



HAL
open science

Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées

Adeline Perro

► **To cite this version:**

Adeline Perro. Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : 2006BOR13251 . tel-00136549

HAL Id: tel-00136549

<https://theses.hal.science/tel-00136549>

Submitted on 14 Mar 2007

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3251

THESE

Présentée à

L'Université BORDEAUX 1

Ecole doctorale des Sciences Chimiques

Par **Adeline PERRO**
Ingénieur E.N.S.C.P.B.

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

*Synthèse et valorisation de particules colloïdales
de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées*

Soutenue le : 30 Novembre 2006, après avis de :

M. Laurent Billon	Maître de Conférences, U.P.P.A.	Rapporteurs
M. Abdelhamid Elaissari	Directeur de Recherche, C.N.R.S.	

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe Barois	Directeur de Recherche, C.N.R.S.	Président
M. Etienne Duguet	Professeur, Université de Bordeaux 1	Examineurs
M. Serge Ravaine	Professeur, Université de Bordeaux 1	
M. Clément Sanchez	Directeur de Recherche, C.N.R.S.	
M ^{me} Elodie Bourgeat-Lami	Directeur de Recherche, C.N.R.S.	Membre invité

Remerciements

Ce manuscrit décrit les résultats obtenus dans le cadre d'un travail de thèse soutenu par la région Aquitaine et effectué au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), sous la direction de M. Serge Ravaine, et en collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB), sous la co-direction de M. Etienne Duguet.

En premier lieu, je remercie M. Philippe Barois pour m'avoir accueillie au sein du CRPP ainsi que pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je suis également grée à M. Claude Delmas de m'avoir offert l'opportunité de travailler au sein de l'Institut.

Je souhaite remercier M. Abdelhamid Elaissari et M. Laurent Billon pour avoir assumé la charge de rapporter ce travail ainsi que les membres du jury, M. Clément Sanchez et M^{me} Elodie Bourgeat-Lami. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté de juger cette thèse. Je souhaite également souligner l'intérêt qu'ils ont manifesté envers ce travail.

Mes remerciements vont plus particulièrement à Messieurs Serge Ravaine et Etienne Duguet qui m'ont soutenue, encadrée et formée au long de ces trois années. Il me faudrait bien plus que ces quelques lignes pour leur exprimer ma gratitude. Leur disponibilité, leur implication dans ce projet, leur gentillesse et leur bonne humeur ont largement contribué au bon déroulement de ce travail.

Je remercie également toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu interagir durant ce travail, M^{me} Elodie Bourgeat-Lami, M^{me} Sylvie Bordères, M. Philippe Dagault, M. Pierre Dalet, M^{me} Chrystel Faure, M^{me} Joanna Giermanska, M. Olivier Lambert, M^{me} Lydia Raison, M^{elle} Véronique Schmitt et M. Damien Van Effenterre. Je remercie les membres du CREMEM et plus particulièrement M^{me} Elisabeth Sellier et M. Michel Martineau pour leurs compétences en microscopie, leur patience et surtout leur bonne humeur.

Je tiens à remercier Messieurs Guy Defaye et Serge Laugier pour m'avoir offert la possibilité, au cours de ces trois années de goûter aux joies de l'enseignement supérieur ainsi que toute l'équipe du Trèfle, Eric Georgin, Cyril Pujos, Nicolas Regnier et Jean Toutain.

Un grand merci à tous les membres du CRPP et de l'ICMCB ayant participé de près ou de loin à ce travail de thèse pour leur convivialité et leur gentillesse.

Je voudrais remercier les doctorants : Stéphane Reculosa qui a soutenu sa thèse en mars 2004 pour m'avoir initié à la synthèse de colloïdes hybrides et David Nguyen qui prend la suite de ce projet, en leur souhaitant bonne chance pour l'avenir. Merci aux stagiaires qui ont participé à ce projet Juliette Buisse, Jean-François Dechezelles, Fabrice Meunier et Frank Pereira.

Merci à tous ceux sans qui ce travail aurait été très difficile : Mrs. Pascal Massé, Wilfried Néri et Mbollo Rajaoarivelo, pour leurs conseils et leur aide dans le laboratoire de chimie, M^{mes} Nadine Laffargue et Béatrice Agricole pour leur soutien. Un grand merci aux thésards du CRPP Stéphane Arditty, Nelly Brielles, Florent Carn, Pauline Grondin, Marie-Edith Meyre, de l'ICMCB, Cathel Bousquet, Thomas Delclos, Nicolas Doreau, Sandrine Duluard, Mathieu Quintin, Anne Lenestour, Florent Mancini, Sandy Moisan, Sébastien Vasseur, et tous ceux que j'ai oublié.

Je remercie également les sportives, Géraldine Huertas, Christelle Lefebvre, Laurence Martel, Géraldine Papin et Florence Thivilliers pour les bons moments passés ensemble.

Je ne pourrais finir ces remerciements sans mentionner Pascal Massé et Florence Thivilliers. Le hasard (ou presque) a fait que l'on a partagé les mêmes bureaux et laboratoires tout au long de ces trois années, même si ces derniers ont évolué selon les aléas des travaux de restauration/extension du laboratoire. Je vous remercie pour votre amitié, votre écoute dans les moments de doutes, votre aide scientifique, votre bonne humeur car sans vous ces trois années de thèse n'auraient pas été si agréables. Merci du fond du cœur à vous deux.

Je tiens également à remercier ma famille pour son soutien sans faille. Mes derniers remerciements vont à mon Sam avec qui j'espère continuer à partager beaucoup de choses.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : Synthèse de particules colloïdales de forme et de fonctionnalité de surface contrôlées : Un état de l'art	5
I. Modification de surface de particules colloïdales	7
A. <i>Modification de surface par dépôt inorganique</i>	8
1) Réaction de précipitation directe	8
2) Minéralisation par voie sol gel	9
3) Réduction d'un sel métallique	10
B. <i>Modification de surface par de dépôt organique</i>	11
1) Encapsulation par des polymères	11
2) Auto-assemblage de polyélectrolytes chargés	12
3) Hétérocoagulation	13
4) Conclusion	14
II. Voies d'obtention de particules de forme non sphériques	15
A. <i>Synthèse en solution par réduction d'un précurseur</i>	16
1) Synthèse de nanoparticules d'or	17
2) Synthèse de nanoprismes d'argent	18
3) Synthèse de nanotétrapodes de CdSe	19
B. <i>Croissance dirigée de matériaux</i>	20
1) Lithographie dirigée par un assemblage de sphères colloïdales	20
2) Matrice poreuse	21
C. <i>Formes complexes issues de colloïdes sphériques</i>	22
1) Traitement par voie physique	22
2) Confinement de colloïdes sphériques	23
III. Modification de la morphologie et de la fonctionnalité de surface	26
A. <i>A partir de précurseurs de forme complexe</i>	27
1) Nanofils multi-segmentés	27
2) Tétrapodes	28
B. <i>A partir de particules sphériques</i>	28
1) Assemblages hybrides par confinement	28
2) Assemblages par affinités	29
3) Séparation de phase	30
4) Nucléation de surface contrôlée	31
IV. Conclusion	33
Références	35

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des précurseurs minéraux et organiques39

I.	Synthèse de silice colloïdale par voie sol-gel.....	41
A.	<i>Généralités</i>	41
B.	<i>Le procédé sol-gel</i>	42
C.	<i>Etat de l'art de la synthèse de particules de silice colloïdale</i>	44
1)	Nucléation et croissance : dualité des phénomènes.....	44
2)	Synthèse de particules de silice selon le procédé « Stöber ».....	45
3)	Synthèse de particules de silice selon un procédé ensemencé.....	48
D.	<i>Fonctionnalisation de surface de particules de silice colloïdale</i>	51
1)	Détermination de la surface spécifique par analyse BET.....	51
2)	Détermination du nombre de groupements silanol de surface.....	52
3)	Adsorption d'un macromonomère.....	54
4)	Greffage d'un organosilane.....	56
E.	<i>Conclusion</i>	61
II.	Synthèse de particules de polystyrène par polymérisation en émulsion selon un mécanisme radicalaire.....	62
A.	<i>Introduction</i>	62
1)	Généralités.....	62
2)	Mécanismes de la polymérisation en émulsion radicalaire.....	63
3)	Déroulement de la polymérisation.....	65
B.	<i>Influence de paramètres expérimentaux sur le nombre de particules</i>	67
1)	Influence de la température.....	67
2)	Influence de la concentration en amorceur et en tensioactif.....	69
C.	<i>Polymérisation en émulsion ensemencée par des particules minérales</i>	71
1)	Généralités sur la formation de particules hybrides.....	71
2)	Influence de particules minérales vierges sur la formation des nodules de polystyrène.....	74
3)	Influence de particules minérales fonctionnalisées sur la formation des nodules de polystyrène.....	76
D.	<i>Conclusion</i>	78
	Références.....	79

Chapitre III : Assemblages hybrides..... 81

I.	Influence de la concentration en particules de silice	83
A.	<i>Elaboration d'entités comportant un faible nombre de nodules</i>	83
1)	Synthèse de dimères Silice/Polystyrène	84
2)	Synthèse de trimères Silice/(Polystyrène) ₂	87
3)	Synthèse d'heptamères Silice/(Polystyrène) ₆	88
B.	<i>Saturation de la surface minérale par des nodules polymères.....</i>	89
1)	Synthèse de particules de morphologie de type « framboise » quand $N_{PS} \gg N_{Si}$	89
2)	Synthèse de particules de morphologie de type « fleur » quand $N_{PS} \gg N_{Si}$	93
II.	Influence de la taille des particules de silice.....	95
III.	Influence de la nature de l'agent de couplage.....	99
A.	<i>Le macromonomère</i>	99
B.	<i>Le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane.....</i>	101
C.	<i>Discussion</i>	107
1)	Discussion sur le nombre de particules	108
2)	Discussion sur la disposition	111
IV.	Influence du temps de réaction	112
V.	Conclusion.....	115
VI.	Perspectives.....	116
A.	<i>Généralités sur les cristaux colloïdaux.....</i>	116
B.	<i>Organisation des particules sur un support planaire</i>	118
	Références.....	121

Chapitre IV : Synthèse de particules dissymétriques 123

I.	Introduction	123
A.	<i>De la symétrie à la dissymétrie</i>	123
B.	<i>Modification toposélective de surface.....</i>	126
1)	Modification de surface de particules partiellement masquées	126
2)	Modification de surface sous flux orienté	128
3)	Modification de surface par impression	129
4)	Modification de surface par immersion partielle dans un milieu réactif	129
5)	Vers une grande quantité d'interface.....	130
II.	Synthèse de particules dissymétriques à partir de dimères biphasés	132
A.	<i>Stratégie</i>	132
B.	<i>Expériences</i>	132
C.	<i>Elaboration de particules présentant plusieurs zones fonctionnalisées de manière sélective</i>	136
III.	Synthèse de particules dissymétriques à partir d'une interface liquide/liquide	141
A.	<i>Elaboration et propriétés des émulsions de Pickering.....</i>	142
1)	Introduction générale.....	142
2)	Phénomène de coalescence limitée	143
3)	Emulsions à base d'huile cristallisable.....	145
B.	<i>Fabrication des émulsions</i>	146
1)	Procédure expérimentale	146
2)	Vérification de la loi et écarts observés.....	148
C.	<i>Vers la dissymétrie</i>	150
IV.	Perspective	153
A.	<i>Réalisation de particules amphiphiles</i>	153
B.	<i>Stabilisation de milieux complexes</i>	154
V.	Conclusion.....	155
	Références.....	157

Conclusion..... 159

Annexes 163

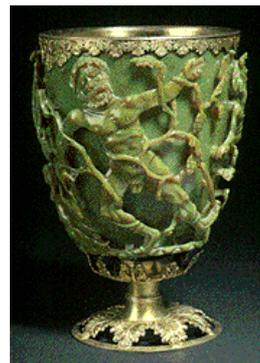
I.	Annexe 1 : Synthèse et caractérisation de la silice colloïdale 163
A.	<i>Synthèse et fonctionnalisation de surface de particules de silice..... 163</i>
B.	<i>Détermination de la taille des particules 164</i>
C.	<i>Détermination de la surface spécifique par analyse BET..... 165</i>
D.	<i>L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible 168</i>
E.	<i>Thermogravimétrie (ATG) 169</i>
F.	<i>Analyse élémentaire 170</i>
II.	Annexe 2 : Polymérisation en émulsion..... 171
A.	<i>Protocole expérimental 171</i>
B.	<i>Etude cinétique..... 172</i>
III.	Annexe 3 : Synthèse de particules dissymétriques 173
A.	<i>Synthèse de particules dissymétriques à partir de dimères hybrides 173</i>
B.	<i>Synthèse des nanocolloïdes d'or 174</i>
C.	<i>Synthèse de particules dissymétriques à partir d'une émulsion de Pickering..... 176</i>

Introduction

L'utilisation du terme « colloïde » fut employé pour la première fois par Thomas Graham en 1861 afin de définir une classe de matériaux ne pouvant pas diffuser au travers d'une membrane. Actuellement, il n'existe aucune définition précise de ce terme relative à leur forme ou leur composition chimique. Toutefois, de manière générale un colloïde est une entité soumise au mouvement brownien.

Les colloïdes suscitent un très grand intérêt auprès de la communauté scientifique, motivé par des applications technologiques ou fondamentales dans des domaines aussi variés que la chimie, la physique ou la biologie. Le regroupement de ces disciplines, encore appelé la convergence NBIC (nanoscience, biologie, informatique et science de la cognition) nécessite une approche pluridisciplinaire laissant entrevoir des innovations importantes pouvant s'intégrer dans notre environnement quotidien. Le physicien Richard Feynman est souvent considéré comme le fondateur de cette discipline, dont l'intervention devant l'American Physical Society en 1959 intitulée « There is plenty of room at the bottom » est restée célèbre. [1]

L'utilisation de structures à l'échelle submicronique permet d'envisager des propriétés qui ne peuvent pas être obtenues par l'utilisation d'un matériau massif. En effet, à cette échelle les propriétés physico-chimiques des matériaux sont dominées par les effets de surface et non plus par le corps du matériau. Pour illustration, des variations de couleurs sont observées selon l'éclairage appliqué sur la Lycurgus cup, cet effet original étant induit par la présence de nanocolloïdes d'or incorporés au sein du matériau constituant la coupe.



La Lycurgus cup (British Museum - 4^{ème} siècle avant JC).
Photographies de la coupe prises avec deux éclairages différents:
En transmission (gauche) et en réflexion (droite).

Au début de l'avènement des matériaux colloïdaux les recherches étaient principalement basées sur la compréhension des phénomènes pouvant conduire à ces entités. Aujourd'hui, l'objectif principal des chercheurs est d'accroître la complexité de ces structures de façon à réaliser des matériaux multifonctionnels pouvant s'intégrer dans de plus en plus de systèmes. Par ailleurs, l'aspect pluridisciplinaire des travaux de recherche entrepris dans ce domaine pourrait laisser entrevoir la réalisation de « systèmes beaucoup plus « riches » à l'image de ce que fait la nature avec les cellules ou le cerveau ». [2]

La synthèse et la valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées, regroupant deux laboratoires Bordelais : le Centre de Recherche Paul Pascal et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ont été initiées en 1999. La problématique à l'origine de ces travaux entraine dans le cadre d'une Action Concertée Incitative (A.C.I.) « Jeunes Chercheurs » intitulée : « *Dissymétrisation et polyfonctionnalisation contrôlées de nanoparticules : nouveaux outils pour la physique et la biologie* ». Ce projet concernant l'élaboration de particules de dimension submicronique utilisables dans des applications biomédicales a principalement été conduit par Stéphane Reculosa durant son travail de thèse achevé en mars 2004. Son travail intitulé « *Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale* » a ouvert la voie à de nombreuses études dédiées à la synthèse et aux applications envisageables de matériaux hybrides ou multifonctionnels originaux. [3]

Dans un premier temps, il a établi un protocole fiable et reproductible de synthèse de particules de silice colloïdales de diamètre contrôlé. Puis, en vue de synthétiser des objets dissymétriques, il a exploité différentes techniques impliquant une interface. La dernière partie de son travail a été consacrée à la synthèse de matériaux hybrides de morphologies complexes grâce à un procédé original de polymérisation en émulsion ensemencé. Il a ainsi obtenu des particules hybrides dissymétriques et des entités plus complexes dont la forme peut être assimilée à celle de « framboises » ou de « fleurs ». Ce travail pionnier a soulevé un grand nombre de questions tant sur les paramètres physico-chimiques impliqués lors de la synthèse de ces objets que sur la valorisation de ces derniers. C'est dans ce contexte général que ce travail de thèse a été réalisé.

Parce qu'elles sont de plus en plus vouées à des applications originales en catalyse, en optique, en formulation, en médecine, *etc.*, les particules colloïdales demandent un degré de sophistication toujours plus important. Ainsi, de nouvelles entités colloïdales ont été élaborées durant ces vingt dernières années. Le premier chapitre de ce manuscrit sera dédié à une description des nombreuses techniques décrites dans la littérature permettant la réalisation d'objets de forme et de fonctionnalité contrôlées.

La compréhension des mécanismes impliqués dans la synthèse de particules de morphologie contrôlée et multifonctionnelles nécessite le choix d'un système modèle. Celui-ci s'est porté sur une réaction de polymérisation en émulsion du styrène en présence de particules de silice colloïdales. Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse de billes de silice selon différentes techniques inspirées de la littérature et des travaux effectués aux laboratoires. Nous présenterons également les résultats obtenus concernant la modification de surface de ces entités minérales. L'étude des paramètres expérimentaux les plus pertinents (cinétique de polymérisation, rôle des germes minéraux) lors de la réaction de polymérisation du styrène fera l'objet du second chapitre de ce manuscrit.

Le chapitre trois est consacré à la présentation de la grande variété de morphologies des entités hybrides obtenues durant ce projet de thèse. Ainsi, nous montrerons qu'en contrôlant, d'une part, les paramètres de la polymérisation en émulsion et, d'autre part, la concentration et les caractéristiques physico-chimiques de la silice (taille, distribution en taille, chimie de surface, *etc.*), il est possible de fabriquer simplement des particules de morphologies contrôlées.

L'objectif du chapitre quatre est de décrire la synthèse de nanoparticules dissymétriques ou « Janus », en référence au dieu romain à deux visages. Nous avons pour cela développé deux voies de synthèse, basées sur le masquage temporaire d'un des hémisphères de billes de silice suivi d'une étape de fonctionnalisation de surface régiosélective.

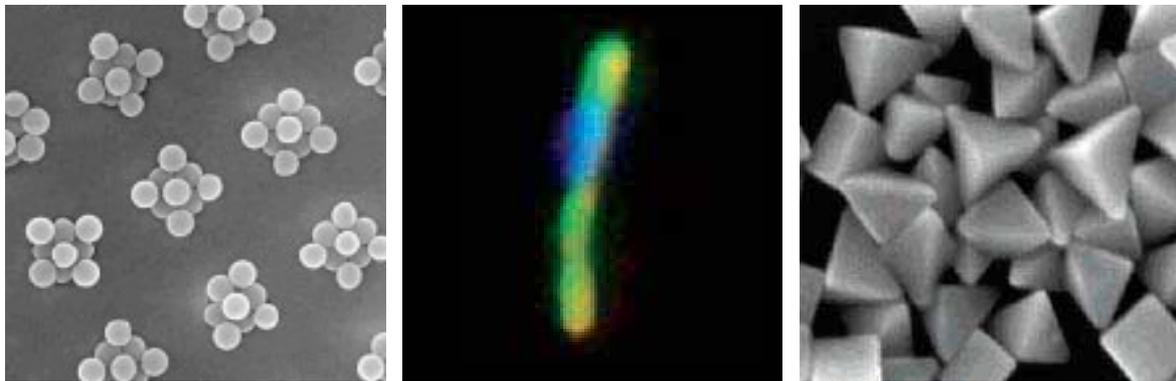
Dans une première approche, nous avons utilisé des entités hybrides obtenues au chapitre trois comme précurseurs. Des particules submicroniques présentant plusieurs zones de surface fonctionnalisées de manière sélective ont également pu être obtenues par ce biais. Dans une seconde approche, nous avons exploité l'interface eau/huile générée au sein d'une émulsion pour fabriquer de grandes quantités de particules « Janus ». Nous verrons que cette technique offre une grande versatilité tant au sujet de la dimension des objets pouvant être réalisés que de la nature des agents permettant leur modification de surface.

En conclusion, nous dresserons le bilan des résultats les plus significatifs de ce travail en indiquant les pistes qui permettraient de le compléter et les premières applications envisageables des matériaux élaborés.

-
- 1 <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>, R.P. Feynman, *Eng and Sci.*, **23**, 22-36 (1960).
 - 2 L. Laurent, J.-C. Petit, *Nanosciences : nouvel age d'or ou apocalypse ?*, Dossier CEA (2004) ; <http://www.cea.fr/fr/sciences/nanosciences.htm>.
 - 3 S. Reculosa, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, N° 2807 (2004).

Chapitre I

Synthèse de particules colloïdales de forme et de fonctionnalité de surface contrôlées : Un état de l'art



De gauche à droite :

Cliché MEB d'assemblages de sphères (Y. Xia et al.),

Cliché MET colorisé d'un nanofil multifonctionnel (J.J. Mock et al.)

Cliché MEB de nanoprismes d'argent (Y. Xia et al.)

Depuis les travaux pionniers de Faraday et Graham, il y a 140 ans, les particules colloïdales* ont été le sujet de recherches intensives dans le contexte de la chimie, de la biologie, de la matière condensée, ainsi que dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique, la vectorisation de médicaments ou la catalyse. Hormis sa taille, deux critères principaux peuvent être utilisés pour définir le caractère original d'une particule colloïdale, sa forme et sa composition chimique, qu'elle soit de cœur ou de surface. L'association d'un contrôle de la fonctionnalité et d'une maîtrise de la morphologie d'entités colloïdales peut permettre d'envisager la formation de matériaux uniques et révolutionnaires.

Dès lors, il n'est pas étonnant de constater que la majorité des avancées récentes dans ce domaine soit axée sur le développement de diverses approches permettant de générer des particules colloïdales multifonctionnelles de forme contrôlée en quantité relativement importante.

Le nombre extraordinaire de publications apparues dans le domaine des colloïdes depuis une vingtaine d'années indique l'intérêt croissant des chimistes, des physiciens, des mathématiciens et des biologistes, nécessitant une approche inter et pluridisciplinaire dans la conception de tels matériaux. [1]

* Le terme « colloïdal » est une appellation communément utilisée pour décrire des entités dont au moins l'une des unités constitutives possède une taille comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres.

I. Modification de surface de particules colloïdales

La grande majorité des particules colloïdales ont une forme sphérique induite par la minimisation de l'énergie de surface intervenant lors des phénomènes de nucléation et de croissance des entités. [2] Les voies de synthèse les plus répandues sont basées sur des réactions d'oxydo-réduction [3], de précipitation [4], ou encore de polymérisation [5]. Ainsi, la synthèse de sphères inorganiques dont l'exemple le plus célèbre est celle de particules de silice réalisée par Stöber en 1968 [6], ou l'obtention de latex de polymère monodisperses de quelques nanomètres à quelques micromètres sont très fréquemment décrites dans la littérature. [7]

Dans une certaine mesure, les particules sphériques peuvent être considérées comme les homologues d'ions ou d'atomes à l'échelle mésoscopique. Un très grand nombre d'études ont été menées avec des colloïdes sphériques comme systèmes modèles, afin d'enrichir la compréhension de nombreux phénomènes physico-chimiques tels que les transitions de phases, la nucléation et la croissance cristalline, les mélanges hors équilibre ou les interactions entre particules. L'utilisation de sphères colloïdales a également permis de tester et de valider de nombreux modèles théoriques. A titre d'exemple, on peut citer la théorie de Mie décrivant les propriétés optiques d'une particule sphérique, la formule de Stockes traduisant le comportement hydrodynamique d'une solution, ou le modèle de Derjaguin-Landau-Verney-Overbeek (DLVO) traitant des forces d'interactions entre particules. [8]

Diverses propriétés (magnétiques, optiques, catalytiques...) peuvent être aisément conférées à une particule colloïdale de forme sphérique en faisant varier la nature de son cœur et/ou sa fonctionnalité de surface. La classification de ces colloïdes fonctionnels est alors délicate à établir, celle-ci pouvant être ordonnée selon la nature de l'entité déposée à leur surface (particules finement divisées, agent chimique...), la composition de leur cœur, leur degré de symétrie et toute autre combinaison de ces divers modes. Cette variété est illustrée sur la *Figure 1* où sont présentées quelques-unes des structures qu'il est possible de réaliser selon ces différents critères à partir d'un objet sphérique. Plusieurs ouvrages décrivent les voies d'obtention, les propriétés et les applications de tels matériaux. [9] Nous allons exposer à présent les principales voies de modification de surface de particules élémentaires permettant d'atteindre ces morphologies.

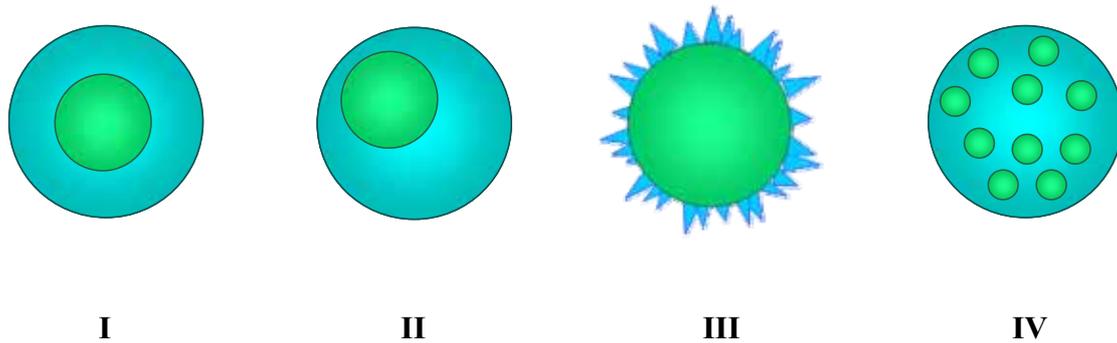


Figure 1 : Schéma illustrant différentes entités fonctionnelles pouvant être engendrées à partir de particules sphériques (Vues en coupe). **I)** Particule cœur-écorce, **II)** Particule cœur-écorce décentrée, **III)** Particule décorée en surface par des agents chimiques, ou par des nanoparticules finement divisées, **IV)** Particule chargée de nanoparticules (particule composite).

A. Modification de surface par dépôt inorganique

Réaction de précipitation directe

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou le dépôt de couches atomiques (ALD) sont des techniques très souvent employées dans la synthèse de films inorganiques homogènes sur une surface. Elles consistent en la vaporisation ou la décomposition thermique d'un précurseur qui se dépose sur la surface considérée de manière contrôlée. [10]

Bien que ces techniques soient très employées dans la réalisation de films de métaux ou d'oxydes métalliques sur des substrats planaires, elles sont peu exploitées pour la synthèse de particules de type cœur-écorce. [11] En effet, l'une des principales difficultés liée à cette approche est la réalisation d'un dépôt homogène sur une particule qui, étant elle-même déposée sur un substrat, ne peut offrir l'ensemble de sa surface au flux réactif. Toutefois, comme nous le soulignerons dans le dernier chapitre de ce manuscrit, ce phénomène peut être exploité afin de former des couches inorganiques non homogènes permettant ainsi de discriminer chaque hémisphère d'une particule sphérique.

Minéralisation par voie sol gel

Une autre approche largement décrite dans la littérature est basée sur la minéralisation de sphères colloïdales par voie directe. Une bonne compatibilité entre la surface des particules et les solutions de précurseurs est requise afin de permettre la formation d'une couche minérale régulière, ce qui limite l'utilisation de cette méthode à quelques cas très spécifiques. Ainsi, des couches uniformes de silice obtenues par l'hydrolyse et la condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) sur différentes particules, telles que des sphères d'hématite (α - Fe_2O_3), de sulfure de zinc (ZnS) ou de titane (TiO_2) ont pu être obtenues par cette voie. [12]

Cependant, dans la grande majorité des cas, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage qui va permettre de modifier l'état de surface de la particule et favoriser le dépôt minéral. Liz-Marzán *et al.* ont modifié la surface de nanoparticules d'or préalablement stabilisées par des ions citrate, à l'aide du (3-aminopropyl)triméthoxysilane. Les nanoparticules présentent alors des groupements Si-OCH_3 en surface qui permettent l'hydrolyse-condensation ultérieure du TEOS, afin de former une coque de silice. [13] De manière analogue, des silanes fonctionnels comprenant une fonction polymérisable ont été utilisés afin de minéraliser en surface des particules organiques telles que des latex de polystyrène. [14] Des exemples de particules de type cœur-écorce obtenues par cette voie sont reproduits *Figure 2*.

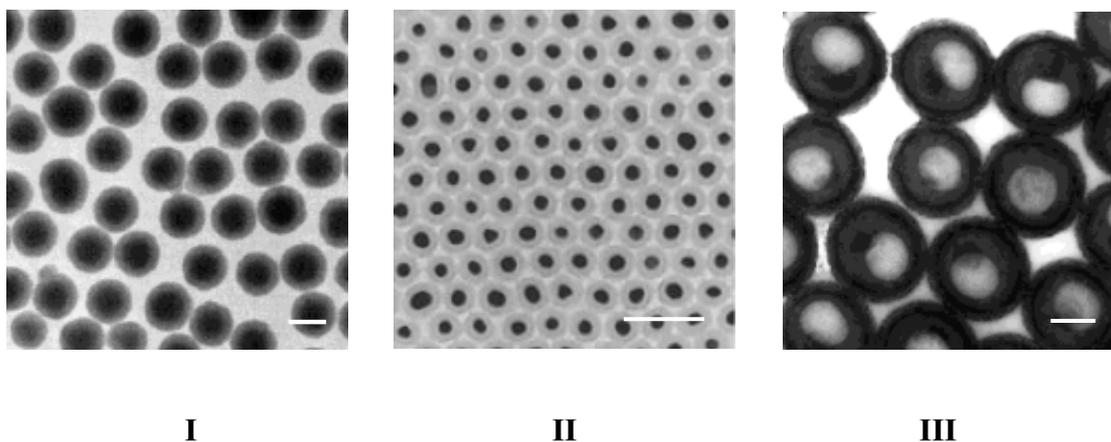


Figure 2 : Cliché MET de particules minéralisées par la silice. **I)** Particules de sulfure de zinc^{12, b}. Echelle 500 nm, **II)** Particules d'or¹³. Echelle : 100 nm, **III)** Particules de polystyrène^{14, a}. Echelle : 100 nm.

Les coques inorganiques permettent non seulement de limiter la coalescence des particules, mais elles peuvent également être facilement post fonctionnalisées en exploitant la richesse de la chimie des silanes.

Réduction d'un sel métallique

La formation contrôlée de coques métalliques par réduction d'un sel est largement décrite dans la littérature. La dimension et la qualité du dépôt peuvent être aisément contrôlées par la maîtrise de la cinétique de réduction (température, concentration d'agent réducteur ...). Ainsi, l'adsorption d'un agent réducteur tels que des ions Sn^{2+} sur des particules permet la croissance préférentielle d'une coque d'argent. [15]

Toutefois, dans la grande majorité des cas, la formation d'une coque homogène n'est favorisée qu'après l'adsorption préalable de nanocolloïdes métalliques sur la surface de la particule, ces derniers servant de germes. Ainsi, des sphères minérales de silice préalablement décorées par des nanocolloïdes d'or ont pu être recouvertes par une coque d'argent ou d'or. [16] (Figure 3)

De manière analogue, des particules de polystyrène ont été encapsulées par une coque d'or. Dans ce cas, l'adsorption des nanocolloïdes métalliques a été favorisée par une fonctionnalisation des nodules de polymère par le chlorohydrate de 2-aminoéthanthiol. [17]

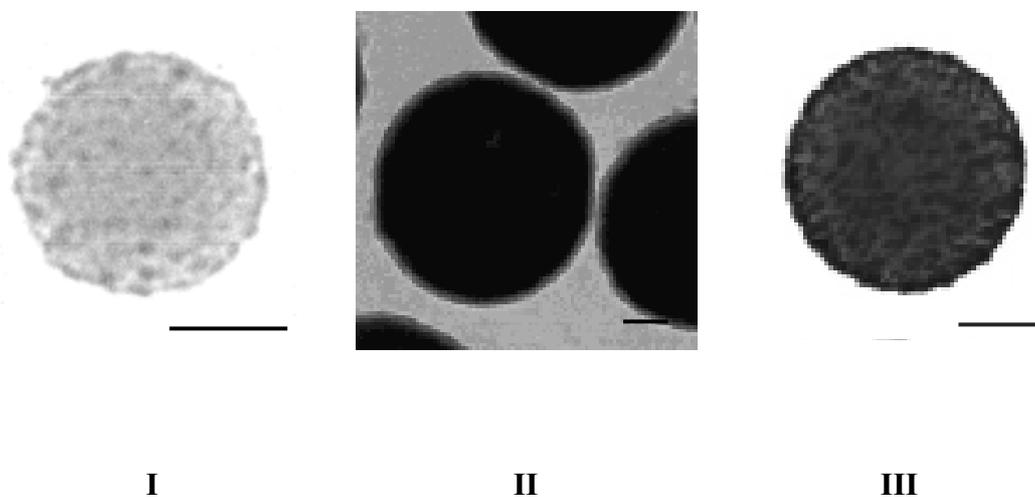


Figure 3 : Clichés MET de sphères organiques et inorganiques décorées d'une coque métallique homogène dont la croissance a été amorcée par des nanocolloïdes d'or. **I)** Sphère de silice couverte d'une coque d'argent^{16, a}, **II)** Sphères de silice couvertes d'une coque d'or^{16, b}, **III)** Sphère de polystyrène couverte d'une coque d'or¹⁷. Echelle : 100 nm.

B. Modification de surface par dépôt organique

Encapsulation par des polymères

Un certain nombre de méthodes basées sur des processus de polymérisation ont été développées afin de réaliser des structures de type cœur-écorce à coque polymère. Celles-ci incluent l'adsorption de chaînes polymères directement sur la surface de la particule, l'hétérocoagulation ou bien la polymérisation en émulsion. La très grande diversité des matériaux et des voies de synthèses employées fait qu'il est difficile d'en décrire ici l'ensemble de façon concise. [18]

Une approche largement répandue pour la synthèse de particules de type « cœur-écorce » est basée sur une réaction de polymérisation en émulsion. Cette méthode a été employée afin d'encapsuler des particules organiques ou inorganiques par une couche polymère. Dans le cas de billes minérales naturellement hydrophiles, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage (comme par exemple un dérivé silane comprenant une fonction polymérisable) afin de favoriser la création de points d'ancrage pour la chaîne polymère en croissance, permettant de former une coque homogène. Des particules amorphes de silice ont pu ainsi être encapsulées par du polystyrène [19] ou du PMMA [20]. (Figure 4)

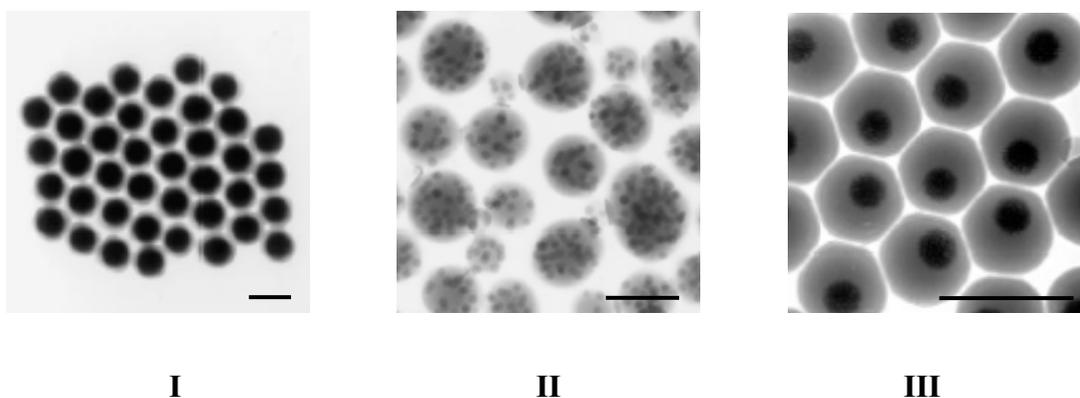


Figure 4 : Clichés MET de particules de silice couvertes d'une couche de polystyrène. **I)** Particules « cœur-écorce » régulières^{19, c}, **II)** Particules composites obtenues grâce à un phénomène de polyencapsulation^{19, b}, **III)** Particules « cœur-écorce » décentrées^{19, d}. Echelle : 500 nm

Une des limitations de cette méthode est qu'elle mène souvent à des particules agrégées incrustées dans une matrice de polymère, à des structures « cœur-écorce » décentrées ou à des structures beaucoup complexes dont on abordera les processus de synthèse dans la suite de ce manuscrit.

Auto-assemblage de polyélectrolytes chargés

Cette technique, communément appelée « Layer by Layer », largement développée pour modifier l'état de surface de substrats planaires, a été récemment adaptée à des colloïdes sphériques. [21] Dans un premier temps, une couche de polyélectrolytes est déposée sur un colloïde de charge opposée. Puis, le dépôt d'un polyélectrolyte de charge opposée au précédent est effectué. La répétition de ce processus a pour conséquence la formation de multi-couches sur la surface de la particule comme l'illustre la *Figure 5*. Cette stratégie permet ainsi d'obtenir des matériaux dont l'état de surface est contrôlé.

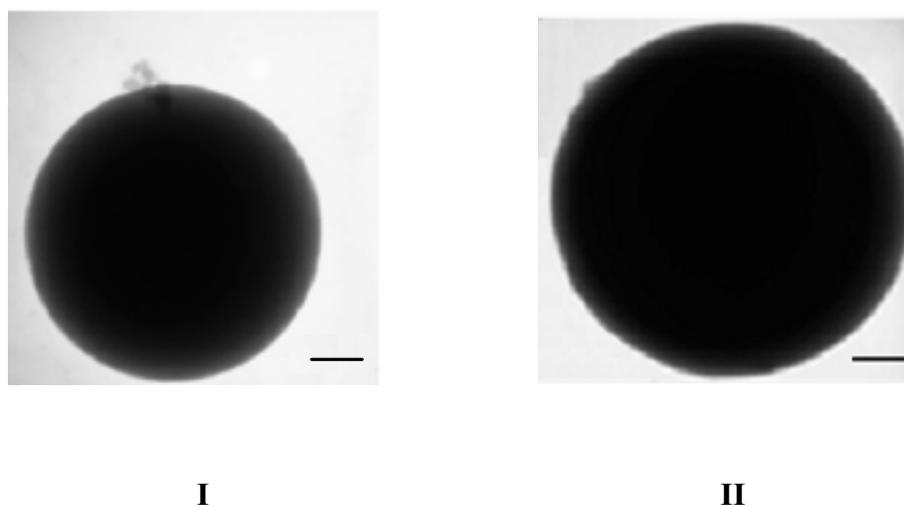
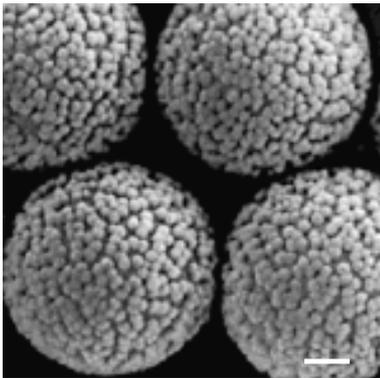


Figure 5 : Clichés MET de particules de polystyrène modifiées par la technique de « Layer-by-Layer » (Polyélectrolytes utilisés : PAA (acide poly(acrylique)) et PSS (poly(styrène sulfonate)), **I**) Particule de polystyrène vierge, **II**) Après la déposition 20 couches de polyélectrolytes.^{21, c} Echelle : 100 nm.

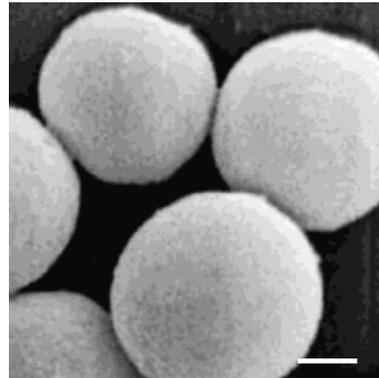
L'épaisseur du revêtement polymère peut être ajustée *via* le contrôle du nombre de couches déposées et de la concentration de la solution contenant le polymère à adsorber. En second lieu, une grande variété de films polymères peut être réalisée compte tenu de la large gamme des polyélectrolytes disponibles aujourd'hui. Cependant, la plus grande limitation de cette stratégie réside dans les étapes de purification, nécessaires entre deux cycles de dépôt, qui augmentent de façon conséquente le temps relatif à la synthèse des matériaux.

Hétérocoagulation

Une autre approche permettant la synthèse de particules de type « cœur écorce » est celle de l'hétérocoagulation. Cette technique tire profit des interactions attractives entre colloïdes de nature différente fonctionnalisés en surface. [22] Dans l'exemple illustré *Figure 6*, des nodules de polystyrène ont été déposés à la surface de sphères de silice fonctionnalisées. Puis par chauffage au dessus de la température de transition du polymère qui favorise sa filmification, une couche uniforme peut être obtenue. [23]



I



II

Figure 6 : Particules constituées d'un cœur de silice et d'une écorce polymère. **I)** Particules de polystyrène déposées à la surface de la silice, **II)** Structures obtenues après chauffage à 170-180°C dans l'éthylène glycol.²³ Echelle : 1 μ m.

Conclusion

En résumé, l'ensemble des techniques présentées précédemment offre de nombreuses voies de synthèse de matériaux originaux. La combinaison de ces différentes techniques ou la réalisation de traitements ultérieurs (calcination des matières organiques ou dissolution des corps inorganiques) permet d'accroître le degré de complexité des matériaux synthétisés. A titre d'exemple, la *Figure 7* présente des structures d'oxydes creuses fabriquées par cette voie. [24]

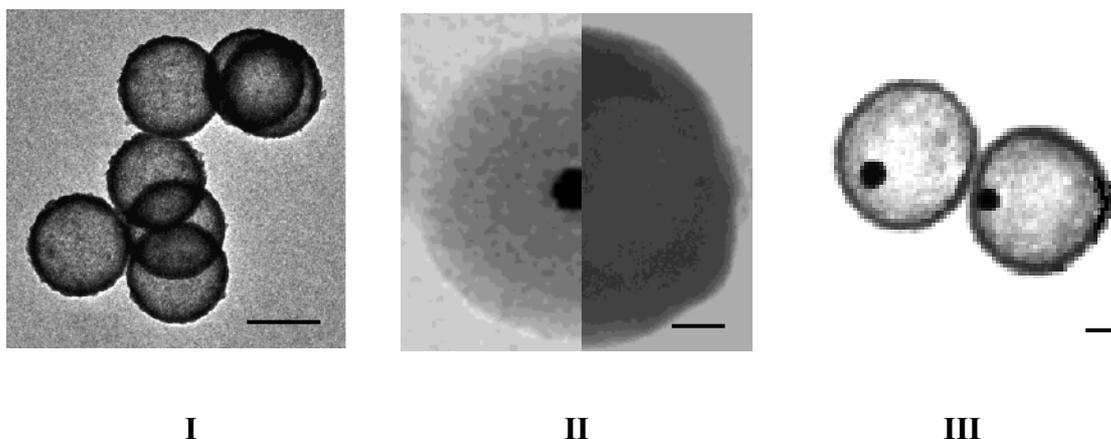


Figure 7 : **I)** Cliché MET de particules creuses de titane obtenues après calcination de billes de polystyrène ayant servi de matrice^{24, a}. Echelle : 500 nm, **II)** Cliché MET de structures multi-couches Au/SiO₂/Ag^{24, b}. Echelle : 20 nm, **III)** Cliché MET de particules Au/air/PBzMA après dissolution du cœur minéral d'une structure multicouches Au/SiO₂/PBzMA^{24, c}. Echelle : 20 nm.

De telles particules creuses sont de très bons candidats pour l'encapsulation de principes actifs ou la protection d'espèces hautement réactives (vectorisation de médicaments, protection de pigments...).

II. Voies d'obtention de particules de formes non sphériques

De part leur simplicité de synthèse, les particules colloïdales de forme sphérique ont générées un engouement remarquable dans toute la communauté scientifique. Nous venons de souligner que leurs propriétés physico-chimiques peuvent être ajustées à volonté par la modification de leur cœur ou de leur état de surface. Néanmoins, de nombreuses études théoriques récentes ont montré que l'utilisation de colloïdes non sphériques était une voie très prometteuse dans la conception de matériaux aux propriétés nouvelles. Ceci a engendré un effort de recherche considérable dédié à l'élaboration de particules non sphériques, baptisée à juste titre « ingénierie colloïdale ». [25]

Leur diversité de forme, allant des plus simples (sphères ou structures unidimensionnelles) au plus complexes (polygones, tétrapodes ou assemblages), illustre la richesse des matériaux qui peuvent à présent être élaborés en terme de polymorphisme. (Figure 8)

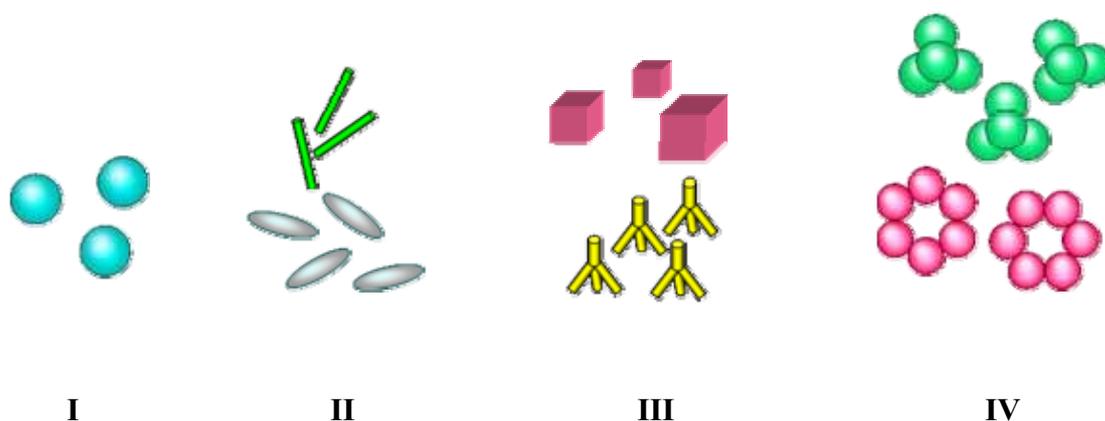


Figure 8 : Schéma illustrant le polymorphisme rencontré dans la littérature. **I)** Sphères monodisperses, **II)** Entités unidimensionnelles ou bidimensionnelles, **III)** Structures tridimensionnelles, **IV)** Assemblages complexes.

A. Synthèse en solution par réduction d'un précurseur

La grande majorité des colloïdes non sphériques synthétiques est obtenue par simple transformation chimique d'un précurseur en solution en présence d'un agent spécifique pouvant être un tensioactif ou un polymère, ce dernier ayant pour rôle d'induire une croissance dirigée. Il est reconnu que l'adsorption préférentielle de molécules et/ou d'ions en solution permet de favoriser la croissance particulière selon un axe cristallin bien défini. Ainsi, de nombreux auteurs ont décrit la synthèse de colloïdes de forme non sphérique tels que des cubes, des prismes, des polygones ... [26]

Intuitivement, on pourrait penser que la forme des particules est principalement liée à leur composition chimique ainsi qu'à leur structure cristalline. Pourtant, dans de nombreux exemples, des colloïdes de même nature chimique ont des formes différentes. [27] Il faut toutefois souligner que dans la plupart des cas, le mécanisme exact de la croissance dirigée de ces objets est mal connu. [28]

Afin d'illustrer la variété de formes qu'il est possible d'obtenir par modification des conditions expérimentales, nous avons choisi de présenter trois exemples significatifs récemment développés dans la littérature : la synthèse de nanobâtonnets d'or, de nanoprismes d'argent et de tétraèdres de CdSe.

Synthèse de nanoparticules d'or

La synthèse de nanocolloïdes d'or suscite un intérêt immense auprès de la communauté scientifique de part leurs propriétés en catalyse ou en optique. Des particules non sphériques ont récemment été obtenues par voie électrochimique ou photochimique [29], leur croissance étant dirigée par des additifs comme des tensioactifs ou des polymères.

Les travaux les plus significatifs ont été réalisés par Murphy *et al.* qui ont récemment montré qu'en présence d'un tensioactif, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB), des nanoparticules de forme allongée peuvent être obtenues, comme l'illustre la *Figure 9*. [30]

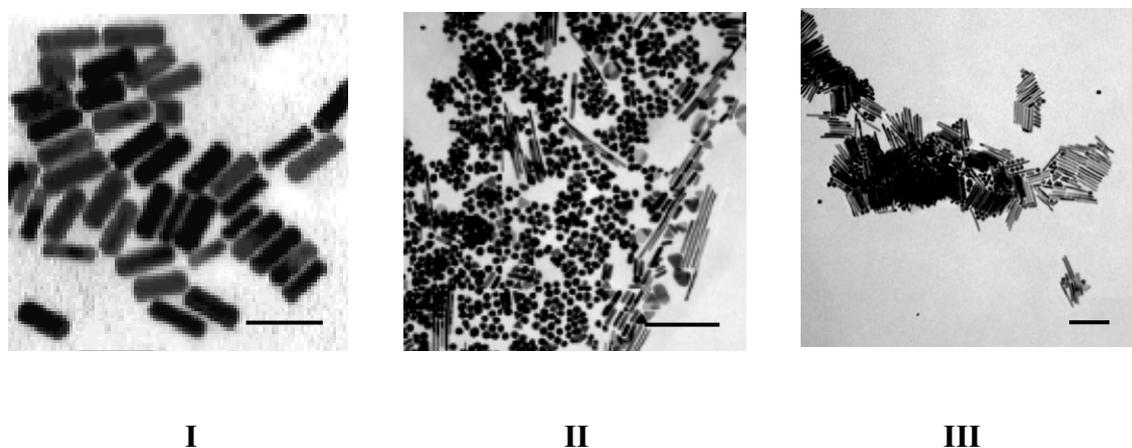


Figure 9 : Clichés MET de particules d'or de forme contrôlée. **I**) Nanobâtonnets de faible facteur de forme^{30, b}. Echelle : 50 nm, **II**) Nanobâtonnets obtenus à pH 2,8^{31, b}, **III**) Nanobâtonnets obtenus à pH 3,5^{31, b}. Echelle : 500 nm.

