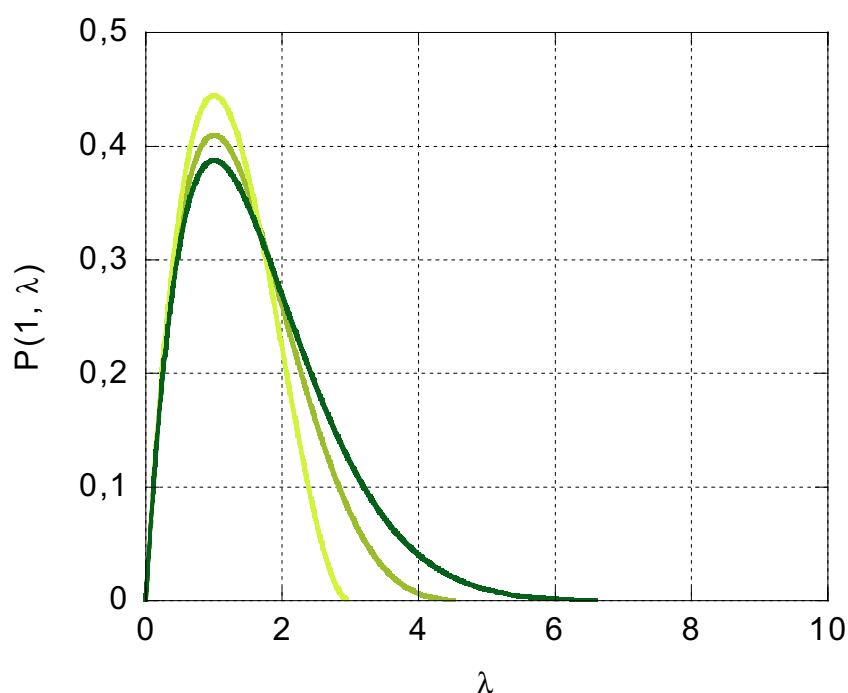


Evolution de la probabilité d'obtenir un nombre n de nodules à la surface d'une bille de silice (de gauche à droite, $\lambda = 0, 1 ; 1 ; 2$ et 5) avec $N=10$. Pour une meilleure lisibilité, les courbes ont été tracées de façon continue, bien que n ne prenne que des valeurs entières discrètes.

Nous pouvons constater que cette loi de distribution est symétrique et présente un maximum lorsque $n=\lambda$ ou, plus exactement, lorsque n est égal à l'entier le plus proche de λ , étant donné que n ne peut réellement prendre que des valeurs entières.

Si nous regardons de plus près le cas des objets dissymétriques de type « bonhomme de neige », correspondant au cas particulier où $n=1$, nous voyons que la probabilité d'obtention de telles structures est une fonction de λ donnée par :

$$P(1, \lambda) = N \times \left(\frac{\lambda}{N}\right) \times \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-1}$$



Evolution de la probabilité d'observer un objet à morphologie bonhomme de neige en fonction de $\lambda = p/s$ (avec $N=3, 5$ et 10)

Si nous calculons la dérivée de cette fonction, nous voyons que :

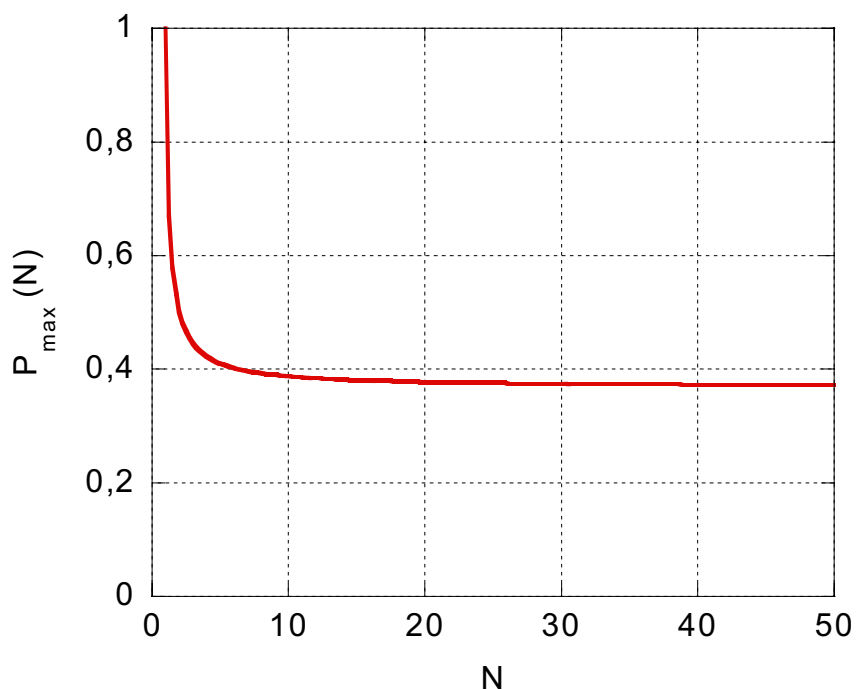
$$\frac{dP(1, \lambda)}{d\lambda} = \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-1} - \frac{\lambda}{N} \times (N-1) \times \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-2}$$