Les auteurs ont souligné qu'une légère modification des conditions expérimentales de synthèse comme le pH de la solution, la concentration en précurseur ou la force ionique du milieu engendrent des variations significatives des morphologies obtenues, comme l'illustrent les clichés II et III. [31] Par ailleurs, des structures cubiques ou étoilées préparées en présence d'une concentration contrôlée d'ions d'argent (Ag^+) peuvent également être obtenues. [32]

Synthèse de nanoprismes d'argent

Xia *et al.* ont récemment mis au point une voie de synthèse de bipyramides d'argent par le contrôle de la nucléation et de la croissance de colloïdes métalliques. [33] Cette dernière consiste en la réduction d'un sel d'argent (AgNO_3) par l'éthylène glycol en présence de poly(vinyl pyrrolidone). Les auteurs ont souligné que le contrôle des conditions expérimentales telles que la force ionique (introduction d'ions ferreux ou ferriques), le pH (HCl) ou la salinité (NaCl ou NaBr) du milieu réactionnel était impératif pour observer la formation de ces structures originales. (Figure 10)

Des nanoprismes d'argent ont par ailleurs été élaborés par voie photochimique *via* la modification de forme de colloïdes initialement sphériques. [34] La dimension des objets synthétisés peut être contrôlée par le temps d'exposition, l'intensité du flux lumineux ou sa longueur d'onde. [35]

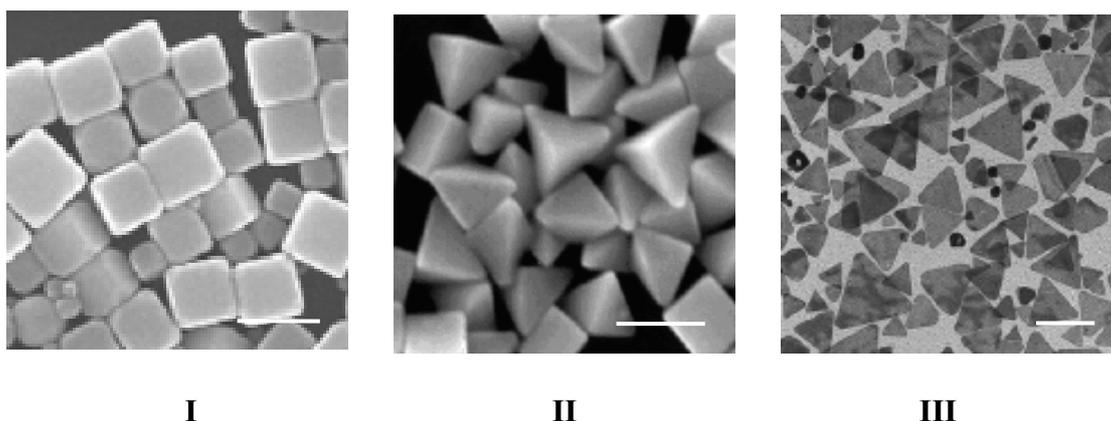


Figure 10 : Clichés de microscopie électronique de : **I)** Cubes d'argent obtenus par réduction de AgNO_3 en présence de polyéthylène glycol et d'ions Fe(II) et Fe(III) ^{33, a}, **II)** Bipyramides d'argent obtenues par réduction de AgNO_3 par du polyéthylène glycol en présence de sels^{33, c} **III)** Nanoprismes argent préparés par photoirradiation de germes d'argent sphériques³⁵. Echelle : 200 nm.

Ces études expérimentales dédiées à la synthèse de colloïdes anisotropes s'accompagnent de travaux théoriques axés sur le développement de modèles pouvant permettre la compréhension des mécanismes intervenant lors de leur croissance. Il est admis que dans la plupart des cas ces morphologies thermodynamiquement non favorables peuvent être expliquées par l'environnement particulier de leur synthèse. [36] Ainsi, la présence de molécules organiques ou d'un flux énergétique peut limiter ou accélérer l'adsorption d'espèces réactives sur une surface cristalline spécifique.

Synthèse de nanotétrapodes de CdSe

Une grande variété de formes de nanocristaux de semi-conducteurs a été soulignée dans la littérature. [37] La *Figure 11* illustre quelques résultats récents obtenus par Alivisatos *et al.* lors de l'élaboration de nanoparticules de CdSe obtenues par la co-précipitation de diméthylcadmium et de sélénium dans un mélange d'acide hexylphosphonique et d'oxyde trioctylphosphine. [38] Il est à souligner que les concentrations en précurseurs (cadmium et sélénium) introduites au sein de la solution jouent un rôle important dans la détermination et l'évolution des morphologies observées. Ainsi, une augmentation progressive de ces dernières permet d'obtenir des structures ovoïdales, puis allongées et enfin des structures multi-branchées comme des tétrapodes.

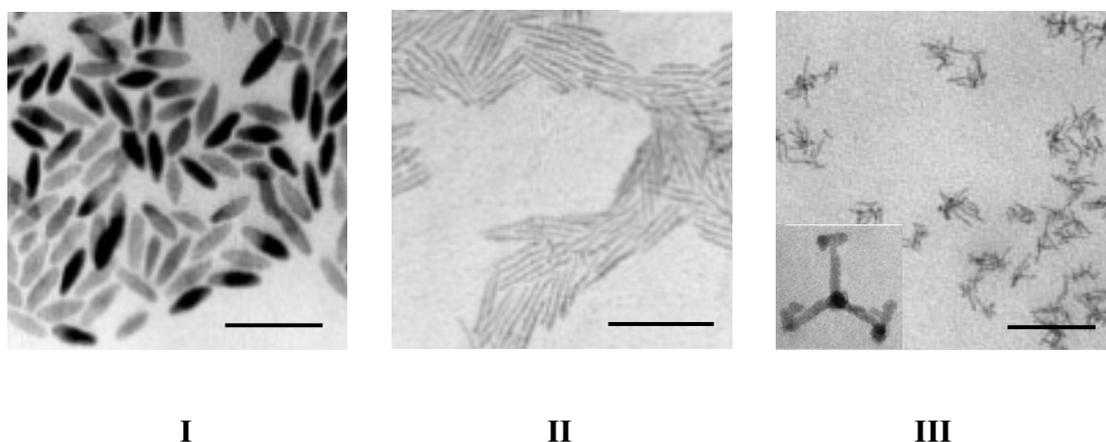


Figure 11 : Clichés MET traduisant l'influence de la concentration en cadmium et sélénium sur la formation de nanoparticules de CdSe. **I)** Faible concentration en précurseurs, **II)** Augmentation de la concentration en précurseurs, **III)** Très forte concentration en précurseurs.^{38, b} Echelle : 100 nm.

La compréhension des mécanismes intervenant lors de la formation de ces structures est encore aujourd'hui délicate, car celle-ci ne peut pas être expliquée par un simple modèle thermodynamique. C'est pourquoi, de nouveaux modèles basés sur l'étude systématique des phénomènes de croissance ont été élaborés. [39] Ils ont permis d'établir qu'à faible concentration en précurseurs, les nanocristaux de plus petites tailles sont adsorbés par les cristaux de taille plus conséquente selon un phénomène de mûrissement d'Ostwald. A l'inverse, une concentration importante en précurseurs génère des variations du taux de croissance sur les diverses facettes du nanocristal, conduisant à la formation d'entités anisotropes.

L'ensemble de ces exemples permet d'illustrer la diversité des matériaux en termes de composition chimique et de morphologie décrits dans la littérature. Malheureusement, ce type d'approches engendre la production de nombreuses particules parasites de tailles et de formes variées ce qui nécessite de nombreuses étapes de purification, limitant leur exploitation au stade industriel.

B. Croissance dirigée de matériaux

Lithographie dirigée par un assemblage de sphères colloïdales

Cette technique a été employée afin de réaliser des nanoparticules de forme triangulaire organisées sur un substrat planaire. Elle exploite les interstices réguliers formés par une monocouche de sphères qui constitue un masque sacrificiel, comme l'illustre le schéma de principe de la *Figure 12 I*. Ainsi, le dépôt d'un métal ou d'un oxyde par évaporation thermique, puis la destruction des sphères, engendrent la formation d'entités de forme contrôlée. [40]

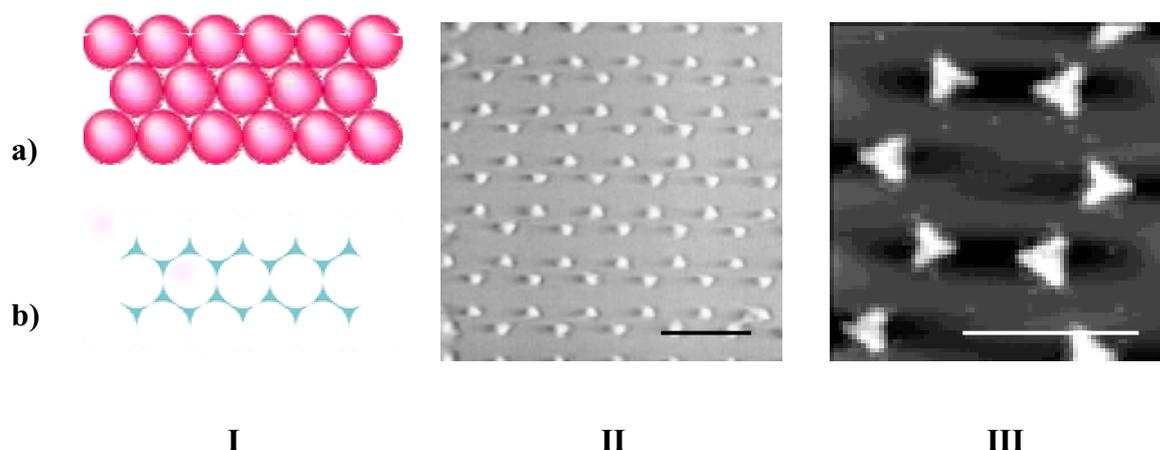


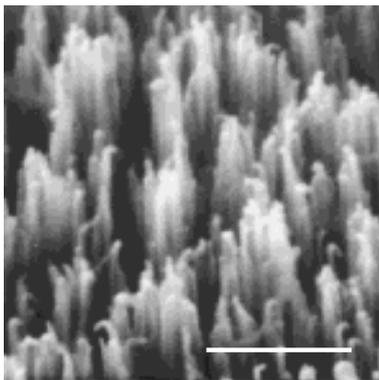
Figure 12 : *I) Schéma de principe de la technique de lithographie dirigée par un assemblage de sphères colloïdales. a) Réalisation d'un masque sacrificiel de colloïdes sphériques (vue de dessus), b) Obtention de morphologies triangulaires après déposition d'un matériau et destruction du masque, II) Image AFM de triangles d'argent^{41, a}, III) Clichés AFM en mode contact de triangles d'or^{41, b}. Echelle : 500 nm.*

De nombreux auteurs ont ainsi synthétisé des structures triangulaires de métaux tels que l'argent, l'or, le chrome ou d'alliages comme le CaF_2 , le cobalt phthalocyanine (CoPc). [41] Cependant, bien que très originale, cette technique reste très marginale en raison du nombre important d'étapes qu'elle nécessite.

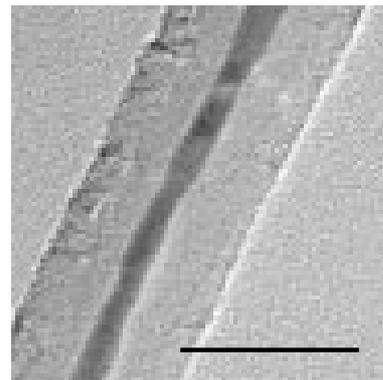
Matrice poreuse

De nombreuses structures filiformes ont également été obtenues en exploitant le confinement de la croissance particulaire au sein d'une structure poreuse. Ainsi, l'électrodéposition au sein d'un substrat macroporeux (classiquement l'alumine), imprégné d'une solution de précurseurs, peut engendrer la formation d'entités unidimensionnelles, telles que des nanofils d'oxydes de titane, de nickel ou de CdSe. [42]

Dans le même ordre d'idées, des nanofils de palladium ont été obtenus grâce au confinement de précurseurs au sein de nanotubes de carbone, l'insertion des précurseurs dans la matrice étant favorisée à forte température et forte pression (fluide supercritique). En faisant varier les conditions de concentration en précurseurs, en réducteurs ou la température et la pression appliquées, il est ainsi possible soit de remplir les nanotubes de carbone, soit de déposer des nanoparticules métalliques à leur surface. Ce procédé a pu être étendu à la synthèse de fils de nickel ou de cuivre. [43]



I



II

Figure 13 : I) Cliché MEB de nanofils d'oxyde de titane⁴². Echelle : 1 μm , II) Cliché MET d'un nanofil de palladium confiné dans un nanotube de carbone⁴³. Echelle : 50 nm.

C. Formes complexes issues de colloïdes sphériques

Traitement par voie physique

Comme nous l'avons souligné précédemment, les particules colloïdales sphériques sont de conception aisée. C'est pourquoi de nouvelles approches modifiant la forme de particules initialement sphériques sous l'influence d'un champ extérieur ont été développées. Bien que marginales, ces approches tendent à prouver la versatilité de ces synthèses particulières. Les deux exemples suivants illustrent ces modifications morphologiques obtenues sous contrainte.

En premier lieu, Snoeks *et al.* sont parvenus à réaliser des ovoïdes de silice et de sulfure de zinc par irradiation d'entités initialement sphériques grâce à un faisceau ionique engendrant ainsi une modification de forme irréversible des particules. [44] Cette technique originale ne peut être appliquée qu'à peu de matériaux et nécessite le dépôt préalable des particules sur un substrat solide, ce qui limite le nombre de particules synthétisées.

Une autre voie envisagée est la formation de structures ovoïdales *via* l'application d'une contrainte mécanique à une matrice polymère contenant des particules sphériques. La déformation à chaud (température supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice polymère) entraîne la modification de forme des particules emprisonnées. Pour illustration, l'étirement à chaud d'une matrice de poly(vinyl alcohol) (PVA) dans laquelle ont été initialement incorporés des latex de polystyrène sphériques conduit après destruction de la matrice à des particules dont la forme est gouvernée par l'intensité de la contrainte appliquée. [45]

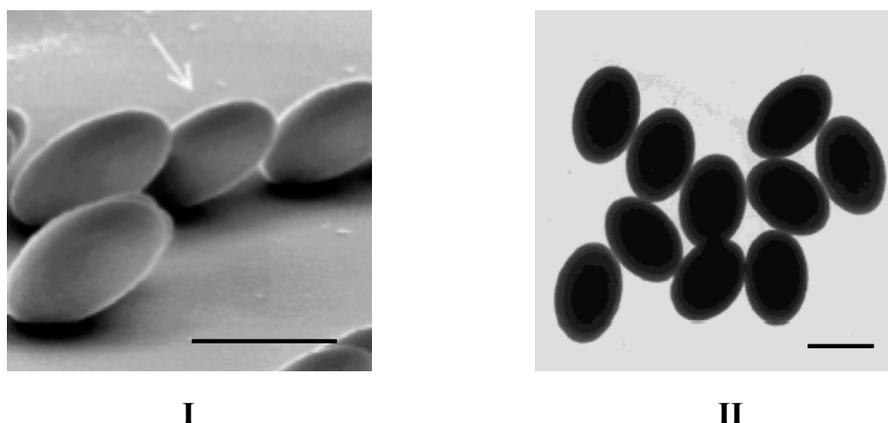


Figure 14 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'entités ovoïdales obtenues à partir de sphères. **I)** Particules de sulfure de zinc (ZnS) irradiées par un faisceau d'ions placé à 45° du point d'observation⁴⁴, **II)** Latex de polystyrène de forme ellipsoïdale obtenus après étirement de la matrice au sein de laquelle ils ont été préalablement confinés⁴⁵. Echelle : 1 μm .

Confinement de colloïdes sphériques

Fondée sur l'analogie entre colloïdes et atomes, une approche originale basée sur l'assemblage contrôlé de particules sphériques a été envisagée. [46] En effet, à l'échelle moléculaire, l'augmentation du degré de complexité du matériau peut être générée par l'association d'atomes, donnant lieu à toute une catégorie de molécules ou de macromolécules.

Néanmoins, il existe des différences fondamentales entre les colloïdes sphériques et les atomes qui font d'une telle analogie un modèle non transposable de façon directe. Pour les atomes, les interactions -issues de liaisons chimiques- sont souvent dirigées et limitées par leur densité électronique. Par conséquent, si deux atomes tels que l'oxygène O et l'hydrogène H réagissent entre eux, seulement un nombre limité de molécules (i.e. H₂O et H₂O₂) pourront être formées. Pour les colloïdes sphériques, les interactions entre particules sont souvent non orientées.

Par conséquent, les colloïdes sphériques tendent à former des structures tridimensionnelles compactes et aléatoires. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont cherché à confiner de manière contrôlée des particules initialement sphériques de façon à réaliser des assemblages réguliers.

Confinement au sein d'une matrice planaire

Récemment, Xia *et al.* ont mis au point une voie de synthèse d'assemblages de particules sphériques de morphologie contrôlée, basée sur le confinement géométrique de sphères au sein de cavités de formes pré-établies. Le dispositif expérimental schématisé *Figure 15* est composé d'une cellule constituée de deux lames de verre. La surface interne de la lame inférieure est structurée par un réseau de cavités réalisées par lithographie. L'introduction d'une solution colloïdale au sein de ce dispositif induit une organisation contrôlée des particules par confinement. Les morphologies des entités obtenues dépendent non seulement de la solution colloïdale mais aussi de la forme et de la taille des cavités. [47] L'un des avantages majeurs de cette technique est qu'il est possible de synthétiser des structures originales disposées sur un ou plusieurs plans comme l'illustre la *Figure 15*.

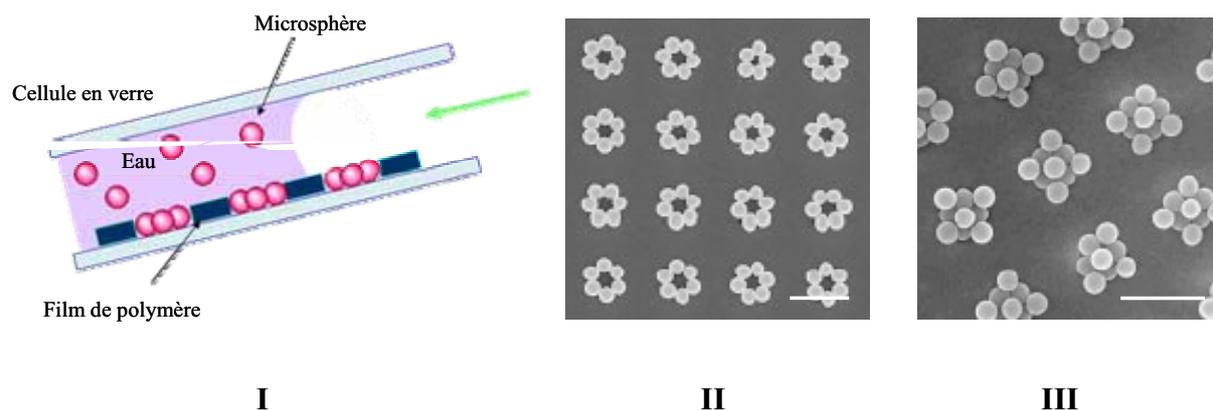


Figure 15 : *I) Schéma du dispositif expérimental permettant la synthèse d'assemblages par confinement sur une matrice plane, II) Cliché MEB d'assemblages composés de 6 nodules de polystyrène, III) Cliché MEB de structures complexes de nodules de polystyrène.⁴⁷ Echelle : 10 μ m.*

Dans le même ordre d'idées, la fonctionnalisation régiosélective d'un substrat plane est une voie qui peut être envisagée pour synthétiser des systèmes organisés à l'échelle mésoscopique. Dans cette approche, l'assemblage est dirigé par les interactions électrostatiques initiées entre des particules chargées et des sites de charge opposée. [48] La modulation de la taille et de la forme du site d'ancrage permet l'obtention de morphologies variées et très homogènes, comme l'illustre la *Figure 16*.

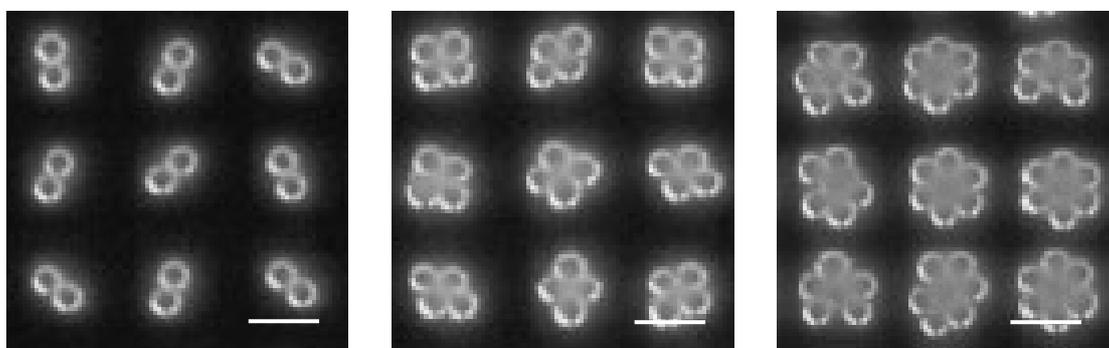


Figure 16 : *Clichés de microscopie optique d'assemblages bidimensionnels obtenus par dépôt de colloïdes chargés sur des sites de charge opposée.^{48, b} Echelle : 10 μ m.*

Bien que très intéressantes, ces techniques présentent deux inconvénients majeurs : L'utilisation d'un substrat bidimensionnel ne permet pas d'envisager une production à grande échelle et malgré les progrès réalisés dans le domaine de la lithographie, il est encore aujourd'hui très délicat de réaliser des matrices dont les dimensions caractéristiques sont inférieures à la centaine de nanomètres. [49]

Confinement au sein d'une émulsion

Dans le but de synthétiser des assemblages particulières de morphologies contrôlées en plus grande quantité, Pine *et al.* ont développé une voie de synthèse basée sur le confinement de colloïdes sphériques au sein de gouttes d'émulsion. [50] Le principe général de cette approche est représenté sur la *Figure 17*. Dans un premier temps, des gouttelettes de toluène emprisonnant des particules à caractère hydrophobe sont générées au sein d'une solution aqueuse. L'évaporation du solvant engendre l'organisation des particules en une structure compacte.

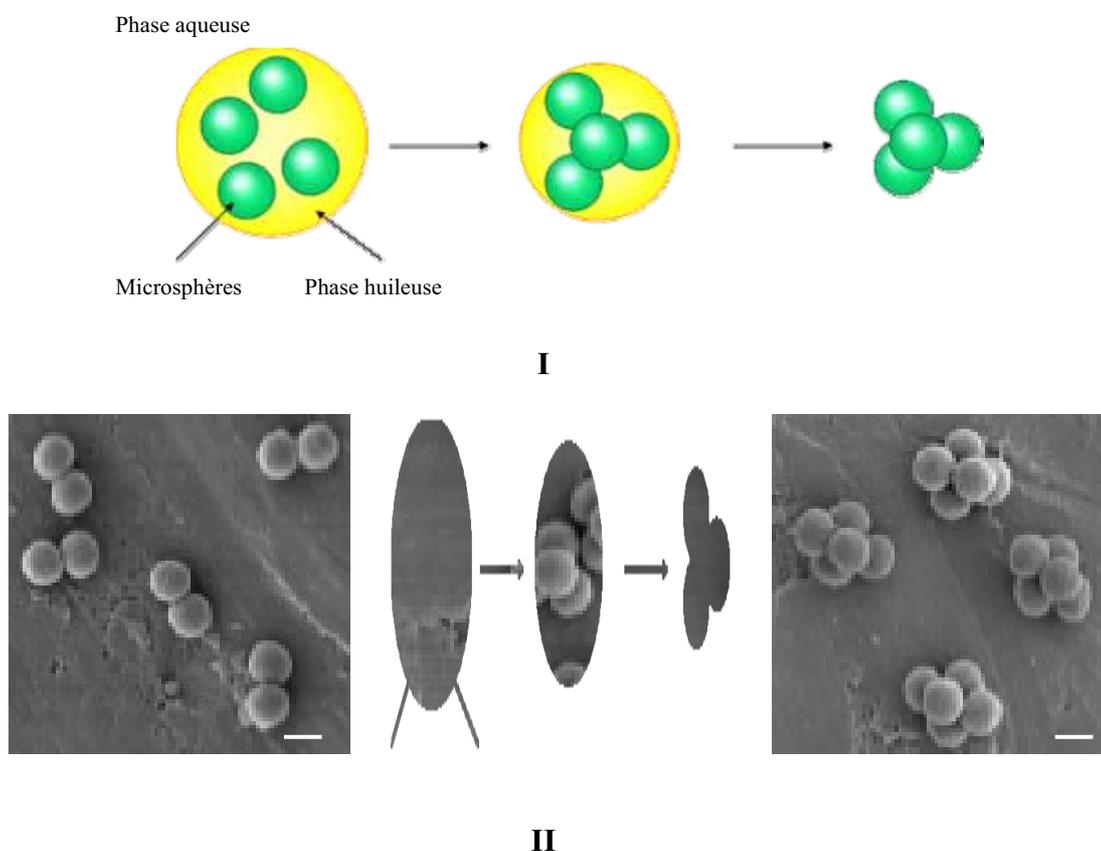


Figure 17 : *I) Schéma de principe de la réalisation d'assemblages de microsphères par utilisation d'une émulsion d'huile dans l'eau, II) Assemblages compacts de microsphères de polystyrène obtenus après évaporation du toluène.^{50, a} Echelle : 1 μm .*

La constitution des assemblages (1, 2, ... nodules) est directement régie par la dimension de la goutte d'émulsion. L'une des difficultés de cette approche réside dans la réalisation d'émulsions parfaitement monodisperses, ce qui limiterait de nombre d'étapes de purification et permettrait d'optimiser de façon conséquente le rendement de la synthèse. [51]

III. Modification de la morphologie et de la fonctionnalité de surface

L'ensemble des exemples cités précédemment a permis de montrer la diversité de matériaux qu'il est possible de synthétiser en jouant non seulement sur le polymorphisme issu des voies de synthèse, mais encore sur leur fonctionnalité de surface. Nous allons à présent détailler quelques études dédiées à la synthèse de structures colloïdales présentant un contrôle de ces deux paramètres.

Le contrôle simultané de la forme et de la nature chimique des divers composants d'une particule colloïdale permet d'envisager l'apparition de nouvelles propriétés, dont certaines pourraient résulter d'un effet de synergie issu de la combinaison de ces paramètres. [52] C'est pourquoi de nombreuses voies de synthèse de colloïdes dont la forme ainsi que la fonctionnalité sont contrôlées ont été mises au point durant ces vingt dernières années.

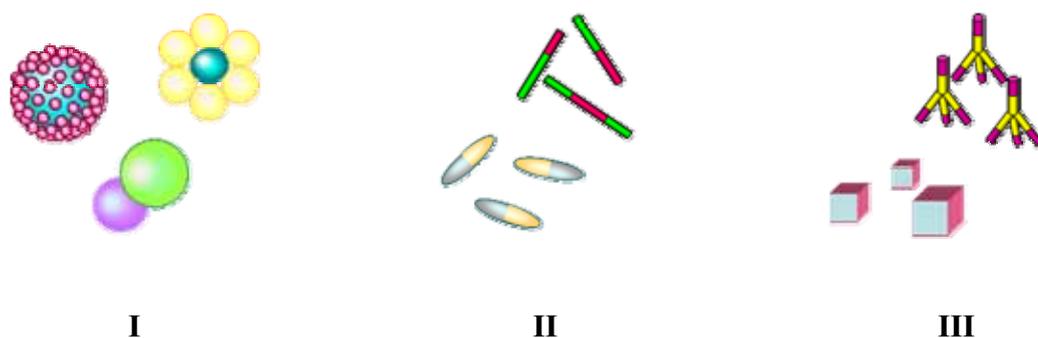


Figure 18 : Schémas d'entités colloïdales de forme et de fonctionnalité contrôlées, **I)** Structures complexes issues de particules initialement sphériques, **II)** Entités monodimensionnelles ou bidimensionnelles modifiées chimiquement de manière régiosélective, **III)** Structures tridimensionnelles modifiées chimiquement de manière régiosélective.

Les exemples présentés *Figure 18* illustrent quelque unes des structures colloïdales originales qu'il est possible d'obtenir en jouant à la fois sur leur forme et sur la nature de leurs constituants. Il faut souligner que chaque étape permettant d'augmenter le degré de complexité d'un matériau peut être couplée avec d'autres techniques, ne donnant ainsi *a priori* aucune limite à l'imaginaire scientifique dans la formation de structures de plus en plus originales.

A. A partir de précurseurs de forme complexe

Nanofils multi-segmentés

Les entités anisotropes de fonctionnalité contrôlée s'avèrent être des candidats idéaux pour l'étude des conséquences physiques ou chimiques induites par la miniaturisation de systèmes complexes. [53] Dans ce contexte, l'utilisation d'une matrice poreuse permet non seulement de générer des structures de forme contrôlée, comme nous l'avons souligné précédemment, mais est également une technique particulièrement adaptée à la réalisation de nanofils multi-segmentés dont les propriétés peuvent être modulées selon les matériaux utilisés. [54]

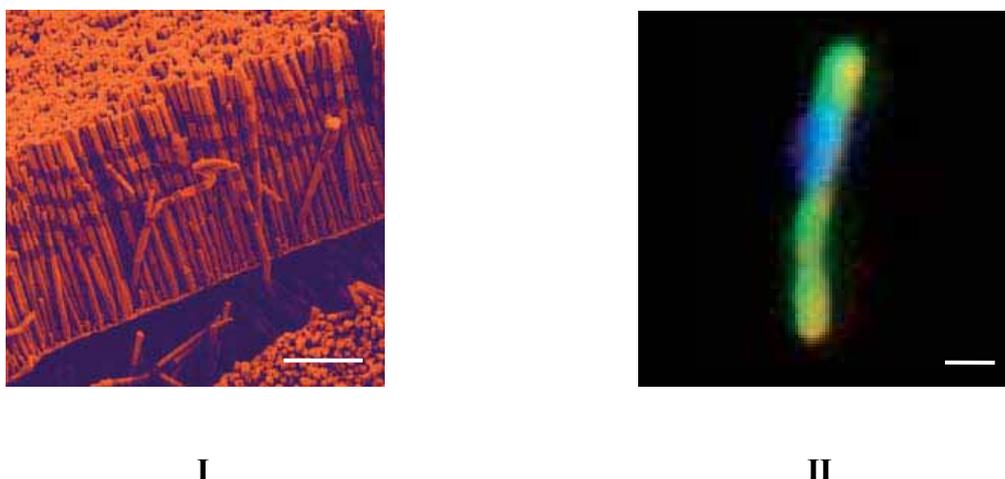


Figure 19 : *I) Cliché MEB colorisé de nanofils multi-segmentés réalisés par électroréduction successive de différents matériaux au sein d'une matrice poreuse⁵³, II) Cliché MET colorisé d'un nanofil de composition Au/Ag/Au⁵⁴. Echelle : 1 μ m.*

Les applications de ce type de nanomatériaux sont très variées. En effet, des composés électroniques tels que des résistances [55], des transistors [56] ou des diodes [57] peuvent être obtenus à l'échelle de quelques centaines de nanomètres. Des matériaux pour la détection de molécules biologiques [58] ou la catalyse [59] ont également été réalisés par cette voie de synthèse.

Tétrapodes

Afin d'accroître le degré de complexité des nanotétrapodes de CdSe, Alivisatos *et al.* ont récemment généré des entités hybrides par adjonction de branches de CdTe comme l'illustre la *Figure 20*. [60]

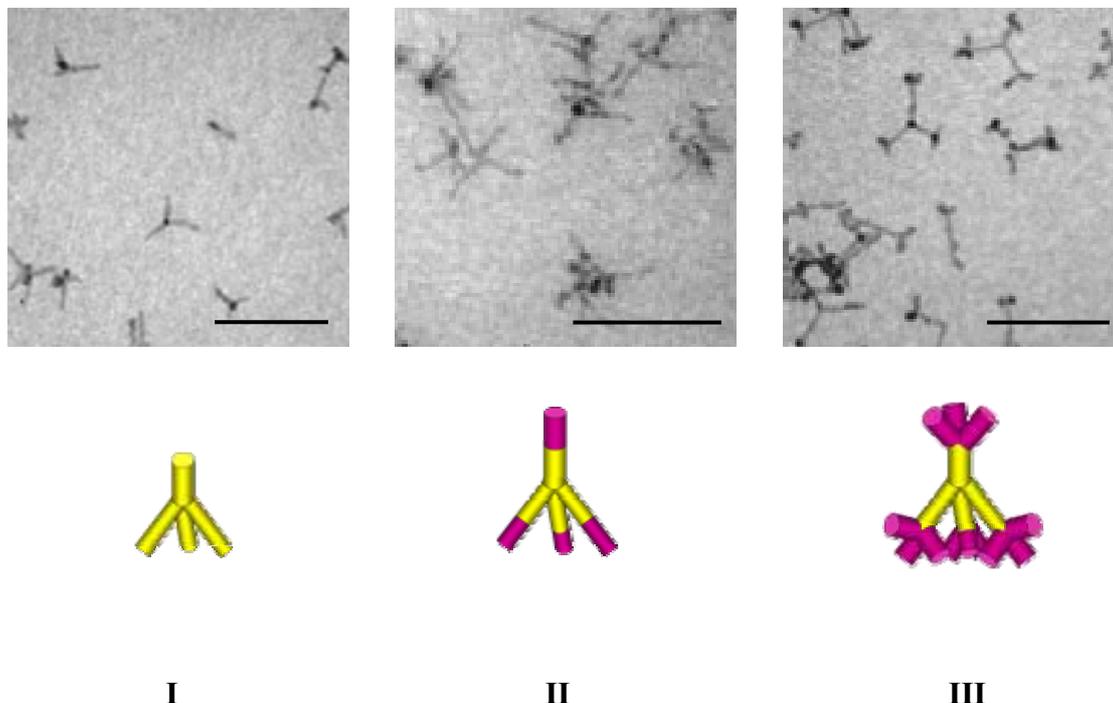


Figure 20 : Clichés MET illustrant la synthèse de structures tétraédriques de CdSe/CdTe. **I)** Tétrapode de CdSe, **II)** Augmentation de la complexité par adjonction d'une branche unique de CdTe, **III)** Adjonction de trois branches de CdTe.⁶⁰ Echelle : 100 nm.

B. A partir de particules sphériques

Assemblages hybrides par confinement

Comme nous l'avons mentionné de nombreuses approches ont été élaborées afin de former des assemblages complexes à partir de particules sphériques. Ces techniques ont été étendues à la réalisation de matériaux hybrides originaux *via* l'utilisation de précurseurs de nature et/ou de taille différentes. Ainsi, des dimères hybrides ont été obtenus par confinement au sein de cavités [61] et des structures ont été synthétisées grâce au confinement de particules de deux tailles différentes au sein d'une émulsion, comme l'illustre la *Figure 21*. [62]

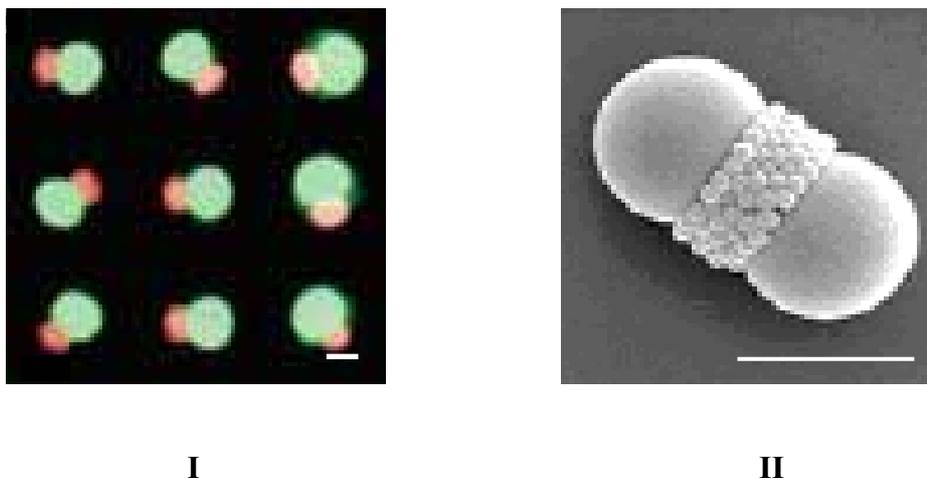


Figure 21 : Clichés de microscopie d'assemblages hybrides obtenus par confinement de particules de nature différente. **I)** Image de microscopie à fluorescence de dimères issus de l'association de deux nodules de polystyrène différents en taille et composition chimique de surface (dopage vert : Fluorescéine isothiocyanate (FITC), dopage rouge : Rhodamine)⁶¹, **II)** Cliché MEB d'un colloïde composé de deux sphères de silice micrométriques et de particules de silice nanométriques (Facteur de forme 1/10)⁶². Echelle : 2 μm .

Assemblages par affinités

Il est également possible d'envisager des matériaux issus d'un assemblage entre particules synthétisées de façon indépendante. Ainsi, Wescott *et al.* ont décrit la synthèse d'assemblages exploitant les interactions attractives entre des particules d'or fonctionnalisées par des groupements citrate et des particules de silice modifiées en surface par des groupements amine. [63]

Letsinger *et al.* ont exploité quant à eux les interactions existant entre des brins complémentaires d'ADN de façon à former des assemblages complexes et réguliers. Dans cette approche, des nanoparticules d'or fonctionnalisées en surface avec un nucléotide spécifique sont mises en contact avec d'autres entités recouvertes par un lien du nucléotide complémentaire. [64] Cette technique permet notamment de générer des assemblages complexes de particules d'or, de platine, d'argent ou de semiconducteurs.

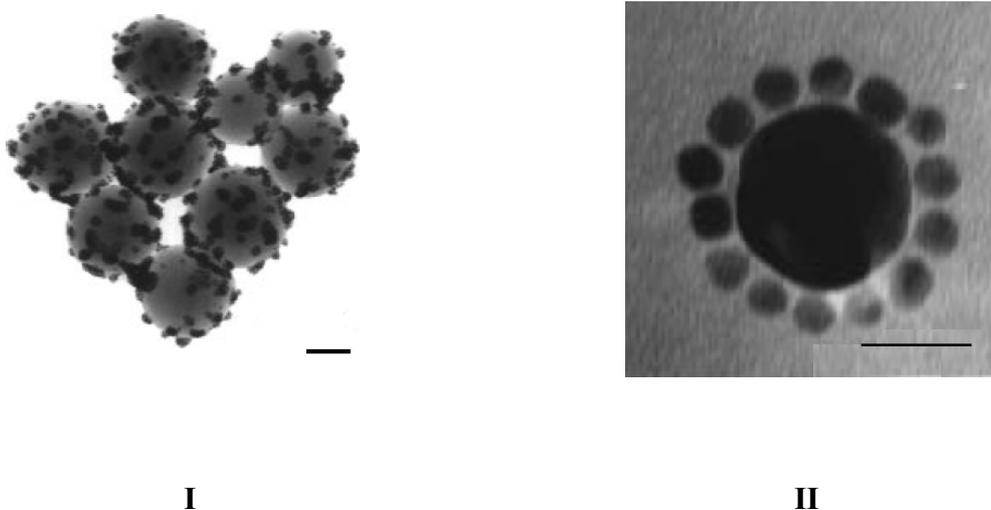


Figure 22 I) Cliché MET de particules de silice décorées par des nanocolloïdes d'or⁶³. Echelle : 50 nm, **II)** Cliché d'un assemblage de nanocolloïdes d'or de 8 et 31 nm respectivement⁶⁴. Echelle : 20 nm.

Séparation de phase

Bien que de nombreuses études portent sur la formation de structures non sphériques inorganiques, les latex ont été des standards dans la synthèse de structures uniformes de morphologie originale.

De nombreux auteurs ont utilisé comme germes des particules sphériques de poly(styrène-co-divinylbenzène) lors de la polymérisation d'un mélange de monomères (styrène et divinylbenzène) de composition différente de celle des particules initiales. [65] Selon les conditions expérimentales, le copolymère formé au cours de la réaction sera plus ou moins expulsé du germe, formant ainsi des dimères dont la dimension et la composition chimique de chaque lobe pourra être contrôlée. (Figure 23)

Des modélisations basées sur les paramètres thermodynamiques et géométriques de ces systèmes ont été proposées dans la littérature afin d'expliquer et de prédire la formation de ce type de morphologies. [66]

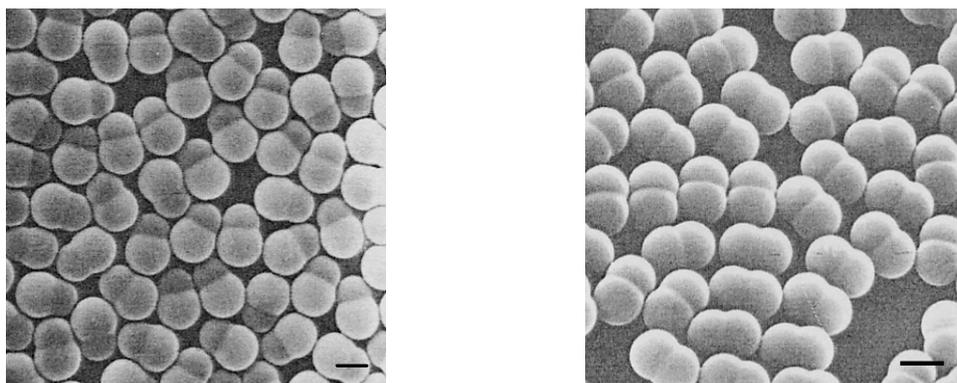


Figure 23 : Images MEB de dimères PS/PMMA obtenus par une réaction de polymérisation ensemencée.^{65, a} Echelle : 5 μm .

En changeant la nature des germes, celle des monomères, ainsi que leurs proportions respectives, des structures plus exotiques issues de la séparation de phase entre le polymère en croissance et le germe peuvent être obtenues. [67]

Nucléation de surface contrôlée

Des hétérostructures de morphologie originale ont également été obtenues *via* des phénomènes de séparation de phases entre deux systèmes non miscibles mais ayant une affinité suffisante pour permettre la réalisation d'assemblages stables. Diverses expériences ont permis de montrer qu'une ségrégation spontanée pouvait être induite en plaçant le système dans une configuration à la limite de son équilibre thermodynamique. [68] (Figure 24)

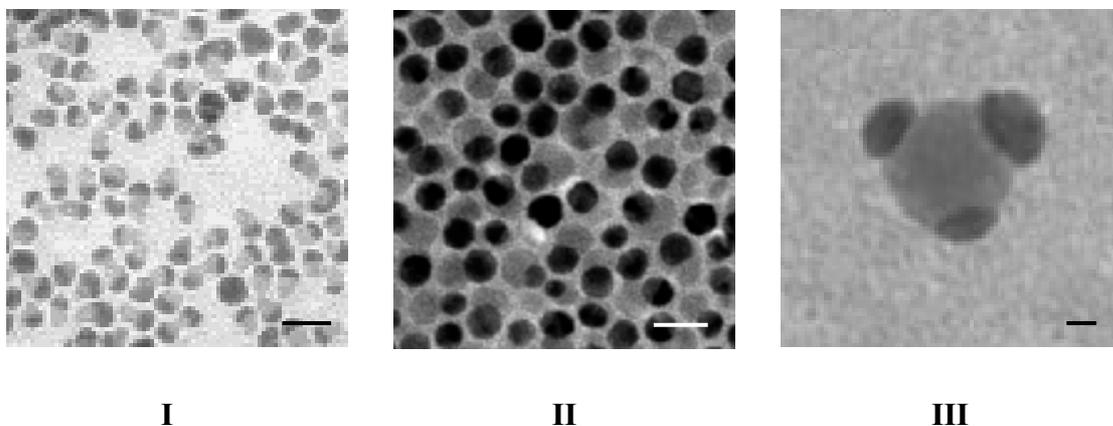


Figure 24 : I) Image MET d'hétérodimères de Co/Pd^{68, a}, II) Image MET d'hétérodimères Au/Fe₃O₄^{68, b}, III) Image MET d'hybrides Ag/Se^{68, c}. Echelle : 20 nm.

Des dimères ou des structures hybrides plus complexes ont également été synthétisés par une réaction de polymérisation en émulsion ensemencée comme l'illustre la *Figure 25*. [69] Cette dernière est une polymérisation hétérophasique qui peut être associée à une séparation de phase dans la mesure où les germes principalement minéraux ne peuvent pas être gonflés par le monomère.

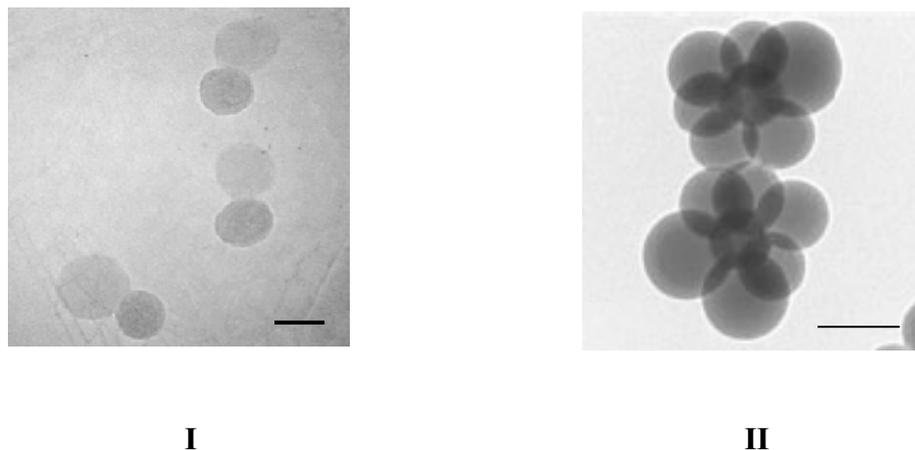


Figure 25 : *I) Cliché MET de dimères hybrides^{69, c} II) Cliché MET de particules hybrides de type « framboise »^{69, d}. Echelle : 100 nm.*

Les particules hybrides obtenues résultent de la nucléation et de la croissance privilégiée de nodules de polymère à la surface de précurseurs minéraux. S. Reculosa, lors de son travail de thèse, a notamment montré que le contrôle de la concentration en précurseurs minéraux et/ou de l'état de surface de ces derniers pouvait engendrer des morphologies très originales. [70] Néanmoins, ces travaux n'ont pas permis d'obtenir un contrôle satisfaisant des morphologies hybrides obtenues, leur rendement étant dans la majorité des cas inférieur à 50%. C'est pourquoi nous avons envisagé une étude systématique des phénomènes physico-chimiques pouvant intervenir lors de la nucléation et de la croissance des nodules de polystyrène afin de mieux appréhender la formation de ces entités hybrides originales.

IV. Conclusion

D'intenses efforts de recherche réalisés pendant la dernière décennie ont permis le développement d'une multitude de nouvelles stratégies de synthèse de colloïdes de forme et fonctionnalité contrôlées. Les premières ont consisté en la réalisation de particules aux formes contrôlées et en leur modification de surface par des réactions conventionnelles de polymérisation et de précipitation.

Des approches plus récentes, basées sur la nucléation de surface contrôlée ou la fonctionnalisation sélective de surface se sont avérées être très performantes. Ces voies de synthèse fournissent un niveau élevé de flexibilité par l'ajustement des conditions expérimentales, permettant de ce fait la conception de colloïdes adaptés à diverses applications. Ils sont le fruit de remarquables progrès réalisés en chimie organique et inorganique, conduisant à des structures bien définies du point de vue de leur taille, de leur forme et de leur chimie de surface. En outre, la combinaison de ces méthodes est susceptible d'ouvrir de nombreuses voies dans la réalisation de nouveaux matériaux. Il faut souligner que ces travaux sont très récents et beaucoup reste à accomplir en ce qui concerne l'optimisation et la compréhension des phénomènes régissant la formation de ces particules.

Les champs d'applications de ces colloïdes sont très vastes, mais nécessitent pour la plupart la mise au point de stratégies fiables pouvant être étendues à une production à grande échelle. Il est fort à penser que les particules colloïdales de forme et de fonctionnalité contrôlées vont inspirer la recherche multidisciplinaire dans les années à venir.