Indépendamment de la valeur de N choisie, cette expression ne s'annule que pour $\lambda=1$. La valeur maximale de la probabilité en fonction de N est alors donnée par :

$$P_{\max}(N) = P(1, 1) = \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{N-1}$$

La représentation graphique de cette fonction de N nous montre que la probabilité est maximale pour N=1 et qu'elle présente une limite finie lorsque N tend vers l'infini. En effet :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{N-1} = \frac{1}{e} \approx 0,368$$



Modèle thermodynamique

Dans ce modèle, nous essaierons de prendre en compte des paramètres énergétiques du système. Pour ce faire, il nous faudra comptabiliser l'ensemble des objets qu'il est *a priori* possible de rencontrer, c'est-à-dire aussi bien des billes de silice nues que des billes avec un, deux, etc... jusqu'à N nodules. De manière générale, nous noterons k le nombre de nodules présents sur un objet hybride pris au hasard et n_k le nombre total d'objets présentant cette configuration. Nous pouvons donc écrire :

$$\sum_{k=0}^N n_k = s \quad (1) \quad \text{et} \quad n_p^{\text{libre}} + \sum_{k=0}^N k \cdot n_k = p \quad (2)$$

Par la suite, nous simplifierons l'équation (2) en faisant l'approximation que $n_p^{\text{libre}} = 0$ (c'est-à-dire que $\lambda < N$).

Enfin, l'énergie d'un objet hybride constitué d'une bille de silice et de k nodules sera notée E_k et décrite par :

$$E_k = E_0 - \varepsilon(k)$$

où $\varepsilon(k)$ est une fonction de k , nulle pour $k=0$, E_0 étant l'énergie d'une bille de silice seule, et positive pour $k>0$ afin de rendre compte que l'association silice-polymère est favorisée dans le système (ce qui correspond à un abaissement de E_k lorsque k augmente).

L'énergie totale U du système constitué par l'ensemble des objets hybrides est alors donnée par :

$$U = \sum_{k=0}^N n_k \cdot E_k$$

L'entropie statistique du système, S , peut quant à elle être définie de la façon suivante :

$$S = k_B \cdot \ln \Omega \quad \text{avec} \quad \Omega = \prod_{k=0}^N (n_k !)$$

Ce qui conduit, par application de la formule de Stirling car n_k est supposé très grand, à :

$$S = k_B \times \sum_{k=0}^N n_k \times [\ln n_k - 1]$$

L'énergie libre du système, F , est alors exprimée par :

$$F = U - T \cdot S = \sum_{k=0}^N n_k \times [E_0 - \varepsilon(k)] - k_B \cdot T \times \sum_{k=0}^N n_k \times [\ln n_k - 1] \quad (3)$$

Si nous écrivons les différentielles des équations (1), (2) et (3), nous avons :

$$ds = \sum_{k=0}^N dn_k = 0 \quad (1')$$

$$dp = \sum_{k=0}^N k \cdot dn_k = \sum_{k=0}^N \lambda \cdot dn_k = 0 \quad (2')$$

$$dF = dU - T \cdot dS = \sum_{k=0}^N [E_0 - \varepsilon(k) - k_B \cdot T \times \ln n_k] \cdot dn_k = 0 \quad (3')$$