Références

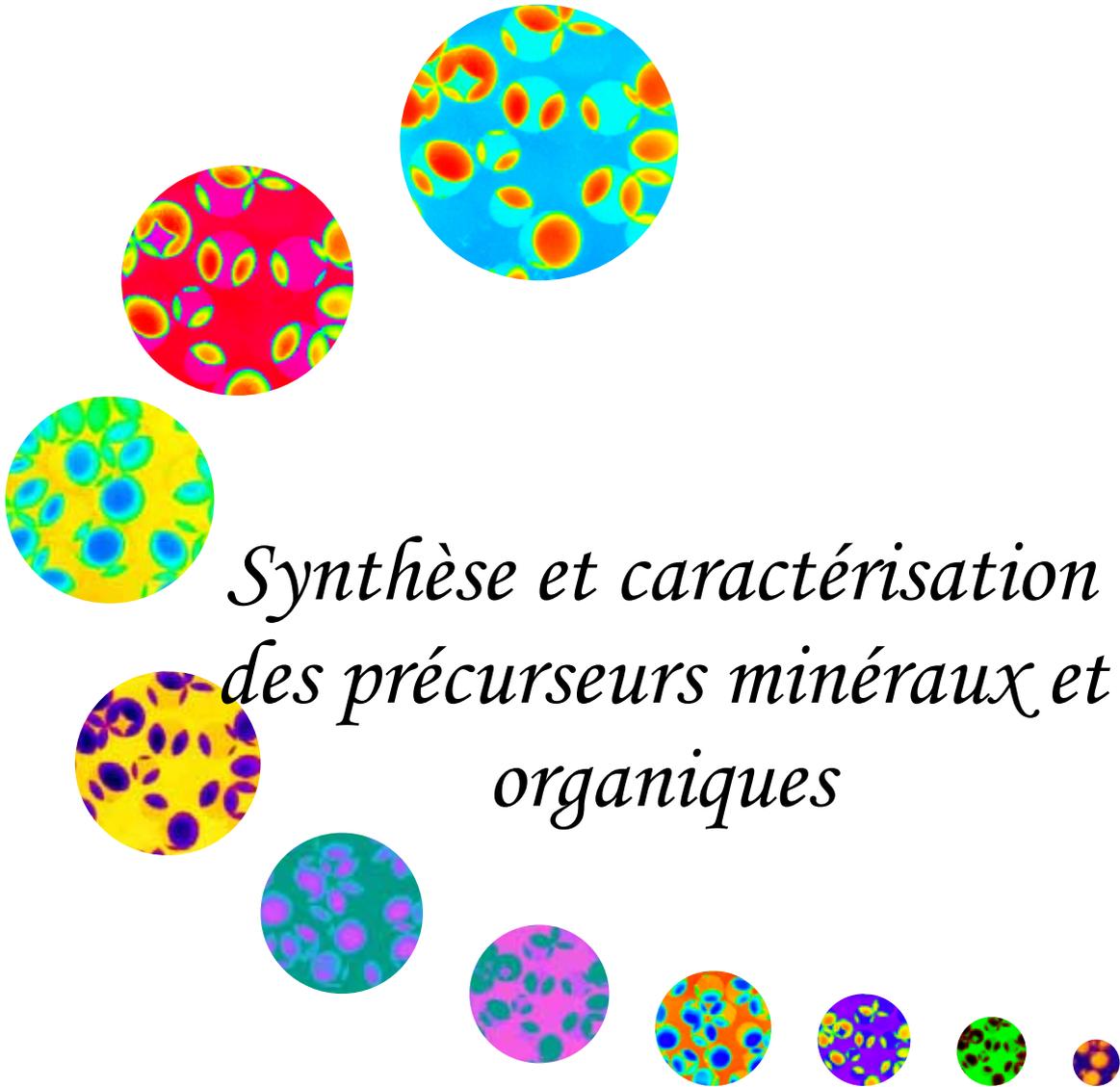
- 1 C. Sanchez, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.*, **13**, 3061-3083 (2001).
- 2 R.A. Vaia, H.D. Wagner, *Mater. Today*, **7**, 32-37 (2004).
- 3 D.V. Goia, E. Matijević, *New J. Chem.*, 1203-1215 (1998).
- 4 V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-4854 (1950).
- 5 W.V. Smith, R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592-599 (1948).
- 6 W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
- 7 a) S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret, *Chem. Mater.*, **16**, 6-11 (2004); b) Y. Wang, Y. Xia, *Nano. Letters*, **4**, 2047-2050 (2004); c) E. Matijević, D.M. Wilhelmy, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 476-484 (1982); d) T. Ishikawa, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 122-128 (1988).
- 8 A. Imhof, A. van Blaaderen, G. Maret, J. Mellema, J.K.G. Dhont, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2170-2181 (1994).
- 9 a) J. Fendler, Nanoparticle and nanostructured films, preparation, characterization and applications, Ed. Wiley-VCH (1997); b) P. Ajayan, L. Schadler, P. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Ed. Wiley-VCH (2003); c) P. Gomez-Romero, C. Sanchez, Functional Hybrid Materials, Ed. Wiley-VCH (2004).
- 10 U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films*, **513**, 1-24 (2006).
- 11 a) S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, *Chem. Mater.*, **16**, 2449-2456 (2004); b) L.F. Hakim, J. Blackson, S.M. George, A.W. Weimer, *Chem. Vap. Deposition*, **11**, 420-425 (2005).
- 12 a) M. Ohmori, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, **160**, 288-293 (1993); b) K.P. Velikov, A. van Blaaderen, *Langmuir*, **17**, 4779-4786 (2001); c) X. Fu, S. Qutubuddin, *Colloids and Surfaces*, **179**, 65-70 (2001).
- 13 L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 4329-4335 (1996).
- 14 a) I. Tissot, C. Novat, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecules*, **34**, 5737-5739 (2001); b) I. Tissot, J.P. Reymond, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.*, **14**, 1325-1331 (2001).
- 15 Y. Kobayashi, V. Salgueiriño-Maceira, L.M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.*, **13**, 1630-1633 (2001).
- 16 a) J.B. Jackson, N.J. Halas, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2743-2746 (2001); b) C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir*, **18**, 524-534 (2002); c) T. Pham, J.B. Jackson, N.J. Halas, T.R. Lee, *Langmuir*, **18**, 4915-4920 (2002).
- 17 W. Shi, Y. Sahoo, M.T. Swihart, P.N. Prasad, *Langmuir*, **21**, 1610-1617 (2005).
- 18 a) E. Bourgeat-Lami, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2**, 1-14 (2002); b) V. Castelvetro, C. De Vita, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, **108-109**, 167-185 (2004); c) E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, Functional coatings by polymer microencapsulation, Ed. Wiley-VCH, 85-152 (2006).
- 19 a) E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 293-308 (1998); b) E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 281-289 (1999); c) F. Corcos, E. Bourgeat-Lami, C. Novat, J. Lang, *Colloid. Polym. Sci.*, **277**, 1142-1151 (1999); d) K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, Z. Cui, B. Yang, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 380-385 (2003).
- 20 X. Cheng, M. Chen, S. Zhou, L. Wu, *J. Polym. Sci. A*, **44**, 3807-3816 (2005).

- 21 a) F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, H. Möhwald, *Macromolecules*, **32**, 2317-2328 (1999); b) F. Caruso, H. Möhwald, *Langmuir*, **15**, 8276-8281 (1999); c) H.P. Yap, J.F. Quinn, S.M. Ng, J. Cho, F. Caruso, *Langmuir*, **21**, 4328-4333 (2005).
- 22 a) R.A. Caruso, A. Susha, F. Caruso, *Chem. Mater.*, **13**, 400-409 (2001); b) F. Caruso, M. Spasova, V. Salgueiriño-Maceira, L.M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.*, **13**, 1090-1094 (2001).
- 23 M.S. Fleming, T.K. Mandal, D.R. Walt, *Chem. Mater.*, **13**, 2210-2216 (2001).
- 24 a) A. Imhof, *Langmuir*, **17**, 3579-3585 (2001); b) M. Schierhorn, L.M. Liz-Marzán, *Nano. Lett.*, **2**, 13-16 (2002); c) K. Kamata, Y. Lu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2384-2385 (2003).
- 25 D.A. Weitz, W.B. Russel, *MRS Bulletin*, **29**, 82-85 (2004).
- 26 a) D.M. Wilhelmy, E. Matijević, *Colloids and Interfaces*, **16**, 1-8 (1985); b) L. Wang, I. Sondi, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 545-553 (1999); c) R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, *Science*, **294**, 1901-1903 (2001); d) L. Gou, C.J. Murphy, *Nano Lett.*, **3**, 231-234 (2003).
- 27 a) M. Ozaki, S. Kratochvil, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 146-151 (1984); b) T. Ishikawa, E. Matijević, *Langmuir*, **4**, 26-31 (1988); c) J.K. Bailey, C.J. Brinker, M.L. Mecartney, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 1-13 (1993); d) T. Sugimoto, H. Itoh, T. Mochida, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 42-52 (1998); e) T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh, A. Muramatsu, *Colloids and Surfaces A*, **134**, 265-279 (1998).
- 28 J.H. Adair, E. Suvaci, *Current Opinion in Colloid Interface Sci.*, **5**, 160-167 (2000).
- 29 a) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6661-6664 (1997); b) K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, *Langmuir*, **11**, 3285-3287 (1995).
- 30 a) N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Adv. Mater.*, **13**, 1389-1393 (2001); b) B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, **15**, 1957-1962 (2003).
- 31 a) N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065-4067 (2001); b) B.D. Busbee, S.O. Obare, C.J. Murphy, *Adv. Mater.*, **15**, 414-416 (2003).
- 32 a) L. Gou, C.J. Murphy, *Chem. Mater.*, **17**, 3668-3672 (2005); b) C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole, C.J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S.E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857-13870 (2005).
- 33 a) B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Langmuir*, **21**, 8077-8080 (2005); b) S.H. Im, Y.T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2154-2157 (2005); c) B.J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Li, Y. Xia, *Nano. Lett.*, **6**, 765-768 (2006).
- 34 R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, *Science*, **294**, 1901-1903 (2001).
- 35 V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, R. Vaisnoras, L.M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 766-773 (2006).
- 36 C. Lofton, W. Sigmund, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1197-1208 (2005).
- 37 a) C.B. Murray, D.J. Noms, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706-8715 (1993); b) X. Peng, *Adv. Mater.*, **15**, 459-463 (2003).
- 38 a) X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 59-61 (2000); b) L. Manna, E.C. Scher, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700-12706 (2000).
- 39 a) X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5343-5344 (1998); b) Z.A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3343-3353 (2000); c) Z.A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1389-1395 (2001).
- 40 C.L. Haynes, R.P. van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5599-5611 (2001).
- 41 a) J.C. Hulteen, R.P. van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1553-1558 (1995); b) W. Frey, C.K. Woods, A. Chilkoti, *Adv. Mater.*, **12**, 1515-1519 (2000).

- 42 X.Y. Zhang, L.D. Zhang, W. Chen, G.W. Meng, M.J. Zheng, L.X. Zhao, F. Phillipp, *Chem. Mater.*, **13**, 2511-2515 (2001).
- 43 X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang, C.M. Wai, *Adv. Mater.*, **15**, 316-319 (2003).
- 44 E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C.M. van Kats, M.L. Brongersma, A. Polman, *Adv. Mater.*, **12**, 1511-1514 (2000).
- 45 Y. Lu, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **13**, 271-274 (2001).
- 46 D. Wang, H. Möhwald, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1-20 (2004).
- 47 Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu, J. MacLellan, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 907-918 (2003).
- 48 a) J. Aizenberg, P.V. Braun, P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2997-3000 (2000); b) I. Lee, H. Zheng, M.F. Rubner, P.T. Hammond, *Adv. Mater.*, **14**, 572-577 (2002).
- 49 Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8718-8729 (2001).
- 50 a) V.N. Manoharan, M.T. Elsesser, D.J. Pine, *Science*, **301**, 483-487 (2003); b) G.R. Yi, V.N. Manoharan, E. Michel, M.T. Elsesser, S.M. Yang, D.J. Pine, *Adv. Mater.*, **16**, 1204-1208 (2004).
- 51 a) G.-R. Yi, V.N. Manoharan, S. Klein, K.R. Brzezinska, D.J. Pine, F.F. Lange, S.-M. Yang, *Adv. Mater.*, **14**, 1137-1140 (2002); b) D. Zerrouki, B. Rotenberg, S. Abramson, J. Baudry, C. Goubault, F. Leal-Calderon, D.J. Pine, J. Bibette, *Langmuir*, **22**, 57-62 (2006).
- 52 A. Terfort, N. Bowden, G.M. Whitesides, *Nature*, **386**, 162-163 (1997).
- 53 S.J. Hurst, E.K. Payne, L. Qin, C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2672-2692 (2006).
- 54 J.J. Mock, S.J. Oldenburg, D.R. Smith, D.A. Schultz, S. Schultz, *Nano Lett.*, **2**, 465-469 (2002).
- 55 a) M. Tanase, D.M. Silevitch, A. Hultgren, L.A. Bauer, P.C. Searson, G.J. Meter, D.H. Reich, *J. Appl. Phys.*, **91**, 8549-8551 (2002); b) C.M. Hangarter, N.V. Myung, *Chem. Mater.*, **17**, 1320-1324 (2005).
- 56 a) N.I. Kovtyukhova, B.K. Kelley, T.E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12738-12739 (2004); b) H.-J. Chung, H.H. Jung, Y.-S. Cho, S. Lee, J.-H. Ha, J.H. Choi, Y. Kuk, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213113-213116 (2005).
- 57 a) D.J. Peña, J.K.N. Mbindyo, A.J. Carado, T.E. Mallouk, C.D. Keating, B. Razavi, T.S. Mayer, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7458-7462 (2002); b) S. Park, S.-W. Chung, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11772-11773 (2004).
- 58 a) S.R. Nicewarner-Peña, R.G. Freeman, B.D. Reiss, L. He, D.J. Peña, I.D. Walton, R. Cromer, C.D. Keating, M.J. Natan, *Science*, **294**, 137-141 (2001); b) S.R. Nicewarner-Peña, A.J. Carado, K.E. Shale, C.D. Keating, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7360-7367 (2003).
- 59 a) H. Zhang, Y. Guo, L. Wan, C.-L. Bai, *Chem. Commun.*, **24**, 3022-3023 (2003); b) F. Liu, J.Y. Lee, W. Zhou, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1459-1464 (2005).
- 60 D.J. Milliron, S.M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.-W. Wang, A.P. Alivisatos, *Nature*, **430**, 190-195 (2004).
- 61 Y. Yin, Y. Lu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 771-772 (2001).
- 62 Y.-S. Cho, G.-R. Yi, J.-M. Lim, S.-H. Kim, V.N. Manoharan, D.J. Pine, S.-M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15968-15975 (2005).
- 63 S. Westcott, S. Oldenburg, T. Lee, N. Halas, *Langmuir*, **14**, 5396-5401 (1998).
- 64 R.C. Music, J.J. Storhoff, A. Mirkin, R.L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12674-12675 (1998).
- 65 a) H.R. Sheu, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polymer Sci. A*, **28**, 653-667 (1990); b) S. Kirsch, K. Landfester, O. Shaffer, M.S. El-Aasser, *Acta Polym.*, **50**, 347-362 (1999).

- 66 J.M. Stubbs, O. Karlsson, J.E. Jönsson, D.C. Sundberg, Y. Durant, D. Sundberg, *Coll. Surf. A*, **153**, 255-270 (1999).
- 67 a) Okubo, K. Kanaida, T. Matsumoto, *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 876-881 (1987); b) M. Okubo, T. Fujiwara, T. Yamagushi, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 186-189 (1998); c) M. Okubo, T. Yamashita, H. Minami, Y. Konishi, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 887-892 (1998); d) M. Okubo, H. Minami, K. Morikawa, *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 931-935 (2001); e) S. Kirsch, A. Pfau, J. Stubbs, D. Sunberg, *Coll. Surf. A*, **183-185**, 725-737 (2001).
- 68 a) T. Teranishi, Y. Inoue, M. Nakaya, Y. Oumi, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9914-9915 (2004); b) H. Yu, M. Chen, P.M. Rice, S.X. Wang, R.L. White, S. Sun, *Nano. Lett.*, **5**, 379-382 (2005); c) X. Gao, L. Yu, R.I. MacCusprie, H. Matsui, *Adv. Mater.*, **17**, 426-429 (2005).
- 69 a) S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.*, **14**, 2354-2359 (2002); b) S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Nano. Lett.*, **4**, 1677-1682 (2004); c) S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, S. Ravaine, *Chem. Mater.*, **17**, 3338-3344 (2005); d) E. Bourgeat-lami, N. Negrete Herrera, J.-L. Putaux, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, *Macromol. Symp.*, **229**, 32-46 (2005).
- 70 S. Reculosa, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, N° 2807 (2004).

Chapitre II



L'ensemble des travaux concernant la synthèse de particules de morphologie et de fonctionnalité contrôlées présenté au chapitre précédent met en évidence les difficultés inhérentes à la réalisation d'un grand nombre d'objets identiques. L'approche que nous avons envisagée pour atteindre un tel objectif au cours de ce travail de thèse est basée sur une réaction de polymérisation en émulsion en milieu hétérogène.

Dans ce chapitre, nous décrirons l'ensemble des expériences que nous avons effectuées afin d'obtenir des particules sphériques qui constitueront les précurseurs des assemblages hybrides envisagés. Une première partie sera consacrée à l'élément central de ces derniers, la silice colloïdale. Nous mettrons ainsi en évidence les difficultés inhérentes à la réalisation d'une solution colloïdale de distribution en taille étroite. Nous aborderons ensuite les modifications de surface qui peuvent être envisagées afin de modifier les caractéristiques physico-chimiques de ces entités minérales.

Dans une seconde partie, nous présenterons la réaction de polymérisation en émulsion ensemencée du styrène ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux sur les phénomènes de nucléation et de croissance des nodules de polymère.

I. Synthèse de silice colloïdale par voie sol-gel

A. Généralités

Le silicium est un composé chimique tétravalent qui, dans sa forme naturelle, n'est pas présent à l'état libre mais sous forme de silice ou de silicates. La silice ou dioxyde de silicium est un minéral de formule brute SiO_2 , constitué de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés entre eux par les sommets. Elle peut être cristalline (quartz, trydimite, cristalloballite) ou amorphe. La compréhension de ce polymorphisme découlant de l'arrangement des différents tétraèdres au sein de la structure permet de moduler les propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

Dès les premières civilisations, les silex composés essentiellement de silice ont été utilisés dans la composition de nombreux matériaux (outils de coupe). Plus tard, les verres amorphes de silice ont été très largement employés pour la décoration (vitraux d'églises) ou pour un usage plus pratique (verres ou carafes). Aujourd'hui, l'essor de nouvelles technologies permet d'aborder la silice et ses dérivés de façon différente dans le cadre de la fabrication d'entités à l'échelle nanométrique permettant la génération de matériaux aux propriétés originales.

Les silices colloïdales de synthèse les plus utilisées dans l'industrie sont de type amorphe et correspondent à un arrangement sans ordre à grande distance des tétraèdres. Ces structures, contrairement aux assemblages cristallins présents dans la nature, offrent une aire réactive supérieure à leur surface spécifique géométrique, cet effet étant induit d'une part par leur état de surface fractal mais aussi par leur porosité non négligeable. Au niveau industriel, la silice est dénommée selon son mode d'élaboration. On distingue ainsi la silice de précipitation, qui est obtenue par acidification d'une solution de silicates de sodium, la silice colloïdale synthétisée par voie sol-gel et la silice sublimée (fumée de silice).

La synthèse de particules de silice colloïdales de diamètre et de distribution de tailles contrôlés est un enjeu colossal aujourd'hui. En effet, celles-ci servent non seulement de systèmes modèles permettant des études fondamentales du comportement dynamique ou de la stabilité de systèmes particuliers, mais sont également très utilisées dans de nombreux secteurs industriels tels que la pharmacie, la peinture, la photographie ou la cosmétologie. [1] Ainsi, la mise au point de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux fait toujours l'objet de nombreuses études.

Dans ce contexte, la chimie sol-gel s'est imposée comme une technique de choix par rapport à d'autres approches, beaucoup plus « lourdes » et coûteuses, comme le broyage du matériau brut.

B. Le procédé sol-gel

En 1845, le chimiste français J.J. Ebelmen remarqua que sous « l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Cette expérience marque la naissance de la première expérience sol-gel qui connaîtra un essor considérable tout au long du XX^{ème} siècle.

Aujourd'hui, cette voie de synthèse est particulièrement étudiée par les chimistes qui l'ont étendue à toutes formes de matériaux à base de silicium, de titane, d'aluminium, de zirconium... Les particules issues de ce procédé découlent d'une approche plus communément appelée « chimie douce ». En effet, ces synthèses sont en général réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique à partir de réactifs et de solvants peu toxiques.

Afin de comprendre et de contrôler les mécanismes intervenant dans la synthèse de particules de silice colloïdales par voie sol-gel, il est nécessaire de connaître avec précision la cinétique de formation de ces dernières, basée sur l'hydrolyse et la condensation d'organosilanes. Les précurseurs organosiliciés conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel de silice sont des alcoxydes de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement alkyle. La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire se déroule selon deux réactions. L'hydrolyse totale ou partielle de l'organoalcoxysilane, puis la polycondensation de ces précurseurs hydrolysés qui conduit à la formation d'oligomères, puis de chaînes très ramifiées constituant au final un réseau tridimensionnel. (*Figure 1*)

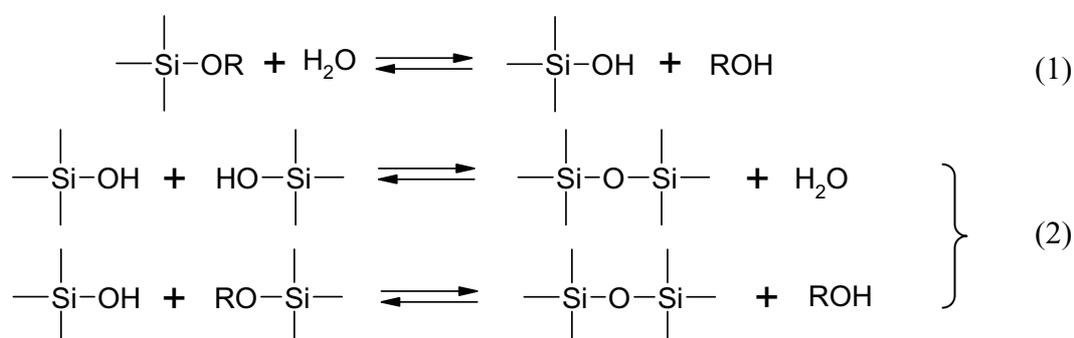


Figure 1 : Equation-bilan des réactions d'hydrolyse (1) et de condensation (2) d'un alcoxysilane.

Ces réactions assurent la croissance d'architectures moléculaires dont la brique élémentaire est un tétraèdre au centre duquel se trouve un atome de silicium, brique également constitutive de la silice massive. La compétition entre l'hydrolyse et la condensation conditionne l'équilibre entre les phénomènes de croissance, de densification et d'agglomération déterminant ainsi à l'échelle du nanomètre la géométrie des structures formées. Cet équilibre est contrôlable chimiquement par le pH, la force ionique et la nature du catalyseur, autant de paramètres qui modifient la vitesse de réaction ainsi que la charge superficielle des particules.

La synthèse de billes de silice nanométriques se fait traditionnellement sous conditions basiques, car celles-ci favorisent la formation de réseaux très denses. En effet, la présence d'anions hydroxyles (OH^-) engendre une condensation des groupements hydrolysés préférentiellement sur des espèces hautement réticulées. Lorsque le milieu est suffisamment dilué ces espèces grossissent tout en restant discrètes et deviennent les nanoparticules constitutives de la solution colloïdale.

Lorsque le pH de la solution n'est pas assez élevé, la prise en gel du milieu réactionnel peut apparaître comme l'illustre la *Figure 2*. Il y a alors formation instantanée de particules de taille nanométrique (0,5 - 2 nm) qui s'agrègent pour former des amas polymériques ramifiés induisant la gélification.

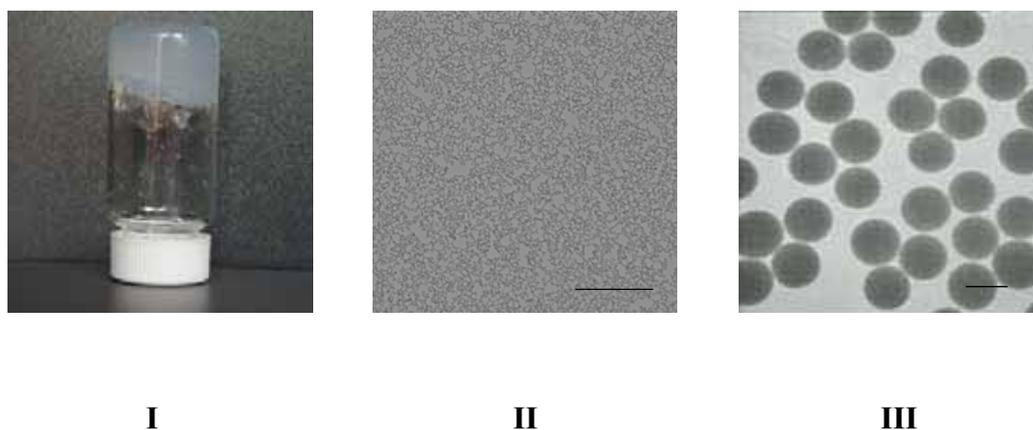


Figure 2 : *I)* Cliché d'un gel de silice obtenu à faible concentration en ammoniacque, $\text{TEOS}/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}_{30\%} = 3/94/3$ % volumique, *II)* Cliché MET du gel où l'on distingue des particules de quelques nanomètres dispersées au sein d'un réseau polymère moins dense. Echelle : 400 nm, *III)* Cliché MET d'une solution de particules colloïdales de silice. $\text{TEOS}/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}_{30\%} = 3/89/8$ % volumique. Echelle : 400 nm.

C. Etat de l'art de la synthèse de particules de silice colloïdale

Les premiers travaux concernant la synthèse de silice colloïdale sont l'œuvre de Kolbe en 1956. [2] Ils suscitent un grand intérêt chez Stöber qui publie en 1968 une méthode mettant en évidence la possibilité de préparer de manière reproductible des billes de silice monodisperses à l'échelle nanométrique par une réaction d'hydrolyse/condensation de divers tétraalcoxysilanes en milieu hydroalcoolique basique. [3] Bien que de très nombreuses études basées sur cette synthèse qui porte aujourd'hui le nom de procédé « Stöber » aient été réalisées, l'ensemble des mécanismes intervenant lors de la formation et de la croissance des particules n'est toujours pas entièrement expliqué. [4]

Nucléation et croissance : dualité des phénomènes

La formation de particules de silice est un phénomène issu d'une compétition entre les réactions de nucléation et de croissance, contrôlée par la nature intrinsèque de la solution comme la concentration en clusters déjà formés, leurs tailles... La littérature fournit de nombreux exemples de l'influence de divers facteurs tels que la nature du solvant, la température, la force d'agitation, l'addition de sels, la basicité du milieu ou encore la concentration en alcoxydes, conduisant à des disparités notables dans leurs conclusions. [5] Des travaux réalisés à partir de plans d'expériences ont par ailleurs souligné l'interdépendance des paramètres expérimentaux, permettant d'expliquer partiellement ces contradictions [6]. Ainsi, en 1992, van Blaaderen *et al.* soulignaient 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'a pas encore émergé ». [4]

La description des premiers instants de la création des particules passionne encore la communauté scientifique internationale. En effet, la compréhension des phénomènes de nucléation et de croissance permettrait de prévoir et d'optimiser le diamètre et la polydispersité des particules. De cet engouement sont nés de nombreux modèles. Par exemple, Matsoukas et Gulari ont développé une étude de la formation et de la croissance des particules basée sur des équations cinétiques décrivant l'ensemble des réactions chimiques pouvant intervenir au sein du milieu. [7] Dans ce modèle (particule-monomère), la nucléation particulière serait le résultat de la condensation entre deux monomères hydrolysés, l'un des monomères étant déjà partiellement polycondensé à la surface d'une particule.

Par conséquent, la qualité des entités colloïdales est principalement liée aux réactions d'hydrolyse du monomère. Selon Bogush et Zukoski, le système serait contrôlé par un mécanisme d'agrégation de particules élémentaires ou nucléi conduisant à la formation d'objets particuliers denses (modèle particule-cluster). [8] Dans ces conditions, l'influence de la réaction d'hydrolyse du monomère est amoindrie, conclusion qui va à l'encontre du modèle cinétique proposé par leurs confrères.

Le développement de nombreuses techniques comme la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [9], la spectroscopie Raman [7], la microscopie électronique (MET, MEB) [10] ou la diffusion de lumière [11] a permis très récemment de mieux appréhender les phénomènes intervenant dans les premiers instants de la réaction. Ainsi, il a été montré que les processus physico-chimiques contrôlant la nucléation et la croissance des particules étaient fortement influencés par le potentiel de surface de la silice, ainsi que par les forces ioniques mises en jeu. [12] Par conséquent, selon les conditions de synthèse, un phénomène pourra être privilégié par rapport à un autre. En effet, la qualité du solvant, celle de l'alcoxysilane, la concentration en eau et en ammoniac jouent un rôle déterminant dans la première phase réactionnelle à savoir l'hydrolyse du monomère qui influera directement sur les résultats obtenus.

Comme on peut le voir, la synthèse de particules de silice de taille contrôlée continue de passionner la communauté scientifique 50 ans après les travaux pionniers de Kolbe. Aujourd'hui, il est communément admis que la qualité de silice (monodispersité et propriétés de surface des colloïdes) dépend principalement de la composition du milieu réactionnel. Il est dès lors indispensable de fixer cette dernière et de ne faire varier qu'un unique paramètre afin que la synthèse de particules colloïdales soit considérée « comme une science et non plus un art ». [4]

Synthèse de particules de silice selon le procédé « Stöber »

Compte tenu de la divergence des résultats rapportés dans la littérature, il semblait judicieux d'établir un protocole reproductible pour la synthèse de particules de silice de taille contrôlée et de distribution étroite. Nous avons décidé de nous inspirer du procédé « Stöber » en ne faisant varier que la température du milieu réactionnel et en émettant l'hypothèse que cette dernière n'a qu'une influence mineure sur la porosité et l'état de surface des particules. Des colloïdes de silice ayant un diamètre compris en 40 nm et 250 nm ont ainsi été obtenus.

Principe général de la synthèse

La synthèse de particules de silice dont le protocole expérimental est détaillé en *Annexe 1* a été effectuée par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) en milieu hydroalcoolique basique. Après quelques minutes, le système initialement transparent s'opacifie, traduisant la présence de particules de silice au sein du milieu réactionnel.

Résultats

Afin de moduler le diamètre des particules, nous avons réalisé diverses synthèses en modifiant uniquement la température du milieu réactionnel, les quantités en réactifs restant identiques. Après 24 heures de réaction, le diamètre moyen des particules a été déterminé par analyse de clichés de microscopie électronique MET (*Annexe 1*) et a permis de calculer le nombre de particules formées. (*Figure 3*) Nous avons constaté que quelle que soit la température, une solution colloïdale stable dont la concentration en silice correspond à la consommation complète du précurseur introduit est obtenue.

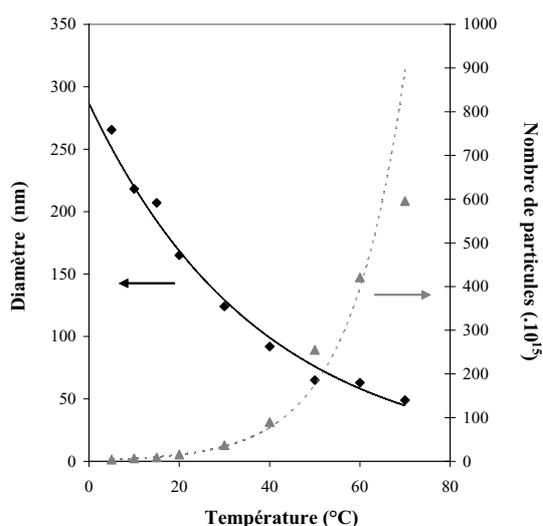


Figure 3 : Evolution de la taille \blacklozenge et du nombre \blacktriangle de particules en fonction de la température, après 24 heures de réaction. $\text{TEOS}/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}_{30\%} = 3/91/6$ % volumique. Le diamètre des particules a été obtenu par analyse statistique des clichés MET sur environ 200 objets.

Comme le montre la *Figure 3*, les variations du nombre et du diamètre des particules en fonction de la température suivent une loi exponentielle comme le prévoit la loi d'Arrhenius. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'une augmentation de température favorise la diffusion des espèces, ce qui engendre un accroissement du nombre de nucléi formés et par conséquent une diminution de la taille des particules de silice. [13]

L'analyse statistique de clichés de microscopie électronique à transmission (MET) nous a permis de déterminer l'indice de polydispersité en taille des particules synthétisées (*Annexe 1*). Les résultats obtenus pour trois températures de consigne sont présentés dans le *Tableau 1*.

	20°C	40°C	60°C
D_n	202	92	63
D_w	211	97	66
$PDI = D_w / D_n$	1,044	1,049	1,048

Tableau 1 : Diamètres moyens en nombre, en masse et indice de polydispersité en taille de lots de particules de silice obtenus selon le procédé « Stöber ». L'analyse statistique à partir de clichés MET a été réalisée sur environ 200 particules.

Nous obtenons donc des particules monodisperses* dont les dimensions s'étendent de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Cependant, nous avons constaté des écarts notables d'une synthèse à une autre, induisant des variations de tailles moyennes supérieures à 10%. Ce phénomène peut être attribué aux fluctuations de certains paramètres expérimentaux comme la pureté des réactifs, ou aux légères variations de température pouvant apparaître au cours de la synthèse.

Une alternative à l'approche que nous venons de décrire s'inspire du travail de Kang *et al.* et vise à synthétiser directement des billes de tailles prédéfinies par addition continue d'une solution de précurseur. [14] Il est ainsi possible non seulement d'obtenir un meilleur contrôle des phénomènes de croissance des particules synthétisées mais également de générer des billes de grande taille ($D_{Si} > 250$ nm) en une seule étape. Cependant, cette technique connaît les mêmes limitations en termes de pureté des réactifs et des variations de température que la précédente.

Suspectant que cette variabilité est liée à un mauvais contrôle du nombre de particules et donc du contrôle de l'étape de nucléation, nous avons opté pour une méthode de croissance dite ensemencée.

* Une solution colloïdale est considérée comme monodisperse si l'indice de polydispersité *PDI* est inférieur à 1,05.

Synthèse de particules de silice selon un procédé ensemencé

Cette approche consiste à utiliser une population de billes monodisperses comme centres de germination, puis de favoriser de manière exclusive la croissance de ces derniers. Selon le modèle établi par LaMer [15], afin d'encourager la réaction d'un monomère sur la surface inorganique d'un objet déjà existant, il est nécessaire de prendre en considération un nouveau paramètre pertinent : la concentration critique de sursaturation. Cette grandeur caractérise la concentration de monomères libres au sein du milieu réactionnel pour laquelle la probabilité de rencontre entre deux entités hydrolysées pour former une nouvelle particule est supérieure à celle de l'hydrolyse et de la condensation de ces derniers sur la surface minérale d'un germe déjà existant.

De nombreux auteurs ont ainsi pu montrer que la vitesse d'addition du précurseur, la concentration, ainsi que la surface développée des germes inorganiques étaient d'une importance cruciale dans la réalisation de particules de taille et de distribution en taille contrôlées. [16]

Principe général de la synthèse

Dans un premier temps, des colloïdes de silice de diverses tailles ont été réalisés selon le procédé « Stöber ». Puis, cette première génération de particules a été utilisée comme germes lors d'une réaction d'hydrolyse-condensation du TEOS.

Dans l'hypothèse où le nombre de particules est constant, le volume de silice relatif à l'accroissement de taille souhaité V_{SiO_2} peut être facilement déterminé par la relation suivante :

$$V_{SiO_2} = V_F - V_0 = \frac{4}{3} \pi (r_F^3 - r_0^3)$$

Avec r_0 le rayon des germes initiaux de volume V_0 , r_F le rayon désiré pour des particules de volume final V_F .

Soit m_{SiO_2} la masse de silice nécessaire à cette augmentation de taille pour N_p germes introduits :

$$m_{SiO_2} = \rho_{SiO_2} \times V_{SiO_2} \times N_p$$

Où ρ_{SiO_2} (2,2 g.cm⁻³) est la masse volumique de la silice.

Sachant que l'équation bilan de la formation de la silice peut s'exprimer sous la forme :



Il est ainsi possible de définir la quantité molaire de TEOS devant être employée soit:

$$n_{\text{TEOS}} = n_{\text{SiO}_2}$$

$$\frac{m_{\text{TEOS}}}{M_{\text{TEOS}}} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}$$

Où M_{TEOS} et M_{SiO_2} sont les masses molaires respectives du tétraéthoxysilane et du groupement formulaire SiO_2 . Par conséquent, le volume de TEOS nécessaire à l'accroissement désiré peut être déterminé par les relations suivantes :

$$\frac{\rho_{\text{TEOS}} \times V_{\text{TEOS}}}{M_{\text{TEOS}}} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}$$

$$V_{\text{TEOS}} = \frac{M_{\text{TEOS}}}{\rho_{\text{TEOS}}} \frac{\rho_{\text{SiO}_2} \times V_{\text{SiO}_2} \times N_p}{M_{\text{SiO}_2}}$$

Résultats

Une solution colloïdale de silice de concentration inférieure à 4 g.L^{-1} et de pH identique à celle décrite lors de la synthèse des germes est réalisée. Afin de limiter la formation de particules parasites par nucléation secondaire, la solution alcoolique de précurseurs est introduite dans le milieu réactionnel *via* une seringue dont le débit est régulé par un pousse seringue. (Tableau 2)

D_{Envisagé}	450 nm	212 nm	127 nm	50 nm
D _{Germe} (nm)	207	115	95	45
C _{Silice initiale} (g.L ⁻¹)	1,2	2,0	3,9	2,9
V _{TEOS} (mL)	10	10	5	1

Tableau 2 : Conditions expérimentales utilisées pour accroître le diamètre de particules minérales pour un volume total de 250 mL (200 mL correspondant à la dispersion des germes, 50 mL correspondant à la dilution du précurseur). Débit d'introduction du précurseur dilué : 2 mL.h^{-1} .

La taille ainsi que la morphologie des billes ont été déterminées par analyse de clichés MET. Les billes obtenues par cette voie sont monodisperses en taille comme l'illustre le *Tableau 3*.

$D_{\text{Mesuré}} \backslash D_{\text{Envisagé}}$	450 nm	212 nm	127 nm	50 nm
D_n	447	215	123	50
D_w	460	225	128	52
$PDI = D_n/D_w$	1,028	1,048	1,042	1,041

Tableau 3 : *Diamètres moyens en nombre, en masse et indice de polydispersité en taille de lots de particules de silice obtenus selon le procédé ensemencé. L'analyse statistique à partir de clichés MET a été réalisée sur environ 200 particules.*

Cette technique est donc adaptée à la réalisation de particules de silice de diamètre et de distribution en taille contrôlées. Le modèle d'accroissement semble en accord avec les résultats observés et permet un meilleur contrôle de la taille par comparaison avec le procédé « Stöber ».

Il est également à noter que cette technique permet la réalisation de billes de grandes tailles, irréalisables par les méthodes conventionnelles en réacteur fermé. Toutefois, bien que très intéressante, cette approche présente certains inconvénients. En effet, la vitesse d'addition du précurseur ainsi que la surface minérale développée ont une influence très importante sur la concentration en monomères libres du milieu. Si cette concentration atteint la concentration critique au delà de laquelle la condensation de deux monomères hydrolysés devient la réaction prépondérante, alors le phénomène de croissance préférentielle peut être inhibé par la formation de nouveaux germes au sein du milieu réactionnel.

Une façon de limiter ce processus parasite est de réitérer la procédure de croissance ensemencée afin d'atteindre la taille finale souhaitée, ce qui malheureusement induit la réalisation d'un grand nombre d'étapes. Malgré cela, nous privilégierons cette approche dans la synthèse de particules de silice colloïdale.

D. Fonctionnalisation de surface de particules de silice colloïdale

La réalisation de particules hybrides silice/polymère nécessite la modification de la fonctionnalité surfacique des billes de silice afin d'y favoriser la polymérisation du monomère. [17] En effet, celles-ci présentent en surface des groupements hydroxyle associés à des molécules d'eau, leurs conférant un caractère hydrophile. [18] Afin de permettre la croissance de nodules de polymères plutôt hydrophobes, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage qui va permettre de modifier la physico-chimie de surface des particules de silice et d'établir des liaisons entre eux. Dans ce contexte, nous avons développé deux voies de modification surfacique, soit par adsorption d'un macromonomère, soit par greffage covalent d'un organosilane porteur d'une fonction polymérisable par voie radicalaire.

L'ensemble des analyses qui seront décrites dans ce chapitre ont été réalisées sur trois lots de silice obtenus par le procédé ensemencé et dont les diamètres déterminés par analyse de clichés MET sont : 50 nm, 127 nm et 450 nm. La détermination des densités de greffage nécessite de connaître au préalable la surface spécifique des particules minérales.

Détermination de la surface spécifique par analyse BET

Des isothermes d'adsorption d'azote ont été réalisées suivant un protocole décrit en *Annexe 1*. Les résultats obtenus ont été confrontés au calcul de la surface géométrique d'une particule sphérique et non poreuse. (*Figure 4*)

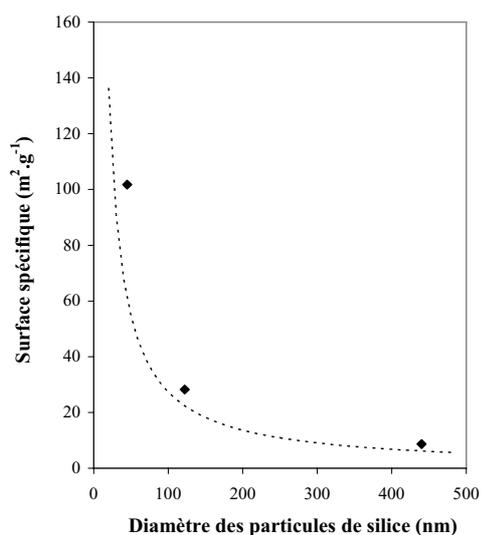


Figure 4 : Evolution de la surface spécifique déterminée par analyses BET (◆) des particules de silice en fonction de leur diamètre et comparée à celle estimée sur la base d'un modèle de sphères parfaitement sphériques et denses (---). Pour ce calcul, la masse volumique de la silice a été considérée à $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

Nous pouvons constater qu'un bon accord est observé pour les particules minérales de grandes tailles (127 nm, 450 nm). Cependant, un écart notable apparaît pour les particules de plus faible diamètre soit, 50 nm.

Il convient de rappeler ici que la silice synthétisée par voie sol-gel (et non traitée thermiquement) présente une porosité naturelle. La masse volumique généralement admise dans la littérature est comprise entre 1,8 et 2,2 g.cm⁻³. [19] Aux vues de la complexité de la synthèse et des divergences soulignées dans la littérature, nous pouvons envisager que la masse volumique soit fonction de la taille des particules et/ou de la méthode de synthèse employée (procédé direct ou procédé ensemencé).

Toutefois, l'objectif principal de ce travail n'étant pas focalisé sur ces aspects, nous retiendrons pour la suite que la surface spécifique des particules est, en première approximation, inversement proportionnelle à leur diamètre, mais que le coefficient de proportionnalité n'est ni parfaitement défini, ni considéré comme indépendant de la taille de la silice. Toute comparaison quantitative des densités de fonctions en surface devra donc être relativisée dès lors qu'il s'agira de lots de particules de tailles différentes.

Ainsi, pour tous les calculs réalisés dans la suite de ce manuscrit, nous avons fait le choix délibéré de fixer la masse volumique des particules à la valeur de 2,2 g.cm⁻³ et nous ne retiendrons que les surfaces spécifiques calculées selon le modèle de sphères denses.

Détermination du nombre de groupements silanol de surface

La quantité de silanols présents à la surface des particules de silice a été déterminée par analyse thermogravimétrique différentielle (ATG). La courbe relative à la perte de masse ainsi que sa dérivée par rapport au temps sont présentées *Figure 5*. Elles révèlent la présence de deux phénomènes de perte de masse apparaissant respectivement autour de 100°C et dans une gamme de température allant de 300°C à 520°C. Ceux-ci ont été mis en évidence par déconvolution différentielle des pics obtenue à l'aide de gaussiennes.

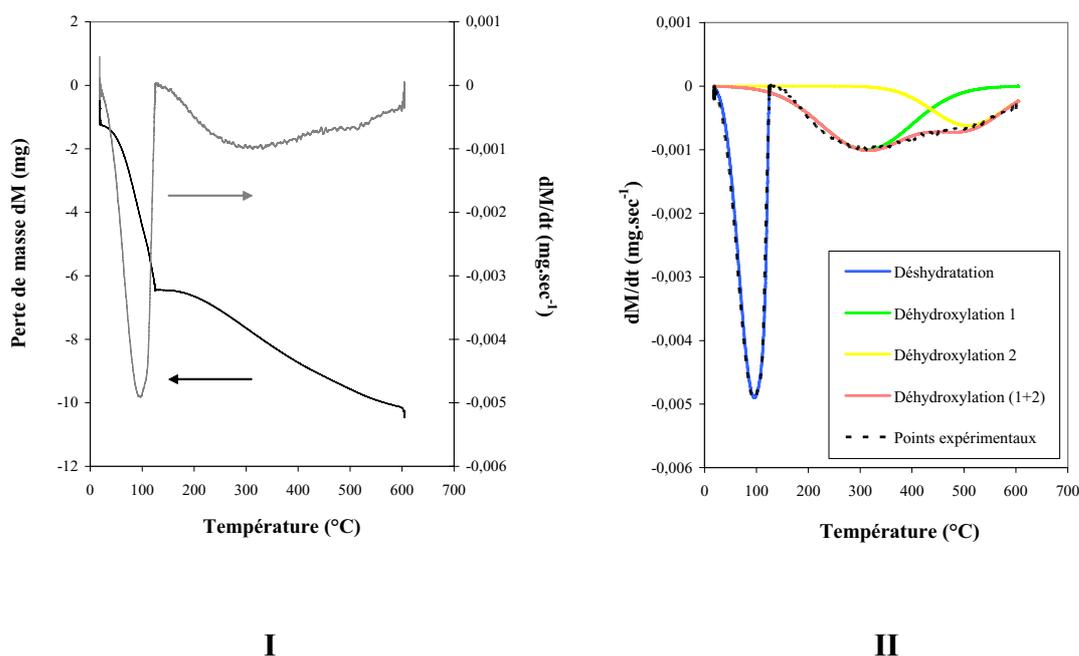


Figure 5 : **I)** Perte de masse mesurée par ATG pour la silice et dérivée du signal ($D_{\text{Silice}} = 127 \text{ nm}$), **II)** Modélisation de la dérivée de la courbe expérimentale par déconvolution différentielle des pics.

La première perte de masse peut être attribuée à la désorption de l'eau physisorbée à la surface des particules de silice (autour de 100°C). La seconde perte de masse correspondrait quant à elle, selon la littérature, à la condensation des groupements silanols de surface. [20] Cette dernière peut être décomposée en deux pertes de masse successives, l'une prépondérante autour de 320°C et l'autre à 500°C. La première serait associée à la condensation des hydroxyles de surface adjacents et la seconde aux hydroxyles moins accessibles présents au sein d'un pore ou plus isolés. [21]

L'analyse des résultats obtenus nous a permis de calculer une quantité de silanols proche de 3 mmol.g⁻¹, quelle que soit la taille des objets. Cette valeur, normalisée par rapport à la surface géométrique, caractérisant ainsi la densité de surface des silanols, correspond à un nombre de groupements fonctionnels par unité de surface s'étendant de 60 à 300 fonctions par nm² sur la gamme de taille des particules étudiées. Il semble donc que les silanols soient distribués dans toute la masse des particules. En effet, ces valeurs n'ont aucune signification physique, car il est connu que la silice nanométrique industrielle présente entre 4 et 6 groupements hydroxyle par nm² à sa surface. [22]

Néanmoins, des résultats similaires ont été observés dans la littérature. [23] Les auteurs ont émis l'hypothèse que les particules de silice issues du procédé « Stöber » présentaient une microporosité très fine, non détectable par analyses BET classiques. La valeur de la surface géométrique prise en compte dans le calcul du nombre de groupements silanol serait ainsi bien inférieure à la surface réelle des particules, conduisant au résultat obtenu.

Par conséquent, l'analyse par ATG n'est pas adaptée à la quantification des silanols présents sur une surface minérale. Il conviendrait d'utiliser des techniques de dosage dont les réactifs ne pourraient réagir que de manière spécifique à la surface des particules (limitations stériques de la molécule employée). A titre d'illustration, un dosage effectué grâce au triéthylaluminium pourrait être envisagé. [24]

Il est à souligner que des travaux préliminaires par RMN du silicium ont également montré que les particules de silice réalisées par la méthode « Stöber » présentaient des groupements éthoxy résiduels sur la surface minérale. Ces derniers pourraient contribuer à la perte de masse observée, induisant une erreur importante dans la détermination des silanols de surface. Toutefois, aucune analyse quantitative n'a été réalisée.

Adsorption d'un macromonomère

Un macromonomère est un oligomère qui possède à son extrémité un groupement fonctionnel polymérisable. Nous avons choisi de continuer le travail initié au laboratoire avec un dérivé méthacrylate du poly(oxyéthylène) dont la formule générale est représentée *Figure 6*.

Ce composé possède une longue chaîne éthylène glycol dont les atomes d'oxygène sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les silanols de surface de la silice.

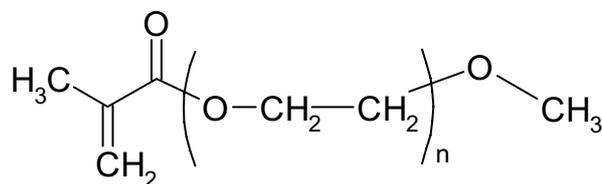


Figure 6 : Formule générale du dérivé du poly(oxyéthylène) utilisé ($n \sim 23$).

La capacité d'adsorption de ce composé à la surface des particules de silice a été mise en évidence par la réalisation d'isothermes d'adsorption à température ambiante. (*Figure 7*) La technique employée est décrite en *Annexe 1*.

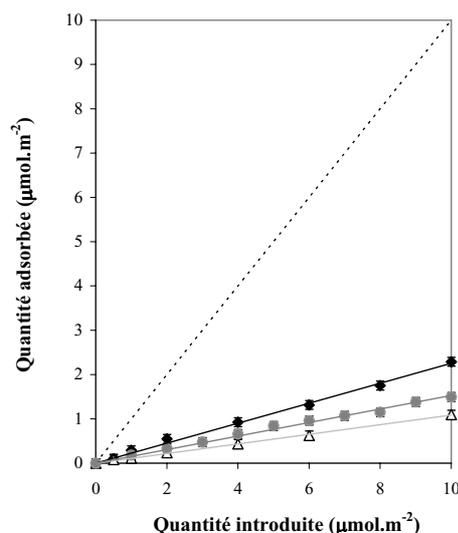


Figure 7 : Isothermes d'adsorption ($T=20^{\circ}\text{C}$) du macromonomère sur des billes de silice de diamètre Δ 50 nm, \bullet 127 nm et \blacklozenge 450 nm, (---) référence d'un greffage total. ($C_{\text{SiO}_2} = 10 \text{ g.L}^{-1}$).

Nous constatons sur le graphique présenté *Figure 7* que la quantité de macromonomère adsorbé par unité de surface évolue de façon linéaire en fonction de la quantité introduite. Par ailleurs, dans la gamme de concentrations employées, aucun plateau de saturation n'apparaît et ceci quelle que soit la taille des particules. Ce phénomène peut être induit soit par la non-saturation de la surface, soit par la formation d'une structure multicouche de molécules de macromonomère par interactions hydrogène intermoléculaires.

L'analyse des pentes de ces droites nous permet d'estimer que la quantité d'agent de couplage adsorbé n'est pas complète et représente 11% de la quantité totale pour les particules de plus faible diamètre, puis 15% et 23% pour des silices de 127 nm et 450 nm respectivement. Ainsi, le rendement d'adsorption semble dépendre de la taille des particules, les entités de plus faible diamètre ayant une capacité d'adsorption inférieure à celle engendrée par des particules de plus grande dimension.

Ce résultat peut être imputé à divers facteurs. En premier lieu, il est possible que l'adsorption du macromonomère soit favorisée lorsque le rayon de courbure des particules de silice diminue. Toutefois, cette hypothèse semble très improbable aux vues de la dimension des molécules adsorbées. Notons qu'une influence du rayon de courbure sur le taux d'adsorption des oligomères est envisageable pour les petites gammes de tailles. Toutefois, cet effet devrait s'estomper lors de l'accroissement du diamètre ; phénomène qui n'est pas observé.

Une seconde hypothèse pouvant être envisagée serait que la porosité ou l'état de surface des particules de silice varie en fonction de leur taille. Cette proposition va à l'encontre des mesures de surface spécifiques réalisées, qui n'ont révélées qu'une différence mineure entre les mesures effectuées par analyse BET (pour des particules de silice de diamètre supérieur à une centaine de nanomètre) et celles déterminées par analyses des clichés MET. Toutefois, il convient aux vues des incertitudes de mesures engendrées par la technique elle-même et de l'évaluation des surfaces spécifiques basées sur un modèle de sphères denses de relativiser ces résultats.

Ces observations démontrent l'affinité du macromonomère pour la surface des particules de silice. Néanmoins, cette analyse a été réalisée dans des conditions qui s'écartent de celles des expériences de polymérisation en émulsion ensemencée que nous avons réalisées. En effet, le système réactionnel s'avère beaucoup plus complexe car d'une part, la température de réaction est de 70°C et d'autre part des interactions avec les composés chimiques utilisés (monomère, tensioactifs) peuvent exister. [25] Malheureusement, celles-ci n'ont pas pu être analysées, étant donné que ces derniers possèdent une réponse UV dans la même gamme de longueurs d'onde que le macromonomère et sont utilisés dans des quantités bien supérieures.

Greffage d'un organosilane

Généralités

Les organosilanes sont des composés de formule générale $R_nSi(OR')_{(4-n)}$ ($n=1, 2, 3$) où R désigne une chaîne alkyle de longueur variable pouvant contenir un groupement chimique (de type $-NH_2$, $-CH_3$, méthacrylate) et R' un groupement organique à courte chaîne non hydrolysable.

Le mécanisme le plus probable de greffage des organosilanes (par exemple les trialkoxysilanes) à la surface des particules de silice est représenté *Figure 8*. Il consiste tout d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane qui peuvent s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de la silice. Puis, la condensation entre le silane préalablement hydrolysé et les groupements silanol présents en surface de la silice permet de générer les liaisons responsables d'un couplage covalent.

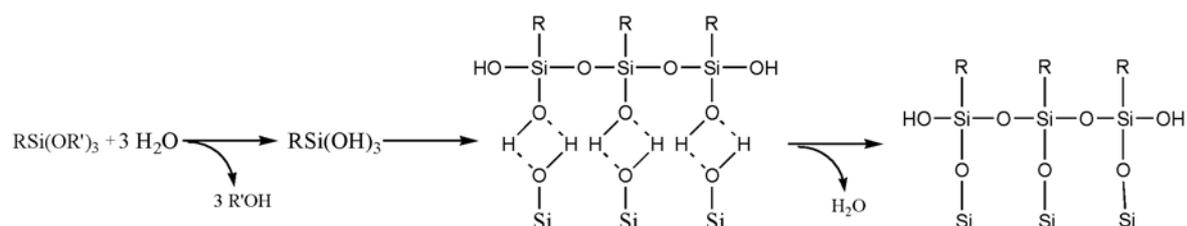


Figure 8 : Mécanisme simplifié du greffage d'un trialcoxysilane à la surface de la silice.

Ce schéma réactionnel idéal masque la complexité des réactions envisageables dans ce type de greffage. En effet, comme nous l'avons vu, la réaction de condensation des silanols de surface 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 entre deux molécules trialcoxyde. Dans cette seconde hypothèse, le degré de substitution du silane par des groupements hydrolysables joue un rôle prépondérant. En effet, dans le cas d'un réactif monoalcoxyde, la réaction intermoléculaire conduit à une espèce qui n'est plus réactive. En revanche, pour les dérivés dialcoxyde, et à plus forte raison trialcoxyde, cette réaction peut induire la formation de structures anarchiques tridimensionnelles issues d'un phénomène d'autopolycondensation et qui dans le meilleur cas se greffent à la surface de la particule minérale en un film nécessairement inhomogène. [26]

Bien que la présence d'eau soit nécessaire à la réalisation de l'hydrolyse de l'organosilane, elle favorise également les réactions parasites issues de phénomènes de polycondensation. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont cherché à optimiser la réaction de cet agent de manière exclusive sur la surface des particules inorganiques.

Généralement, la fonctionnalisation de la silice par un organosilane est réalisée dans des solvants organiques anhydres (toluène) de façon à limiter ces phénomènes de polycondensation parasites. Certains auteurs considèrent en effet que l'eau adsorbée en surface des particules de silice est suffisante à l'hydrolyse du système. [27] Cependant, l'utilisation de tels solvants n'est pas compatible avec de nombreuses applications. C'est pourquoi d'autres approches ont été envisagées, comme l'élimination de l'eau par distillation ou l'ajout de tensioactifs tels que le sel de sodium du laurylsulfate (SDS) afin de faciliter la dispersion des organosilanes et de réduire la taille des polycondensats susceptibles de se former lors de la réaction. [28]

Principe général de la fonctionnalisation

La fonctionnalisation de la silice a été réalisée à l'aide du méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) dont la formule est rappelée ci-dessous :

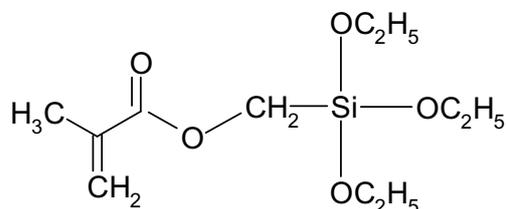


Figure 9 : Formule chimique du méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS).

Le protocole de fonctionnalisation que nous avons développé est inspiré de celui décrit par Westcott *et al.* [29] Ainsi, des quantités variables d'organosilanes ont été ajoutées directement dans le milieu de synthèse hydro-alcoolique des particules de silice. (*Annexe 1*) Après 3 heures à température ambiante pendant lesquelles le composé est susceptible de s'adsorber à la surface, le milieu réactionnel est chauffé à 90°C pendant une heure afin de promouvoir l'ancrage covalent du silane sur la surface minérale.

Les synthèses ont été réalisées dans un milieu réactionnel basique contenant un pourcentage élevé d'éthanol absolu (91%) afin de favoriser la condensation des trialkoxysilanes à la surface des particules de silice et de limiter les phénomènes de polycondensation parasites.

Caractérisation de l'état de surface

Afin de quantifier l'efficacité du greffage de l'alcoxysilane employé, nous avons utilisé trois techniques différentes : l'ATG, la réalisation d'isothermes d'adsorption par spectroscopie UV-Visible, ainsi que l'analyse élémentaire (AE), qui sont décrites en *Annexe 1*.

Les analyses par ATG des particules de silice fonctionnalisées par le MMS mettent en évidence une perte additionnelle de masse à 425°C qui semblerait correspondre à la dégradation des chaînes carbonées greffées. (*Figure 10*)

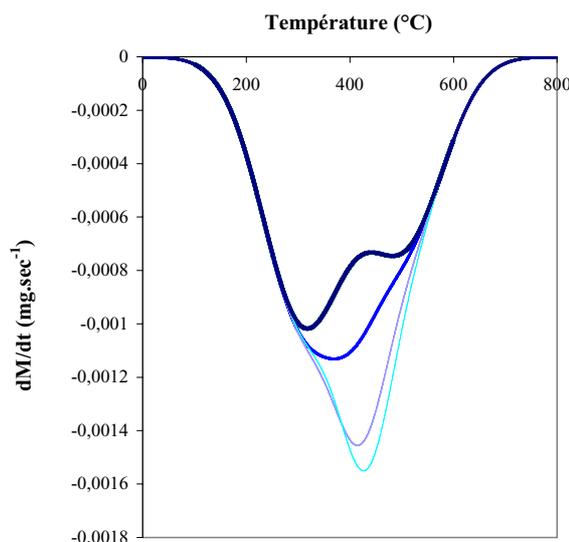


Figure 10 : Dérivées des courbes d'ATG illustrant les pertes de masse de particules de silice vierges (—) et greffées à l'aide du MMS à raison de (—) $3,32 \mu\text{mol.m}^{-2}$, (—) $8,3 \mu\text{mol.m}^{-2}$, (—) $16,6 \mu\text{mol.m}^{-2}$. ($D_{\text{Silice}} = 127 \text{ nm}$).

Afin de déterminer la quantité de silane greffée à la surface des particules de silice, il est nécessaire de caractériser la nature des sous-produits de la dégradation thermique. Duguet *et al.* ont montré que la dégradation thermique du γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) se déroulait en deux étapes. [30] Dans un premier temps, une rupture des liaisons C-O correspondant à la perte de l'acide méthacrylique, suivie par un clivage des liaisons Si-C ont été observés. Un tel mécanisme établi pour un agent quasi-similaire au MMS peut en première approximation être étendu à notre étude, même si une démonstration complète à partir d'analyses par ATG couplée à un spectromètre de masse n'a pas été réalisée.

Des isothermes ont été également réalisées afin de déterminer la capacité de greffage des silanes sur la surface des particules minérales par spectroscopie UV-Visible. La *Figure 11* présente l'évolution de la densité de MMS greffée en fonction de la concentration en silane introduite. Nous pouvons constater que la densité de greffage croît dans un premier temps avec la quantité introduite de silane et atteint ensuite un plateau pour les hautes valeurs de concentration. Il est à souligner qu'un comportement similaire a été observé lors de l'étude de la fonctionnalisation de particules de silice par le MPS. [31]

Notons par ailleurs, avec les mêmes réserves soulignées précédemment, que le rendement de greffage à faibles concentrations et la valeur du plateau de saturation diminuent avec le diamètre de la silice. En revanche, ces plateaux semblent être atteints pour les mêmes quantités-seuils de MMS introduit, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle les différences observées en fonction de la taille sont essentiellement liées à une mauvaise estimation de la surface spécifique des particules.

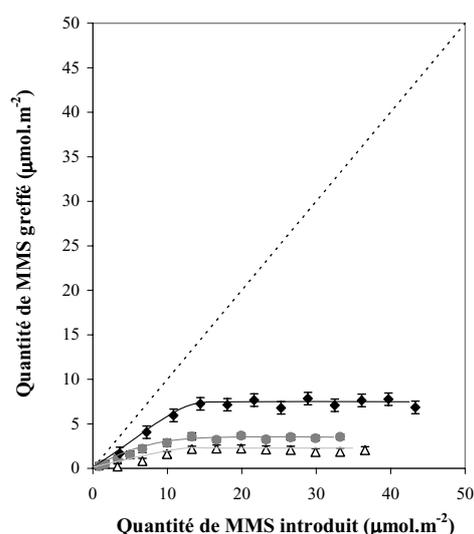


Figure 11 : Isothermes de greffage ($T=20^{\circ}\text{C}$) du MMS sur des billes de silice de diamètre Δ 50 nm, \bullet 127 nm et \blacklozenge 450 nm, (---) référence d'un greffage total. ($C_{\text{SiO}_2} = 10 \text{ g.L}^{-1}$).

Les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible et par analyses ATG ont été complétés par des analyses élémentaires (AE) (Tableau 4). Notons que le taux de carbone observé dans les échantillons de silice vierge varie entre 0,1-0,5 % en masse. Cette quantité de carbone non négligeable peut être imputée à la présence de groupements éthoxy résiduels sur la surface minérale, induisant des erreurs quant à la détermination des densités de silanols, d'une part, et de MMS greffé, d'autre part.

$D_{\text{Silice}} \text{ (nm)}$	$S_{\text{Spec.}}^* \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	Densité de MMS en surface ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)		
		UV	ATG	AE
50	61	2,0	1,5	2,1
127	22	3,5	3,6	3,4
450	6	7,2	7,1	7,5

Tableau 4 : Résultats obtenus par différentes techniques. La quantité de MMS initialement introduite est de $16,6 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

* Calculée selon le modèle de sphères denses.

Nous pouvons constater une bonne concordance entre les résultats obtenus grâce à ces différentes techniques. Selon les analyses effectuées par van De Ven *et al.*, la formation d'une monocouche de méthacryloxypropyltriméthoxysilane (γ -MPS) sur un substrat planaire correspond à une valeur de la densité de greffage de $2,8 \mu\text{mol.m}^{-2}$. [32] Toutefois, il est délicat d'appliquer ici un raisonnement similaire afin d'en déduire le nombre de couches de MMS effectivement greffées. Des analyses plus approfondies, par RMN du ^{29}Si notamment, pourraient permettre d'avancer en ce sens.

E. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons montré que l'exploitation de protocoles existant dans la littérature permet de préparer des particules de silice de taille et de morphologie contrôlées dans une gamme de taille comprise entre 50 nm et 1 μm . Par ailleurs, l'état de surface de ces particules minérales peut être modifié par le greffage d'un trialkoxysilane fonctionnel ou l'adsorption d'un macromonomère.

L'ensemble de ces travaux nous a permis d'évaluer la complexité de la caractérisation de l'état de surface de particules colloïdales de silice. En effet, nous avons suggéré la présence d'une microporosité complexe difficilement caractérisable par des techniques conventionnelles. En particulier, la grande incertitude mise en évidence sur la surface spécifique des particules de silice rend très difficile la quantification des densités des fonctions de surface. Leur dépendance apparente avec la taille des particules n'est peut-être que purement fortuite et il est donc préconisé de ne pas les considérer de façon absolue et en particulier de s'interdire de les comparer entre lots de silice de tailles différentes.

II. Synthèse de particules de polystyrène par polymérisation en émulsion selon un mécanisme radicalaire

A. Introduction

Généralités

La polymérisation en émulsion est un procédé original de polymérisation radicalaire en chaîne. Historiquement, elle fut utilisée pour la première fois durant la seconde guerre mondiale pour la fabrication de caoutchoucs synthétiques et constitue aujourd'hui le procédé le plus souvent employé pour la réalisation industrielle en une seule étape de nombreux latex d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres.

Les principaux constituants intervenants dans une polymérisation en émulsion conventionnelle sont le milieu dispersant (eau), le monomère insoluble dans la phase continue, un tensioactif et un amorceur hydrosoluble. Lorsque la concentration d'un tensioactif excède sa concentration micellaire critique (CMC), les molécules se rassemblent en structures organisées appelées micelles dont la taille est de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Dans la plupart des réactions de polymérisation en émulsion, la concentration en tensioactif est nettement supérieure à la CMC, de sorte que la majorité du tensioactif présent est sous forme micellaire.

Lors de l'ajout du monomère insoluble dans la phase aqueuse, seule une faible fraction de ce dernier pourra être accueillie au sein des micelles. La grande majorité des molécules de monomère (>~ 95%) se trouve dans des gouttelettes stabilisées par des molécules de tensioactifs adsorbées à leur surface. Ces gouttes de monomère dont la taille est comprise entre 1 et 10 μm forment l'émulsion. Le partage du monomère entre le milieu aqueux, les micelles et les gouttes réservoirs est contrôlé par un équilibre thermodynamique et dépend de nombreuses variables telles que la structure chimique du monomère, sa solubilité dans l'eau ainsi que la structure et les propriétés du tensioactif employé. La réaction de polymérisation conduisant à la formation de nodules est constituée de plusieurs étapes que nous allons maintenant détailler.

Mécanismes de la polymérisation en émulsion radicalaire

La première étape consiste en la dissociation de l'amorceur noté A au sein de la phase aqueuse. 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'azobis(isobutyronitrile). 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 électrochimique, thermique, photochimique peuvent ainsi être rencontrés. [33]

Les espèces radicalaires $R\cdot$ aussitôt créées, réagissent avec une première molécule de monomère M rencontrée dans la phase aqueuse pour former un centre actif $R - M\cdot$. Ce dernier, présentant un caractère radicalaire, agit de façon analogue sur une autre molécule de monomère, permettant ainsi d'initier le processus de polymérisation. La répétition de ce mécanisme constitue la phase de propagation au cours de laquelle se forment les chaînes polymères. Les équations bilan d'une polymérisation radicalaire sont présentées ci-dessous :



Après un petit nombre d'étapes ($n \sim 20$) réalisées exclusivement au sein du milieu aqueux, les molécules formées deviennent des macromolécules à courtes chaînes (oligomères) conservant leur réactivité radicalaire. Ces entités, de part leur caractère hydrophobe marqué, pénètrent au sein des micelles, qui deviennent le siège privilégié de la réaction de polymérisation. Ainsi, les micelles grossissent par adjonction du monomère qui provient de la phase aqueuse, tandis que le volume des gouttelettes réservoirs diminue, alimentant les nodules en croissance. A ce stade, chaque micelle se comporte comme un microréacteur indépendant et constitue le siège d'une réaction de polymérisation confinée qui va conduire à la formation d'une particule polymère unique. Il est à noter que la nucléation des particules pourrait se produire de manière analogue dans les gouttelettes de monomère. Cependant, la polymérisation au sein de ces gouttes est insignifiante ($< 0,1\%$). En effet, leur surface développée étant très inférieure à celle des micelles, elles ne peuvent pas entrer de façon efficace en compétition avec ces dernières pour la capture de radicaux. [33]

Déroulement de la polymérisation

La cinétique de polymérisation varie de manière complexe car elle dépend à la fois des vitesses d'amorçage, de propagation et de terminaison qui elles mêmes varient selon les conditions expérimentales appliquées au système. De manière générale, l'avancement de la réaction de polymérisation se caractérise par trois phases successives se distinguant par le nombre de particules en croissance et la quantité de monomère présente au sein du milieu réactionnel.

La nucléation des particules se produit dans les premiers instants de la réaction puis leur nombre reste constant tout au long du processus réactionnel. Dans la seconde phase, la croissance particulaire est exclusivement privilégiée. C'est l'état quasi-stationnaire, où les vitesses de formation et de terminaison des radicaux sont équivalentes. La vitesse de polymérisation est alors constante, induisant une augmentation régulière du taux de conversion du monomère. Enfin, durant la troisième phase, la polymérisation se poursuit à une vitesse continûment décroissante, liée au fait que la concentration en monomère dans les particules polymères diminue. Par conséquent, le système se stabilise, entraînant une constance du taux de conversion accompagnée d'une légère augmentation du diamètre des particules.

La *Figure 13* représente l'évolution du taux de conversion et du diamètre des particules en fonction du temps au cours d'une réaction de polymérisation en émulsion du styrène dont le protocole expérimental est développé en *Annexe 2*. On note que, dès les premières minutes de la réaction, le taux de conversion évolue de manière linéaire avec le temps, traduisant l'atteinte de l'état quasi-stationnaire. A partir des équations décrites en annexe, nous avons déterminé le nombre de particules en croissance au sein du milieu, soit : $8,9 \pm 1,5 \cdot 10^{15}$ particules par litre de solution.

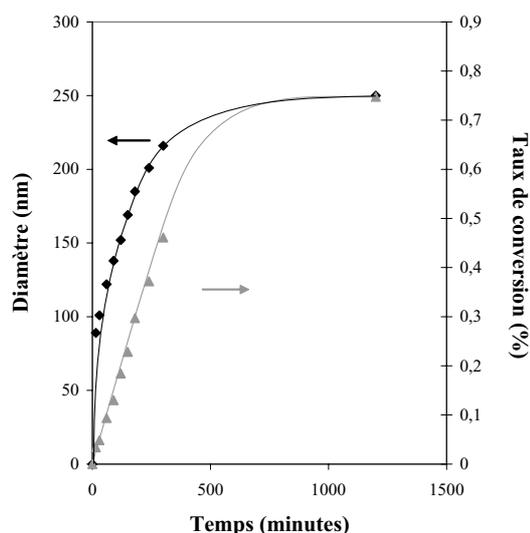


Figure 13 : Evolution du diamètre et du taux de conversion des particules polymères en fonction du temps de réaction.

$$C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}, C_{\text{NP}_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1} (= 20 \text{ CMC}), C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}, T = 70^\circ\text{C}.$$

La courbe présentée ci-dessus montre que le système atteint un taux de conversion de l'ordre de 75%. Une expérience similaire réalisée avec un tensioactif anionique, le sel de sodium du laurylsulfate (SDS) a, quant à elle, permis d'atteindre un taux de conversion de 100%. [34] Cet écart peut être imputé à la moindre efficacité des molécules de NP₃₀, qui est un tensioactif non ionique, à stabiliser les gouttelettes de monomère. (Figure 14)

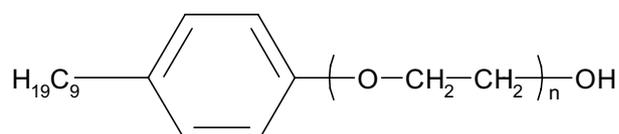


Figure 14 : Formule générale du tensioactif, le NP₃₀ (n=30).

Tensioactif	NP ₃₀	SDS	NP ₃₀
Rapport à la CMC	20	1,5	20
Amorceur	Na ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈
Conversion (%)	75	100	90
D _p (nm)	254	58	202
N _p .10 ¹⁵ (L ⁻¹)	8,9	980	21

Tableau 5 : Taux de conversion du monomère, diamètre et nombre de particules mesurés lors de trois expériences réalisées en faisant varier la nature du tensioactif et/ou de l'amorceur.

$$C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}, C_{\text{Amorceur}} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}, T = 70^\circ\text{C}.$$

Les résultats rassemblés dans le *Tableau 5* confirment que l'emploi du SDS entraîne la formation d'un plus grand nombre de particules de plus petite taille. Par ailleurs, nous pouvons souligner que les résultats obtenus avec le persulfate de sodium et le persulfate de potassium diffèrent légèrement. Cet écart peut être imputé à une variation de la stabilité de ces composés lors de la réaction ou à une légère différence de pureté initiale et par conséquent de la concentration réellement utilisée.

Même si les résultats obtenus avec le SDS donne une meilleure conversion du monomère, l'emploi de ce tensioactif ne permet pas un bon contrôle des morphologies que nous souhaitons préparer. C'est pourquoi nous utiliserons le NP₃₀ dans l'ensemble des expériences présentées dans ce travail.

De façon à mieux appréhender la cinétique de formation et de croissance de particules lors d'une polymérisation en émulsion, nous nous sommes principalement intéressés à l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux (température, quantité d'amorceur ou de tensioactif) sur le nombre de nodules de polystyrène formés qui, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, sera un paramètre très pertinent pour la réalisation d'entités colloïdales hybrides.

B. Influence de paramètres expérimentaux sur le nombre de particules

Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse de réaction de polymérisation en émulsion n'a pas été très étudiée dans la littérature. Seuls quelques résultats tendent à prouver qu'elle est semblable à celle observée lors de réactions de polymérisation en milieux homogènes. Les auteurs s'accordent à dire qu'une élévation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de formation des radicaux, induisant ainsi la formation d'un plus grand nombre de particules de petite taille. [35]

Des expériences ont été réalisées à différentes températures de consigne. Comme illustré sur la *Figure 15*, les variations du diamètre et du nombre de particules en fin de conversion, soit après 24 heures de réaction, en fonction de la température suivent une loi exponentielle. Ce résultat est semblable à celui obtenu lors de l'étude de la cinétique de formation des particules de silice.

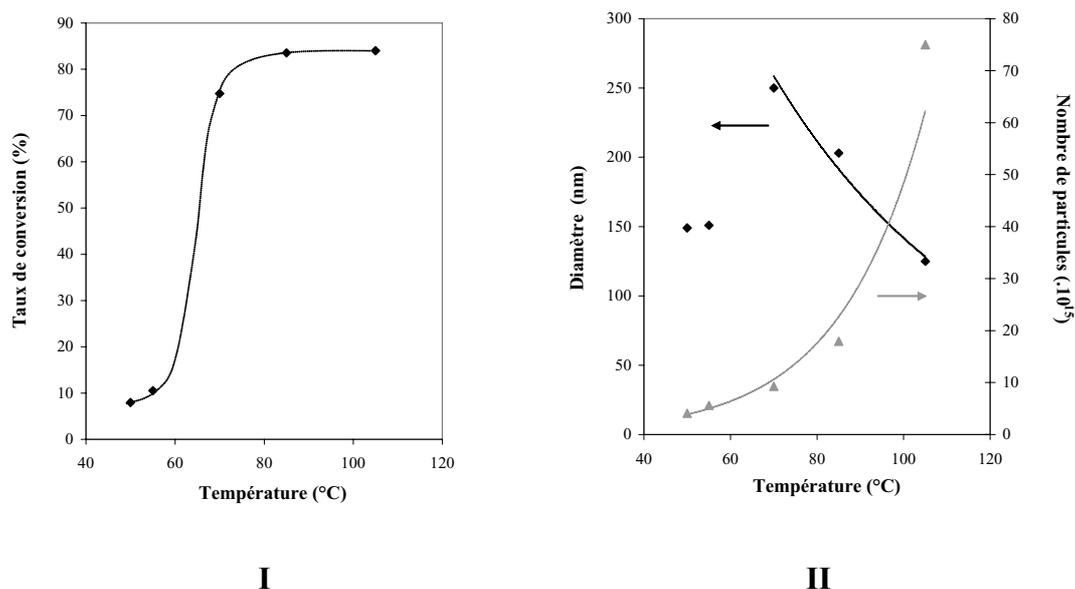


Figure 15 : *I) Evolution du taux de conversion en fonction de la température après 24 heures de réaction. II) Evolution de la taille ◆ et du nombre ▲ de particules de polystyrène en fonction de la température après 24 heures de réaction. Le diamètre des particules a été calculé par analyse de clichés MET sur environ 200 mesures.*

$C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{NP}_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Nous pouvons noter que pour une température inférieure à 55°C, le taux de conversion du monomère est très faible comme l'illustre la *Figure 15 I*. Ainsi, les diamètres obtenus à ces températures sont inférieurs (~150 nm) à ceux attendus (~350 nm). Cet effet est très probablement la conséquence d'une vitesse insuffisante de décomposition de l'amorceur à cette température.

L'analyse statistique des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) nous a permis de déterminer l'indice de polydispersité en taille des particules préparées. Le *Tableau 6* illustre les résultats obtenus pour trois temps de conversion (au cours d'une même réaction) à une température de 70°C.

	1 heure	2 heures	24 heures
D_n	122	152	248
D_w	126	158	254
$PDI = D_w / D_n$	1,032	1,041	1,017

Tableau 6 : *Diamètres moyens en nombre, en masse et indice de polydispersité de latex de polystyrène. L'analyse statistique des clichés MET a été réalisée sur environ 200 particules.*

L'indice de polydispersité est très faible ce qui confirme l'intérêt des synthèses réalisées par cette voie. Dans la suite de ce manuscrit, l'ensemble des expériences seront réalisées à une température de consigne de 70°C, permettant l'obtention de particules monodisperses malgré un taux de conversion final de 75%.

Influence de la concentration en amorceur et en tensioactif

La description d'une réaction de polymérisation en émulsion donnée précédemment est basée sur la représentation qualitative des lieux de nucléation développée par Harkins en 1947. [36] Deux mécanismes principaux de nucléation ont été proposés. D'une part, la nucléation micellaire, qui concerne la pénétration d'un radical dans une micelle à partir de la phase aqueuse. D'autre part, la nucléation homogène, induite par la précipitation d'oligomères sur eux-mêmes, formant ainsi des nucléi qui se stabilisent par adsorption de molécules de tensioactif. La nucléation micellaire est favorisée dans le cas d'un monomère faiblement soluble dans la phase aqueuse tel que le styrène et d'une forte concentration en tensioactif (>CMC).

Par ailleurs, il a été suggéré que le processus dominant la croissance des particules polymères formées initialement pouvait être le résultat de la coagulation de plusieurs particules (nucléation coagulative) et non pas de la polymérisation homogène du monomère.

Smith et Ewart ont été les premiers à proposer un modèle permettant une analyse quantitative de la formation et de la croissance de nodules lors d'une réaction de polymérisation en émulsion. [37]

Ces auteurs ont admis que la formation et par conséquent la stabilisation des particules polymères implique qu'elles puissent adsorber des molécules de tensioactif à partir des micelles, de la solution et des gouttelettes de monomère. Ainsi, le nombre de nodules stabilisés varie directement en fonction de la surface développée par les molécules de tensioactifs $a_s S$, où a_s représente l'aire occupée par une molécule de tensioactif à l'interface et S la concentration totale du tensioactif dans le système (micelles, solution, gouttelettes de monomère). Cependant, le nombre de particules N_p est aussi dépendant de la vitesse de formation des radicaux notée R_i .

La variation quantitative de N_p en fonction de $a_S S$ et de R_i peut alors être définie de la manière suivante :

$$N_p = k \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_S S)^{3/5}$$

Où μ représente la vitesse de croissance d'une particule polymère.

Cette formule peut être étendue à des paramètres plus accessibles expérimentalement comme la concentration en tensioactif $[TA]$ ou celle en amorceur $[A]$:

$$N_p = k' [A]^{2/5} [TA]^{3/5}$$

Il est alors possible de confronter ces prédictions aux résultats d'expériences au cours desquelles a été augmentée la concentration en persulfate de sodium, d'une part, et celle du tensioactif, d'autre part, les autres paramètres restant inchangés. (Figure 16)

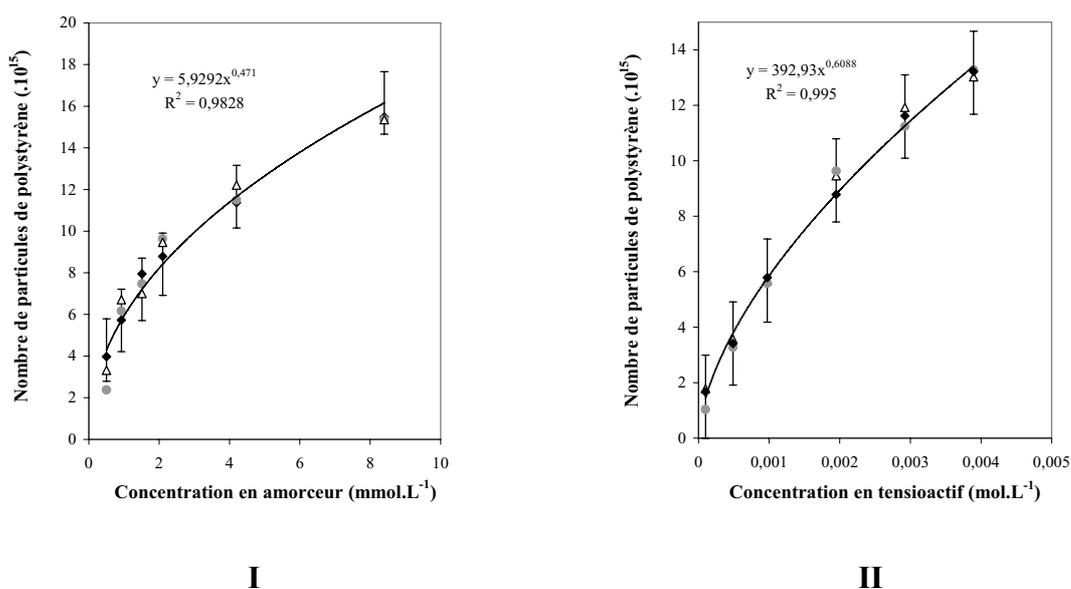


Figure 16 : *I) Evolution du nombre de particules en fonction de la concentration en amorceur, II) Evolution du nombre de particules en fonction de la concentration en tensioactif. Temps de réaction : Δ 1 heure, \bullet 2 heures, \blacklozenge 24 heures. $C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}$.*

Nous constatons une bonne adéquation entre les points expérimentaux et les courbes résultant du modèle développé par Smith et Ewart, le nombre de particules variant en fonction de la concentration en amorceur et en tensioactif à la puissance 0,47 et 0,61 respectivement. Des études de cinétique de polymérisation en présence de divers tensioactifs [28] ou d'autres amorceurs [38] ont donné lieu à des résultats similaires. Par ailleurs, nous pouvons noter que le nombre de particules de polystyrène en croissance est constant.

Cette étude nous a permis de démontrer que les micelles de tensioactifs constituaient le siège de la nucléation des particules polymères. Cependant, le modèle employé ne permet pas de transcrire l'ensemble des phénomènes pouvant intervenir dans des systèmes plus complexes. Pour illustration, de nombreux auteurs ont souligné qu'une concentration en tensioactif proche de la concentration micellaire critique, une croissance des nodules polymères selon un processus coagulatif, ou encore une instabilité des radicaux pouvaient engendrer des écarts au modèle. [39] Par conséquent, nous avons envisagé une étude plus approfondie des paramètres expérimentaux mis en jeu lors de la synthèse de structures hybrides *via* une réaction de polymérisation en émulsion ensemencée. En effet, la présence de particules minérales est susceptible de perturber les phénomènes de nucléation et de croissance et par conséquent une évolution du nombre et/ou du diamètre des particules polymère.

C. Polymérisation en émulsion ensemencée par des particules minérales

Généralités sur la formation de particules hybrides

La réalisation de structures hybrides organiques/inorganiques peut être obtenue par la nucléation et la croissance directe d'un nodule polymère à la surface de particules minérales. La compatibilité de ces deux éléments peut être optimisée par l'adsorption sur les surfaces inorganiques de tensioactifs (sel de sodium du laurylsulfate, alkylbenzènesulfonates), de macromolécules (poly(N-vinylpyrrolidone), poly(oxyéthylène), hydroxypropylcellulose), ou par le greffage de groupements organiques à partir d'alcoxydes métalliques. [40]

Il faut noter que l'introduction de germes minéraux fonctionnalisés en surface peut engendrer des modifications de la cinétique de nucléation et de croissance des latex. En effet, dans un tel milieu, la formation des micelles de tensioactif est en compétition avec l'adsorption de ce dernier sur la surface minérale, pouvant donner lieu à une structure multicouche comme l'illustre la *Figure 17*. Par conséquent, les micelles ne sont plus le seul lieu privilégié de la nucléation, la solubilisation du monomère et/ou des radicaux et leur polymérisation pouvant se produire au sein d'une bicouche de tensioactifs selon un mécanisme analogue.



Figure 17 : Représentation schématique de la formation de chaînes polymères au sein **I)** de micelles, **II)** de molécules de tensioactif organisées en bicouche à la surface d'une particule minérale.

L'adsorption de tensioactifs sur une particule solide est un phénomène complexe dépendant de nombreux paramètres tels que l'état de surface de celle-ci, la température de réaction ou les interactions avec d'autres agents. Ainsi, la formation d'une structure multicouche conduisant à une polymérisation régulière sur l'ensemble du germe ne sera obtenue que pour des surfaces chimiquement homogènes. Toutefois, comme le soulignent certains auteurs, la majorité des surfaces minérales et notamment les surfaces siliciées fonctionnalisées présentent des zones ayant un caractère hydrophobe plus ou moins marqué, induisant la formation de structures hybrides non régulières. [41]

La réaction de polymérisation en présence de germes minéraux peut également donner lieu à un phénomène d'hétéro-coagulation, qui induit la précipitation de latex préformés par nucléation micellaire sur la surface minérale. Cependant, aucun résultat obtenu à ce jour ne permet d'affirmer la prédominance de l'un des processus. Il y a donc probablement une compétition entre une croissance homogène des nodules polymères sur la surface minérale, une hétéro-coagulation de particules préformées et la croissance de nodules libres au sein du milieu réactionnel.

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 induisant la formation de structures non centrosymétriques. La formation de ces entités dépend de paramètres thermodynamiques tels que de l'affinité entre le monomère et la surface du germe ainsi que les énergies interfaciales résultant des différentes tensions de surface polymère/germe ou polymère/eau. [42]

Ainsi, en jouant sur les paramètres expérimentaux (diamètre et état de surface du germe, qualité du tensioactif...) des morphologies originales pourront être observées, comme l'illustre la *Figure 18*.

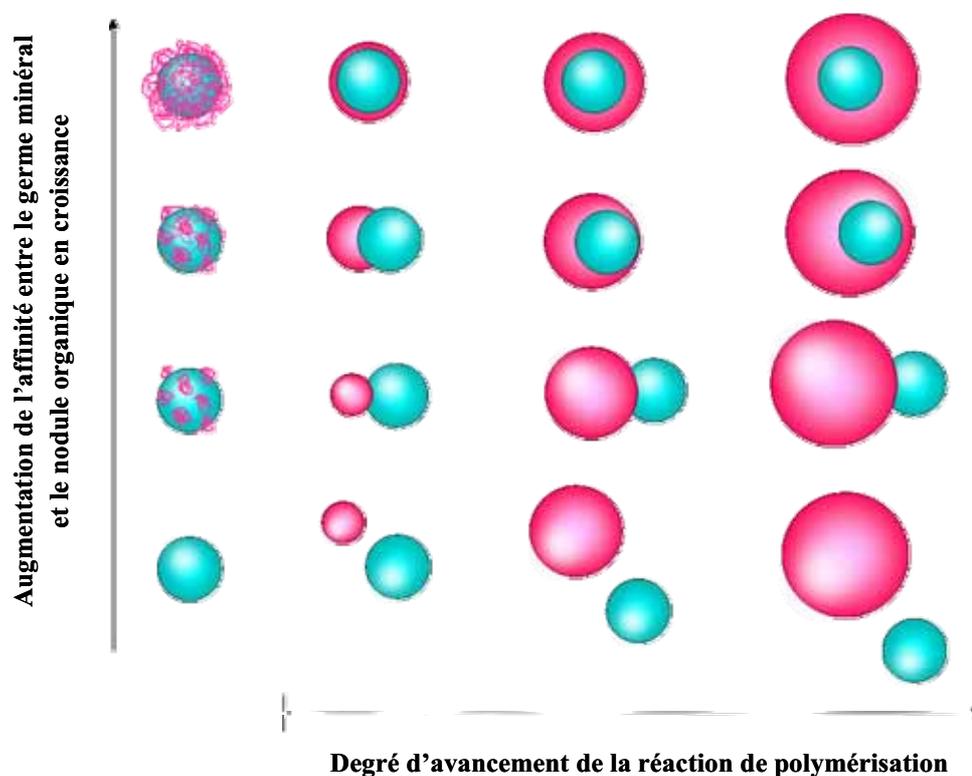


Figure 18 : Représentation schématique de l'évolution morphologique de particules hybrides en fonction du taux de conversion du polymère et de l'affinité entre le latex en croissance (en rose) et le germe inorganique (en bleu).

Influence de particules minérales vierges sur la formation des nodules de polystyrène

Nous avons étudié l'influence de l'introduction de particules de silice vierges au sein du milieu réactionnel selon le protocole détaillé en *Annexe 2*. Ces analyses ont été effectuées sur trois tailles (50 nm, 127 nm et 450 nm) pour une même concentration en masse (5 g.L⁻¹).

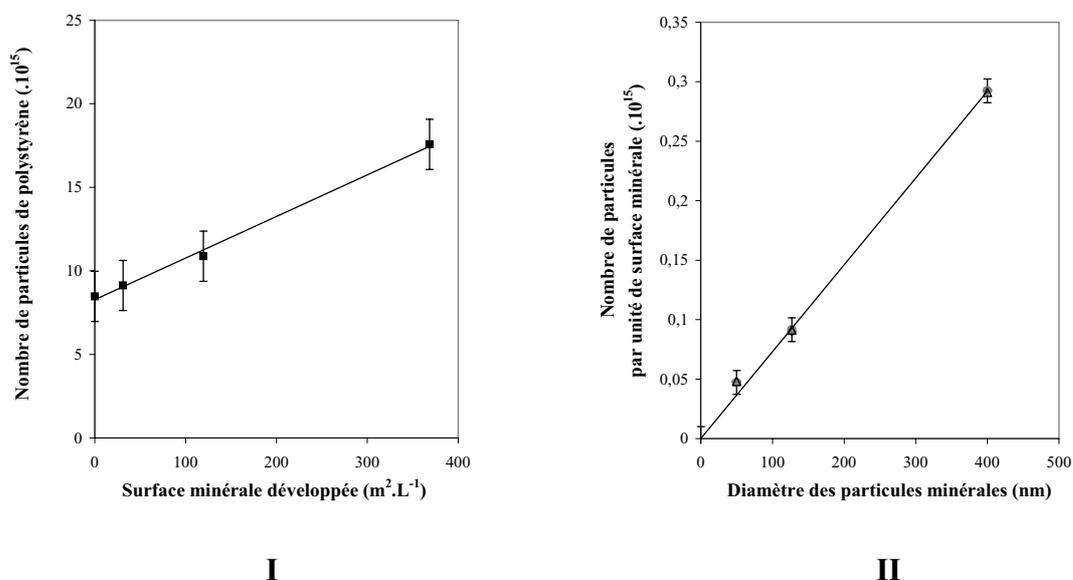


Figure 19 : *I) Evolution du nombre de particules de polystyrène en fonction de la surface minérale développée, II) Evolution du nombre de nodules organiques par unité de surface minérale en fonction du diamètre des particules de silice. Temps de réaction : Δ 1 heure, ● 2 heures, ◆ 24 heures. $C_{Styrène} = 100 \text{ g} \cdot L^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g} \cdot L^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g} \cdot L^{-1}$.*

La *Figure 19 I* révèle qu'un accroissement de la surface minérale développée induit une augmentation du nombre de particules de polystyrène nucléées. Ainsi, les particules de silice, même non modifiées en surface, contribuent à la stabilisation des particules polymères. Bien que les billes minérales présentent un caractère hydrophile marqué, elles possèdent également en surface des charges négatives qui peuvent permettre la stabilisation électrostatique des nodules en croissance.

Par ailleurs, nous pouvons constater que le nombre de particules en croissance varie linéairement en fonction de la surface minérale développée. Ainsi, le système s'écarte du modèle quantitatif développé par Smith et Ewart stipulant que le nombre de particules de polymère varie en fonction de la surface développée par toute entité stabilisatrice à la puissance 0,6.

Cet écart peut apparaître lorsque la formation des particules polymère se produit par nucléation micellaire puis par nucléation coagulative. [43] Selon ce schéma réactionnel, l'équation de Smith et Ewart peut être modulée de la façon suivante :

$$N_p = k \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^k$$

Où k peut varier de 0,4 à 1,2.

Cette équation traduit une variation complexe du nombre de particules en fonction de la surface stabilisatrice développée (silice, tensioactif, agent de couplage). Les particules minérales introduites modifient donc le processus de nucléation homogène que nous avons décrit précédemment, favorisant un processus de nucléation coagulative des nodules de polymère.

L'évolution du nombre de nodules polymère normalisé par unité de surface minérale développée en fonction du diamètre des particules inorganiques est représentée sur la *Figure 19 II*. Nous pouvons constater que les particules de plus grande taille ont une capacité de stabilisation accrue des nodules polymères. Ce résultat pourrait corroborer ceux relatifs à la détermination du rendement de greffage ou d'adsorption d'agents de couplage sur la surface des particules minérales décrit précédemment, en gardant à l'esprit que ces derniers ne peuvent être que fortuits.

Influence de particules minérales fonctionnalisées sur la formation des nodules de polystyrène

Les résultats d'expériences correspondant à l'introduction d'une quantité variable de macromonomère au sein du milieu réactionnel sont représentés *Figure 20*.

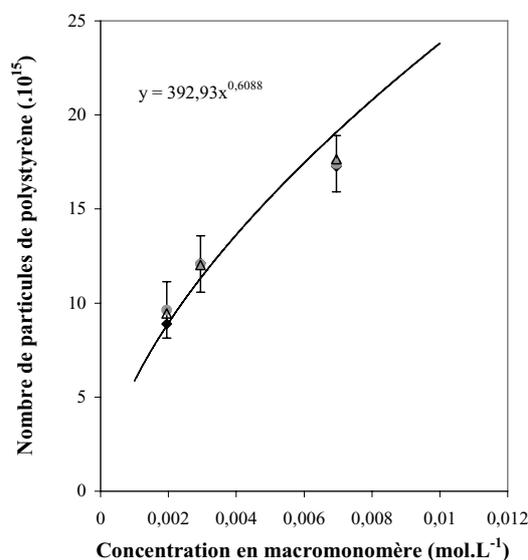


Figure 20 : Evolution du nombre de particules en fonction de la concentration en macromonomère. Temps de réaction : Δ 1 heure, \bullet 2 heures, \blacklozenge 24 heures. $C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{NP}_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

L'influence du macromonomère sur le nombre de nodules de polystyrène est analogue à celle engendrée par le NP₃₀, ce qui est en accord avec la grande similitude de ces deux composés. Par ailleurs, ces études réalisées en présence de tensioactif (20 CMC) montrent des contributions additives du macromonomère et du tensioactif sur le nombre de particules en croissance.

Dans une dernière série d'expériences, nous avons étudié l'influence de particules minérales dont la surface a été préalablement modifiée par adsorption du macromonomère. Cette étude a été réalisée dans les conditions de polymérisation que nous emploierons dans la suite de ce manuscrit, soit l'addition d'une quantité de macromonomère de $1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Nous avons étudié les variations du nombre de nodules organiques en croissance pour trois tailles de silice (50 nm, 127 nm, 450 nm) et pour trois concentrations différentes (1 g.L^{-1} , 5 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1}).

Cette approche nous permettra ainsi de décorréler l'influence du diamètre des particules minérales et de leur surface spécifique sur le nombre de nodules en croissance au sein de la solution.

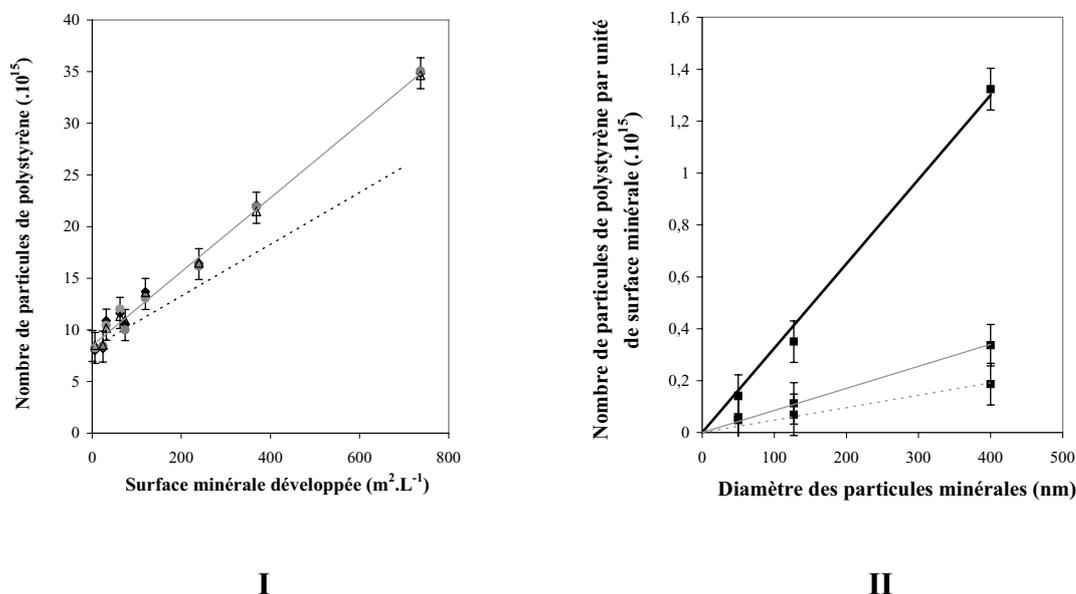


Figure 21 : *I) Evolution du nombre de nodules organiques en fonction de la surface développée par des particules de silice fonctionnalisées (—), des particules de silice vierges (---). Temps de réaction : Δ 1 heure, ● 2 heures, ◆ 24 heures. II) Evolution du nombre de particules de polystyrène par unité de surface minérale développée en fonction du diamètre des particules. Concentration en masse sèche : 1 g.L⁻¹ (---), 5 g.L⁻¹ (—), 10 g.L⁻¹ (—). $C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{NP}_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{Macromonomère}} = 1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$.*

Nous pouvons remarquer sur le graphique présenté *Figure 21 I* que le nombre de nodules formés au sein du milieu réactionnel est proportionnel à la surface minérale développée. Par conséquent, quel que soit le diamètre ou la concentration des entités minérales, le nombre de nodules organiques est prévisible. Nous pouvons également noter que les particules minérales fonctionnalisées permettent la stabilisation d'une plus grande quantité de nodules polymères par rapport aux billes vierges. Ceci traduit une augmentation de leur caractère amphiphile liée à leur fonctionnalisation de surface.

La *Figure 21 II* révèle qu'une augmentation de la concentration en entités minérales ou de leur diamètre engendre un accroissement du nombre de nodules organiques au sein de la solution. Bien que cette dernière remarque souligne une fois de plus l'influence du diamètre particulaire sur les phénomènes de surface mis en jeu, nous ne pouvons pas assurer avec certitude la validité de notre raisonnement.

D. Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons montré que la nucléation des nodules de polystyrène se produisait de façon spécifique au sein de micelles en l'absence de particules minérales, mais que la présence de ces dernières induisait un changement du mode de croissance des particules polymères.

Par ailleurs, une légère modification de la surface développée par la silice, ou une variation du taux d'agent de couplage permet de moduler le nombre de nodules synthétisés. De plus, une étude temporelle de nos systèmes nous a permis de montrer que les conditions de synthèse n'influaient pas sur le nombre de nodules en croissance, ce dernier étant invariant tout au long de la réaction. Ainsi, ces observations nous permettent d'envisager la synthèse de structures hybrides à morphologie contrôlée.