En appliquant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, nous pouvons écrire que toute combinaison linéaire de ces trois équations est égale à 0 pour toute valeur de k , ce qui nous donne :

$$E_0 - \varepsilon(k) - k_B \cdot T \times \ln n_k + a + \lambda \cdot b = 0$$

d'où :

$$n_k(\lambda) = \exp\left(\frac{E_0 - \varepsilon(k) + a + \lambda \cdot b}{k_B \cdot T}\right)$$

Lorsque $\lambda=0$, situation correspondant au cas où toutes les billes de silice sont dépourvues de polymère, nous avons $n_0(0) = s$ et $n_k(0) = 0$ pour k différent de 0. Autrement dit :

$$n_0(0) = \exp\left(\frac{E_0 + a}{k_B \cdot T}\right) = s$$

d'où :

$$n_k(\lambda) = s \times \exp\left(\frac{\lambda \cdot b - \varepsilon(k)}{k_B \cdot T}\right) = n_0(\lambda) \times \exp\left(\frac{-\varepsilon(k)}{k_B \cdot T}\right)$$

Comme le montre cette expression, la distribution de n_k en fonction de k est fortement dépendante de l'allure de la fonction $\varepsilon(k)$. Comme il est à l'heure actuelle impossible de poser une hypothèse sur la nature de cette fonction, nous n'avons pas approfondi davantage cette analyse. Cependant, la comparaison de différentes modélisations avec les valeurs de distribution expérimentales pourrait sans doute permettre de déterminer cette expression avec une bonne approximation.

Remerciements

*Enfin, nous y sommes arrivés à cet espace de liberté d'écriture qui échappe à l'œil des rapporteurs et autres correcteurs des manuscrits de thèse : les pages de remerciements. C'est que, mine de rien, il faut quand même en passer du temps et des épreuves pour accéder au droit de rédiger ces quelques paragraphes ! Sans en connaître la raison, c'est la rédaction de cette partie du mémoire qui, bizarrement, aura depuis le début préoccupé le plus souvent mon esprit avant le reste du manuscrit lui-même. L'expérience de ces trois années durant lesquelles j'ai eu l'opportunité de lire celles de mes prédécesseurs m'aura convaincu que ces quelques lignes – et aussi ce qui se cache entre elles – constituent en vérité le meilleur résumé qui soit de l'histoire d'une thèse. Comme le veut l'usage de ma région natale où l'on met un point d'honneur à respecter les traditions, je ne faillirai pas à ce rituel qui consiste à évoquer ici les noms de ceux et de celles qui auront contribué, à différents titres, à l'aboutissement de ce travail. Ayant le goût du perfectionnisme, je ferai en sorte de procéder de manière exhaustive en espérant que ceux qui pourraient relire ces lignes, d'ici quelques années, me sauront gré d'avoir rappelé à leur souvenir les noms de ceux qui vont suivre et les pensées qu'ils m'auront inspirées. Pour convaincre les sceptiques de l'utilité de la démarche, je rappellerai cette citation latine célèbre, que Christophe Mingotaud trouverait sans doute de bon aloi, qui évoque l'importance des choses écrites : *verba volant, scripta manent*. Elle est assez brève pour que les non-latinistes puissent en rechercher eux-mêmes la traduction !*

Conformément au protocole, je commencerai par exprimer aux membres du jury ma sincère reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail et en particulier les professeurs Valérie Cabuil et Bernadette Charleux de l'Université Pierre et Marie Curie qui ont assumé la charge de rapporter ce manuscrit. Les remarques constructives et les encouragements qu'elles ont formulés à mon encontre me seront, je le crois, très utiles à l'avenir. Je sais également gré à Bernard Clin, directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux où j'ai fourbi mes premières armes et où il m'a été donné d'avoir connaissance de l'existence du Centre de Recherche Paul Pascal, d'avoir pu dégager du temps pour participer à ce jury de thèse malgré un agenda très chargé. Je remercie enfin Philippe Barois, directeur du CRPP, pour avoir présidé ce jury et avoir conduit les débats dans une très appréciable convivialité.