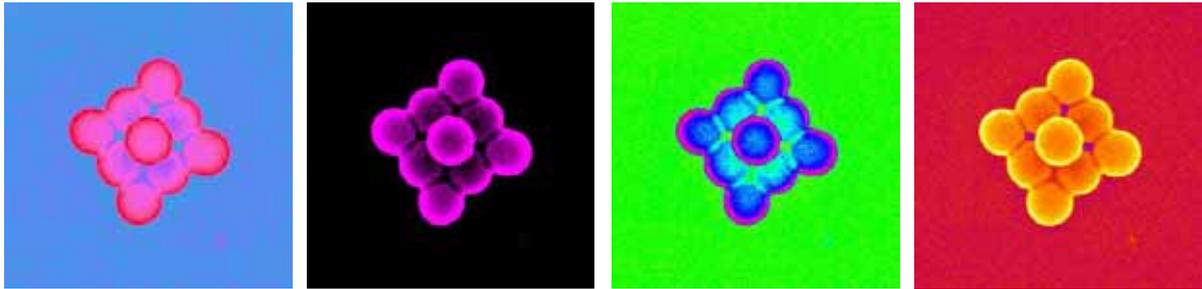
Références

- 1 a) S. Adl, I.A. Rahman, *Ceramics Int.*, **27**, 681-687 (2001); b) K.-L. Gosa, V. Uricanu, *Colloids Surf., A*, **197**, 257-269 (2002); c) D. Pontoni, S. Finet, T. Narayanan, A.R. Rennie, *J. Chem. Phys.*, **119**, 6157-6165 (2003); d) A. Paci, L. Mercier, P. Bourget, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **30**, 1603-1610 (2003).
- 2 G. Kolbe, *Dissertation*, Jena (1956).
- 3 W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
- 4 A. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **154**, 481-501 (1992).
- 5 a) A.K. van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 354-368 (1981); b) C.G. Tan, B.D. Bowen, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 290-293 (1987); c) S.-L. Chen, P. Dong, G.-H. Yang, J.-J. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 237-241 (1996).
- 6 R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom, S.E. Friberg, *Colloids Surf., A*, **123**, 549-560 (1997).
- 7 a) T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 252-261 (1988); b) T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 13-21 (1989).
- 8 a) G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 19-34 (1991); b) G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 1-18 (1991).
- 9 a) K. Lee, J.-L. Look, M.T. Harris, A.V. McCormick, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 78-88 (1997); b) D.L. Green, S. Jayasundara, Y.-F. Lam, M.T. Harris, *J. Non-Cryst. Solids*, **315**, 166-179 (2003).
- 10 a) J.K. Bailey, M.L. Mecartney, *Colloids Surf.*, **63**, 151-161 (1992); b) K.S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino, *J. Colloid. Interface Sci.*, **289**, 125-131 (2005).
- 11 a) H. Boukari, J.S. Lin, M.T. Harris, *Chem. Mater.*, **9**, 2376-2384 (1997); b) M. Mengens, C.M. van Kats, P. Bösecke, W.L. Vos, *Langmuir*, **13**, 6120-6129 (1997); c) H. Boukari, G.C. Long, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 129-139 (2000).
- 12 a) H. Boukari, J.S. Lin, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 311-318 (1997); b) D. Pontoni, T. Narayanan, A.R. Rennie, *Langmuir*, **18**, 56-59 (2002).
- 13 S.K. Park, K.D. Kim, H.T. Kim, *Colloids Surf., A*, **197**, 7-17 (2002).
- 14 S. Kang, S.I. Hong, C.R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, *Polymer*, **42**, 879-887 (2001).
- 15 a) V.K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270-1277 (1950); b) V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-4854 (1950).
- 16 a) S.-L. Chen, P. Dong, G.-H. Yang, J.-J. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 237-241 (1996); b) K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J.-P. Delville, M.-H. Delville, *Langmuir*, **21**, 1516-1523 (2005).
- 17 S. Reculosa, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, N° 2807 (2004).
- 18 I.-S. Chuang, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 401-406 (1996).
- 19 D.L. Green, J.S. Lin, Y.-F. Lam, M.Z.-C. Hu, D.W. Schaefer, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, **266**, 346-358 (2003).
- 20 J. Ramier, *Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, N° 04 ISAL 0028 (2004).

- 21 a) S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö, *Thermochimica Acta*, **379**, 201-212 (2001);
b) R. Mueller, H.K. Kammler, K. Wegner, S.E. Pratsinis, *Langmuir*, **19**, 160-165 (2003).
- 22 L.T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces*, **173**, 1-38 (2000).
- 23 a) A. Labrosse, A. Burneau, *J. Non-Cryst. Solids*, **221**, 107-124 (1997); b) S. Szekeres, I. Dékány, A. de Keizer, *Colloids Surf., A*, **141**, 327-336 (1998).
- 24 E. Duguet, *HDR Université Bordeaux I*, N° 168 (2000).
- 25 C. Boissier, J.E. Löfroth, M. Nydén, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7064-7069 (2003).
- 26 F. Bauer, H. Ernst, U. Decker, M. Findeisen, H.-J. Gläsel, H. Langguth, E. Hartmann, R. Mehnert, C. Peuker, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2654-2659 (2000).
- 27 E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, *Polymer*, **36**, 4385-4389 (1995).
- 28 a) A. Philipse, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 121-136 (1989) ; b) E. Bourgeat-Lami, M. Insulaire, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, E. Duguet, *J. Nanosci. and Nanotech.*, **6**, 432-444 (2006).
- 29 S.L. Wescott, S.J. Oldenburg, T.R. Lee, N.J. Halas, *Langmuir*, **14**, 5396-5401 (1998).
- 30 M. Abboud, M. Turner, E. Duguet, M. Fontanille, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1527-1532 (1997).
- 31 E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, *Polymer*, **36**, 4385-4389 (1995).
- 32 J.W. De Haan, H.M. van Den Bogaert, J.J. Ponjee, L.J.M. van De Ven, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 591-600 (1986).
- 33 G. Odian, *La polymérisation principes et applications*, Ed. Polytechnica, 367-389 (1994).
- 34 E. Bourgeat-Lami, M. Insulaire, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, E. Duguet, *J. Nanosci. and Nanotech.*, **6**, 432-444 (2006).
- 35 J.W. Goodwin, R.H. Ottewill, R. Pelton, *Colloid. Polym. Sci.*, **257**, 61-69 (1979).
- 36 W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428-1444 (1947).
- 37 W.V. Smith, R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592-599 (1948).
- 38 L. Varela de la Rosa, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, A. Klein, *J. Polymer Sci. A*, **34**, 461-473 (1996).
- 39 a) S. Krishnan, A. Klein, M.S. El-Aasser, E.D. Sudol, *Macromolecules*, **36**, 3152-3159 (2003); b) N. Nomura, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1182-1216 (2004).
- 40 R. Arshady, A. Guyot, *Citus book, The MML series*, **5**, 1461-1732 (2002).
- 41 a) S. Paria, K.C. Khilar, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **110**, 75-95 (2004); b) X. Cheng, M. Chen, S. Zhou, L. Wu, *J. Polymer Sci. A*, **44**, 3807-3816 (2005).
- 42 a) D.R. Stutman, A. Klein, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, **24**, 404-412 (1985); b) S. Kirsch, J. Stubbs, J. Leuninger, A. Pfau, D. Sunberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2610-2623 (2004).
- 43 P.J. Feeney, D.H. Napper, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **17**, 2520-2529 (1984).

Chapitre III

Assemblages hybrides



Comme mentionné au *Chapitre I*, la réalisation de systèmes colloïdaux de forme complexe et de fonctionnalité contrôlée est le sujet d'un grand nombre de travaux de recherche depuis une vingtaine d'années. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la réalisation d'assemblages hybrides constitués de sphères colloïdales organiques et inorganiques. La stratégie générale illustrée *Figure 1* consiste à faire croître à la surface d'une particule de silice un ou plusieurs nodules de polymère élaborés *in situ* par un procédé de polymérisation en émulsion.

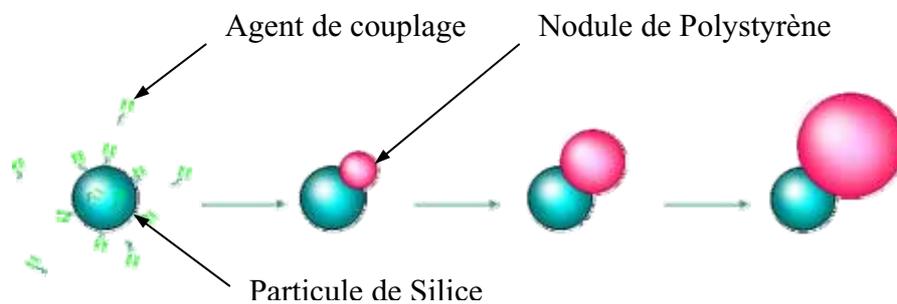


Figure 1 : Représentation schématique de la stratégie employée pour la synthèse d'assemblages hybrides.

Nous allons tout d'abord étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux tels que la concentration en précurseurs minéraux, leur taille, leur état de surface et le temps de réaction sur la morphologie des objets synthétisés. Puis, nous verrons que ces particules hybrides peuvent servir de briques élémentaires dans la réalisation de matériaux fonctionnels.

I. Influence de la concentration en particules de silice

Nous avons effectué une réaction de polymérisation en émulsion du styrène en présence de particules de silice dont la synthèse a été décrite dans le chapitre précédent. Parmi les nombreux paramètres qui peuvent modifier le mécanisme réactionnel, nous allons aborder dans cette première partie l'influence de la concentration en germes inorganiques modifiés en surface par le macromonomère. L'objectif principal de cette étude est de contrôler la morphologie des systèmes hybrides en faisant l'hypothèse que la croissance des nodules de polymère se produit de manière privilégiée à la surface des précurseurs minéraux.

A. Elaboration d'entités comportant un faible nombre de nodules

A partir des résultats obtenus au *Chapitre II*, nous avons réalisé une série d'expériences mettant en évidence l'influence de la concentration en précurseurs inorganiques sur les assemblages hybrides obtenus.

Le nombre total de nodules de polymère en croissance N_{PS} peut être calculé à partir de la surface développée par les particules de silice $S_{Dév}$ selon la relation suivante :

$$N_{PS} = A \cdot S_{Dév} + B \quad (1)$$

Où $A = 0,0358 \cdot 10^{15} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ et $B = 8,4741 \cdot 10^{15}$

La quantité de particules de silice introduites N_{Si} peut être ajustée de façon à contrôler le rapport entre les particules minérales et organiques selon la relation :

$$\frac{N_{PS}}{N_{Si}} = n \quad (2)$$

Où n est le nombre de nodules de polystyrène en croissance sur la surface minérale. La concentration en particules de silice C_{Si} ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) permettant de valider l'équation précédente peut être par conséquent déterminée de la manière suivante :

$$C_{Si} = \frac{m_{Si} \cdot B}{n \cdot V - A \cdot S_{Si}} \quad (3)$$

Où m_{Si} (g) et s_{Si} (m^2) sont respectivement la masse et la surface d'une particule de silice et V (L) le volume de la solution.

Nous avons réalisé trois réactions de polymérisation en émulsion du styrène en présence de particules de silice dont la taille a été estimée à partir de l'analyse de clichés MET selon le mode opératoire décrit en *Annexe 1*. Les conditions expérimentales relatives à ces études sont résumées dans le tableau suivant :

N°_{Exp}	D_{Si} (nm)	C_{Si} (g.L ⁻¹)	$S_{Dév}$ (m ² .L ⁻¹)	N_{PS} (.10 ¹⁵)	N_{Si} (.10 ¹⁵)	N_{PS}/N_{Si}
1	64	4,6	196	15,49	15,23	~1
2	62	1,5	65	10,81	5,41	~2
3	127	4,8	103	12,16	2,03	~6

Tableau 1 : Conditions expérimentales relatives à trois synthèses de particules hybrides. $C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Macromonomère} = 1,5 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$.

Synthèse de dimères Silice/Polystyrène

A partir de l'équation 3, nous avons déterminé la concentration en particules de silice de diamètre variable permettant de valider l'égalité : $N_{PS}/N_{Si} = 1$. Les résultats obtenus sont représentés sur la *Figure 2*.

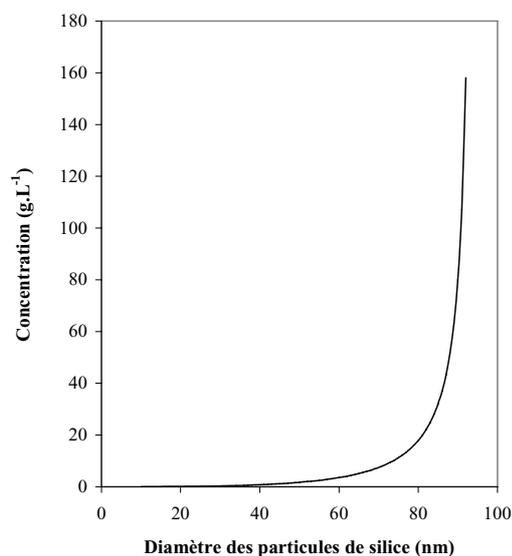


Figure 2 : Calcul de la concentration en particules de silice en fonction de leur diamètre permettant la validation de l'équation $N_{PS}/N_{Si} = 1$.

Pour des valeurs de diamètre supérieures à 85 nm, le taux de solide à introduire dans le milieu réactionnel devient très élevé. Il est dès lors très délicat de réaliser une polymérisation en milieu hétérogène, les risques de prise en masse du système augmentant de manière considérable. De façon à nous placer dans une gamme de concentration convenable, nous avons donc travaillé avec des particules de silice de 64 nm de diamètre. Les particules hybrides obtenues à différents temps de réaction sont représentées sur la *Figure 3*.

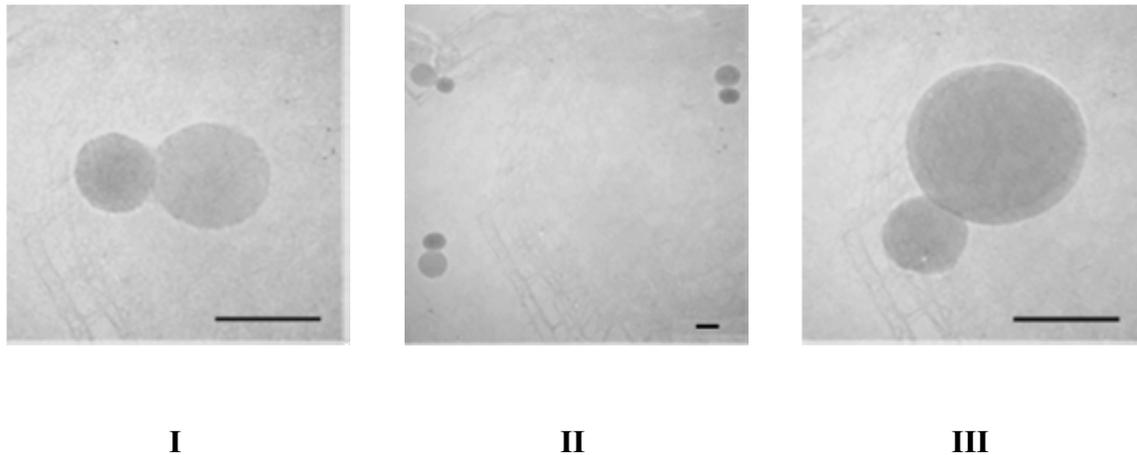


Figure 3 : Evolution morphologique de dimères hybrides Silice/Polystyrène ($N_{ps}/N_{si} = 1$) en fonction du temps. **I)** Temps de réaction : 30 minutes, **II)** Temps de réaction : 60 minutes, **III)** Temps de réaction : 120 minutes. $D_{Si} = 64$ nm, $C_{Si} = 4,6$ g.L⁻¹. Echelle : 100 nm.

Des assemblages associant un nodule de polymère à une particule inorganique unique sont obtenus. Ce type de morphologie est observable quel que soit le temps de réaction ou le diamètre du précurseur minéral (dans la gamme 50-80 nm). Notons que ces résultats sont similaires à ceux rapportés par S. Reculosa. [1] Il est à souligner que l'obtention de ces structures valide les résultats que nous avons obtenus au chapitre précédent quant à la détermination du nombre de nodules de polystyrène en croissance.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la dimension de l'objet final peut être contrôlée soit par le temps de réaction, soit par le diamètre du précurseur inorganique, ce qui permettra de satisfaire certains critères inhérents à diverses applications potentielles comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit.

L'une des difficultés principales quant à la caractérisation de ce type de nanostructures réside dans la détermination du rendement de la synthèse. En effet, les clichés de MET réalisés après séchage d'une goutte de suspension sur une grille révèlent très souvent que les particules sont plus ou moins agrégées, comme l'illustre la *Figure 4*. Nous pouvons supposer que ce phénomène d'agrégation intervient lors de l'étape de séchage.

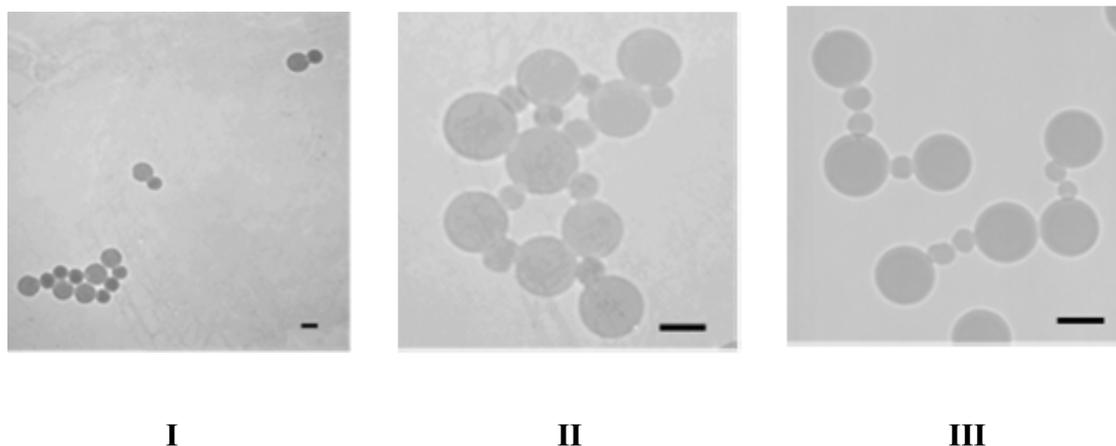


Figure 4 : Clichés MET de dimères isolés et agrégés. **I)** Temps de réaction : 60 minutes, **II)-III)** Temps de réaction : 120 minutes. $D_{Si} = 64 \text{ nm}$, $C_{Si} = 4,6 \text{ g.L}^{-1}$. Echelle : 100 nm.

Le nombre moyen de nodules de polymère par particule de silice pourrait en première approximation suivre une loi statistique semblable à une distribution de Poisson. Ainsi, des structures composées de deux nodules polymères associés au cœur inorganique ou des nodules isolés au sein du milieu réactionnel pourraient être observés. Selon cette distribution, la proportion des dimères n'atteindrait que 40% de la population totale d'objets. [2] Cette valeur est nettement inférieure à celle issue de l'analyse des clichés de microscopie électronique.

Il faut noter que ce modèle statistique ne prend pas en compte les grandeurs thermodynamiques inhérentes au milieu réactionnel. Nous pouvons supposer que lors de la nucléation d'un nodule organique sur une particule de silice, l'énergie de surface de celle-ci est modifiée, la rendant moins favorable vis-à-vis de la formation d'un second noyau. Ainsi, la croissance d'un autre nodule de polystyrène sera privilégiée à la surface d'une particule de silice vierge, augmentant par conséquent le nombre de dimères créés.

Un modèle complet pourrait être envisagé pour rendre compte de façon plus exacte de ces constatations expérimentales. Toutefois, il faudrait au préalable déterminer avec précision la taille, le nombre et la morphologie réelle des particules hybrides au sein même de la solution. Des expériences de diffusion de la lumière et de cryomicroscopie pourraient permettre de collecter ces données. Nous n'avons malheureusement pas pu les entreprendre au cours de ce travail.

Synthèse de trimères Silice/(Polystyrène)₂

Nous avons réalisé une synthèse analogue à la précédente en ajustant la concentration en silice de façon à nous placer dans des conditions où $N_{PS}/N_{Si} = 2$. Les clichés MET les plus significatifs des morphologies hybrides obtenues sont représentés *Figure 5*.

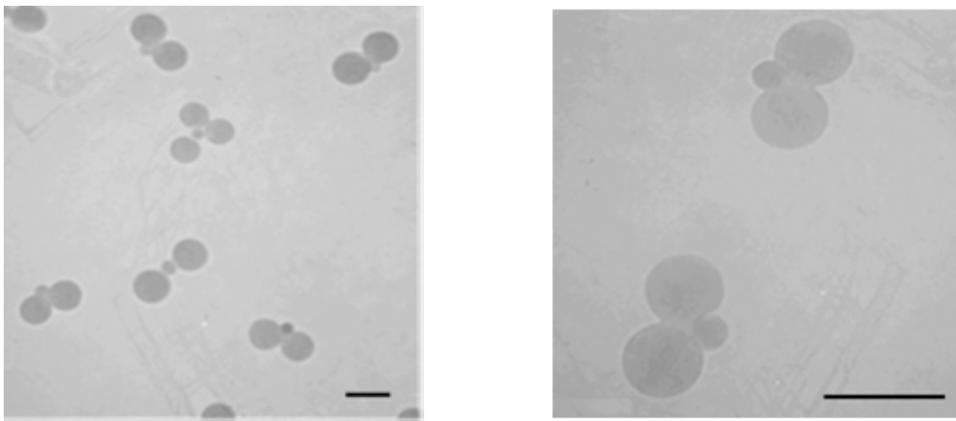


Figure 5 : Clichés MET de particules hybrides Silice/Polystyrène ($N_{PS}/N_{Si}=2$). $D_{Si} = 62 \text{ nm}$, $C_{Si} = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$. Temps de réaction : 120 minutes. Echelle : 200 nm.

Ces clichés montrent que chaque structure hybride est composée d'une bille de silice associée à deux nodules de polystyrène. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la disposition des nodules n'est pas aléatoire, certaines configurations semblant être prédominantes comme nous pouvons le constater sur le cliché de droite. Toutefois, une analyse plus approfondie par cryomicroscopie nous permettrait de mieux appréhender l'arrangement des nodules de polymère autour du cœur minéral. En effet, l'angle formé entre la particule inorganique et les deux nodules organiques dépend de la disposition des entités hybrides sur la grille d'observation.

Synthèse d'heptamères Silice/(Polystyrène)₆

Nous avons également réalisé une série de synthèses en introduisant un nombre de particules de silice tel que $N_{PS}/N_{Si} = 6$. La Figure 8 représente l'évolution temporelle des morphologies hybrides que nous avons obtenues.

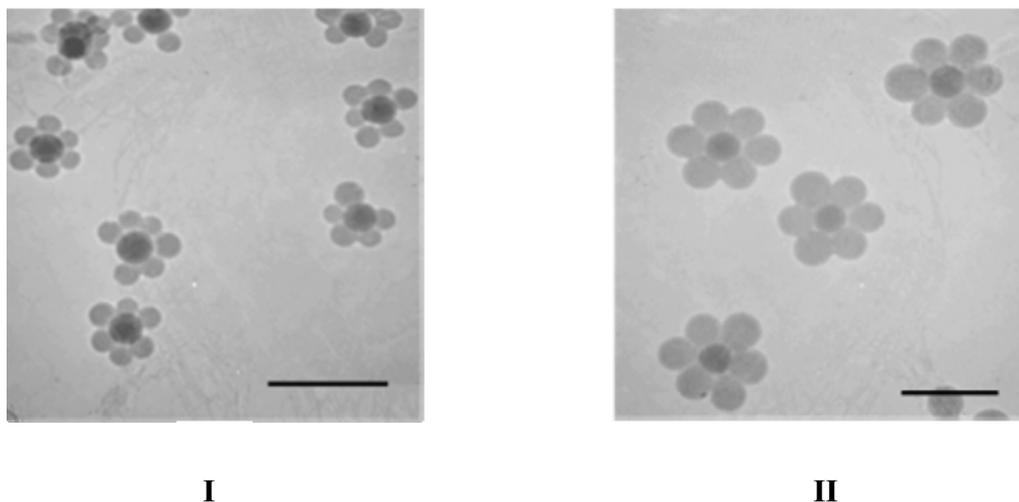


Figure 6 : Clichés MET de particules hybrides Silice/Polystyrène ($N_{PS}/N_{Si} = 6$). **I)** Temps de réaction : 30 minutes, **II)** Temps de réaction : 60 minutes. $D_{Si} = 127 \text{ nm}$, $C_{Si} = 4,8 \text{ g.L}^{-1}$. Echelle : 500 nm.

Nous constatons qu'après 30 minutes de réaction la majorité des particules de silice est décorée de six nodules de polymère. Ces derniers adoptent une configuration originale en couronne après 60 minutes. Une analyse statistique effectuée sur plusieurs expériences a permis de calculer le nombre de particules ayant cette morphologie, soit 80% de la population totale. Par ailleurs, aucun nodule de polymère n'est présent à l'état isolé au sein du milieu réactionnel, confirmant que la croissance des nodules organiques est privilégiée à la surface de la silice.

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence que la morphologie des particules hybrides synthétisées peut être ajustée en contrôlant le nombre de précurseurs de silice introduits dans le milieu réactionnel.

La disposition des nodules de latex sur la surface minérale n'est pas aléatoire et semble soumise à des lois géométriques. Cette remarque fera l'objet d'une discussion au paragraphe suivant.

B. Saturation de la surface minérale par des nodules polymères

Synthèse de particules de morphologie de type « framboise » quand $N_{PS} \gg N_{Si}$

Nous avons réalisé une série d'expériences en faisant en sorte que le nombre de précurseurs inorganiques introduits soit nettement inférieur au nombre de nodules polystyrène en croissance. Les conditions expérimentales relatives à cette série d'expériences sont résumées dans le *Tableau 2*.

N°_{Exp}	D_{Si} (nm)	C_{Si} (g.L ⁻¹)	$S_{Dév}$ (m ² .L ⁻¹)	N_{PS} (.10 ¹⁵)	N_{Si} (.10 ¹⁵)	N_{PS}/N_{Si}
4	288	10	95	11,86	0,36	~33
5	450	10	61	10,64	0,09	~118
6	548	10	50	10,26	0,05	~205
7	871	10	31	9,59	0,01	~959

Tableau 2 : Conditions expérimentales de synthèse de particules hybrides quand $N_{PS} \gg N_{Si}$. $C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Macromonomère} = 1,5 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$.

A la lecture de ce tableau, nous pouvons supposer que les objets formés seront constitués d'une particule de silice associée à un grand nombre de nodules de polystyrène. Cette hypothèse est validée par l'observation des clichés MET présentés *Figure 7*.

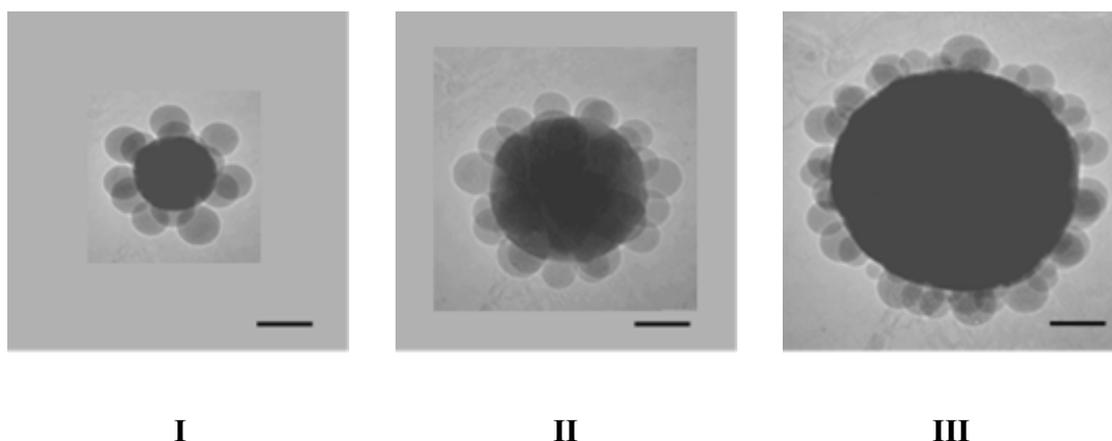


Figure 7 : Clichés MET de structures hybrides obtenues lorsque $N_{PS} \gg N_{Si}$. **I)** $D_{Si} = 288 \text{ nm}$, **II)** $D_{Si} = 548 \text{ nm}$, **III)** $D_{Si} = 871 \text{ nm}$. $C_{Si} = 10 \text{ g.L}^{-1}$. Temps de réaction : 120 minutes. Echelle : 200 nm.

Nous avons étudié l'évolution de la morphologie des entités hybrides en fonction du temps de réaction. L'analyse des clichés MET de la *Figure 8* nous permet de constater la présence d'un grand nombre de nodules organiques dans la phase continue, traduisant le nombre déficitaire de précurseurs inorganiques.

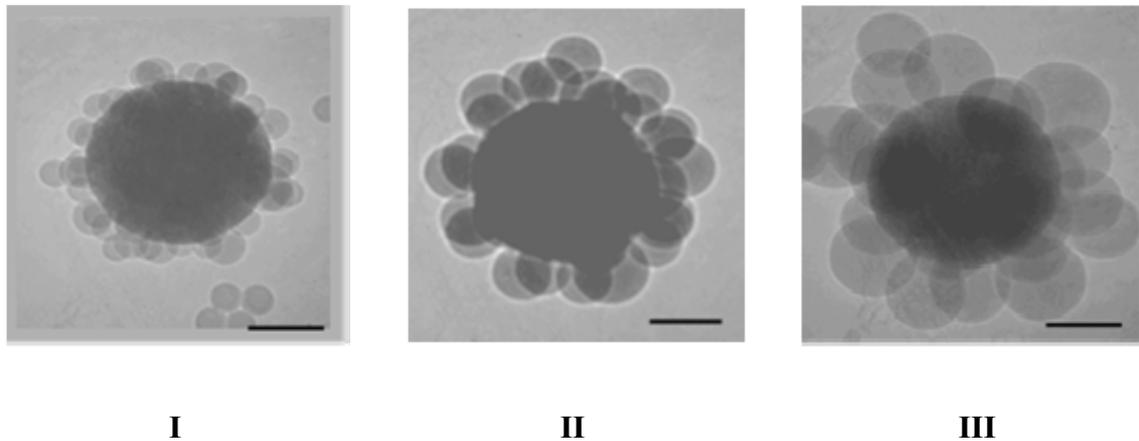


Figure 8 : Evolution morphologique des structures hybrides en fonction du temps de réaction ($N_{PS} \gg N_{Si}$). **I)** Temps de réaction : 30 minutes, **II)** Temps de réaction : 60 minutes, **III)** Temps de réaction : 24 heures. $C_{Si} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $D_{Si} = 450 \text{ nm}$. Echelle: 200 nm.

Une fois le phénomène de nucléation achevé, selon l'une des hypothèses que nous avons formulée, la croissance des nodules de polymère s'effectue préférentiellement à la surface du cœur inorganique. Il nous faut alors nous interroger quant au nombre de nodules présents à la surface qui diminue au cours du temps comme le montre la *Figure 8*.

Deux hypothèses peuvent être avancées : soit les nodules fusionnent au cours de la réaction, soit l'expulsion d'un certain nombre de latex s'opère. L'analyse du nombre de polystyrène en croissance, réalisée dans le chapitre précédent, va à l'encontre d'une fusion des nodules, celui-ci ne variant pas en fonction du temps de réaction. Ainsi, nous pouvons supposer qu'un accroissement du diamètre des nodules polymères engendre l'expulsion d'une partie d'entre eux, qui poursuivent leur croissance au sein du milieu réactionnel. Ce modèle permet également de justifier l'augmentation au cours du temps du nombre de nodules présents dans la phase continue que nous avons constatée sans la quantifier de façon précise.

Afin de mieux visualiser la répartition des nodules de polystyrène à la surface des billes de silice, des clichés MEB ont été réalisés. Les photographies représentées sur la *Figure 9* corroborent celles obtenues par MET et sont en accord avec les résultats rapportés par Reculosa *et al.* [3]

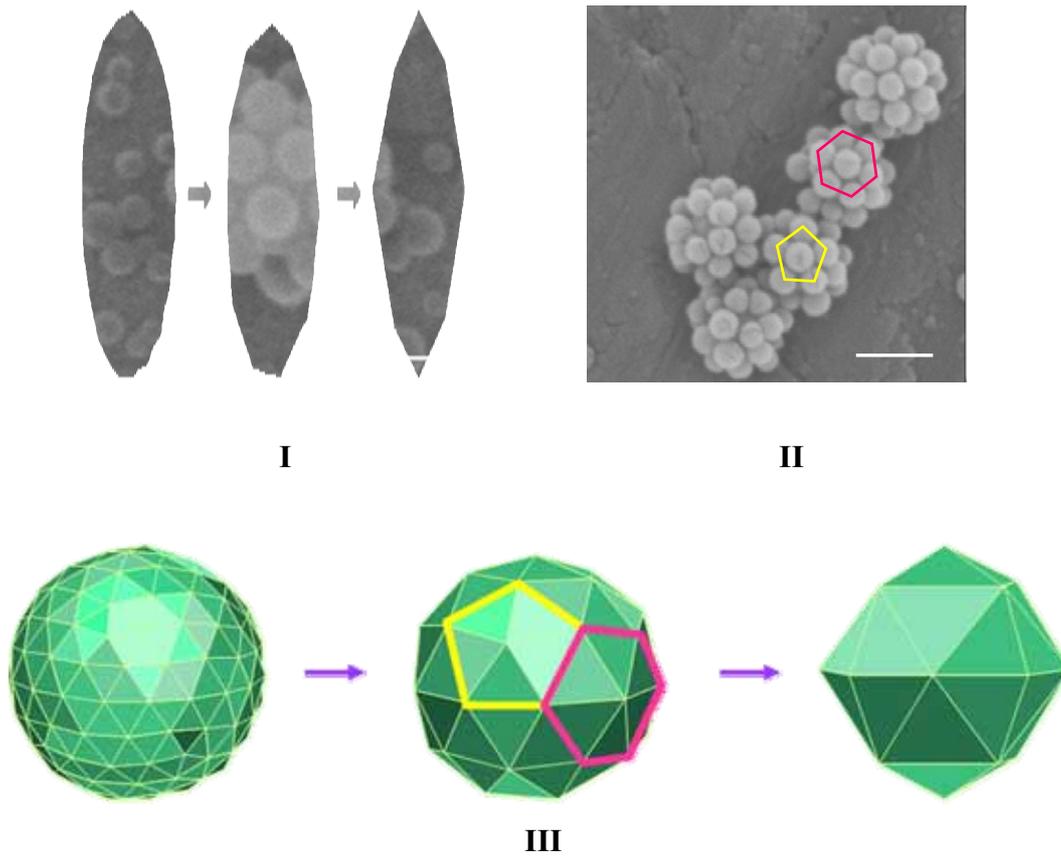


Figure 9 : Clichés MEB de particules hybrides ($N_{PS} \gg N_{Si}$) élaborées à partir de particules de silice de diamètre $D_{Si} = 450$ nm. **I)** Après 60 minutes de réaction, **II)** Après 120 minutes de réaction. Echelle : 500 nm. **III)** Schéma de structures géodésiques.

Une observation plus fine de ces clichés montre que la disposition des nodules de polystyrène correspond à une maximisation de leur nombre, conduisant à la réalisation de structures géodésiques. En effet, les latex forment principalement des hexagones à la surface des particules de silice. Notons que des défauts de type penta- ou heptagonaux dus aux contraintes topologiques liées à la surface courbe des billes minérales sont également visibles. [4] Une augmentation de la taille du précurseur ou une variation du temps de réaction permet ainsi de contrôler le degré de symétrie des particules hybrides comme cela est schématisé sur la Figure 9 III.

Par ailleurs, nous pouvons noter que les nodules de polymère ne se touchent pas après 60 minutes de réaction. Cette observation peut être imputée à deux phénomènes principaux. En premier lieu, les nodules gonflés par le styrène en solution seraient au contact les uns des autres. Ils pourraient alors se rétracter lors de l'étape de séchage sur la grille de MET ou lors de l'observation elle-même, réalisée sous vide poussé, par élimination du monomère.

Une seconde hypothèse serait basée sur une limitation du nombre de nodules pouvant croître à la surface des billes de silice dès les premiers instants de la réaction, qui ne serait pas uniquement régie par l'aire minérale disponible.

Afin de mieux rendre compte de la formation des particules hybrides de type « framboises », nous avons considéré un modèle de sphères dures arrangées en réseau de type hexagonal. Ainsi, l'aire occupée par un nodule organique A_{PS} s'exprime en fonction du rayon de ce dernier r_{PS} selon la relation :

$$A_{PS} = 2\sqrt{3} \cdot r_{PS}^2$$

Les diamètres des particules de polystyrène et de silice étant du même ordre de grandeur, il est nécessaire de prendre en compte la contribution stérique du nodule organique. Ainsi, la surface disponible S_{Si} par bille minérale peut être exprimée de la manière suivante :

$$S_{Si} = 4\pi \cdot (r_{Si} + r_{PS})^2$$

Selon ces expressions, le nombre de nodules organiques N_{PS} qu'une sphère de silice peut accueillir à sa surface s'écrit sous la forme :

$$N_{PS} = \frac{S_{Si}}{A_{PS}}$$

La *Figure 10* représente le nombre de nodules de diamètre D_{PS} qu'il est possible d'organiser en réseau hexagonal à la surface d'une bille de silice en fonction du diamètre des entités minérales et organiques.

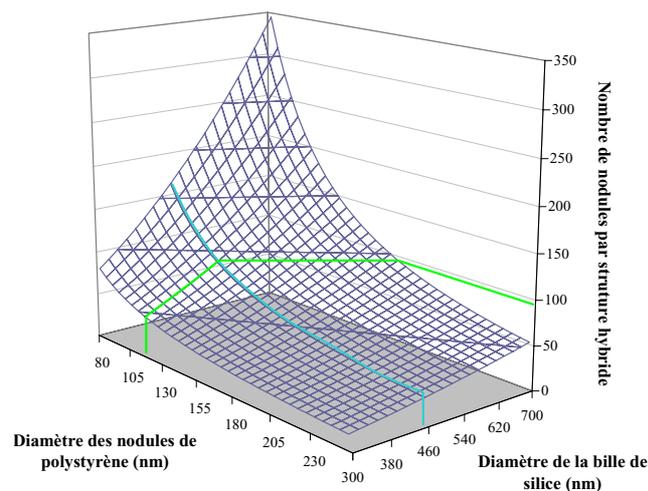


Figure 10 : Evolution du nombre de nodules à la surface d'une particule de silice en fonction du diamètre des entités minérales et organiques. La courbe bleue correspond aux résultats obtenus pour l'expérience N°5.

A la lecture de ce graphique, nous pouvons noter qu'une augmentation du diamètre des particules de silice engendre une augmentation du nombre de nodules pouvant croître à leur surface. A l'inverse, ce nombre diminue en fonction du temps de réaction, ce phénomène étant lié à l'accroissement de la taille des latex et à leur expulsion au sein du milieu réactionnel.

Une étude approfondie de l'expérience N°5 révèle des écarts notables entre les valeurs lues sur la *Figure 10* et les résultats expérimentaux. En effet, après 60 minutes de réaction, nous attendrions plus d'une centaine de latex en croissance (en nous basant sur les résultats du *Chapitre II* et en organisant les nodules en réseau hexagonal compact), hors seuls 19 nodules peuvent être dénombrés* en périphérie du cœur de silice (*Figure 9*). Cette observation semble conforter l'hypothèse selon laquelle le nombre de nodules pouvant croître en périphérie des particules minérales n'est pas uniquement limité par la surface disponible.

Synthèse de particules de morphologie de type « fleur » quand $N_{PS} \gg N_{Si}$

Forts de ces résultats, nous avons cherché à déterminer quelle pouvait être l'influence du diamètre du précurseur minéral sur la morphologie des entités hybrides. Nous avons réalisé des expériences de polymérisation en émulsion en présence de particules de silice ayant un diamètre proche de 100 nm. La concentration en précurseurs inorganiques a été ajustée de façon à ce que le rapport N_{PS}/N_{Si} soit voisin de 7. Les conditions expérimentales sont résumées dans le *Tableau 3*.

N°_{Exp}	D_{Si} (nm)	C_{Si} (g.L ⁻¹)	$S_{Dév}$ (m ² .L ⁻¹)	N_{PS} (.10 ¹⁵)	N_{Si} (.10 ¹⁵)	N_{PS}/N_{Si}
8	98	1,6	44	10,07	1,48	~7
9	85	1,0	32	9,62	1,41	~7

Tableau 3 : Conditions expérimentales relatives à la synthèse de particules hybrides quand $N_{PS}/N_{Si} \sim 7$.

$$C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}, C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}, C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}, C_{Macromonomère} = 1,5 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}.$$

* Une trentaine de nodules entourent probablement le cœur de silice, certains étant masqués.

Les clichés de MET ainsi que les résultats d'une analyse statistique des morphologies observées réalisée sur une cinquantaine de particules hybrides sont illustrés *Figure 11*.

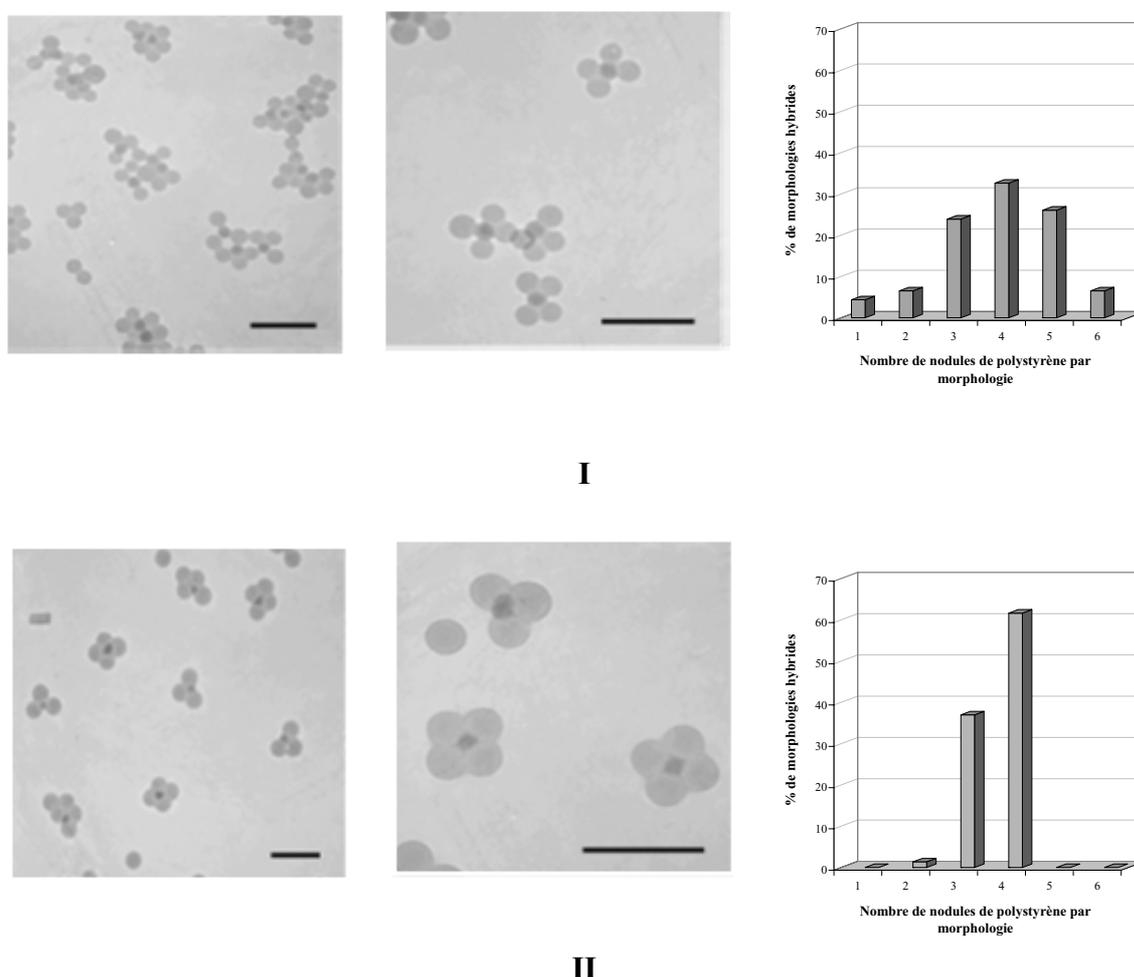


Figure 11 : Particules hybrides synthétisées à partir de billes de silice de divers diamètres après 120 minutes de réaction ($N_{PS}/N_{Si} \sim 7$). **I**) Clichés MET et analyse statistique réalisée sur 46 particules hybrides ($D_{Si} = 98$ nm), **II**) Clichés MET et analyse statistique réalisée sur 73 particules hybrides ($D_{Si} = 85$ nm). Echelle : 500 nm.

Les particules hybrides synthétisées dans la première expérience ($D_{Si} = 98$ nm) sont constituées d'un nombre variable de nodules de polystyrène. La morphologie prédominante (32% de la population totale) correspond à une bille de silice entourée de quatre nodules de polystyrène. La proportion de ce type de particules Silice/(Polystyrène)₄ atteint 62% dans la seconde expérience ($D_{Si} = 85$ nm).

Notons que la présence de quadrimères hybrides Silice/(Polystyrène)₃ est également très importante (37%). Toutefois, une observation fine du cliché MET central (*Figure 11 II*) nous autorise à penser que ces structures résultent du décrochage d'un nodule faisant préalablement partie d'une entité de type Silice/(Polystyrène)₄, qui a pu intervenir lors du séchage de la goutte de solution colloïdale, de la manipulation de la grille, ou encore sous le faisceau d'électrons du microscope.

Il semble donc que la morphologie des particules hybrides (*i.e.* le nombre de nodules de polystyrène pouvant croître à la surface des billes de silice) dépend de manière notable de la taille des précurseurs minéraux.

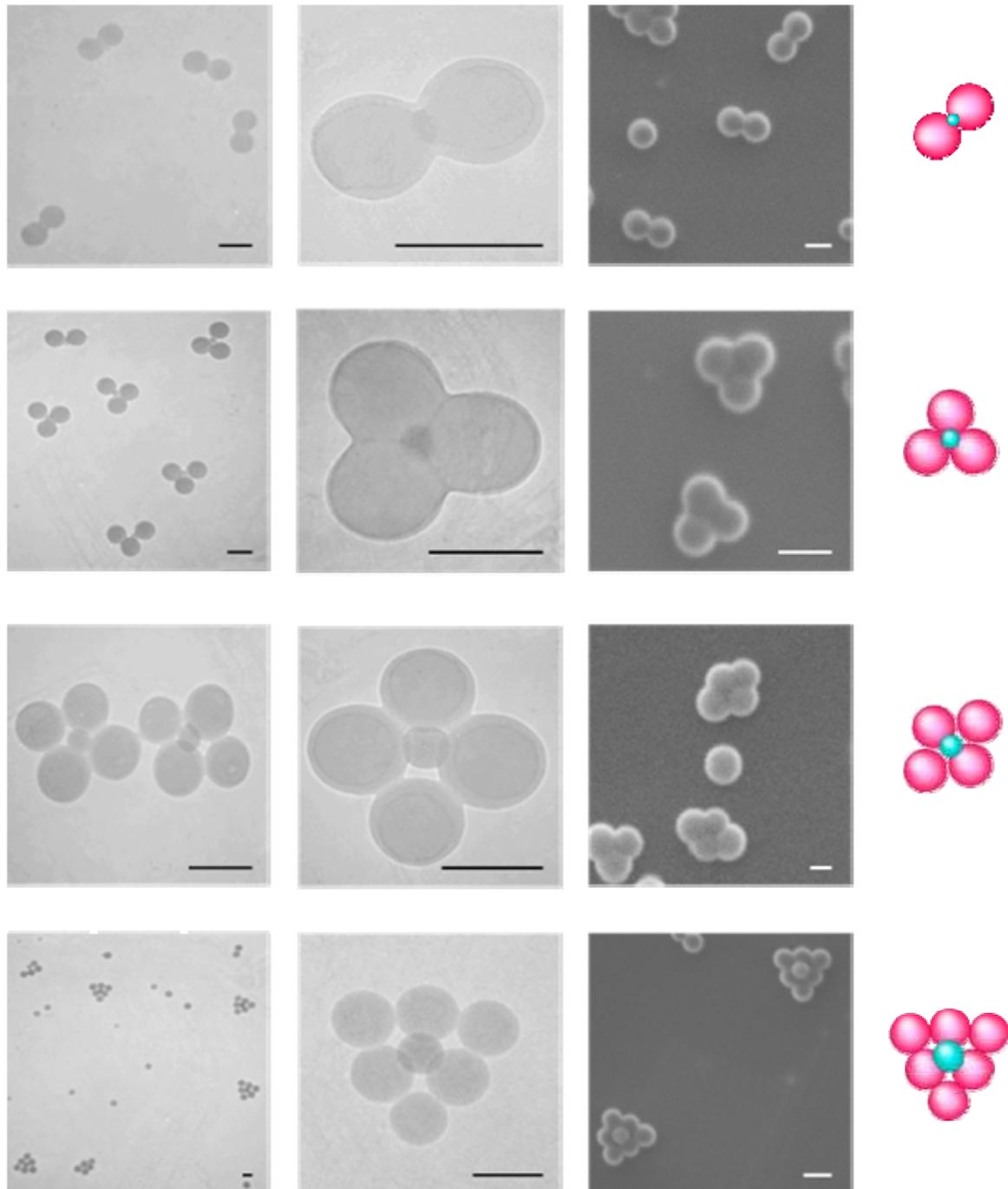
II. Influence de la taille des particules de silice

Afin d'étudier plus en détail cette dépendance, nous avons réalisé une série d'expériences répertoriées dans le *Tableau 4*.

N°_{Exp}	D_{Si}	C_{Si}	$S_{Dév}$	N_{PS}	N_{Si}	N_{PS}/N_{Si}	
	(nm)	(g.L ⁻¹)	(m ² .L ⁻¹)	(.10 ¹⁵)	(.10 ¹⁵)	Fixé	Observé
10	42	0,2	12,8	8,93	2,26	~4	2
11	64	0,5	21,4	9,24	1,68	~5	3
12	85	1,2	38,5	9,85	1,70	~6	4
13	106	2,0	51,3	10,31	1,45	~7	5
14	127	3,2	68,4	10,92	1,34	~8	6
15	170	4,7	75,4	11,17	0,83	~13	8
16	212	4,7	60,3	10,63	0,43	~25	10
17	234	4,7	54,8	10,44	0,32	~33	11
18	255	4,7	50,3	10,27	0,25	~41	12

Tableau 4 : Conditions expérimentales relatives à la synthèse de particules hybrides.
 $C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Macromonomère} = 1,5 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$.

L'ensemble des résultats obtenus après 120 minutes de réaction est représenté *Figure 12*. Nous pouvons noter la présence de nodules de polystyrène isolés au sein du milieu réactionnel traduisant le nombre déficitaire de précurseurs minéraux.



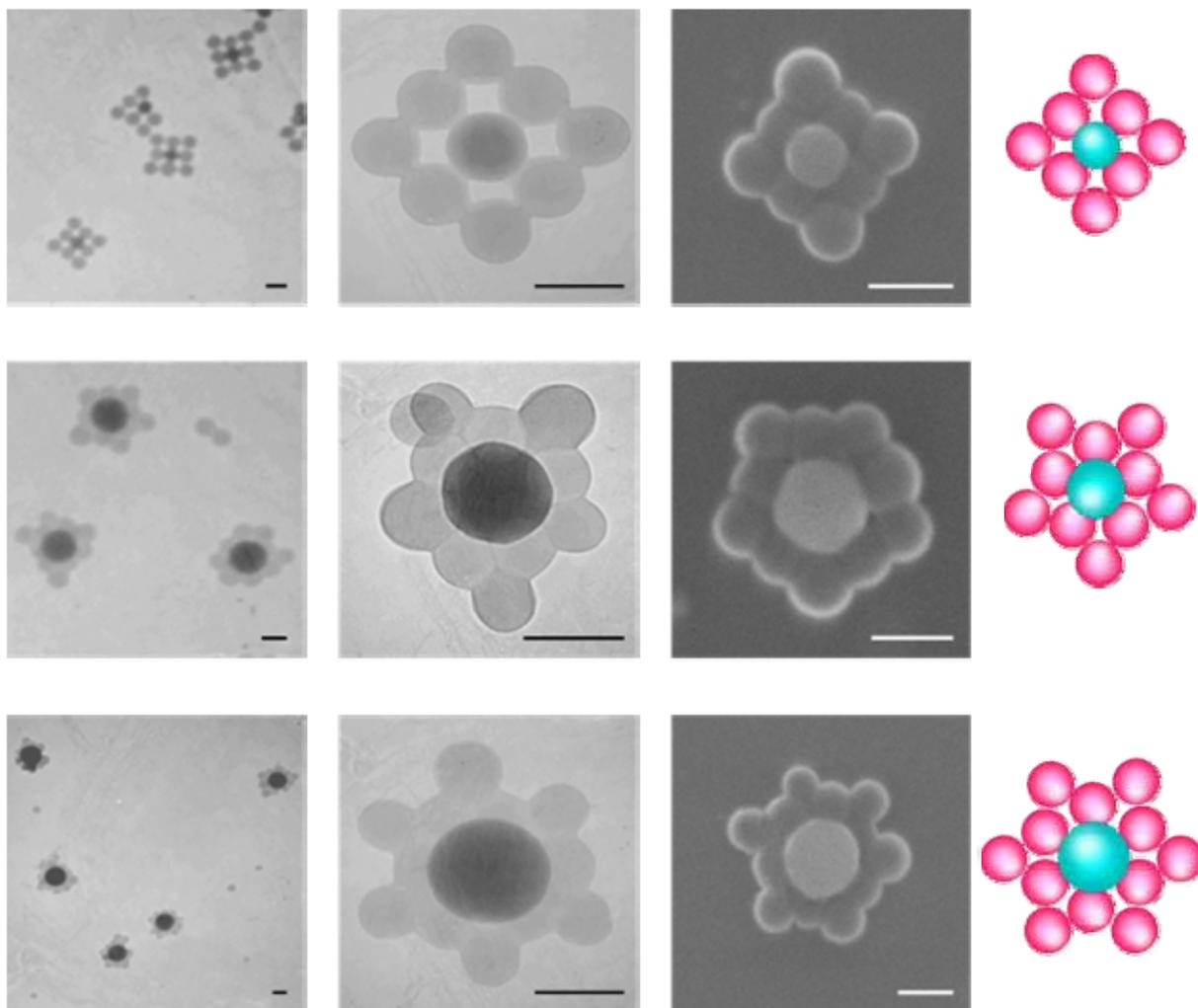


Figure 12 : Evolution morphologique des particules hybrides en fonction du diamètre des billes de silice après 120 minutes de réaction. De haut en bas : $D_{Si} = 42 \text{ nm}$, $D_{Si} = 64 \text{ nm}$, $D_{Si} = 85 \text{ nm}$, $D_{Si} = 127 \text{ nm}$, $D_{Si} = 170 \text{ nm}$, $D_{Si} = 212 \text{ nm}$, $D_{Si} = 255 \text{ nm}$. $C_{\text{Macromonomère}} = 1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Echelle : 200 nm.

Les entités hybrides obtenues présentent dans tous les cas un caractère isolé. Elles sont constituées de nodules de polystyrène disposés dans le plan équatorial des cœurs inorganiques donnant naissance à des structures similaires à des polygones réguliers. Si les structures Silice/(Polystyrène)₂ et Silice/(Polystyrène)₃ de forme linéaire et triangulaire (Exp. N° 10 et 11) peuvent être expliquées par une minimisation du potentiel de Lennard-Jones ou du second moment de masse [5], celles générées à partir de billes de silice de plus grande taille sont tout à fait originales de part la disposition planaire des nodules de polymère.

Nous avons voulu nous assurer que ces dernières ne résultaient pas d'un artefact lié aux techniques d'observation qui nécessitent toutes une étape de séchage sur un substrat plan, durant laquelle les nodules organiques peuvent se réorganiser. Ainsi, nous avons observé ces particules hybrides par cryomicroscopie, le gel d'une goutte de solution colloïdale permettant en effet l'observation *in situ* de la disposition des nodules organiques autour du cœur minéral. Les clichés de structures emprisonnées au sein d'une couche de glace respectivement « fine » et « épaisse » sont illustrés *Figure 13*.

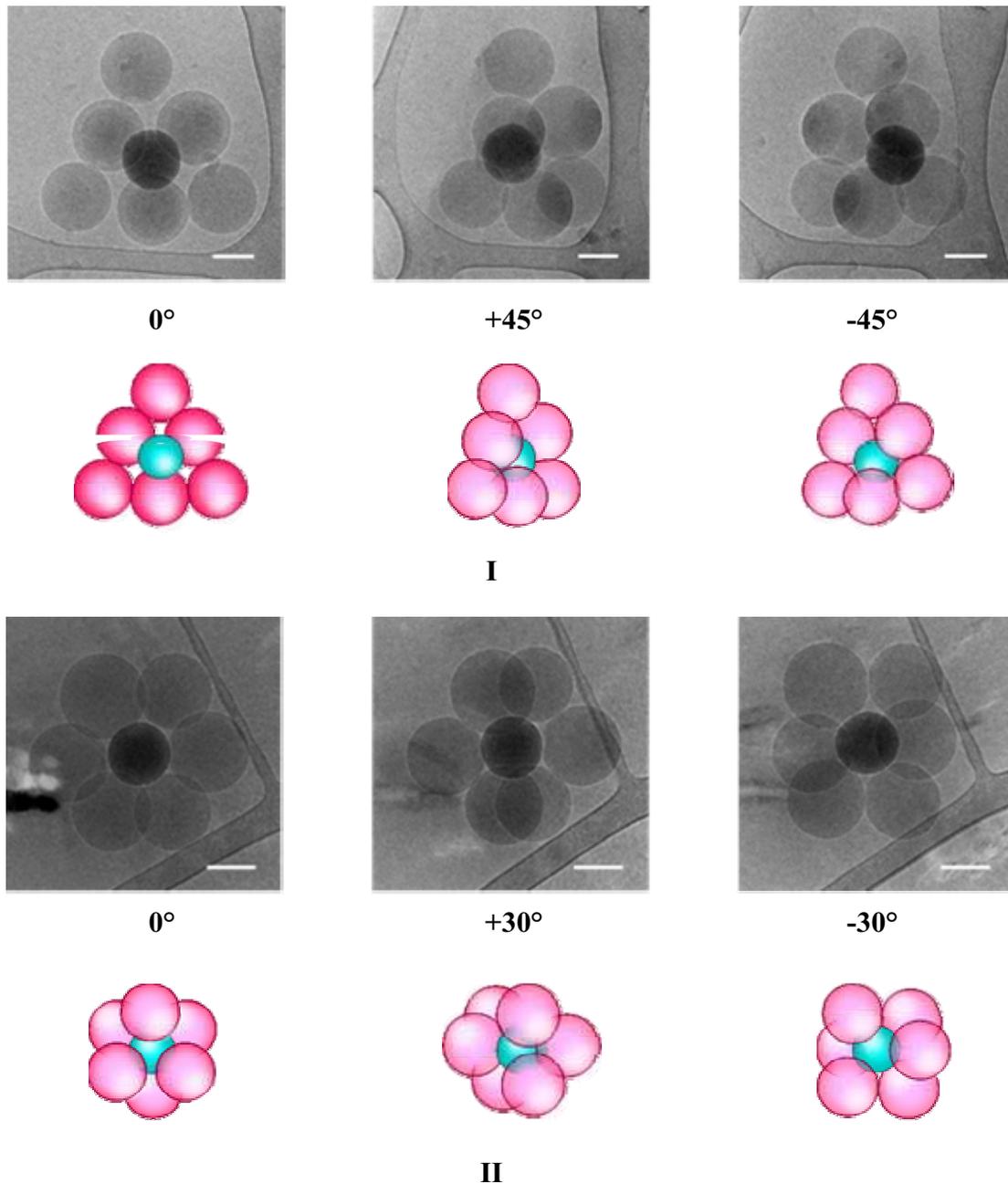


Figure 13 : Schémas et clichés obtenus par cryomicroscopie à divers angles d'observation de structures hybrides comportant 6 nodules de polymère au sein d'une couche de glace : **I** « fine », **II** « épaisse ». Exp. N°14, temps de réaction : 120 minutes. Echelle : 100 nm.

Comme nous pouvons le constater, la morphologie des entités hybrides au sein d'une « fine » couche de glace est identique à celle observée après séchage d'une goutte de solution sur une grille de microscopie. A l'inverse, lorsque la couche de glace au sein de laquelle les particules hybrides sont emprisonnées est plus épaisse, elles présentent une configuration tridimensionnelle, les nodules de polystyrène étant placés dans deux plans situés de part et d'autre du cœur de silice.

L'utilisation du macromonomère comme agent de couplage implique l'existence d'interactions « faibles » (de type van der Waals) entre les nodules organiques et le cœur minéral, pouvant être aisément rompues. Ainsi, le séchage d'une goutte de solution sur une grille de microscopie ou le confinement au sein d'une « fine » couche de glace suffirait à provoquer l'affaissement de la structure tridimensionnelle des entités hybrides, conduisant à l'observation de polygones réguliers. Ainsi, afin de mieux comprendre l'influence des interactions entre la silice, l'agent de couplage et le nodule de polystyrène, nous avons étudié l'influence de la quantité et de la nature de l'agent de couplage sur les morphologies hybrides obtenues.

III. Influence de la nature de l'agent de couplage

A. Le macromonomère

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la concentration surfacique du poly(oxyde d'éthylène) sur les morphologies obtenues. Les conditions expérimentales relatives à cette étude sont résumées dans le *Tableau 5*.

N°_{Exp}	D_{Si} (nm)	C_{Si} (g.L ⁻¹)	$S_{Dév}$ (m ² .L ⁻¹)	N_{PS} (.10 ¹⁵)	N_{Si} (.10 ¹⁵)	N_{PS}/N_{Si} Fixé	$C_{Macromonomère}$ (μmol.m ⁻²)
19	50	5,0	273	14,88	34,72	0,5	0
20	127	5,0	107	11,00	2,12	5	0
21	450	5,0	30	9,19	0,05	193	0
22	42	0,2	13	8,94	2,34	4	10
23	170	4,7	75	11,17	0,83	13	10
24	450	10,0	61	10,64	0,10	112	10

Tableau 5 : Conditions expérimentales relatives à la synthèse de particules hybrides.
 $C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Dans une première série d'expériences, nous avons voulu savoir si les morphologies obtenues sont corrélées à la présence de macromonomère au sein du milieu réactionnel. La *Figure 14* présente les résultats que nous avons obtenus en l'absence de macromonomère pour trois lots de silice de diamètres différents (expériences N° 19 à 21).

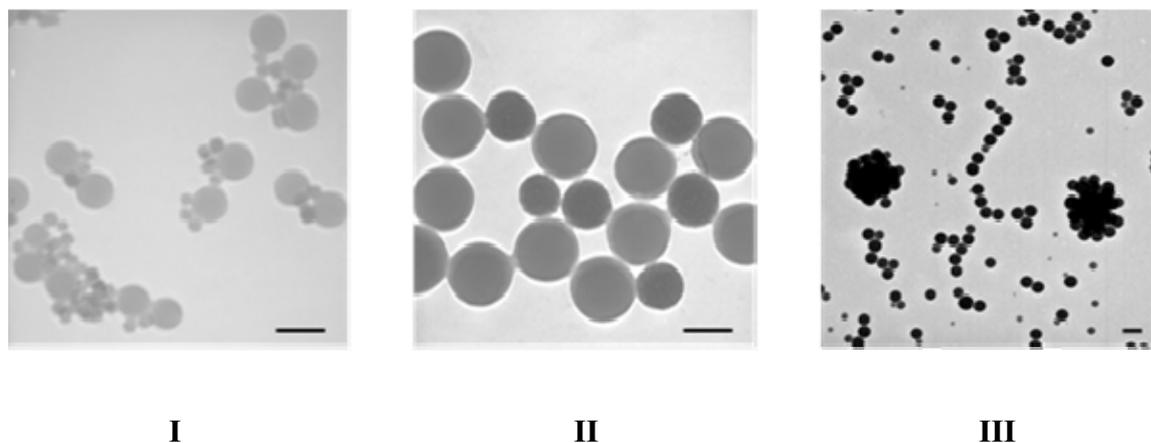


Figure 14 : Morphologies obtenues après 120 minutes de réaction à partir de particules de silice vierges. **I)** $D_{Si} = 50 \text{ nm}$, **II)** $D_{Si} = 127 \text{ nm}$, **III)** $D_{Si} = 450 \text{ nm}$. Echelle : 200 nm.

Ces observations sont relativement complexes à interpréter car il semblerait que le diamètre des particules minérales ait une influence sur la forme des assemblages hybrides. Ainsi, alors que les nodules polymères sont distincts des petites billes de silice, des entités de type « framboise » semblent être générées à partir de précurseurs de plus grande dimension (*i.e.* $D_{Si} = 450 \text{ nm}$). Cette dernière remarque est à relier au résultat obtenu au chapitre précédent concernant l'augmentation de l'efficacité de l'adsorption du macromonomère avec le diamètre des particules de silice.

Compte tenu de la grande similarité entre le poly(oxyde d'éthylène) et le NP₃₀, on peut penser que celui-ci puisse jouer le rôle d'agent de couplage et que son efficacité d'adsorption à la surface des billes de silice augmente également en fonction de la taille de ces dernières. Ainsi, l'affinité entre les nodules organiques et les cœurs minéraux de grande taille serait suffisante pour promouvoir la formation d'entités de type « framboise ».

Ces expériences nous amènent à relativiser l'influence réelle de cet agent de couplage sur les morphologies hybrides obtenues. Une analyse plus fine de son interaction avec la silice au cours de la réaction de polymérisation est à envisager à la lueur de ces derniers résultats.

Des expériences où le taux de macromonomère est largement supérieur à celui employé lors des synthèses décrites précédemment sont illustrées sur la *Figure 15*.

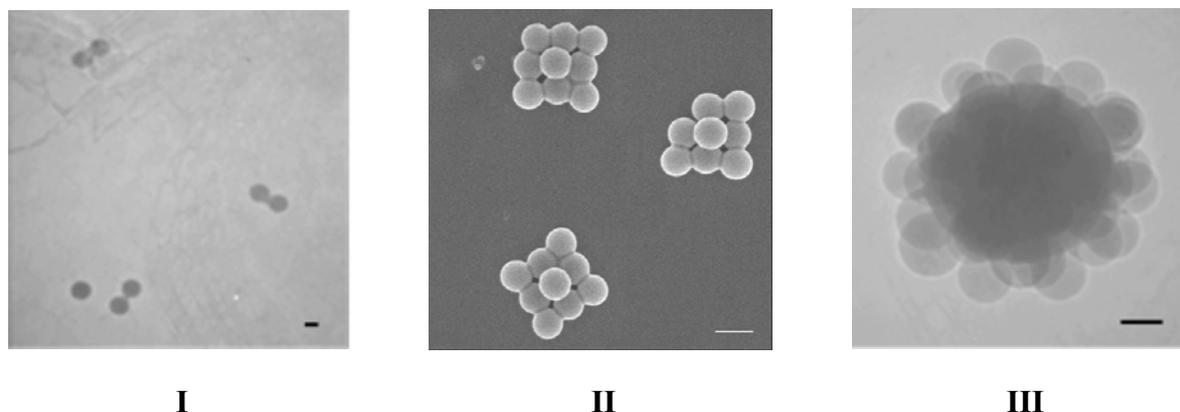


Figure 15 : Particules hybrides obtenues pour $C_{\text{Macromonomère}} = 10 \mu\text{mol.m}^{-2}$. **I)** Exp. N°22, temps de réaction : 120 minutes, **II)** Exp. N°23, temps de réaction : 120 minutes, **III)** Exp. N°24, temps de réaction : 60 minutes. Echelle : 100 nm.

Nous pouvons constater que la concentration en macromonomère n'a qu'une influence minimale sur la morphologie des particules hybrides, ces dernières étant similaires à celles obtenues précédemment.

B. Le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane

Nous allons à présent nous intéresser au cas de particules de silice fonctionnalisées de manière covalente à l'aide du méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) en exploitant les résultats de l'étude du système impliquant le poly(oxyde d'éthylène) que nous venons d'obtenir.

Dans un premier temps, nous avons travaillé avec des billes de silice présentant une faible densité de MMS en surface. Les conditions expérimentales relatives à cette étude sont résumées dans le *Tableau 6*.

N°_{Exp}	D_{Si}	C_{Si}	S_{Dev}	N_{PS}	N_{Si}	N_{PS}/N_{Si}	
	(nm)	(g.L ⁻¹)	(m ² .L ⁻¹)	(.10 ¹⁵)	(.10 ¹⁵)	Fixé	Observé
25	64	4,6	196	15,49	15,23	~1	1
26	127	3,2	68	10,92	1,34	~8	6
27	548	10,0	50	10,26	0,05	~205	~40

Tableau 6 : Conditions expérimentales relatives à la synthèse de particules hybrides. $C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{Silane}} = 0,16 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

Nous avons réitéré les analyses développées précédemment en faisant l'hypothèse que l'introduction d'une faible quantité de silane n'engendrait pas de variations significatives du nombre de nodules polymères en croissance. (Figure 16)

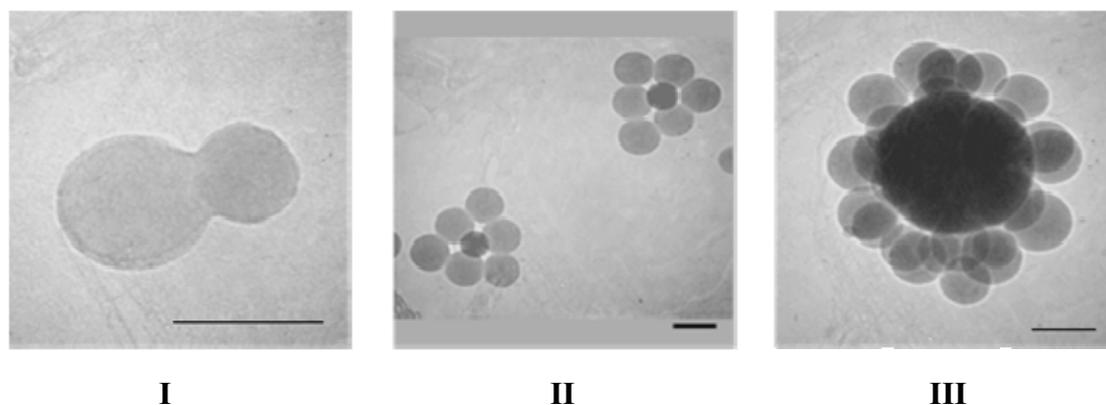


Figure 16 : Clichés MET de diverses morphologies obtenues à partir de billes de silice fonctionnalisées par le MMS ($C_{\text{Silane}} = 0,16 \mu\text{mol.m}^{-2}$). **I)** Exp. N° 25, Echelle : 100 nm, **II)** Exp. N°26, Echelle : 200 nm, **III)** Exp. N°27, Echelle : 200 nm. Temps de réaction : 120 minutes.

Nous pouvons noter que les morphologies obtenues sont similaires à celles observées en utilisant le poly(oxyde d'éthylène) comme agent de couplage (à $1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$). Ainsi, l'affinité entre le cœur minéral et les nodules de polystyrène est semblable dans les deux systèmes.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons étudié l'influence d'une augmentation de la densité en groupements méthacrylate présents à la surface des particules de silice. Les conditions expérimentales appliquées à cette étude sont répertoriées dans le Tableau 7.

N°_{Exp}	D_{Si} (nm)	C_{Si} (g.L^{-1})	$S_{Dév}$ ($\text{m}^2.\text{L}^{-1}$)	N_{Si} ($\cdot 10^{15}$)	N_{PS}/N_{Si} Observé	C_{Silane} ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
28	50	1	54	6,94	/	16,6
29	127	2	43	0,85	/	16,6
30	450	5	30	0,05	/	16,6
31	127	3	64	1,27	4	8,3

Tableau 7 : Conditions expérimentales relatives à la synthèse de particules hybrides.
 $C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Nous pouvons supposer qu'un accroissement du caractère hydrophobe des particules de silice *via* l'ajout d'une quantité d'agent de couplage suffisante peut conduire à une augmentation de la surface de contact entre les nodules organiques et le cœur minéral.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, des expériences ont été effectuées avec trois lots de particules de silice de tailles différentes en nous plaçant sur le plateau de saturation en MMS (*Figure 11 - Chapitre II*). Les résultats obtenus sont représentés *Figure 17*.

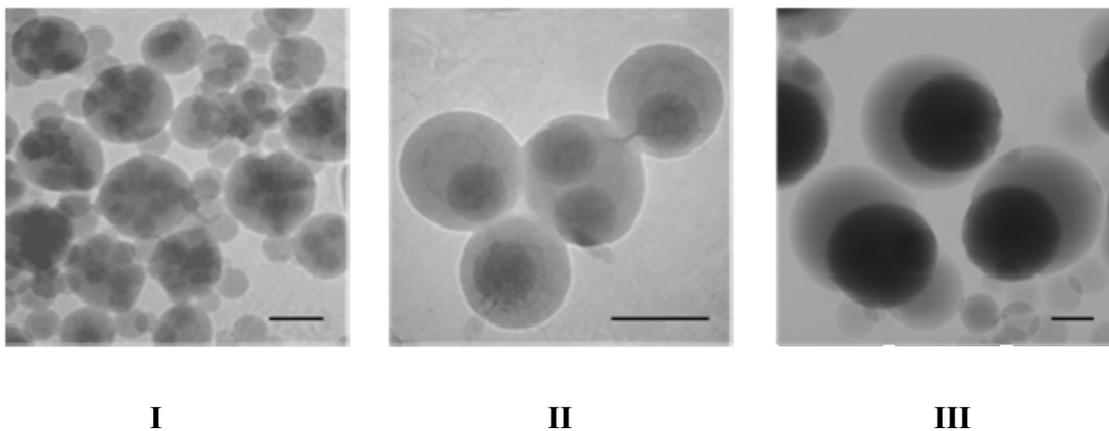


Figure 17 : Clichés MET de particules hybrides obtenues à partir de billes de silice saturées en surface par le MMS. **I)** Exp. N° 28, $D_{Si} = 50 \text{ nm}$, **II)** Exp. N° 29, $D_{Si} = 127 \text{ nm}$, **III)** Exp. N° 30, $D_{Si} = 450 \text{ nm}$. $C_{\text{Silane}} = 16,6 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Temps de réaction : 120 minutes. Echelle : 200 nm.

Un phénomène de polyencapsulation des particules de silice de plus petit diamètre est visible. A l'inverse, les entités hybrides issues de précurseurs minéraux dont la dimension atteint quelques centaines de nanomètres sont de type « cœur-écorce » décentré. Pour des valeurs intermédiaires ($D_{Si} = 127 \text{ nm}$), nous pouvons noter la coexistence des deux populations d'objets. L'ensemble de ces observations est en accord avec celles obtenues par Bourgeat-Lami *et al.* lors de l'étude de la formation de nanocomposites silice-polystyrène en milieu alcoolique. [6]

Les clichés MET représentés *Figure 18* illustrent l'évolution morphologique de particules hybrides formées à partir de billes de silice de 127 nm quand la quantité de MMS introduit lors de l'étape de fonctionnalisation de ces dernières est deux fois moins importante que précédemment.

Il est possible de distinguer nettement deux populations d'objets hybrides : Des structures de type Silice/(Polystyrène)₄ comportant un nodule nettement plus développé et des entités de forme octaédrique.

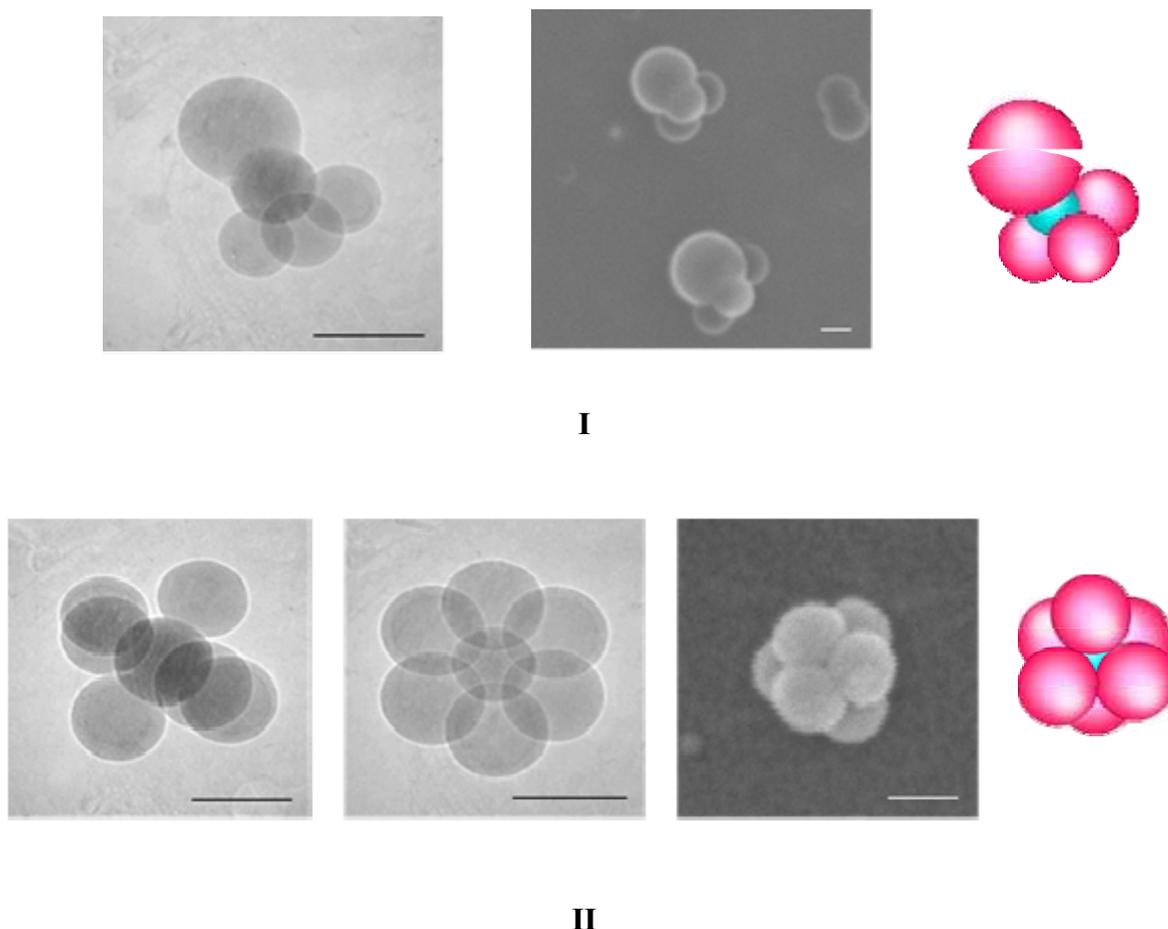


Figure 18 : Clichés de MET et de MEB de structures hybrides obtenues à partir de billes de silice de 127 nm de diamètre. Exp. N°31. **I)** Obtention de structures de type Silice/(Polystyrène)₄, **II)** Formation d'octaèdres. Temps de réaction : 120 minutes, $C_{\text{Silane}} = 8,3 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Echelle : 200 nm.

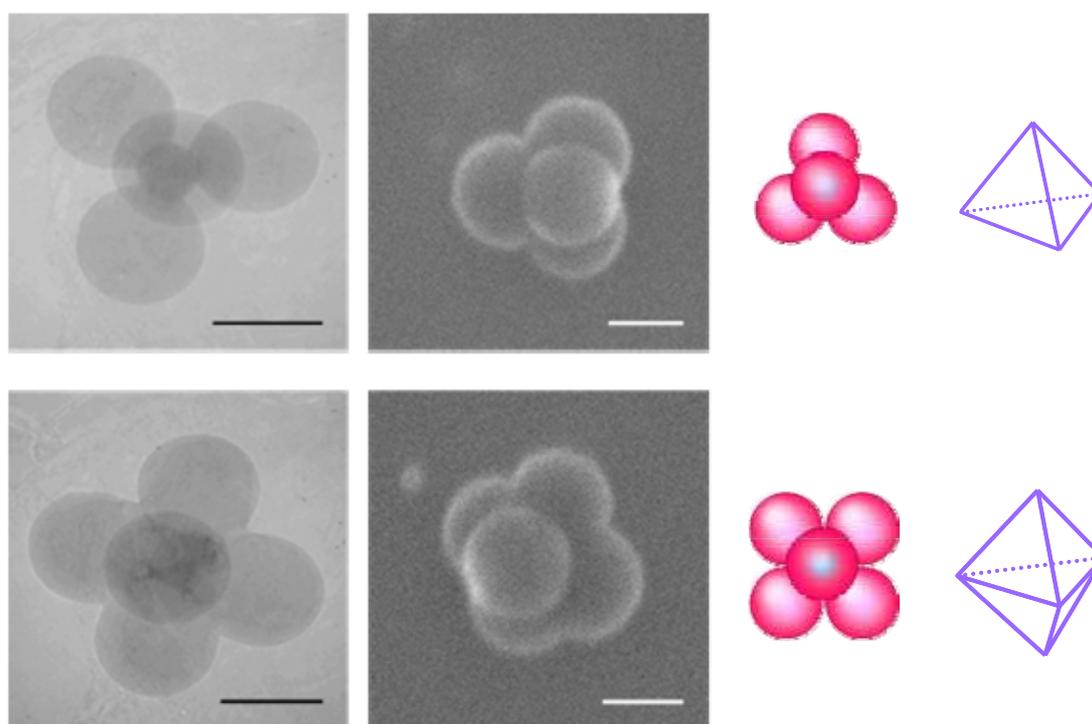
La coexistence de ces deux types d'objets constitue une preuve de l'influence de la quantité de MMS présent à la surface des sphères de silice. La taille plus importante d'un des nodules des structures de type Silice/(Polystyrène)₄ peut être due à une augmentation de la vitesse de polymérisation ou à une coalescence des nodules induite par une densité locale de fonctions polymérisables plus importante.

Forts de ces dernières observations, nous avons introduit une quantité de MMS lors de l'étape de fonctionnalisation de la silice permettant un bon ancrage entre la silice et les nodules de polymère, mais suffisamment faible pour limiter tout phénomène de polyencapsulation. (Tableau 8)

N°_{Exp}	D_{Si} (nm)	C_{Si} (g.L ⁻¹)	S_{Dev} (m ² .L ⁻¹)	N_{Si} (.10 ¹⁵)	N_{PS}/N_{Si} Observé
32	85	1,2	38,5	1,70	4
33	106	2,0	51,3	1,45	5
34	127	3,2	68,4	1,34	6
35	170	4,7	75,4	0,83	8
36	212	4,7	60,3	0,43	10
37	255	4,7	50,3	0,25	12

Tableau 8 : Conditions expérimentales relatives à la synthèse de particules hybrides.
 $C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Silane} = 1,66 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

La Figure 19 présente les morphologies des entités hybrides obtenues après 120 minutes de réaction.



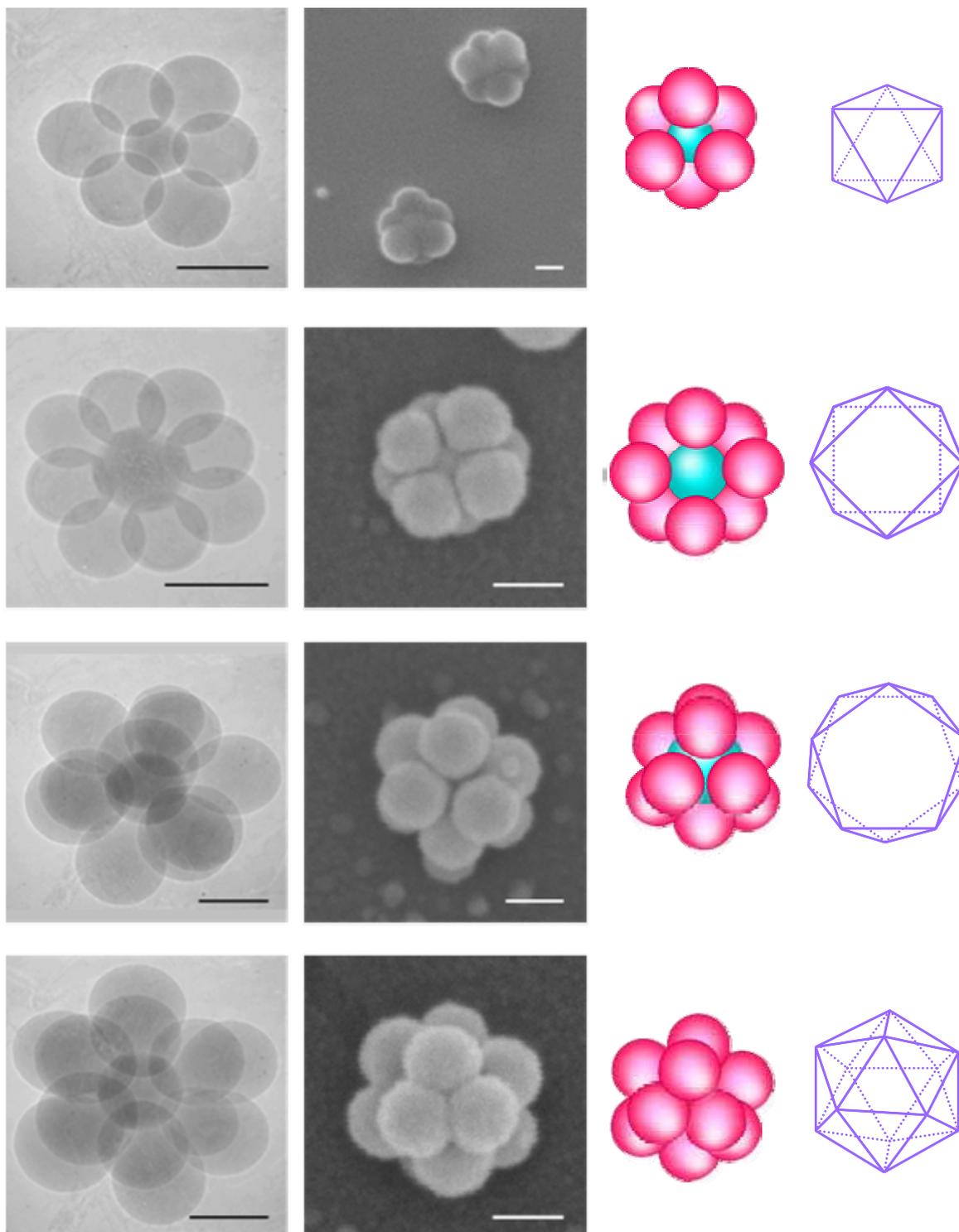


Figure 19 : Clichés MET de particules hybrides élaborées à partir de billes de silice de différents diamètres. De haut en bas : $D_{Si} = 85 \text{ nm}$, $D_{Si} = 106 \text{ nm}$, $D_{Si} = 127 \text{ nm}$, $D_{Si} = 170 \text{ nm}$, $D_{Si} = 212 \text{ nm}$, $D_{Si} = 255 \text{ nm}$. Temps de réaction : 120 minutes. $C_{\text{Silane}} = 1,66 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Echelle : 200 nm.

Les clichés présentés *Figure 19* montrent qu'après deux heures de réaction la morphologie des entités hybrides est similaire à celles que nous avons observées par cryomicroscopie au sein d'une épaisse couche de glace lors de l'emploi du macromonomère comme agent de couplage. Les nodules de polymère se répartissent sur l'ensemble de la surface développée par le cœur minéral, donnant naissance à des morphologies analogues à des polyèdres réguliers. L'utilisation d'une quantité suffisante d'un agent de couplage greffé de manière covalente à la surface du précurseur minéral permet donc d'éviter l'affaissement des nodules lors du séchage sur le substrat d'observation. Des analyses par cryomicroscopie ont confirmé que la configuration des entités hybrides en solution était identique à celle que nous observons sur les clichés de la *Figure 19*.

Par ailleurs, nous avons constaté la présence de nodules libres au sein du milieu réactionnel. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse *a posteriori* que le nombre de nodules en croissance ne varie pas de façon ostensible dans ces configurations expérimentales.

C. Discussion

Il est admis que dans un processus de polymérisation en émulsion classique, la nucléation des particules de polymère s'effectue dans la phase continue. Les analyses que nous venons d'effectuer privilégient la présence d'une nucléation coagulative sur la surface inorganique. Cette remarque est en accord avec les résultats obtenus par Furusawa *et al.* lors de la synthèse de composites silice/polystyrène par une réaction de polymérisation en émulsion. [7] De façon schématique, cette configuration reviendrait à considérer que les morphologies sont issues d'un phénomène d'auto-assemblage entre particules de natures différentes.

Toutefois, le système que nous abordons est beaucoup plus complexe. Les germes placés au sein de micelles constituent des sites réactifs de dimension non négligeable (quelques dizaines de nanomètres) susceptibles d'être chargés compte tenu du caractère ionique de l'amorceur utilisé. Ces germes peuvent dès lors interagir non seulement avec la surface de la silice, elle-même chargée, mais également avec les micelles constituées uniquement de tensioactifs. Ainsi, l'assemblage des nodules dans les premiers instants de la réaction serait issu d'interactions complexes entre le précurseur inorganique, les micelles en croissance, et les micelles de tensioactifs.

Deux questions principales découlent dès lors de ces observations : Quels paramètres régissent le nombre de nodules présents en surface du cœur minéral ? Quels paramètres régissent leur disposition ?

De façon à mieux interpréter les résultats que nous venons de présenter, nous allons aborder l'influence de chaque paramètre expérimental pouvant conduire à la formation de ces structures originales.

Discussion sur le nombre de particules

Une façon intuitive permettant de justifier le contrôle du nombre de nodules en croissance serait basée sur un processus géométrique dirigé par des répulsions stériques et/ou électrostatiques. Ainsi, les résultats expérimentaux observés pourraient être issus d'un modèle géométrique basé sur un assemblage de sphères dures. Toutefois, afin de valider un tel modèle, il est nécessaire de connaître avec précision le diamètre des nodules étant donné, comme nous venons de le souligner, que le système abordé dans cette étude est dynamique.

Nous nous sommes inspirés d'un problème développé par Isaac Newton en 1694 à l'université de Cambridge concernant le nombre de sphères qui peuvent être placées autour d'une sphère centrale de même dimension, la condition étant que ces dernières soient toutes au contact. [8] Newton affirma que seules 12 boules organisées selon un icosaèdre régulier remplissent cette condition. Selon cette conjecture, la formation d'un tel assemblage nous permettrait de déterminer la taille des sphères organiques. (*Figure 20*)

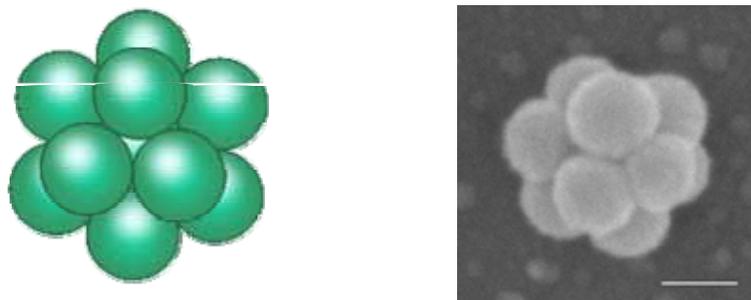


Figure 20 : *I) Illustration du célèbre problème intitulé « la treizième sphère » où douze sphères de même dimension peuvent être placées autour d'une sphère centrale, la condition étant que toutes les sphères périphériques soient au contact. II) Icosaèdre régulier observé pour $D_{Si} = 255 \text{ nm}$. Exp. N°37. Echelle : 200 nm.*

Nous pouvons constater qu'un icosaèdre régulier est obtenu lorsque $D_{Si} = 255$ nm. Par conséquent nous pouvons supposer en première approximation que les entités hybrides observées sont issues d'un assemblage de sphères dures constitué d'un cœur minéral de dimension connue sur lequel des sphères de diamètre $D = 255$ nm sont disposées.

L'association de sphères de divers diamètres est un sujet de recherche très prisé dans la communauté mathématique. [9] Tomalia *et coll.* ont montré que seul un nombre fini de particules de dimension établie pouvait se placer sur une sphère centrale de diamètre différent. [10] Ainsi, le nombre de sphères de diamètre D_2 pouvant être placées sur un cœur sphérique de diamètre D_1 ne dépendrait que du rapport de leurs diamètres respectifs. (Figure 21)

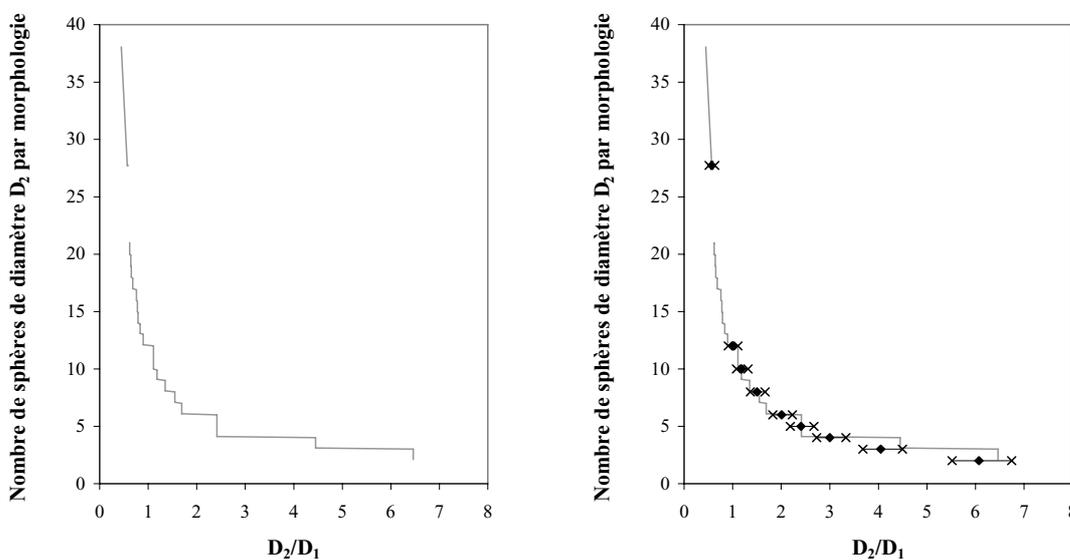


Figure 21 : Graphique illustrant l'évolution du nombre de sphères pouvant être placées autour d'un cœur sphérique en fonction du ratio de leurs diamètres d'après [10]. ♦ Points expérimentaux obtenus en considérant $D_2 = 255$ nm.

La Figure 21 montre un bon accord entre le modèle mathématique développé par Tomalia *et coll.* et nos observations expérimentales. Nous pouvons noter que ce modèle permet même de prédire le nombre de nodules de polymère en croissance dans le cas d'entités hybrides de type framboise. En effet, comme nous l'avons souligné précédemment, les calculs basés sur l'analyse de clichés MET de la dimension des nodules de polystyrène ne permettaient pas d'obtenir une bonne concordance des résultats entre nombre de nodules pouvant être placés sur la surface minérale disponible et leur nombre réel. Ainsi, nous pouvons noter qu'après 120 minutes de réaction, la dimension des sphères organiques permettant la réalisation d'un tel assemblage est de 255 nm.

Toutefois, ces résultats sont issus de considérations mathématiques qui ne prennent pas en compte les phénomènes thermodynamiques pouvant contrôler la formation de ces structures hybrides. En effet, selon ce modèle, des structures telles que Silice/(Polystyrène)₅ et Silice/(Polystyrène)₁₁ ne peuvent pas être obtenues, or ces assemblages ont pu être observés pour des silices de diamètre 106 nm et 234 nm, respectivement.

Notons par ailleurs que les résultats expérimentaux s'écartent du modèle géométrique considéré pour les silices de plus faible diamètre. Ce phénomène peut être expliqué par l'incertitude de mesure relative à la taille de ces particules, comme le montre la *Figure 21 II*.

Une traduction graphique des résultats issus du calcul mathématique donnée *Figure 22* nous permet de constater l'aspect discret du nombre de particules disposées sur la sphère centrale. En effet, selon ce modèle, un même nombre de sphères dures pouvant se placer autour d'une sphère centrale est obtenu pour une large gamme de taille de cette dernière. Pour illustration, des assemblages comportant 4 nodules peuvent être obtenus pour un cœur minéral s'échelonnant de 55 nm à 105 nm. Or, nous avons pu constater *Figure 11* que, dans le cas de notre système une légère déviation de la taille de la sphère de silice entraînait la formation d'un mélange de particules hybrides de morphologies variables.

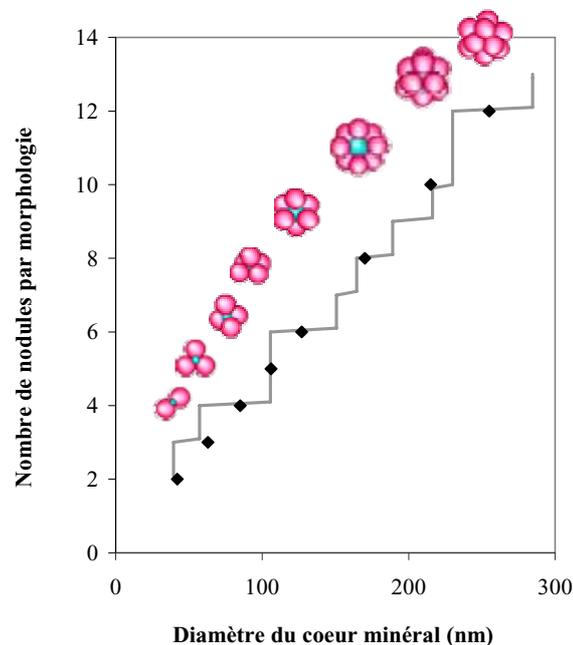


Figure 22 : Evolution du nombre de nodules de polystyrène pouvant être placés autour du cœur minéral en fonction de son diamètre. ♦ Points expérimentaux obtenus en considérant $D = 255$ nm.

Nous pouvons donc affirmer que le nombre de nodules de polystyrène en croissance sur la surface minérale est régi par le ratio entre les diamètres du cœur et des particules disposées en sa périphérie d'une part, et des paramètres énergétiques d'autre part.

Discussion sur la disposition

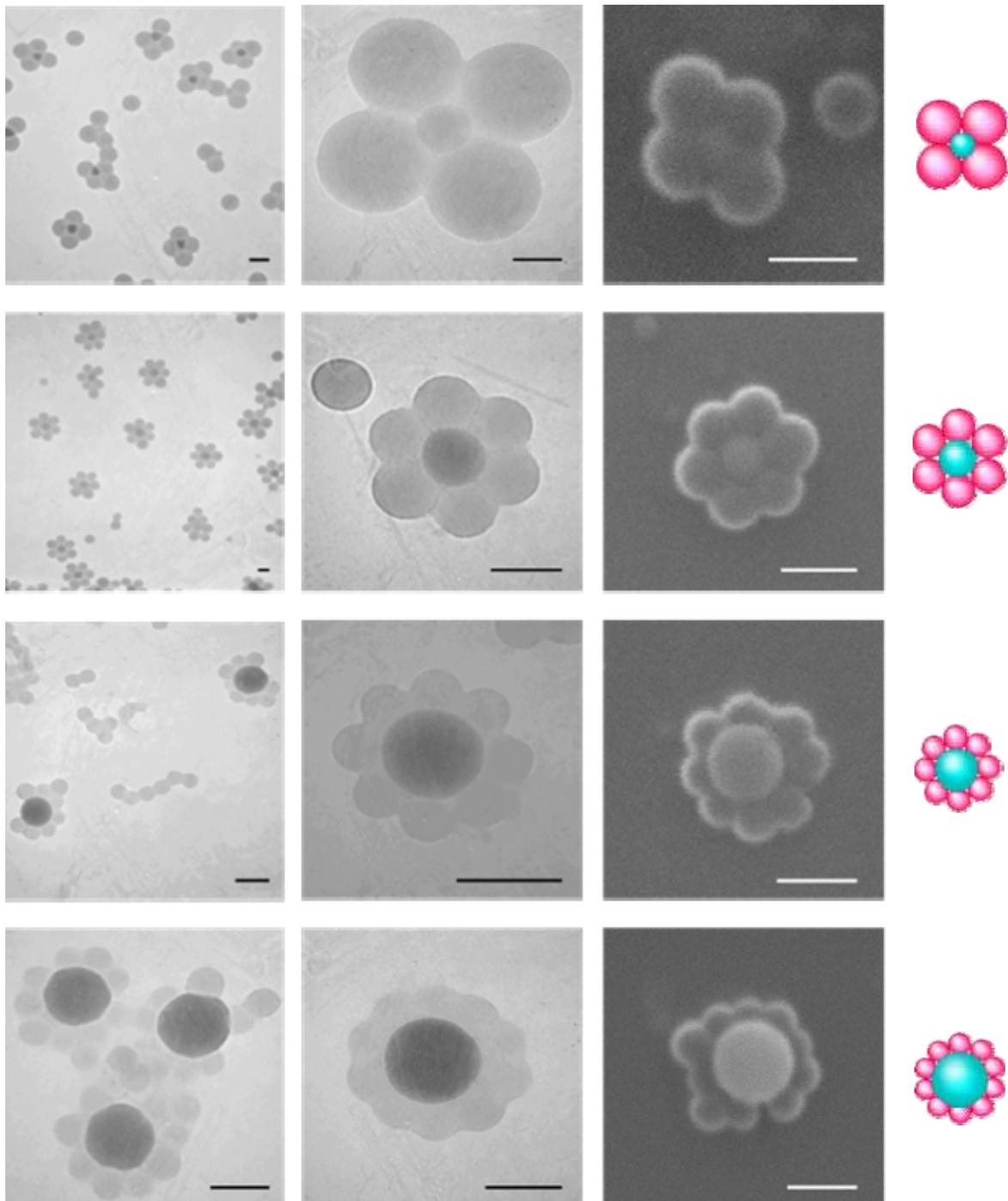
Dans la configuration géodésique, nous sommes en présence d'un assemblage compact de sphères organiques formant une monocouche sur la surface minérale. La présence d'organisations hexagonales ou pentagonales traduit une maximisation du nombre de nodules en croissance sur la particule de silice. Cette affinité spécifique du polystyrène envers la silice a également été soulignée lors de la réalisation de dimères ou de trimères hybrides par le contrôle de la quantité de précurseur introduit, les nodules privilégiant une croissance sur la surface minérale.