Si j'ai découvert le laboratoire par l'entremise de l'ENSCPB, le moment-clé à l'origine de toute cette histoire s'est produit dans la fameuse « Salle de l'Oeuf » du CRPP – un nom bien sibyllin pour les non-initiés – le jour où le sujet de thèse que j'allais choisir m'a été présenté. Face à moi se trouvait une personne à l'abord très sympathique qui, par son verbe enthousiaste et convaincant, m'a conduit à m'embarquer dans cette aventure. Au cours de tous ces mois, j'ai pu apprécier toutes les qualités, celles-ci mais aussi bien d'autres, de celui qui aura encadré de la manière la plus proche mon travail d'apprenti-chercheur. J'évoque bien sûr ici la personne de Serge Ravaine qui a certainement dû, parfois, s'accommoder de mon caractère

entêté sans jamais s'en plaindre tout en m'accordant une très grande liberté dans la conduite de ce travail, ce qu'il m'a plu d'interpréter comme un témoignage de confiance. Merci pour tout, Serge !

De manière plus distante, les circonstances l'ayant obligé avec son départ sur Toulouse, Christophe Mingotaud a lui aussi participé à l'encadrement de cette thèse. Je n'ai donc pu apprécier au quotidien que pendant assez peu de temps son humour caustique, sa grande culture scientifique (qui, chez lui, n'est pas dissociée de simplicité) et son goût pour les citations latines, qu'il n'aura quasiment révélé que le jour de son départ par le biais d'un article mémorable dans le journal interne du laboratoire. Je retiendrai notamment les discussions sémantiques sur la traduction du mot grec « symmetria » ou encore sur le terme « amphiphile » qui nous auront bien occupés.

Pour poursuivre, il me faut évoquer ici trois personnes qui auront contribué de manière très importante aux résultats que j'ai présentés sur l'élaboration des particules hybrides et auxquels, avec Serge et Christophe, je repenserai nécessairement à chaque fois que je mangerai des tartes aux framboises ou que je fabriquerai un bonhomme de neige au fond du jardin (ce dernier point, j'en conviens, étant toutefois moins probable).

Tout d'abord, Céline Poncet-Legrand qui lors du stage post-doctoral qui l'a conduite à rejoindre l'équipe m'aura beaucoup inspiré par rapport à la façon d'organiser mon travail. Ses qualités de pédagogue auraient fait d'elle un excellent enseignant-chercheur à l'Université Bordeaux 1 mais, les circonstances étant ce qu'elles étaient, c'est finalement l'INRA qui pourra bénéficier de ses qualités...

Ensuite, Elodie Bourgeat-Lami dont j'admire la façon de gérer sa carrière, avec beaucoup de projets en parallèle, sans négliger pour autant une vie privée bien occupée ! Outre les congrès communs à Mulhouse et Vienne (et la gruge dans le métro autrichien !!), je retiendrai surtout les multiples coups de téléphone que nous nous sommes échangés ainsi que les conversations animées – que les oreilles indiscretes qui en ont perçu quelques bribes ont dû trouver bien étranges – portant sur les mécanismes de formation de ces fameuses « framboises » ou de ces si recherchés « bonhommes de neige » et sur tout ce qu'il faudrait tester comme expériences et que bien sûr, faute de temps, nous n'aurons pas forcément pu réaliser.

Enfin, dernier membre de ce « cinq majeur », Etienne Duguet, avec lequel j'aurai principalement communiqué sous forme électronique pour s'échanger des avis sur tel ou tel projet d'article ou de brevet. Il a toujours su trouver un peu de temps à me consacrer pour discuter et m'aura bien conseillé à différentes occasions, avec sérieux mais sans jamais se départir d'humour ni de bonne humeur, un trait d'ailleurs caractéristique de tous ceux que je viens de citer.

Pour tout cela, un merci très sincère à tous les trois !

A présent, je vais enfoncer un peu plus des portes déjà bien ouvertes et reprendre à mon compte deux poncifs qu'il est fréquent de lire dans des pages de remerciements. Le premier concerne le fait qu'une thèse, ce n'est pas le travail d'un seul mais de beaucoup, ça vous l'aurez déjà constaté. Le second, c'est que le temps de la thèse ne constitue pas seulement une expérience professionnelle passionnante mais c'est aussi, chose particulièrement vraie au CRPP, le temps de rencontres enrichissantes avec beaucoup de gens aux personnalités et aux caractères multiples. Pour ces deux raisons, je ne saurais oublier dans ma liste les personnes suivantes :