Par ailleurs, nous avons également souligné que pour un nombre de nodules s'échelonnant de 2 à 12, les entités hybrides adoptaient une disposition similaire à des polyèdres. Des tétraèdres ($N_{PS} = 4$), octaèdres réguliers ($N_{PS} = 6$), des antiprismes à base carrée ($N_{PS} = 8$) ou encore des icosaèdres ($N_{PS} = 12$) ont été observés. Ces dispositions correspondent aux solutions du problème des « dictateurs ennemis » ou en d'autres termes, la disposition optimale de n calottes sphériques sur une sphère centrale, décrit par P.M.L. Tammes en 1930. [11]

En conclusion, notre système peut être aisément décrit par un modèle géométrique simple, l'existence de paramètres énergétiques influents étant subodorés. C'est pourquoi nous avons envisagé une étude de la morphologie des entités hybrides dans les premières minutes qui suivent le début du processus de polymérisation.

IV. Influence du temps de réaction

L'influence du temps de réaction sur la morphologie des structures planaires observées *Figure 12* a été étudiée. La *Figure 22* illustre les résultats que nous avons obtenus à des temps de réaction inférieurs à 120 minutes.



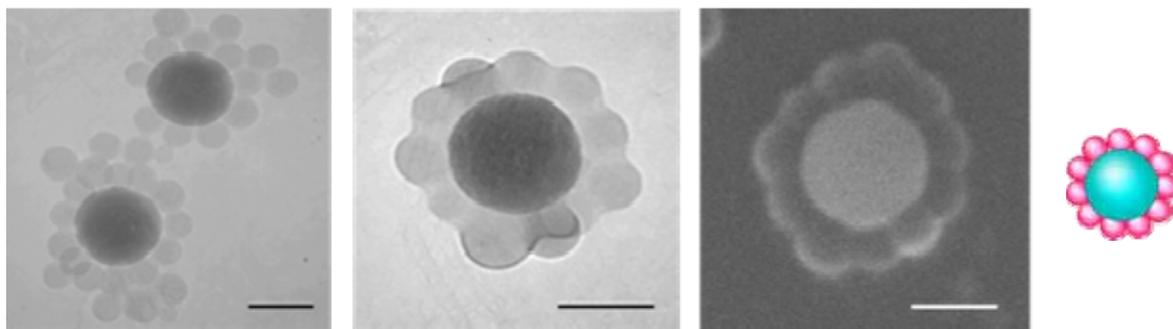


Figure 23 : Evolution morphologique des particules hybrides en fonction du diamètre des billes de silice. De haut en bas : $D_{Si} = 85 \text{ nm}$, temps de réaction : 90 minutes, $D_{Si} = 127 \text{ nm}$, temps de réaction : 60 minutes, $D_{Si} = 170 \text{ nm}$, temps de réaction : 25 minutes, $D_{Si} = 212 \text{ nm}$, temps de réaction : 20 minutes, $D_{Si} = 234 \text{ nm}$, temps de réaction : 15 minutes. $C_{Macromonomère} = 1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Echelle : 200 nm.

L'observation par MET d'échantillons prélevés après quelques minutes de réaction a révélé que les morphologies des particules hybrides étaient similaires à celles illustrées *Figure 12*, les nodules de polystyrène étant disposés dans le plan équatorial du cœur minéral.

Par ailleurs, ces clichés montrent que le nombre de nodules est constant, ce qui valide une considération par assemblage de micelles. En effet, comme l'illustre les clichés MET de la *Figure 23*, il existe sur l'axe équatorial un nombre fini de nodules de polymère correspondant à celui observé après 120 minutes de réaction bien qu'il subsiste des zones vierges. Nous pouvons ainsi formuler l'hypothèse que le nombre de nodules en croissance à la surface des billes de silice est fixé dès les premiers instants de la réaction. Cependant, seule une analyse approfondie des instants initiaux de la réaction de polymérisation (visualisation des micelles réactives aux temps courts par cryomicroscopie,...) pourrait permettre de confirmer cette hypothèse.

Des observations similaires ont été obtenues dans les premiers instants de la réaction pour des systèmes stabilisés par l'agent silane, les latex adoptant une configuration originale en forme de couronne autour du cœur minéral.

De façon à nous assurer de la disposition des nodules à la surface du cœur minéral, nous avons comme précédemment réalisé des analyses par cryomicroscopie à divers angles de vues. Les résultats obtenus, quelque soit la nature de l'agent de couplage employé, mettent en évidence une disposition tridimensionnelle des nodules de polymère autour du cœur minéral au sein de la suspension colloïdale.

Ces observations nous permettent de proposer le schéma réactionnel suivant : En solution, les nodules sont disposés autour du cœur minéral, donnant lieu à des entités similaires à des polyèdres réguliers. Lors du dépôt d'une goutte de solution colloïdale sur un substrat planaire (grille d'observation MET), les contraintes engendrées par l'évaporation du solvant provoquent l'effondrement des nodules sur le substrat. (*Figure 24*)

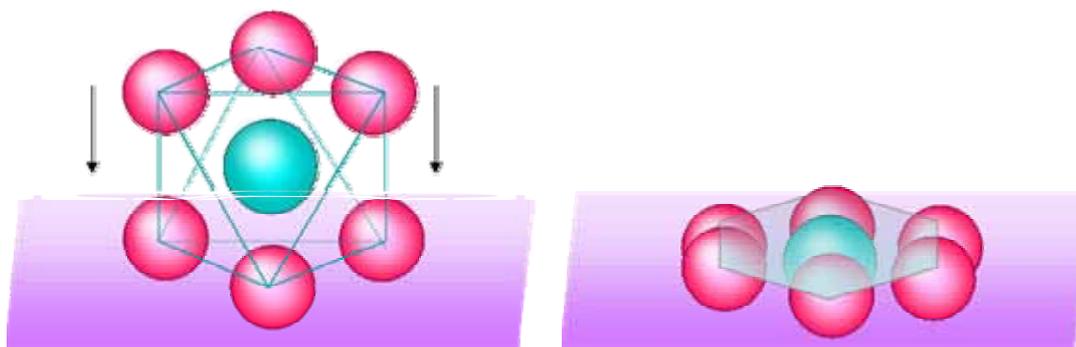


Figure 24 : Représentation schématique de l'effondrement des nodules sur une surface planaire (grille de microscopie) d'entités hybrides Silice/(Polystyrène)₆.

Nous pouvons donc affirmer que la formation d'entités hybrides planaires est liée à une faible tenue mécanique de l'assemblage. Cette dernière peut être induite par l'emploi d'un agent de couplage n'offrant que des interactions faibles avec le cœur minéral de type hydrogène. Notons par ailleurs que cette instabilité a été également observée lors de l'emploi du silane aux faibles temps de réaction. Cette dernière pourrait être induite par le caractère « mou » des nodules de polymère qui, dans les premières minutes de la réaction, pourraient présenter une concentration en monomère non polymérisé importante au sein du nodule en croissance.

Dans une dernière série d'expériences, nous avons observé l'évolution de la morphologie des entités hybrides après 24 heures de réaction. Les contraintes stériques engendrées par l'accroissement de la taille des nodules de polystyrène sont telles que l'on observe l'expulsion d'un nodule sur deux. Ce phénomène est analogue à celui souligné dans le cas des particules de type « framboise ». Ainsi une entité hybride comportant 8 nodules après 120 minutes de réaction (Exp. N° 15) évolue vers une morphologie comportant quatre nodules. (*Figure 25*)

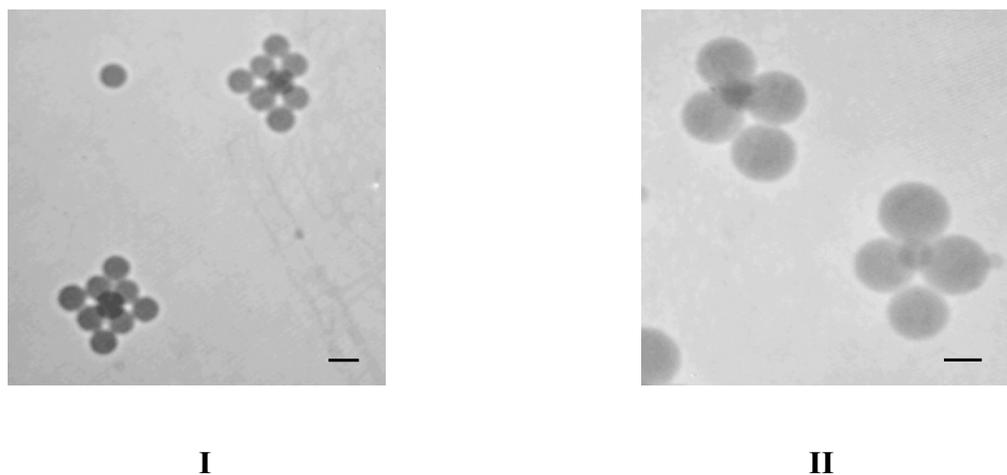


Figure 25 : Clichés MET de particules hybrides élaborées à partir de billes de silice de 170 nm de diamètre. **I)** Après 120 minutes de réaction, **II)** après 24 heures de réaction. $C_{\text{Macromonomère}} = 1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Echelle : 200 nm.

V. Conclusion

Nous avons montré que la réalisation de particules hybrides de morphologie contrôlée peut être abordée de deux manières différentes. Dans une première approche, nous avons ajusté le ratio entre le nombre de particules de silice introduits au sein du milieu réactionnel et le nombre de nodules de polystyrène en croissance. Des structures originales (dimères, trimères, ...) ont ainsi été obtenues.

Par ailleurs, nous avons montré que le seul contrôle du diamètre des sphères minérales pouvait permettre d'obtenir des entités de morphologie originale. Nous avons constaté que le nombre de nodules en croissance et leur disposition à la surface du cœur minéral étaient régis par des paramètres géométriques couplés à des interactions entre les différentes entités colloïdales présentes au cours de la réaction.

Nous avons également pu établir que la nature de l'agent de couplage et sa densité à la surface des particules minérales modifiaient radicalement la morphologie des particules hybrides formées. Ainsi, nous avons démontré que des morphologies planaires pouvaient être générées grâce à la faible tenue mécanique du système sous certaines conditions expérimentales. Ces structures originales pourraient permettre d'envisager la synthèse de toute une gamme de nouveaux colloïdes *via* l'utilisation d'autres germes ou d'autres monomères. Par ailleurs, nous avons également souligné que l'augmentation de la quantité de MMS conduit à l'obtention de structures de type « cœur-écorce » ou polyencapsulées.

En résumé, cette étude nous a permis de montrer qu'il est possible de contrôler la croissance de particules organiques à la surface de précurseurs minéraux préalablement modifiés en surface afin de synthétiser des particules hybrides de taille et de morphologie contrôlées. Il reste cependant à approfondir l'étude du système réactionnel afin de mieux comprendre l'ensemble des mécanismes mis en jeu. Une analyse statistique approfondie des morphologies obtenues, des variations plus précises des quantités d'agent de couplage adsorbé ou greffé à la surface des billes de silice et l'utilisation d'autres tensioactifs et/ou monomères peuvent ainsi être envisagées.

VI. Perspectives

L'un des défis actuels consiste à synthétiser des matériaux dont les propriétés peuvent être modulées en fonction de l'arrangement et/ou de la morphologie de leurs constituants. Par exemple, des études récentes ont montré que l'auto-assemblage de colloïdes non sphériques en structures organisées permet d'élaborer des cristaux photoniques présentant des propriétés tout à fait originales. [12] De tels systèmes pourraient conduire à la fabrication de sources lumineuses de meilleure efficacité, de guides d'ondes miniaturisés, de détecteurs ou de modulateurs de circuits.

Dans ce paragraphe, nous allons succinctement décrire les résultats préliminaires concernant la fabrication et la caractérisation de cristaux colloïdaux élaborés à partir des entités hybrides synthétisées précédemment.

A. Généralités sur les cristaux colloïdaux

Un cristal colloïdal est un matériau constitué par un arrangement ordonné de particules de taille allant de la dizaine de nanomètres à quelques microns. Celles-ci, lorsqu'elles sont sphériques, s'organisent en réseaux réguliers de maille cubique faces centrées (c.f.c.) ou hexagonale compacte (h.c.). La régularité de la disposition de ces objets colloïdaux engendre une variation régulière de la constante diélectrique du matériau ainsi que des propriétés iridescentes similaires à celle d'opales naturelles, comme l'illustre la *Figure 26*.

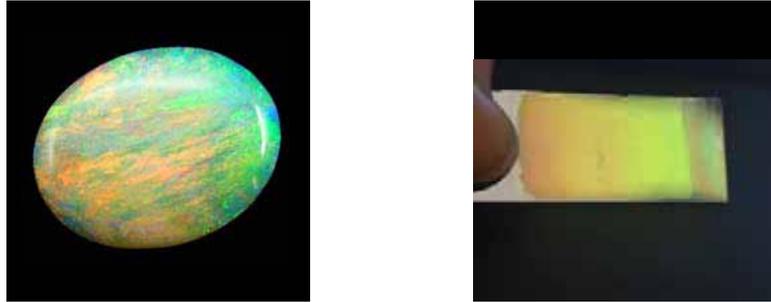


Figure 26 : Photographies d'une opale naturelle [13] et d'un cristal colloïdal constitué de particules de polystyrène de 250 nm.

La notion de cristal photonique est à mettre à l'actif de Yablonovitch et John il y a une vingtaine d'années. [14] Ces derniers ont démontré que l'interférence pouvant naître entre un matériau d'organisation spécifique et une onde électromagnétique incidente était susceptible de provoquer l'arrêt de la propagation de cette dernière dans une certaine plage de fréquences (d'où la notion de bande interdite).

Dans le but de fabriquer des matériaux présentant une bande interdite complète (i.e. s'étendant selon toutes les directions cristallographiques principales du matériau), il a été proposé de réaliser des structures de type diamant. [15] De tels matériaux ont récemment été fabriqués à partir de sphères de silice et de polystyrène *via* l'utilisation de matrices [16], ou d'un microrobot [17]. Ces approches, bien que conduisant à de très bons résultats, sont extrêmement fastidieuses et coûteuses. Une alternative consiste à organiser des particules colloïdales de forme différente de la sphère, telles que des tétraèdres [18] ou des dimères [19]. (Figure 27)

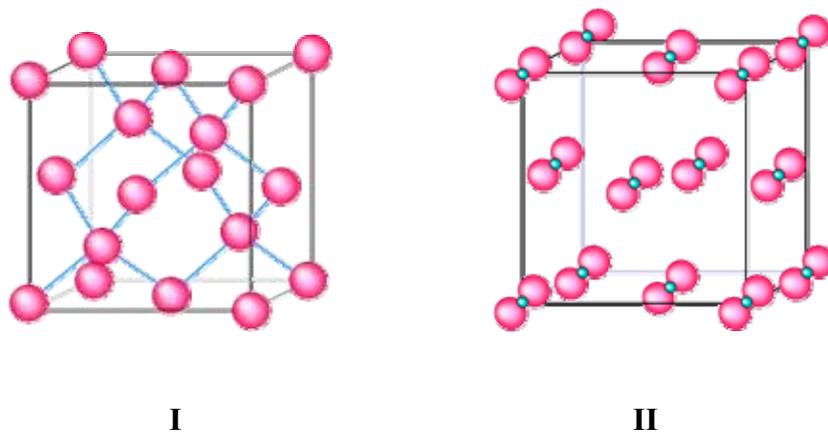


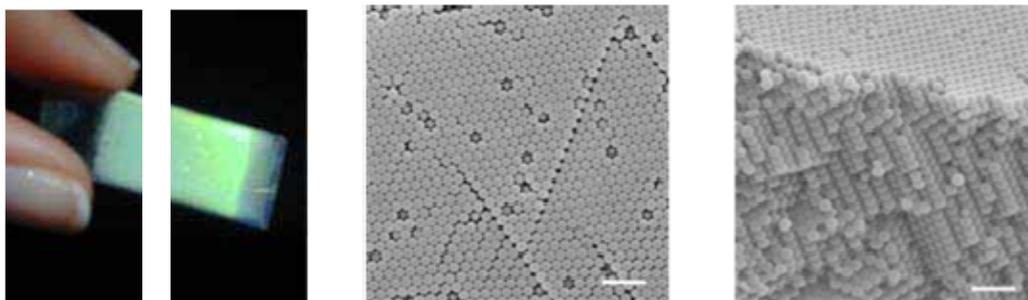
Figure 27 : Schémas de structures diamant composées **I)** de tétraèdres, **II)** de dimères.

B. Organisation des particules sur un support planaire

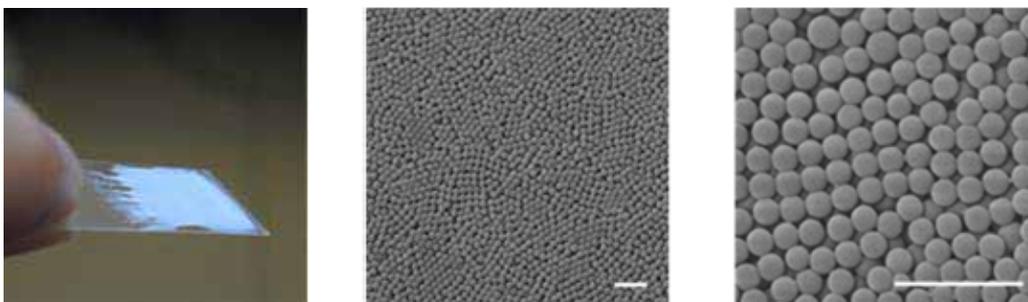
Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une approche simple basée sur l'évaporation contrôlée d'une solution colloïdale sur un substrat. [20] Nous avons ainsi immergé une lame de verre dans une suspension aqueuse de particules de morphologie contrôlée (concentration : 0,01% massique). Puis, nous avons placé l'ensemble dans une étuve à 50°C afin de contrôler l'évaporation de l'eau.

Ce procédé de déposition met en jeu des forces capillaires sous forme d'interactions attractives entre les particules au niveau du ménisque créé par le liquide sur le substrat. L'ajustement de plusieurs paramètres tels que la concentration de la suspension ou la vitesse d'évaporation permet de contrôler la qualité et l'épaisseur du matériau élaboré. [21]

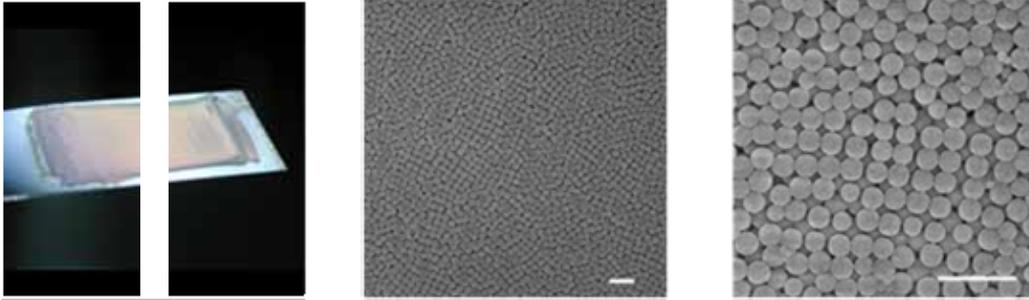
Les dépôts de particules ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Comme le montre la *Figure 28*, ils sont formés de plusieurs couches et leur épaisseur est homogène sur plusieurs dizaines de microns.



I



II



III

Figure 28 : Photographies et clichés MEB de cristaux colloïdaux élaborés à partir de : **I)** Latex de polystyrène ($D_{PS} = 250 \text{ nm}$), **II)** Dimères hybrides ($D_{PS} = 231 \text{ nm}$), **III)** Tétraèdres hybrides ($D_{PS} = 213 \text{ nm}$). Echelle : $1 \mu\text{m}$.

Nous pouvons noter que les latex de polystyrène s'organisent en réseau hexagonal, comme le montrent les clichés de la *Figure 28 I*. Quelques lignes de dislocations formant des angles réguliers de 60° sont visibles. En revanche, les entités hybrides (tétraèdres et dimères) sont assemblées de façon différente. En effet, nous pouvons observer des zones de plusieurs microns carrés correspondant à un arrangement « cubique » des colloïdes. Une observation fine des clichés de la *Figure 28 II* permet de distinguer les dimères hybrides, principalement associés de façon perpendiculaire les uns aux autres.

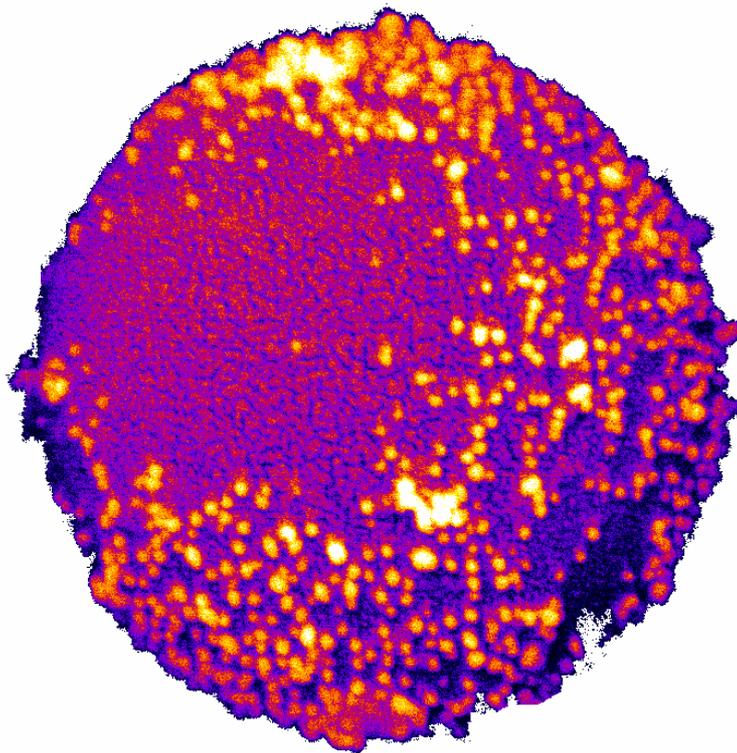
Il est probable que la présence d'impuretés de forme variable au sein des suspensions initiales ne permet pas d'observer la formation de matériaux présentant un seul type d'organisation sur de grandes distances. Néanmoins, ces travaux préliminaires sont encourageants et justifient des études ultérieures de lots de particules hybrides mieux calibrées. Il conviendra alors d'analyser en détail les interactions potentielles entre ces entités colloïdales, qui gouvernent leur organisation au sein des structures cristallines visées.

Références

- 1 S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, S. Ravaine, *Chem. Mater.*, **17**, 3338-3344 (2005).
- 2 S. Reculosa, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, N° 2807 (2004).
- 3 S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.*, **14**, 2354-2359 (2002).
- 4 T.Y. Chow, *Combinatorica*, **15**, 155-158 (1993).
- 5 V.N. Manoharan, M.T. Elsesser, D.J. Pine, *Science*, **301**, 483-487 (2003).
- 6 E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 293-308 (1998).
- 7 K. Furusawa, T. Kimura, T. Tagawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 69-76 (1986).
- 8 A.M. Livshits, Y.E. Lozovik, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 577-583 (1999).
- 9 a) N.J.A. Sloane, R.H. Hardin, T.D.S. Duff, J.H. Conway, *Discrete Comput. Geom.*, **14**, 237-259 (1995); b) U. Betke, M. Henk, J.M. Wills, *Discrete Comput. Geom.*, **13**, 297-311 (1995); c) J. Appelbaum, Y. Weiss, *Meas. Sci. Technol.*, **10**, 1015-1019 (1999); d) S. Hubbert, T.M. Morton, *Journal of Approximation Theory*, **129**, 28-57 (2004).
- 10 M.L. Mansfield, L. Rakesh, D.A. Tomalia, *J. Chem. Phys.*, **105**, 3245-3249 (1996).
- 11 M. Berger, *Dossier pour la Science*, **41**, 40-43 (2003).
- 12 a) Y. Lu, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **13**, 415-420 (2001); b) Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Langmuir*, **18**, 7722-7727 (2002).
- 13 <http://www.opales-mineraux.com/>
- 14 a) E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059-2062 (1987); b) S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486-2489 (1987).
- 15 K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3152-3155 (1990).
- 16 a) S.H. Park, D. Qin, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **10**, 1028-1032 (1998); b) G.A. Ozin, S.M. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 95-104 (2001); c) S.M. Yang, H. Míguez, G.A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 425-431 (2002); d) Y. Yin, Z.Y. Li, Y. Xia, *Langmuir*, **19**, 622-631 (2003).
- 17 a) F. García-Santamaria, C. López, F. Meseguer, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2309-2311 (2001); b) F. García -Santamaria, H.T. Miyazaki, A. Urquía, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. López, *Adv. Mater.*, **14**, 1144-1147 (2002).
- 18 Z.-Y. Li, J. Wang, B.-Y. Gu, *Physical Review B*, **58**, 3721-3729 (1998).
- 19 Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li, *Adv. Mater.*, **13**, 409-413 (2001).
- 20 P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin, *Chem. Mater.*, **11**, 2132-2140 (1999).
- 21 a) K. Nagayama, *Colloids and Surfaces A*, **109**, 363-374 (1996); b) H. Cong, W. Cao, *Langmuir*, **19**, 8177-8181 (2003).

Chapitre IV

Synthèse de particules dissymétriques



Cliché MEB colorisé d'une particule « Janus »

I. Introduction

A. De la symétrie à la dissymétrie

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. Ainsi elle règne en tous points sur notre environnement, que ce soit par sa présence ou par sa violation en peinture, en sculpture, en architecture ou en musique. Souvent, la symétrie introduit un ordre, une perfection des dimensions comme dans la description du corps humain réalisée par da Vinci, la « Vénus » de Botticelli, ou bien plus récemment les peintures abstraites de Wassily Kandinsky telles que « Farbstudie Quadrate ».

D'une manière analogue, l'architecture classique a été longtemps dominée par la symétrie : la pyramide de Gizeh, le Parthénon à Athènes sont issus de structures organisées où chaque détail respecte la symétrie d'ensemble de l'édifice. Toutefois, le XX^{ème} siècle fut marqué par l'apparition de structures asymétriques. Parmi les exemples les plus célèbres, nous pouvons citer « l'Arche de la Défense » dont l'emplacement n'est pas dans l'axe des Champs Elysées ou la « Cité Radieuse » de Le Corbusier, à Marseille, dont la périodicité des appartements induit la disparition de tout effet de répétition architecturale.

Si la symétrie traduit un esthétisme certain, son rôle en science est fondamental dans l'interprétation de nombreux phénomènes. Le raisonnement de symétrie le plus célèbre dans l'Antiquité est celui de la description des cinq polyèdres convexes réguliers dénommés aujourd'hui « polyèdres de Platon » que sont le tétraèdre, le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre et l'icosaèdre. Deux mille ans plus tard, Kepler exploita cette description afin de décrire le nombre et la disposition des planètes au sein de notre système solaire. Ainsi, il avança que ces dernières pouvaient s'inscrire dans des sphères circonscrites aux cinq corps platoniciens.

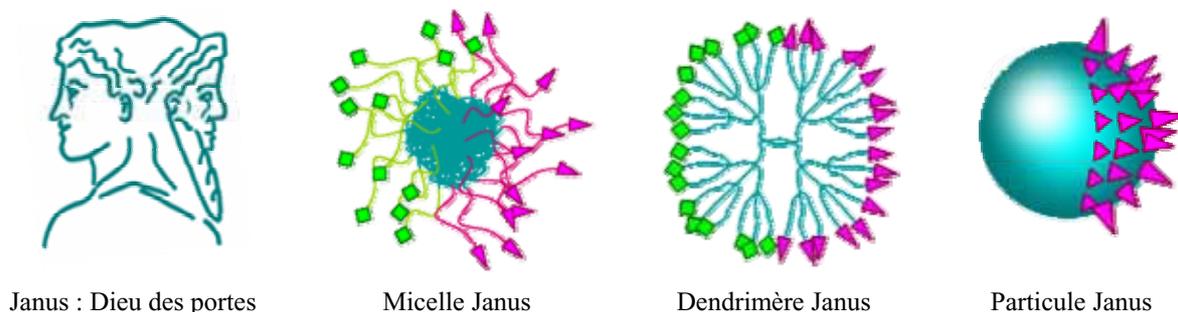
L'exemple le plus marquant illustrant l'importance de la symétrie dans les sciences est la cristallographie. Cette dernière est née à la fin du XVIII^{ème} siècle avec René Just Haüy qui montra que la forme des cristaux était dictée par l'organisation d'un petit nombre de molécules élémentaires. Ainsi, les variations de propriétés chimiques ou physiques d'un matériau pouvaient être expliquées par l'ordre symétrique induit par la présence de systèmes cristallins.

L'art, la nature et les phénomènes chimiques pouvant intervenir à l'échelle nanométrique sont ainsi étroitement liés à la notion de symétrie. Cependant, dès 1848, Louis Pasteur s'est intéressé à des éléments non symétriques. Il est à l'origine de la « dissymétrie moléculaire », qui sera considérée comme le fondement de la stéréochimie et qui a marqué un nouvel essor dans la chimie moderne. Lors de ses travaux, il nota que certains éléments possédant une structure dissymétrique, notamment l'acide tartrique, présentaient une activité optique qu'il résuma en ces mots : « La vie est fonction de la dissymétrie de l'univers ». [1]

En 1894, Pierre Curie rédigea un mémoire sur « La symétrie dans les phénomènes physiques » dans lequel il transposa les raisonnements basés sur la symétrie induite par la cristallographie à l'ensemble de la physique, afin d'interpréter l'apparition d'une polarisation électrique dans l'axe de symétrie d'un cristal. Ces phénomènes, plus connus aujourd'hui sous le nom de piezoélectricité ont marqué la physique et la chimie moderne et peuvent être résumés selon la phrase : « C'est la dissymétrie qui crée le phénomène. » [2] Depuis ces travaux précurseurs, la dissymétrie inhérente aux structures cristallines ou moléculaires a été l'objet d'études approfondies. Récemment, ces recherches ont été étendues à l'échelle particulaire. [3] Aujourd'hui, la communauté scientifique s'intéresse à la réalisation de colloïdes multifonctionnels. A cette fin, la dissymétrisation de particules est un axe de recherche privilégié. [4] En effet, l'association d'un comportement asymétrique aux propriétés originales (*e.g.* optiques, magnétiques...) inhérentes à la nature des entités colloïdales peut permettre d'envisager la réalisation de matériaux uniques et révolutionnaires. Du point de vue des applications, les particules dissymétriques pourraient présenter des propriétés très intéressantes comparativement à leurs homologues symétriques. Elles pourraient ainsi par exemple 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 de nouveaux nanobjets bifonctionnels à vocation biologique, aspects sur lesquels nous reviendrons dans la suite de ce manuscrit.

En 1991, lors du discours prononcé à l'occasion de la réception de son prix Nobel, Pierre Gilles De Gennes fut le premier à utiliser le terme original « Janus » afin de décrire des particules présentant des hémisphères dont la surface n'est pas homogène d'un point de vue chimique. [5] Ce terme fut proposé en référence au dieu Janus qui dans l'antique civilisation Romaine était le dieu des portes, généralement représenté par deux visages regardant dans deux directions opposées, symbolisant ainsi la dualité entre deux notions, telles que le passé et le futur, la vie et la mort, la paix et la guerre. [6]

Cette dénomination a été étendue à toutes les entités présentant une asymétrie de surface. Ainsi, une micelle, un dendrimère ou une particule bifonctionnelle peuvent être considérés comme des structures « Janus ». (Figure 1)



Janus : Dieu des portes

Micelle Janus

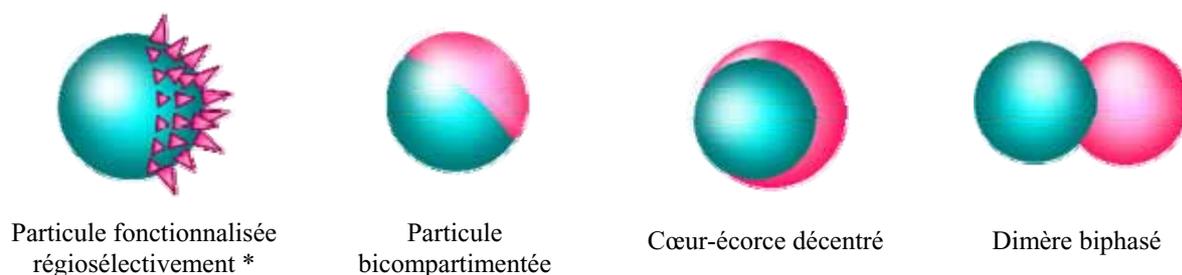
Dendrimère Janus

Particule Janus

Figure 1: Représentation schématique d'entités « Janus ».

* Le symbole ▲ représente une fonction chimique ou une entité particulaire.

A l'échelle particulaire, le terme « Janus » peut s'étendre à toute une catégorie d'objets dont le caractère dissymétrique est issu de l'association de deux matériaux. La plupart des travaux présentés en introduction tels que ceux concernant l'utilisation d'une matrice bi- [7], ou tri-dimensionnelle [8] permettent de générer des particules présentant des asymétries de forme plus ou moins complexes, pouvant également être considérées comme des entités « Janus ». (Figure 2)



Particule fonctionnalisée régiosélectivement *

Particule bicompartimentée

Cœur-écorce décentré

Dimère biphasé

Figure 2: Schémas de structures « Janus » particulières.

La réalisation de tels matériaux suscite actuellement un grand intérêt auprès de la communauté scientifique internationale. Diverses procédures de dissymétrisation de particules initialement sphériques et isotropes par voie chimique ou physico-chimique ont été développées. Elles peuvent être classées en trois catégories : i) la modification toposélective de surface, ii) la séparation de phase, iii) la nucléation de surface. Ces deux dernières voies ont été décrites dans le *Chapitre I*. Ainsi, nous allons nous intéresser ici plus particulièrement à l'exploitation d'une interface dans la réalisation de particules « Janus ».

B. Modification toposélective de surface

L'une des principales difficultés dans la réalisation de particules « Janus » à partir de sphères colloïdales est de modifier de façon spécifique un hémisphère sans altérer le second. Une stratégie intéressante consiste à déposer les sphères sur une interface qui va jouer un double rôle : i) l'organisation et l'assemblage des particules, ii) la vectorisation de l'agent dissymétrisant. L'interface, tout comme l'agent actif, peuvent varier d'une voie à l'autre comme le montre la *Figure 3*.

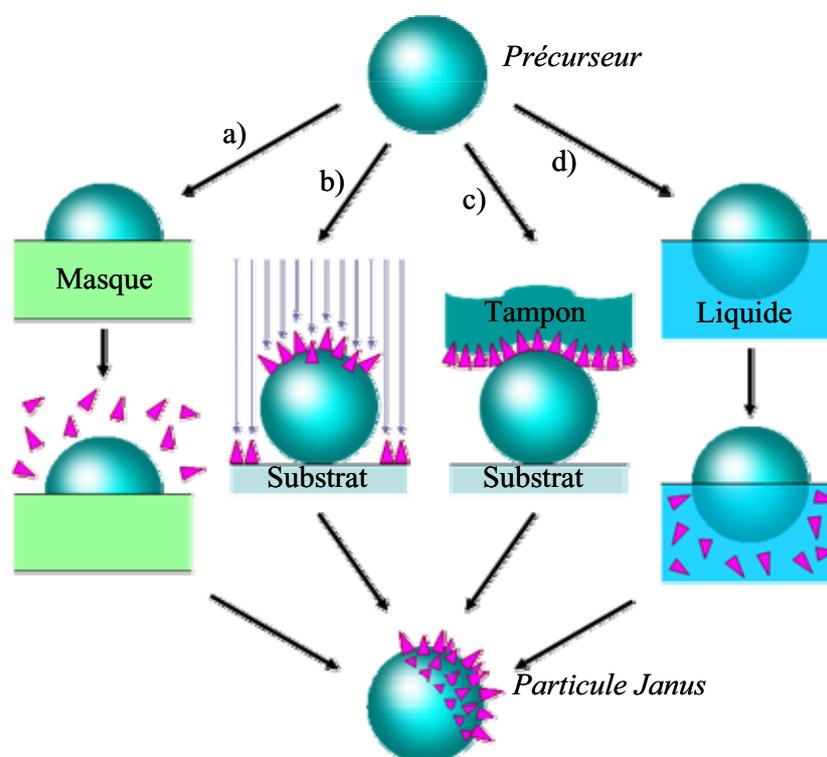


Figure 3 : Schéma de principe de quatre voies permettant la modification toposélective de surface de particules placées à une interface : **a)** Technique basée sur un masquage temporaire (verniss, couche polymère, gel...), **b)** Technique utilisant un flux orienté, **c)** Technique d'impression par microcontact, **d)** Technique basée sur l'immersion partielle de la particule dans un milieu réactif.

Modification de surface de particules partiellement masquées

L'immobilisation de particules micrométriques dans un solide résorbable a été utilisée à de nombreuses reprises afin de fonctionnaliser de manière régiosélective des particules sphériques. Le premier travail, réalisé par Casagrande et Veyssié [9], décrit la formation de particules dissymétriques à partir de billes de silice hydrophiles (40-50 μm).

Celles-ci ont été partiellement protégées par un vernis cellulosique, permettant la fonctionnalisation sélective de l'hémisphère libre avec de l'octadécyltrichlorosilane. Après dissolution du vernis, l'un des hémisphères présente un caractère hydrophobe alors que l'autre partie conserve un caractère hydrophile, comme le montrent les clichés de microscopie optique de la *Figure 4*. Ceux-ci révèlent en effet que la vapeur d'eau se condense sous la forme d'un film aqueux continu sur l'hémisphère vierge et sous la forme de gouttelettes individuelles sur l'hémisphère fonctionnalisé.

La réalisation de telles microsphères composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe permet de les considérer comme des particules amphiphiles. De nombreux travaux basés sur l'étude des tensions interfaciales entre liquides non miscibles montrent que l'utilisation de tels objets est une voie très prometteuse afin de générer des tensioactifs particuliers. [10]

De nos jours, où de nombreuses molécules organiques comme certains tensioactifs moléculaires sont vouées à disparaître du fait de leur toxicité, l'introduction dans des milieux complexes de particules dissymétriques s'avère donc d'un grand intérêt dans divers domaines (alimentaire, cosmétologie ou biomédical).

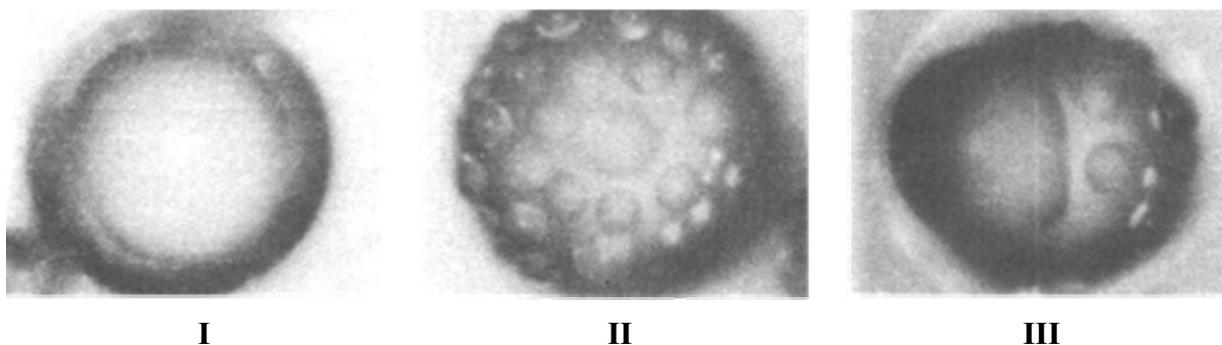


Figure 4 : Images de microscopie optique illustrant le caractère régiospécifique de la condensation de vapeur d'eau sur une particule amphiphile. **I)** Face hydrophile, **II)** Face hydrophobe, **III)** Particule vue de côté.⁹

La méthode développée par Casagrande et Veyssié est néanmoins inappropriée pour les particules nanométriques, compte tenu de la difficulté à réaliser des couches de vernis, de gels [11] ou de films photosensibles [12] d'une épaisseur inférieure au micromètre.

Modification de surface sous flux orienté

L'immobilisation de microsphères sur un substrat peut également être exploitée afin d'exposer la partie non masquée à un flux directionnel. Cette technique, généralement employée pour le dépôt par évaporation d'un film métallique (or, titane, argent ou cuivre) ou d'oxyde métallique (Al_2O_3 ou TiO_2), peut être appliquée à des particules de nature et de taille très variées. [13] Néanmoins, une étude récente a montré que, pour des diamètres inférieurs à la centaine de nanomètres, le dépôt d'un film régulier s'avérait très délicat. [14]

Il est à noter qu'une étape ultérieure de recuit du film métallique peut conduire à la formation d'un microcristal à la surface du précurseur (phénomène de démouillage), alors que la dissolution du cœur de silice avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) ou la calcination du cœur organique permet de récupérer des demi-coques métalliques. [15] (*Figure 5*)

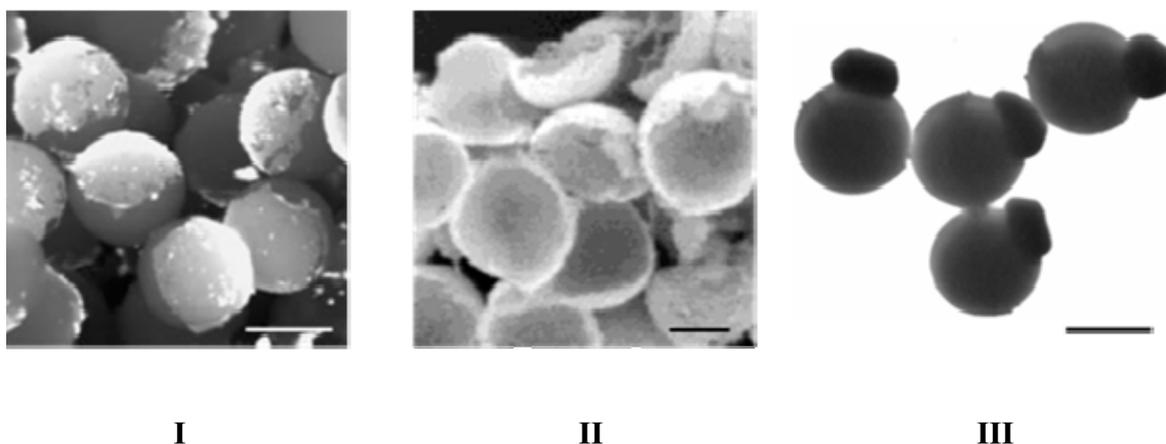


Figure 5 : *I*) Image MEB de particules décorées de façon dissymétrique par une demi-coque métallique.¹³ Echelle : 2 μm , *II*) Image MEB de demi-coques d'or obtenues après dissolution du cœur de silice.^{15, a} Echelle : 200 nm, *III*) Image MET de particules de silice décorées par un microcristal d'or résultant de la réorganisation structurale d'une demi-coque d'or.^{15, b} Echelle : 500 nm.

Les applications inhérentes à la formation de particules organiques ou inorganiques couvertes d'une demi-coque métallique sont nombreuses, notamment dans le domaine biomédical. En effet, il est possible d'envisager une chimie sélective sur chaque hémisphère permettant ainsi leur utilisation dans la réalisation de biocapteurs optiques ou de sondes à reconnaissance spécifique. [16]

Modification de surface par impression

L'impression par microcontact est une voie simple et efficace permettant de produire des structures d'asymétrie contrôlée. Une étude décrite dans la littérature est basée sur l'attraction électrostatique entre un tensioactif ionique initialement déposé sur un tampon de PDMS, qui est amené au contact d'une monocouche de particules de latex de charge opposée. Seule la surface en contact avec le tampon est ainsi modifiée et peut par la suite être marquée avec des lipides fluorescents ou des nanoparticules. [17]

Modification de surface par immersion partielle dans un milieu réactif

L'arrangement de particules sphériques à la surface d'un liquide contenant un agent réactif permet de générer des particules dissymétriques. Ainsi, l'épandage de sphères de silice ($D=100$ nm) préalablement fonctionnalisées par des groupements amine, à la surface d'une solution aqueuse de nanocolloïdes d'or chargés négativement a permis de fabriquer des particules « Janus ». [18] (*Figure 6 I*)

Fujimoto *et al.* ont développé une approche similaire pour adsorber régiosélectivement des latex de polystyrène nanométriques ($D=200$ nm) à la surface de microsphères de polystyrène ($D=2$ μm), comme l'illustre la *Figure 6 II*. [19]

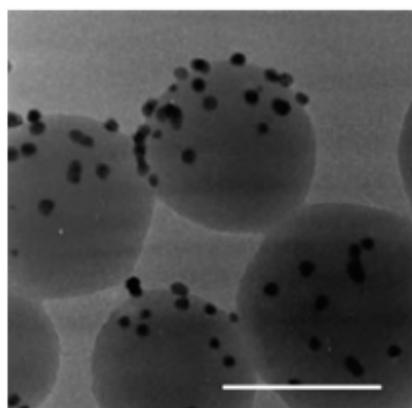
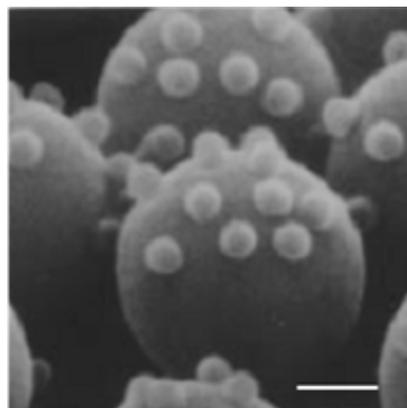
**I****II**

Figure 6 : **I)** Cliché MET de particules « Janus » silice/or.¹⁸ Echelle : 100 nm, **II)** Cliché MEB de microsphères de polystyrène décorées par des nanoparticules de polystyrène.¹⁹ Echelle : 5 μm .

Toutes les voies présentées précédemment permettent de préparer des particules dissymétriques à partir de précurseurs sphériques. Cependant, compte tenu de l'utilisation d'une interface bidimensionnelle, elles ne permettent la fabrication que d'une faible quantité de particules, ce qui constitue une limitation quant aux applications envisagées.

La *Figure 7* présente la masse de particules qu'il est possible de réaliser en fonction des différentes techniques précédemment décrites. Il apparaît que la production d'objets dissymétriques de taille inférieure au micron ne peut conduire qu'à l'obtention de quelques centaines de milligrammes de produit fini par expérience. Dans le but de synthétiser des nanoparticules dissymétriques en plus grande quantité, l'utilisation d'une interface comme outil de dissymétrisation a été généralisée à des systèmes présentant une plus grande quantité d'interface, telles que des suspensions de microparticules ou des émulsions.

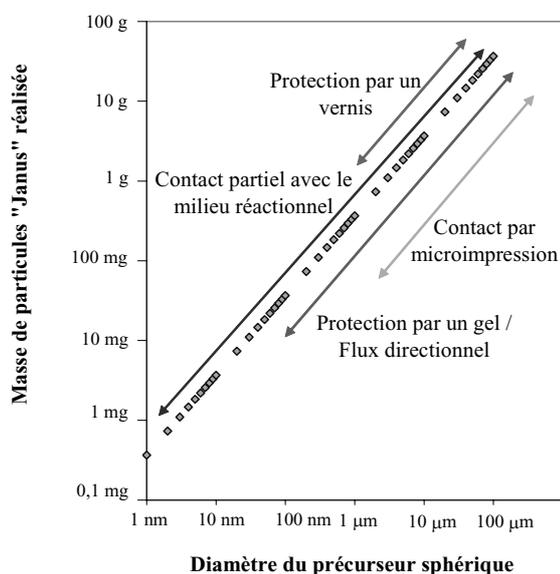


Figure 7 : Masse de particules « Janus » qu'il est possible de réaliser grâce à l'ensemble des techniques présentées précédemment pour une densité de précurseur similaire à la silice ($d = 2,2$) et dans un réacteur développant une surface de 1 m^2 .

Vers une grande quantité d'interface

Dans un premier exemple, Gu *et al.* ont utilisé des émulsions stabilisées par des particules dans le but de former des hétérodimères inorganiques. L'immersion partielle de particules de magnétite (Fe_3O_4) à la surface des gouttes d'huile permet d'observer la croissance de colloïdes d'argent uniquement sur leur hémisphère en contact avec la phase aqueuse. [20]

Selon une approche similaire, des colloïdes sphériques micrométriques ont aussi été utilisés comme substrat afin de réaliser des modifications de surface toposelectives. Poncet-Legrand *et al.* [21] ont ainsi greffé temporairement des sphères de silice fonctionnalisées par des groupements amine à la surface de microparticules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) afin de les protéger partiellement. L'adsorption de nanocolloïdes d'or sur la surface de l'hémisphère resté en contact avec le milieu réactionnel a permis de synthétiser des particules « Janus ». (Figure 8 II)

Mimant un procédé de biominéralisation, Strohm et Löbmann ont immobilisé des nodules de polystyrène à la surface de bulles de mousse et de gouttes d'émulsion afin de les recouvrir par un film d'oxyde de titane (TiO₂). [22] Ils ont ainsi obtenu une monocouche organisée de particules dissymétriques.

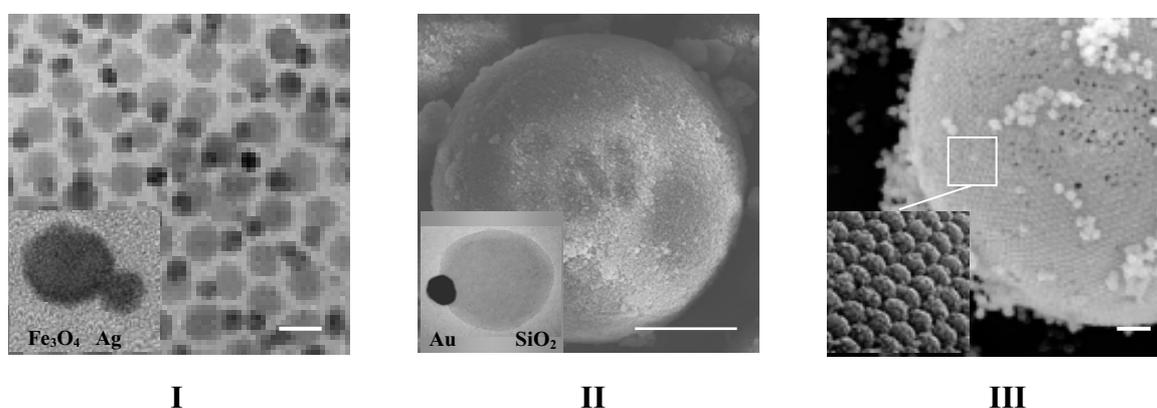


Figure 8 : **I)** Image MET d'hétérodimères Fe₃O₄/Ag.²⁰ Echelle : 10 nm, **II)** Image MEB d'une particule de PMMA recouverte de nanoparticules de silice. Echelle : 8 μm. Encart : Cliché MET d'une particule de silice de 100 nm décorée par un nanocolloïde d'or.²¹, **III)** Image MEB de latex de polystyrène organisés à la surface d'une bulle de mousse après minéralisation. Echelle : 10 μm. Encart : Vue en fort grossissement de la surface de la bulle de mousse.²²

L'objectif principal de ce chapitre est de montrer comment modifier de façon régiosélective la surface d'une particule. Comme nous venons de le voir, diverses procédures de dissymétrisation de particules initialement sphériques ont été réalisées par l'exploitation d'interfaces variées. En nous inspirant de l'ensemble de ces travaux, nous avons développé deux voies de synthèse de particules de silice dissymétriques basées sur le masquage partiel d'un de leurs hémisphères.