Ma « grande sœur » Pascale Godard-Destribats pour toutes les commandes de produits chimiques qu'elle a effectuées pour moi sans oublier les discussions cinéma, littérature, informatique, etc... ainsi que Mbolotiana « Mbolo » Rajaoarivelo pour son œil de fin psychologue, ses talents de coach et son humeur toujours égale. Je ne pouvais difficilement espérer mieux comme colocataires dans ce fameux bureau 202 ! ;

Béatrice Agricole pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée au niveau de la synthèse des cristaux colloïdaux (et les secrets de la cuve ATEMETA) et des expériences d'infra-rouge, mais aussi pour les discussions de fin de journée sur des sujets divers et plus généralement pour sa générosité qui n'a d'égale que la vivacité de sa répartie aiguisée ;

Elisabeth Sellier, Michel Martineau et le personnel du CRÉMÉM pour toutes les séances de Microscopie Electronique que j'ai passées dans leurs locaux, une grande partie des résultats présentés ici reposant sur les observations que j'ai pu effectuer par l'intermédiaire de leurs microscopes. Le petit écran fluorescent du MET, notamment, m'aura apporté bien des satisfactions lorsque les morphologies espérées (au début) puis attendues (quand plus tard on commença à comprendre le pourquoi du comment) y sont apparues ! ;

Wilfried « Will » Neri pour toutes les petites astuces de chimie qu'il connaît si bien et son talent remarquable pour raconter des blagues ou interpréter des scènes d'anthologie du cinéma ;

Stéphane Gineste pour les discussions et les balles que nous avons échangées, même si j'aurais de bonnes raisons de ne pas le remercier sur ce tout dernier point (il sait de quoi je parle!) ;

Sonia Fouet pour sa gentillesse, les bons moments partagés et notre attachement commun au Sud-Ouest (et vive le FC Auch !!) ! ;

Gemma Romualdo Torres, ou plutôt Gemma Mattesini Romualdo désormais, ma « compañera española » qui du temps de ma première année passée au laboratoire savait égayer une journée par le seul charme de son accent et sa bonne humeur communicative ;

Vincent Labrot, Stéphane Badaire et les membres du club de tennis du CNRS pour d'autres échanges et souvenirs que nous avons en commun ;

Stéphane Arditty, Joanna Kahn, Véronique Schmitt et Fernando Leal Calderon avec lesquels cela fut un réel plaisir de collaborer (merci Pickering !);

Olivier Roubeau, Sébastien Dardel, Alexandre Desforges, Samuel Guillot, Nelly Brielles, Florent Carn et autres « spammeurs » du vendredi pour quelques correspondances délirantes ;

Lollita Lecren, Etienne Harté, Alain Lionet et Lionel Chevalier pour les discussions impromptues et parfois tardives dans les bureaux ou les couloirs ;

Aurélien Bondat, Corinne Coudun, Alexandra Cruaux, Pascale Hazot, Franck Pereira, Fabrice Meunier et autres non-permanents qui auront participé à ce travail de près ou de loin ;

Les « anciens » Jacques Amiéll, Eliane Dupart et Héléne Richard qui auront fait le déplacement pour assister à ma soutenance en souvenir des quelques mois que nous avons passés simultanément au laboratoire ;

Nadine Laffargue, Maryline Mondolfi, Christine Gauthier et Béatrice Sanchot pour les publications, les départs en mission, les bons de commande de tous ordres, l'expédition des manuscrits aux rapportrices et autres épisodes mémorables ! ;

Sandrine Maillé, Anne Facq, Jean-Luc « Joan-Luc » Laborde et Philippe Hortolland pour tous les dépannages informatiques (il y a eu de quoi faire...);

Mes anciens camarades de l'ENSCP, Jean-François Fabre, Xavier Martin, Stéphane Bertaux, Valérie Molinier, Anne Doat et Christel Dolain pour les bons moments passés ensemble à discuter de nos malheurs respectifs de thésards ;

Pascal Massé et Adeline Perro qui ont pris la suite de ce travail et auxquels j'ai été ravi de transmettre le relais ainsi qu'un peu du savoir-faire acquis, en leur souhaitant bonne chance pour la suite ;

Tous les membres du laboratoire avec lesquels j'ai collaboré ou discuté plus ponctuellement et ceux que j'aurais, malgré ma vigilance, malencontreusement oubliés.

Enfin j'exprime toute ma gratitude à mes parents, autant du moins que des mots peuvent le faire, pour le soutien sans faille qu'ils m'ont toujours apporté sans compter, ainsi qu'à toute ma famille avec une pensée particulière pour ma petite amatxi qui, je l'espère, aurait été fière de voir son muttikø en arriver là, même si la signification de cet accomplissement lui aurait sans doute échappée.

Pour résumer, un vibrant « Milesker bihotz bihotzetik ! » à tous !!

Et pour conclure, une citation d'un auteur de génie que j'aurai appris à découvrir au cours de ces trois années que j'espère avoir utilisées à bien :

*« Tout ce que nous devons décider,
c'est que faire du temps qui nous est imparti »*

John Ronald Reuel Tolkien

Résumé

Ce manuscrit décrit l'utilisation de particules de silice colloïdale de taille et de fonctionnalité définies pour élaborer des matériaux aux propriétés spécifiques. Dans un premier temps, nous avons comparé différentes méthodes de synthèse de particules de silice à partir d'un précurseur moléculaire selon un procédé sol-gel. Celles-ci nous ont permis de fabriquer des objets sphériques de fonction de surface contrôlée et avec une taille moyenne régulière comprise entre 50 nm et 2 microns. Une fois ces particules synthétisées, nous avons étudié leur comportement à l'interface air-eau grâce à la technique de Langmuir puis fabriqué des cristaux colloïdaux d'épaisseur contrôlée par dépôts successives de monocouches de particules sur des substrats hydrophiles selon le principe de la technique de Langmuir-Blodgett. Ce contrôle nous a permis d'étudier l'influence de l'épaisseur des cristaux sur leurs propriétés spectroscopiques.

Le second axe de notre recherche concernait l'élaboration de particules à morphologie originale et en particulier d'objets dissymétriques. L'utilisation de différentes techniques impliquant des phénomènes interfaciaux a d'abord été envisagée (interfaces planes puis courbes à l'échelle macroscopique). Nous avons également élaboré de particules organiques-inorganiques grâce à un procédé de polymérisation en émulsion de styrène en présence de particules de silice modifiées en surface. La maîtrise des différents paramètres expérimentaux nous a ainsi permis d'obtenir des objets hybrides aux morphologies originales mais prédictibles et variées, qu'elles soient dissymétriques (« haltère », « bonhomme de neige », « cœur-écorce décentré ») ou non (« marguerite », « multipode » ou « framboise »). Ces nouveaux types de particules colloïdales pourraient présenter des propriétés innovantes dans de nombreux domaines tels que la catalyse, l'affichage électronique ou la stabilisation de milieux complexes.

Mots-clés : silice colloïdale, cristaux colloïdaux, particules hybrides de morphologie contrôlée, technique de Langmuir et de Langmuir-Blodgett, polymérisation en émulsion.

Summary

This manuscript describes the use of colloidal silica particles with definite size and functionality to elaborate materials with specific properties. First, we compared several ways of elaborating silica particles from a molecular precursor following a classical sol-gel process. We managed to get spherical particles with a tuneable surface function and a regular mean size between 50 nm and 2 microns. Then, the behaviour of these particles at an air-water interface was studied by the Langmuir method. Colloidal crystals with a controlled thickness were then synthesized by transferring sequentially monolayers of particles onto hydrophilic substrates using the Langmuir-Blodgett technique. Such a control allowed us to study the influence of the crystals thickness on their spectroscopic properties.

Another purpose of this study was dealing with the synthesis of particles with original morphologies in general and dissymmetrical particles in particular. To achieve this goal, techniques involving interfacial phenomena were first involved (plane and curved interfaces at the macroscopic scale). We also synthesized organic-inorganic particles through an emulsion polymerisation process seeded by surface-modified silica particles. While varying several experimental parameters, we managed to get hybrid particles with original and various but predictable morphologies, them being dissymmetrical (“dumbbell-like”, “snowman-like”, “decentred core-shell”) or not (“daisy-like”, “multipod-like” or “raspberry-like”). These new types of colloidal particles could present interesting properties in various fields of applied science like catalysis, electronic displays or stabilisation of complex media.