II. Synthèse de particules dissymétriques à partir de dimères biphasés

A. Stratégie

Les dimères silice/polystyrène synthétisés au chapitre précédent sont de très bons candidats pour la réalisation de particules « Janus » bifonctionnelles lors d'une étape de post-fonctionnalisation régiosélective. [23] En effet, la structure des dimères hybrides correspond à un masquage partiel de la surface minérale par le nodule polymère. Ainsi, il est possible d'envisager la fonctionnalisation sélective de la surface minérale en contact avec le milieu réactionnel à l'aide d'un organosilane par exemple. La désolidarisation du nodule de polystyrène de la particule de silice par apport d'énergie peut alors conduire à la création d'une surface minérale libre qu'il est de nouveau possible de fonctionnaliser à l'aide d'un organosilane différent du précédent. [24] Une particule sphérique présentant en surface deux zones chimiquement distinctes peut alors être obtenue. Le schéma de principe des diverses étapes mises en jeu est explicité sur la *Figure 9*.

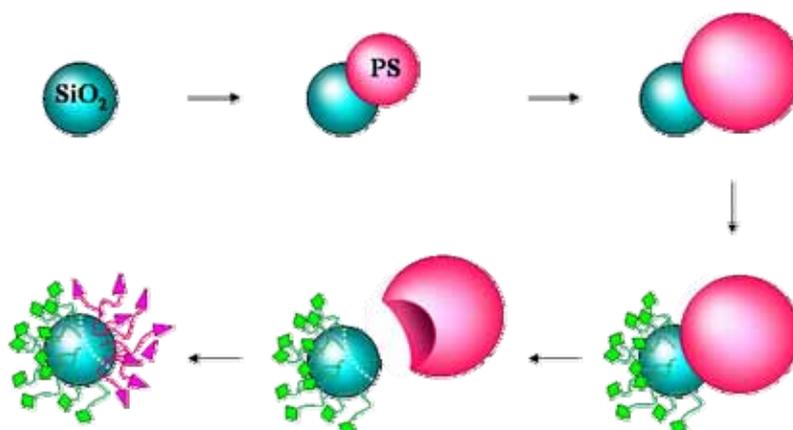


Figure 9 : Schéma de principe de la synthèse de particules dissymétriques à partir de dimères hybrides.

B. Expériences

La synthèse de dimères hybrides a été réalisée selon le mode opératoire décrit au chapitre précédent. La surface des particules de silice non masquée par le nodule de polystyrène a été dans un premier temps fonctionnalisée par des groupements amine *via* le greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Après dialyse, la suspension de dimères a ensuite été placée dans un bain à ultrasons afin de désolidariser les nodules polymères de la surface minérale, selon un protocole décrit en *Annexe 3*.

L'énergie ainsi apportée est suffisamment importante pour entraîner la désolidarisation des dimères hybrides comme l'illustrent les clichés présentés sur la *Figure 10*. En effet, nous pouvons constater la présence de nodules polymères comportant une empreinte sphérique qui matérialise leur ancrage préalable sur les sphères minérales.

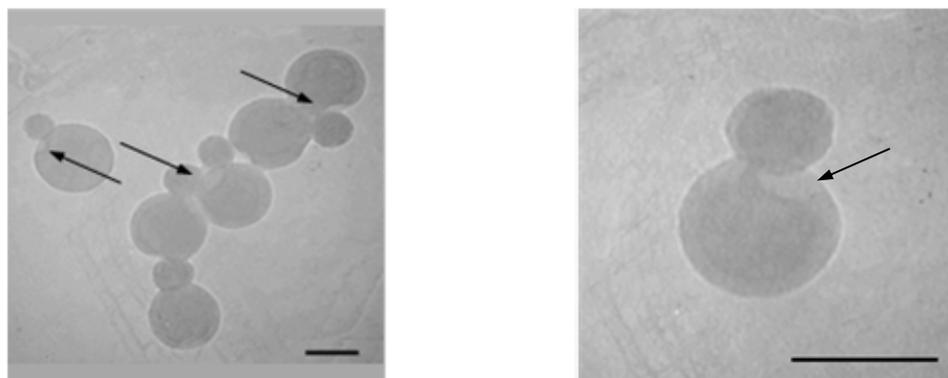


Figure 10 : Clichés MET de dimères après avoir été soumis à des ultrasons. Les flèches pointent l'encoche circulaire témoignant de l'ancrage préalable des nodules de polystyrène sur les billes de silice. Echelle : 100 nm.

Les nodules organiques et les particules de silice ont ensuite été séparés par centrifugation. L'analyse de clichés MET dont certains sont représentés *Figure 11* permet d'affirmer que l'efficacité de cette étape de purification est supérieure à 95%.

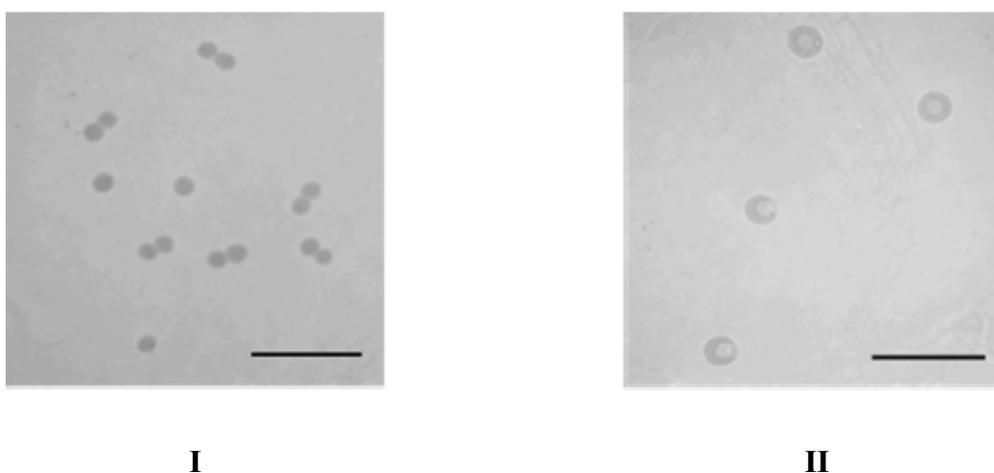


Figure 11 : I) Particules de silice après séparation par centrifugation, II) Nodules de polystyrène marqués de l'empreinte de la silice après séparation par centrifugation. Echelle : 500 nm.

Afin de révéler le caractère dissymétrique des billes de silice « Janus » obtenues, nous avons tiré profit de l'affinité des nanocolloïdes d'or pour les fonctions amine, déjà mise en évidence par Halas *et al.*. [25] Nous avons ainsi laissé incuber une suspension aqueuse de particules de silice en présence de nanocolloïdes d'or (*Annexe 3*), synthétisés selon le mode opératoire décrit par Grabar *et al.*. [26]

Les clichés MET de la *Figure 12* montrent clairement une adsorption régiosélective des nanocolloïdes d'or à la surface des sphères minérales, une zone restée vierge étant toujours visible.

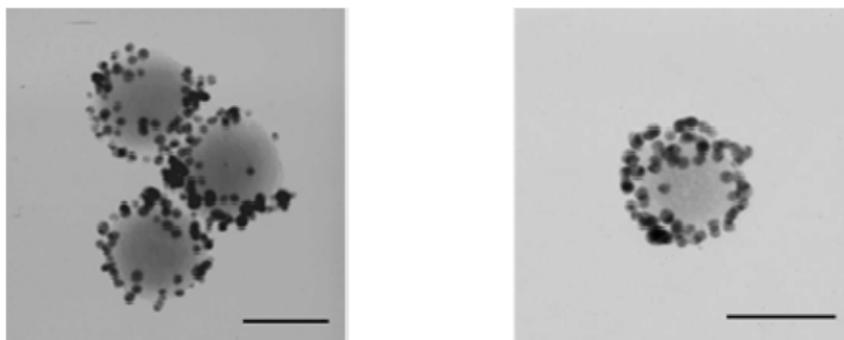


Figure 12 : Clichés MET de particules « Janus » dont le caractère dissymétrique est révélé par l'adsorption régiosélective de nanocolloïdes d'or. Echelle : 100 nm.

Par comparaison avec des échantillons témoins réalisés dans des conditions opératoires similaires à partir de particules de silice vierges ou entièrement fonctionnalisées par des groupements amine (*Figure 13*), nous pouvons affirmer que la zone minérale non recouverte par des nanocolloïdes d'or correspond à la surface initialement masquée par le nodule de polystyrène.

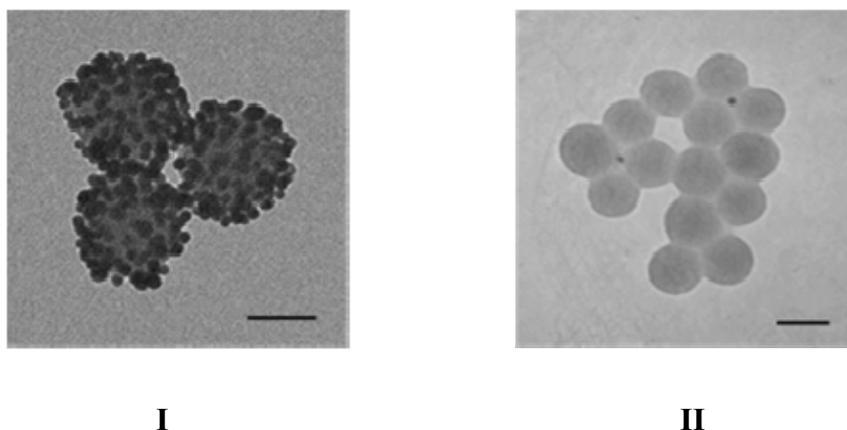
**I****II**

Figure 13 : Clichés MET de particules de silice, **I**) entièrement fonctionnalisées par des groupements amine, **II**) vierges, après incubation dans une solution colloïdale d'or. Echelle : 100 nm.

Toutefois, l'interprétation des clichés de microscopie ne permet pas toujours de statuer sur le caractère dissymétrique des entités « Janus ». En effet, selon la disposition des particules sur la grille d'observation, ces dernières peuvent apparaître totalement ou partiellement recouvertes par des nanocolloïdes d'or.

Par conséquent, nous avons envisagé la synthèse d'une coque d'or sur la surface des sphères « Janus » afin de mieux révéler leur caractère dissymétrique. (*Annexe 3*) Nous nous sommes inspirés du protocole élaboré par van Blaaderen *et al.* [27], qui consiste en l'adsorption préalable de nanocolloïdes d'or de faible diamètre (2-3 nm), puis en la croissance d'une coque métallique à partir de ces germes. [28]

La *Figure 14* représente les résultats que nous avons obtenus. Là encore, la comparaison avec un lot de silice entièrement aminée (cliché de la *Figure 14 I*) permet de statuer quant au caractère dissymétrique des sphères « Janus », même si celles-ci apparaissent parfois agrégées, ce qui rend plus difficile l'interprétation des clichés de microscopie.

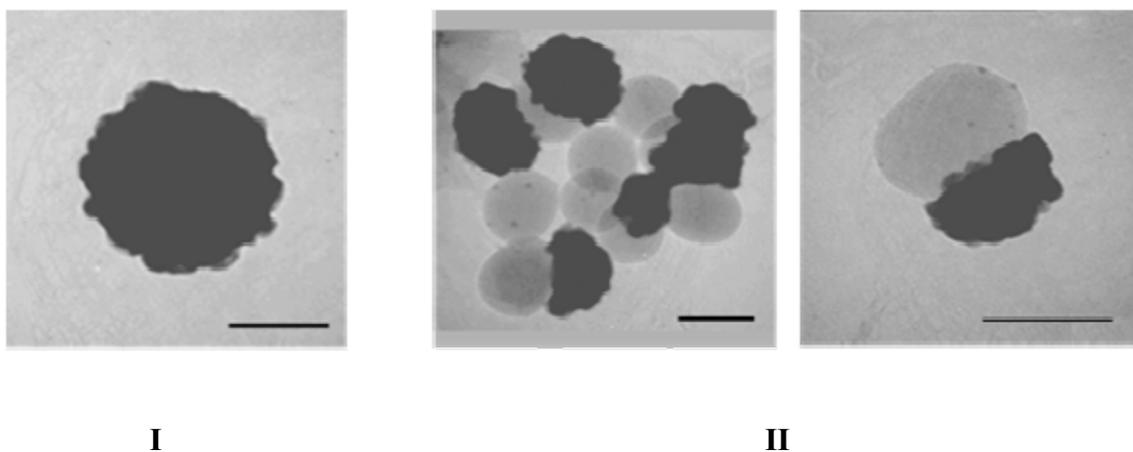


Figure 14 : Clichés MET illustrant les résultats obtenus lors de la formation d'une coque d'or sur la surface de : **I**) particules entièrement aminées, **II**) particules « Janus ». Echelle : 100 nm.

Nous avons également synthétisé des sphères bifonctionnelles à partir de dimères hybrides. Nous avons pour cela fonctionnalisé la partie minérale de ces derniers avec des groupements méthyle en greffant l'éthoxytriméthylsilane. Après séparation des parties minérales et organiques, la zone initialement protégée par le nodule de polystyrène a été fonctionnalisée par des groupements amine à l'aide de l'APTES.

La mise en présence des sphères bifonctionnelles ainsi obtenues avec des nanocolloïdes d'or permet là encore de mettre en évidence leur caractère dissymétrique, comme le montre la *Figure 15*. Notons que la surface décorée par l'or correspond désormais à la zone initialement masquée par le nodule polymère.

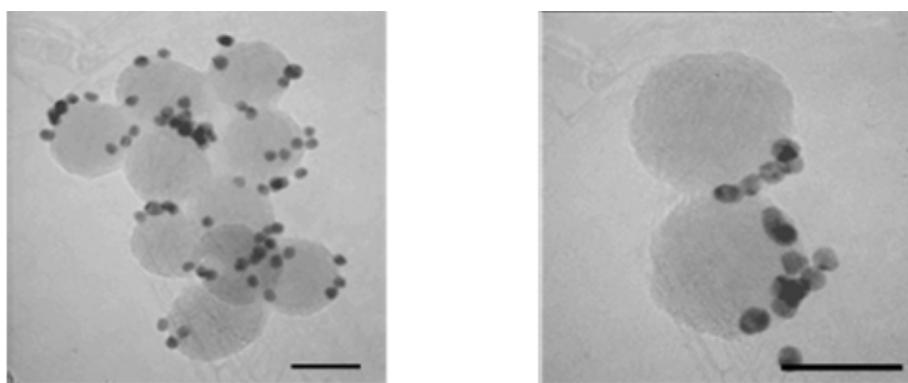


Figure 15 : Clichés MET de particules « Janus » bifonctionnelles dont le caractère dissymétrique est révélé par l'adsorption régiosélective de nanocolloïdes d'or. Echelle : 100 nm.

C. Elaboration de particules présentant plusieurs zones fonctionnalisées de manière sélective

Des études théoriques récentes ont souligné les potentialités de particules sphériques fonctionnalisées régiosélectivement en surface. [29] Celles-ci, considérées comme des briques élémentaires, pourraient former des liaisons dirigées entre-elles similairement aux atomes. [30] Ainsi, des assemblages complexes issus de ces « molécules colloïdales » pourraient être envisagés. [31] Glotzer *et al.* ont ainsi prédit que des chaînes, des feuillettes, des pyramides et bien d'autres structures pouvaient être obtenues par auto-assemblage de ce type de particules. [32]

Dans le but de réaliser de telles entités, nous nous sommes basés sur nos résultats concernant la synthèse de particules « Janus » à partir de dimères hybrides. Nous avons ainsi étendu le concept de l'utilisation du nodule de polystyrène comme masque temporaire en se servant des autres structures hybrides obtenues au *Chapitre II* comme précurseurs. La fonctionnalisation sélective de la surface minérale suivie de la désolidarisation du cœur de silice et des latex peuvent permettre d'obtenir des particules régiosélectivement fonctionnalisées, comme le montre la *Figure 16*.

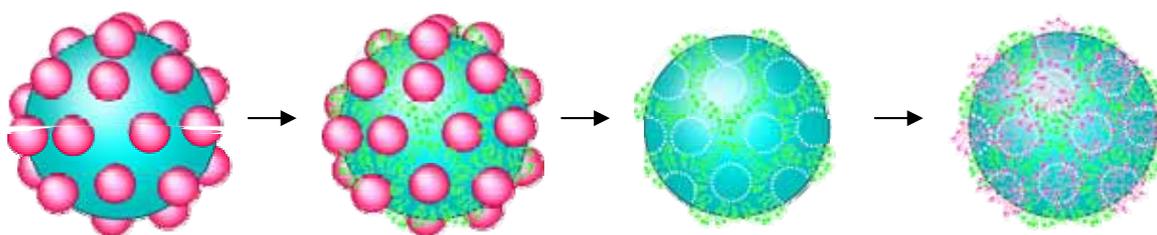


Figure 16 : Représentation schématique de la synthèse de particules régiosélectivement fonctionnalisées à partir de structures hybrides silice/polystyrène de type « framboise ».

Afin de tester la faisabilité d'une telle approche, nous avons réalisé des expériences préliminaires en utilisant des particules de type « framboise » comme précurseurs. (*Figure 17*)

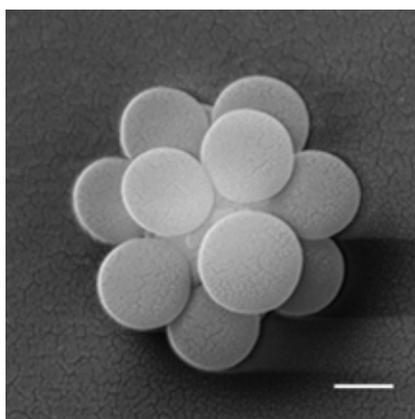


Figure 17 : Cliché MEB d'une particule de type « framboise » après 120 minutes de réaction. Echelle : 100 nm.

La surface minérale libre des entités hybrides a été fonctionnalisée par des groupements amine *via* le greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Après dialyse, la suspension colloïdale a ensuite été placée dans un bain à ultrasons afin de désolidariser les nodules polymère de la surface minérale. (*Annexe 3*) Les particules de silice ont été isolées par centrifugation et les zones fonctionnalisées ont été révélées *via* l'adsorption de nanoparticules d'or. (*Figure 18*)

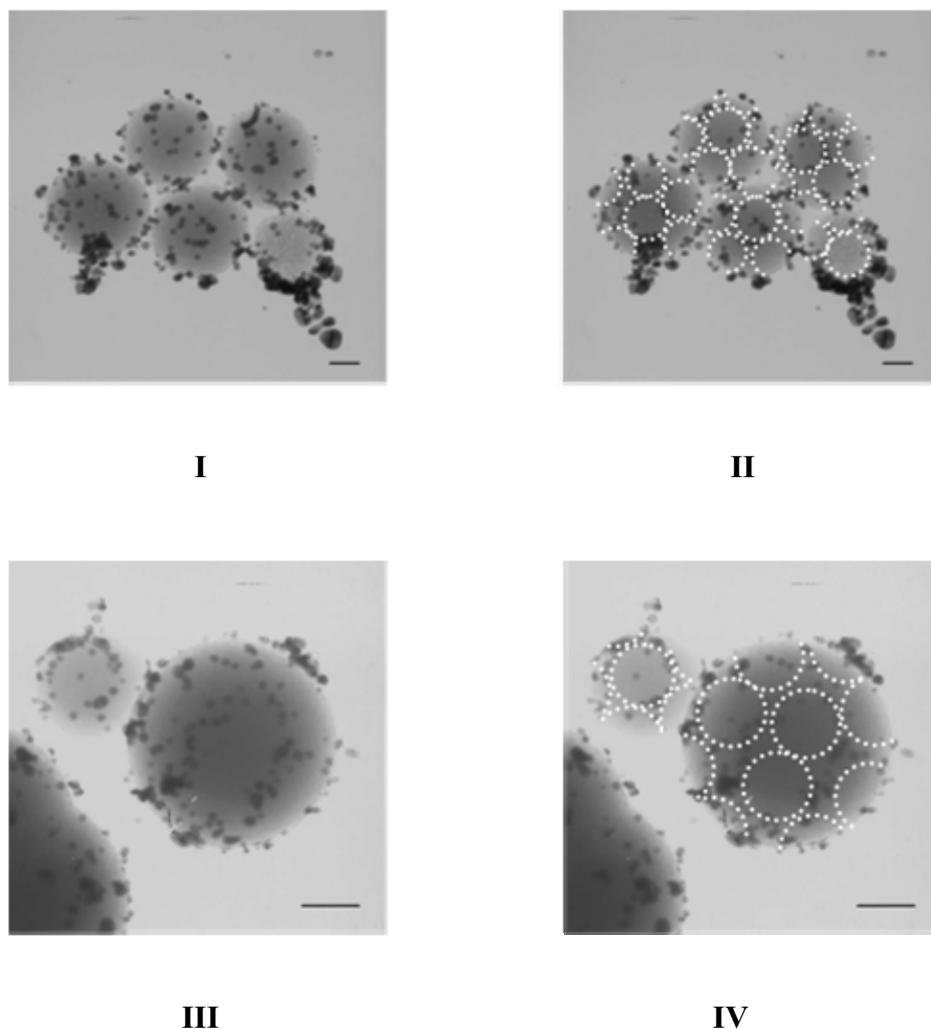


Figure 18 : *I) – III)* Clichés MET de particules fonctionnalisées de manière régiosélective après incubation en présence de nanocolloïdes d'or. *II) – IV)* Mise en évidence de la présence initiale des nodules de polystyrène. Echelle : 100 nm.

Les clichés de la *Figure 18* révèlent la présence de zones circulaires non recouvertes par des nanocolloïdes d'or à la surface des billes de silice. Ces zones sont disposées selon un arrangement compact et sont de dimension équivalente au diamètre des nodules de polystyrène initialement présents.

Nous avons également réalisé une série d'expériences en fonctionnalisant dans un premier temps la surface minérale libre des entités hybrides par des groupements méthyl *via* le greffage de l'éthoxytriméthylsilane. Après désolidarisation des entités organiques et minérales, ces dernières ont été fonctionnalisées par greffage de l'APTES et mises en présence de nanocolloïdes d'or. Les clichés de MET reproduits *Figure 19* montrent clairement une adsorption régiosélective de ceux-ci à la surface des sphères minérales, des zones circulaires entièrement recouvertes, traduisant la présence initiale des masques organiques, étant toujours visible.

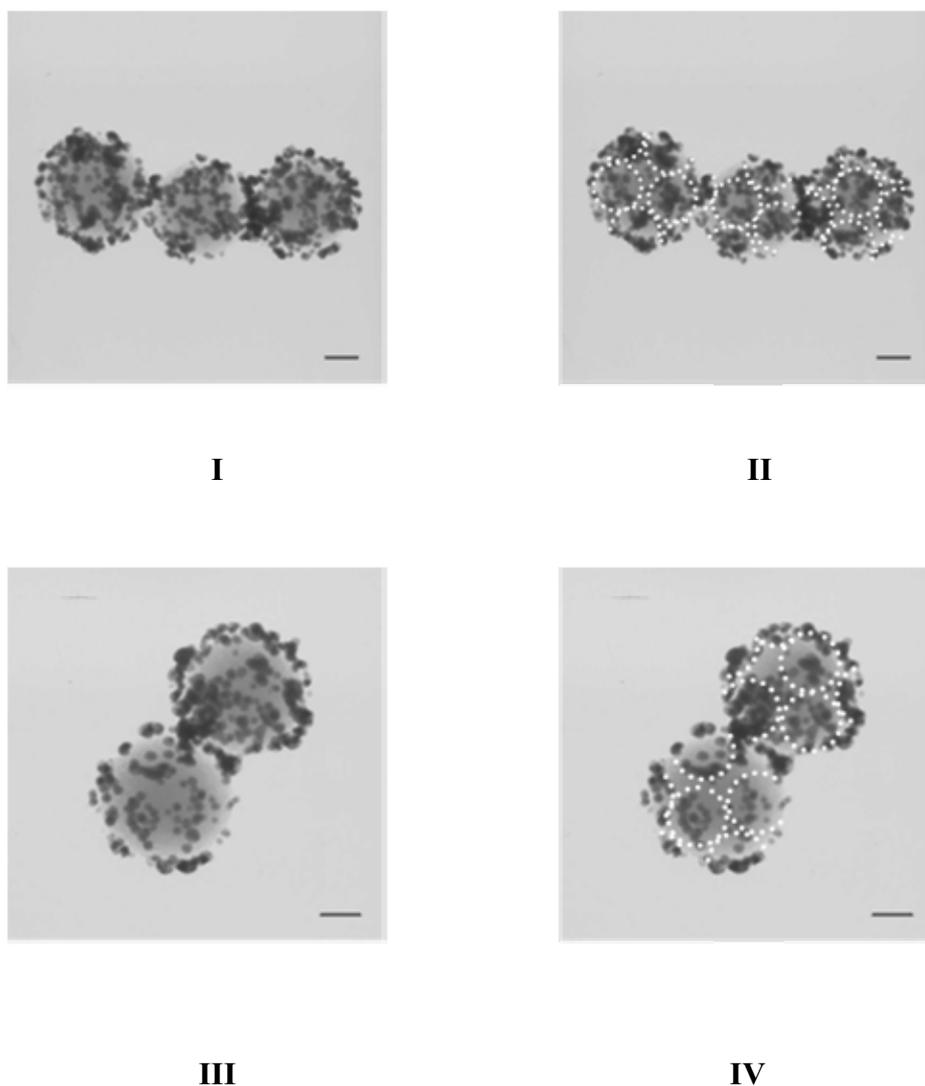


Figure 19 : *I) – III)* Clichés MET de particules fonctionnalisées de manière régiosélective après incubation en présence de nanocolloïdes d'or. *II) – IV)* Mise en évidence de la présence initiale de nodules de polystyrène. Echelle : 100 nm.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats nous laisse espérer que la synthèse de quantités importantes (quelques centaines de milligrammes) de particules colloïdales fonctionnalisées de façon régiosélective est possible. L'étude de l'auto-assemblage de telles « molécules colloïdales » pourrait donc être rapidement effectuée afin de générer de nouveaux matériaux, comme prédit théoriquement. [29, 32]

Par ailleurs, nous avons synthétisé des particules dissymétriques à partir de dimères hybrides, en utilisant le nodule de polystyrène comme un masque temporaire. Bien que très encourageante, cette approche engendre un nombre d'étapes très important (polymérisation, fonctionnalisation, séparation, purification...). De plus, les clichés de microscopie obtenus ne nous permettent pas à l'heure actuelle de déterminer l'efficacité réelle de la réaction de part le nombre très faible de particules isolées que nous avons pu observer.

Afin de pallier cette difficulté, une voie envisageable serait de travailler avec des particules de diamètre plus important. Toutefois, comme nous l'avons souligné au *Chapitre III*, la synthèse de dimères hybrides ne peut être réalisée que pour des tailles de billes de silice inférieures à 80 nm afin d'éviter la prise en masse du milieu réactionnel.

C'est pourquoi nous avons envisagé une autre voie basée sur la fabrication d'émulsions de Pickering de façon à pouvoir synthétiser des particules minérales dissymétriques de diamètre variable en grande quantité.

III. Synthèse de particules dissymétriques à partir d'une interface liquide/liquide

Comme nous l'avons mentionné en introduction de ce chapitre, les techniques d'élaboration de structures dissymétriques sont pour la plupart basées sur une modification toposélective de surface de particules sphériques, celles-ci étant placées à l'interface entre deux milieux. Ainsi, dans ce type de configuration, les deux hémisphères de la particule initiale sont susceptibles de réagir spécifiquement avec des espèces présentes dans l'un ou l'autre milieu, comme l'illustre la *Figure 20*.

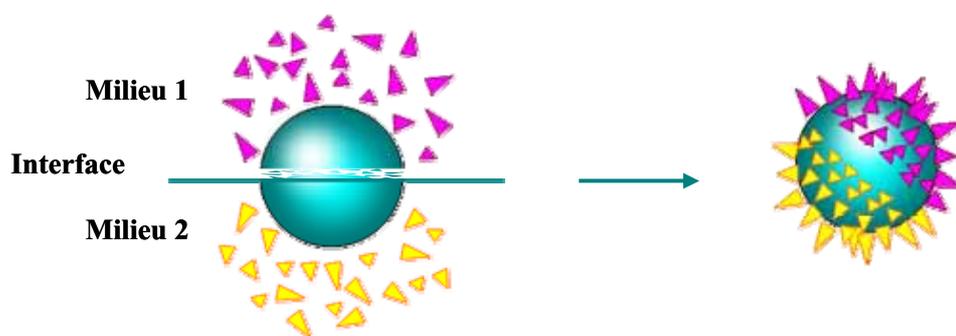


Figure 20 : Principe de dissymétrisation d'une particule sphérique placée à une interface.

Si les résultats de ces études se révèlent plutôt satisfaisants, elles présentent un certain nombre de limitations quant à la quantité de particules produites ainsi que leur dimension, généralement supérieure au micromètre.

Afin de synthétiser des particules dissymétriques sur une grande gamme de taille et à l'échelle de la centaine de milligrammes par expérience, nous avons utilisé la grande quantité d'interface générée au sein d'une émulsion de type « huile dans l'eau » comme outil de dissymétrisation. Notre approche consiste à immobiliser des sphères de silice à la surface de gouttes d'huile cristallisable dispersées dans de l'eau, puis de modifier régiosélectivement leur surface par l'ajout d'une entité réactive dans la phase aqueuse. Les particules ainsi partiellement modifiées en surface sont ensuite récupérées.

A. Elaboration et propriétés des émulsions de Pickering

Introduction générale

Une émulsion est une dispersion métastable constituée de deux phases non miscibles et d'un agent amphiphile. Au niveau microscopique, une émulsion est constituée de gouttelettes d'un des deux liquides, nommé phase dispersée, en suspension dans l'autre qui représente la phase continue. Afin de limiter tout phénomène de démixtion induit par la non miscibilité des phases, il est nécessaire d'abaisser l'énergie interfaciale du milieu par ajout d'entités tensioactives.

Dans la nature, ces agents amphiphiles sont souvent des protéines dont la configuration structurale permet la stabilisation de milieux complexes. La caséine présente dans le lait ou la lécithine de l'œuf en sont des exemples non exhaustifs. Dans l'industrie, on trouve aujourd'hui de nombreux tensioactifs de synthèse qui sont utilisés dans divers domaines tels que l'agroalimentaire (vinaigrettes), la cosmétique (crèmes), la pharmacie (pommades), le bâtiment (mastics). Ces molécules tensioactives complexes sont généralement des substances nocives pour l'environnement. Dans le contexte général où les solvants organiques ainsi que les tensioactifs de synthèse sont éliminés progressivement des formulations, l'utilisation d'agents tensioactifs particuliers est un atout certain.

Au début du siècle dernier, Pickering [33] et Ramsden [34] ont démontré qu'il était possible de stabiliser des émulsions à l'aide de particules minérales, ces dernières se plaçant à la surface des gouttelettes. Cependant, la réalisation d'études systématiques portant sur la stabilisation d'émulsions par des particules solides, appelées communément émulsions de Pickering, n'est que très récente. Le développement des techniques de caractérisation des structures à l'échelle nanométrique ainsi que l'optimisation de leurs procédés de synthèse ont généré un engouement très important pour l'utilisation de nanoparticules en tant qu'agents de stabilisation de milieux complexes tels que les émulsions.

Les émulsions peuvent être considérées comme des milieux finement divisés où la surface développée est très importante. Dans ce type de systèmes, les effets de surface sont des éléments essentiels dans la compréhension des phénomènes qui peuvent intervenir lors de leur préparation.

Les molécules de tensioactifs sont constituées d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe dont l'énergie d'adsorption E sur une interface est de l'ordre de l'énergie thermique soit : $E \approx kT$. Dans ces conditions, la stabilité de l'émulsion est régie par un équilibre entre les phénomènes d'adsorption et de désorption de ces molécules à l'interface entre les deux milieux. En revanche, les travaux effectués par Binks *et al.* soulignent que les phénomènes de désorption d'entités particulières d'une surface analogue nécessiteraient des énergies un millier de fois supérieures. [35] Dans ces conditions, l'adsorption de particules à la surface de gouttelettes d'huile peut être considérée comme un phénomène irréversible.

Ainsi, l'apport d'énergie permet non seulement de générer une grande surface de contact entre les deux phases non miscibles, mais également l'ancrage des particules à l'interface. L'énergie à apporter afin de former une émulsion stable dépend de divers paramètres principalement liés à la nature de la particule tels que son état de surface (fonctionnalisation), sa dimension, ainsi que les propriétés de la phase continue (pH, force ionique, viscosité). [36]

Phénomène de coalescence limitée

La coalescence limitée est un phénomène qui se produit lorsque la quantité d'interface déployée par l'ensemble des gouttes est supérieure à la surface susceptible d'être protégée par les particules. Ainsi, dès les premiers instants de la formation de l'émulsion, le système présente une distribution en taille relativement étendue. Les plus petites gouttes vont alors coalescer par mûrissement d'Ostwald au profit des plus grandes.

Ce phénomène engendre une diminution de la surface développée et par conséquent une augmentation de la stabilisation induite par la formation d'une couche plus ou moins compacte de particules. Ce processus s'interrompt lorsque la densité de particules adsorbées devient suffisante pour stabiliser l'intégralité du film développé conduisant à une émulsion de distribution en taille étroite. [37] Notons que la formation d'une monocouche dense de particules à l'interface eau-huile correspond à un assemblage hexagonal compact de ces dernières. (*Figure 21*)

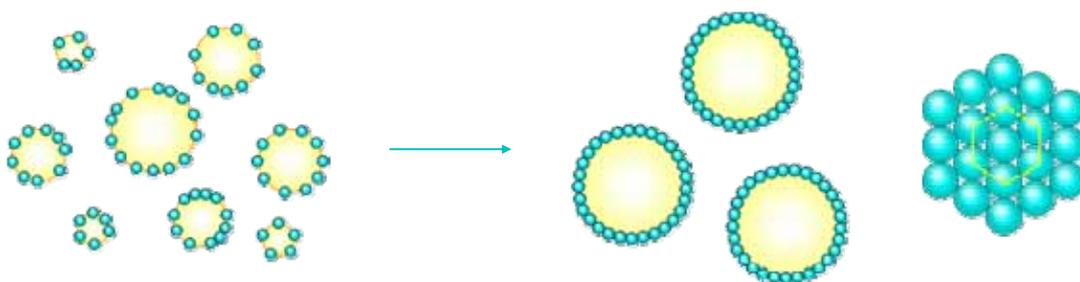


Figure 21 : Représentation schématique du phénomène de coalescence limitée apparaissant lors de la formation d'émulsions de Pickering. Les particules adoptent un arrangement hexagonal compact à la surface des gouttes.

Le fractionnement des gouttes et par conséquent l'apport d'énergie doit être suffisamment important de façon à promouvoir le processus de coalescence limitée. Dans le cas contraire, les gouttes seront saturées dès leur formation conduisant à une émulsion dont la distribution granulométrique ne dépendra que des conditions de fragmentation, soit l'homogénéité du cisaillement ainsi que les viscosités respectives des phases constitutives du milieu complexe. [38]

Lors de la formation d'une émulsion de Pickering, la barrière s'opposant à la coalescence des gouttes est constituée par la couche de particules colloïdales irréversiblement ancrées à leur surface. Ainsi, la quantité de particules nécessaire à la réalisation d'une telle émulsion peut être obtenue par un calcul simple basé sur l'hypothèse que l'aire de couverture générée par les particules de silice A_p en supposant un empilement hexagonal bidimensionnel compact doit être équivalente à la surface organique créée S_H lors de la fragmentation des gouttes :

$$S_H = A_p$$

Soit :

$$N_H \cdot S_h = M_p \cdot S_{Couv}$$

Où N_H est le nombre de gouttes formées après stabilisation du milieu, S_h (cm^2) est la surface développée par une goutte de phase huileuse, M_p (g) est la masse de silice introduite et S_{Couv} ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) la surface spécifique de couverture des particules de silice.

La surface d'une goutte d'huile peut être exprimée par l'équation suivante :

$$S_h = \pi \cdot D_h^2$$

Où D_h est le diamètre d'une goutte d'huile.

La masse d'huile introduite M_H (g) est donnée par la relation :

$$M_H = N_H \cdot \rho_H \cdot v_h$$

Où ρ_H (g.cm⁻³) est la masse volumique de l'huile et v_h (cm³) le volume d'une gouttelette de diamètre D_h . Ainsi, la masse de silice nécessaire à la stabilisation d'une émulsion de diamètre moyen D_h doit satisfaire l'équation suivante :

$$\frac{1}{D_h} = \frac{\rho_H}{6 \cdot M_H} \cdot A_p = \frac{S_{Couv} \cdot \rho_H}{6 \cdot M_H} \cdot M_p$$

Par conséquent, la formation d'une monocouche particulaire compacte issue d'un processus de coalescence limitée se traduit par une évolution linéaire de l'inverse du diamètre des gouttes en fonction de la masse de particules injectées au sein du milieu.

Emulsions à base d'huile cristallisable

La stabilisation d'émulsions où la phase dispersée est une huile cristallisable telle que la paraffine est délicate à obtenir. En effet, elles sont fabriquées à une température supérieure à celle de fusion de l'huile et lors du refroidissement, cette dernière cristallise sous forme de gouttes anisotropes qui présentent en surface des exubérances de plusieurs dizaines de nanomètres. Ainsi, lorsque deux gouttes entrent en contact, ces aspérités peuvent induire un phénomène de coalescence. Cette instabilité, appelée « edge piercing », conduit à la déstructuration rapide de l'émulsion lors de la recristallisation de l'huile.

L'utilisation de particules colloïdales permet de limiter ce phénomène. En effet, ces dernières forment en surface une couche dont l'épaisseur est supérieure à la taille des aspérités, limitant ainsi de façon drastique le percement des gouttes. Les émulsions d'huile cristallisable stabilisées par des particules sont ainsi plus stables dans le temps (jusqu'à quelques jours contre quelques heures avec des tensioactifs moléculaires). [36] Par ailleurs, la présence de particules modifie les phénomènes de cristallisation de la phase dispersée. Alors que la paraffine cristallise sous forme de plaquettes hexagonales en présence de tensioactifs, [39] les objets stabilisés par des particules minérales sont quasi-sphériques comme l'illustre la *Figure 22*.

Cependant, l'objectif de cette étude étant la réalisation de particules dissymétriques *via* une étape ultérieure de fonctionnalisation de la silice, l'utilisation de ce type de composé à ce stade pourrait engendrer une diminution drastique de l'efficacité de la synthèse.

Par conséquent, nous avons ajouté une quantité contrôlée de tensioactifs (inférieure à sa concentration micellaire critique) afin de conférer un caractère hydrophobe aux particules minérales.

L'adsorption des molécules de tensioactif sur la surface des billes de silice a été favorisée par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques. En effet, un tensioactif anionique, le sel de sodium du laurylsulfate (SDS) a été additionné dans le cadre de l'emploi des particules fonctionnalisées amine, alors qu'un tensioactif cationique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) a été employé lorsque les particules vierges ont été utilisées.

Par ailleurs, des formulations préliminaires ont souligné que la stabilité de l'émulsion est très sensible aux tensions interfaciales créées au sein du milieu. Ainsi, de l'éthanol a également été ajouté afin d'accroître la stabilité des émulsions obtenues. Le *Tableau 1* présente les formulations optimales que nous avons mises au point afin de réaliser des émulsions de Pickering stables (i.e. sans démixtion instantanée).

Etat de surface	Paraffine	Ethanol	Solution colloïdale _{aq}	Tensioactif	C_{TA}/S_{Dev}^* (mol.L ⁻¹)/(m ²)
Particules de silice vierges	6,7%	6,7%	86,6%	CTAB	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Particules de silice aminées	6,7%	59,4%	33,9%	SDS	$6,5 \cdot 10^{-4}$

Tableau 1 : Paramètres expérimentaux correspondant à la réalisation des émulsions de Pickering.

* S_{Dev} est la surface minérale développée par l'ensemble des particules de silice introduites dans le milieu réactionnel.

Vérification de la loi et écarts observés

L'évolution de l'inverse du diamètre des gouttes de paraffine en fonction de l'aire de couverture A_p est représentée Figure 23.

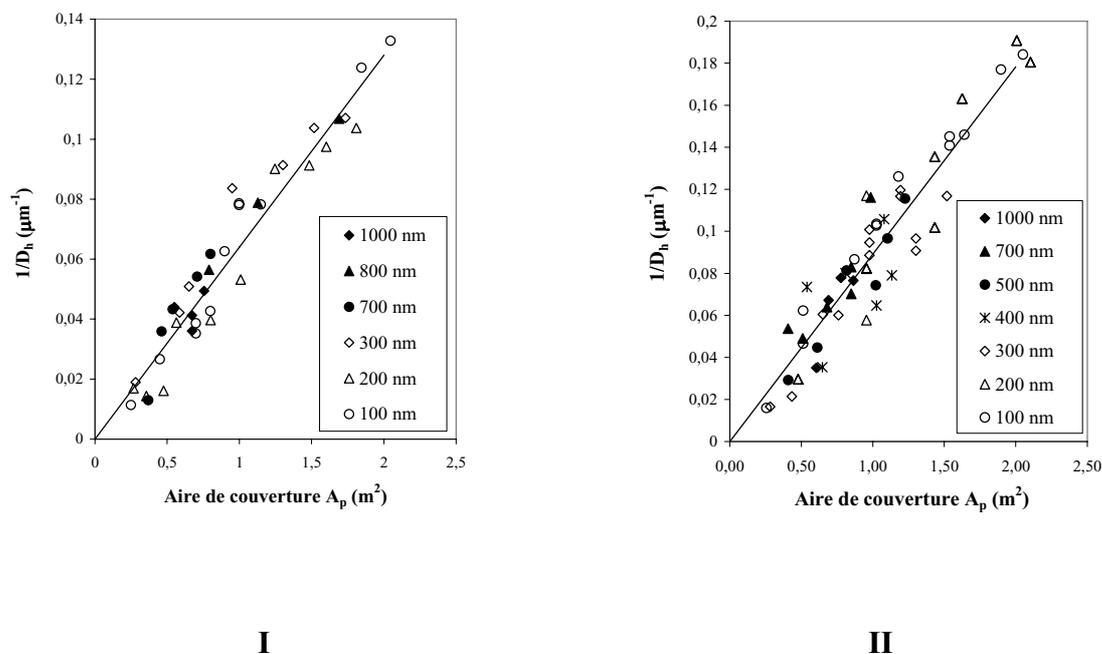


Figure 23 : Evolution de l'inverse du diamètre D_h des gouttes de paraffine en fonction de l'aire de couverture A_p développée par des particules : **I)** de silice vierges, **II)** de silice aminées.

* Chaque symbole correspond à une taille de particules minérales.

La variation linéaire observée caractérise un phénomène de coalescence limitée. Ainsi, nous pouvons supposer que les particules colloïdales forment une monocouche à la surface des gouttes d'huile. Néanmoins, le calcul de la surface spécifique à partir de la pente des droites obtenues conduit à une valeur sensiblement différente de la valeur théorique.

En effet, nous avons constaté que seulement 55% des particules de silice vierges contribuaient à la stabilisation des gouttes de paraffine et ce quel que soit leur diamètre. De manière analogue, nous avons estimé que 64% des particules fonctionnalisées amine sont présentes à la surface des gouttes huileuses.

Ces écarts peuvent être imputés à la présence d'agrégats de particules de silice à la surface des gouttes d'huile. Afin de corroborer cette hypothèse, nous avons observé des gouttes d'émulsion obtenues lors de diverses expériences par microscopie optique.

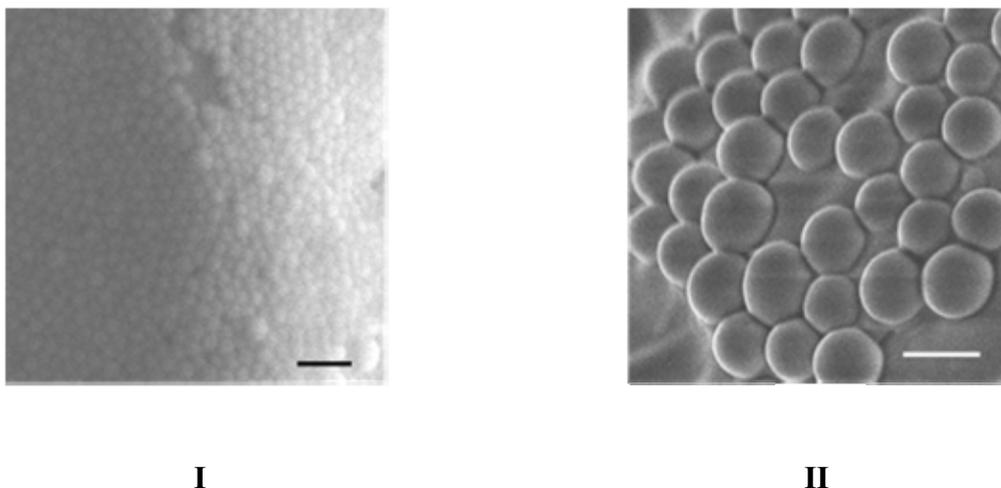


Figure 24 : Clichés MEB de gouttes de paraffine stabilisées par des particules de silice vierges. **I)** Diamètre des particules minérales : 110 nm. Echelle : 500 nm, **II)** Diamètre des particules minérales : 800 nm. Echelle : 1 μm .

Les clichés de la *Figure 24* révèlent la formation d'une monocouche de particules minérales à la surface des gouttes. Par ailleurs, nous pouvons voir que les billes de silice sont partiellement ancrées au sein des gouttes d'huile. (*Cliché II*) Ces observations confirment *a posteriori* le principe de formation que nous avons évoqué précédemment. Toutefois, nous avons également constaté la présence de particules minérales libres au sein de la phase continue.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que les formulations que nous avons employées ne permettent pas que l'ensemble des particules contribue à la stabilisation du système. Une analyse approfondie de l'influence des paramètres expérimentaux pourrait permettre de mieux comprendre ce résultat.

C. Vers la dissymétrie

Comme nous venons de le voir, les particules de silice sont partiellement enfouies dans la goutte de paraffine. La fonctionnalisation de leur surface libre et la destruction de l'émulsion peut ainsi permettre de synthétiser des objets dissymétriques, comme l'illustre le schéma de principe de la *Figure 25*.

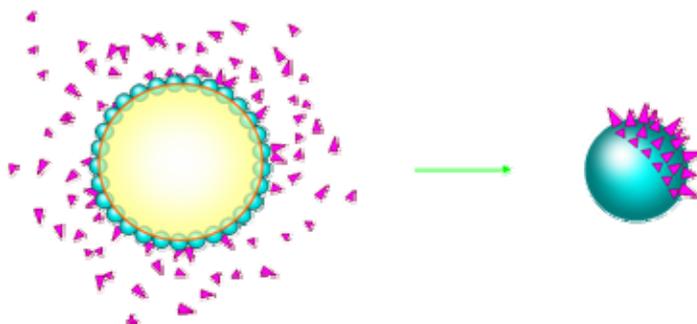


Figure 25 : Schéma de principe de la dissymétrisation de particules minérales immobilisées à la surface des gouttes d'émulsion.

Nous avons dans un premier temps voulu vérifier que les gouttes de paraffine pouvaient servir de masque lors d'une étape de modification de l'état de surface des particules minérales ancrées à leur périphérie. Cette expérience a été réalisée avec des émulsions stabilisées par des particules vierges de taille micronique. Les gouttes d'huile ont été placées en présence d'APTÉS. Après purification, les gouttes ont été introduites dans une solution alcoolique d'un agent fluorescent, la fluorescéine isothiocyanate (FITC), qui réagit en présence de fonctions amines.

Le protocole expérimental relatif à cette expérience est décrit en *Annexe 3*. Les résultats obtenus par microscopie confocale de fluorescence sont présentés *Figure 26*.

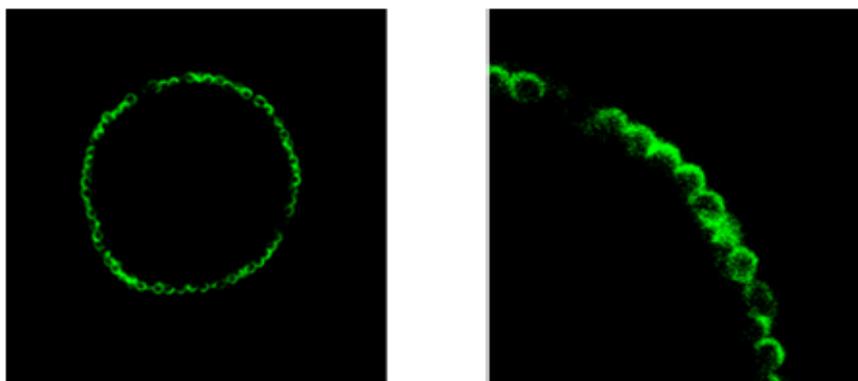
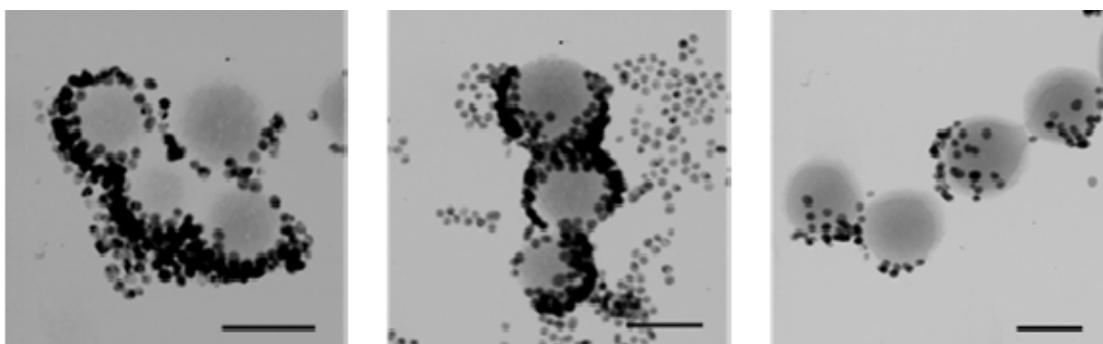


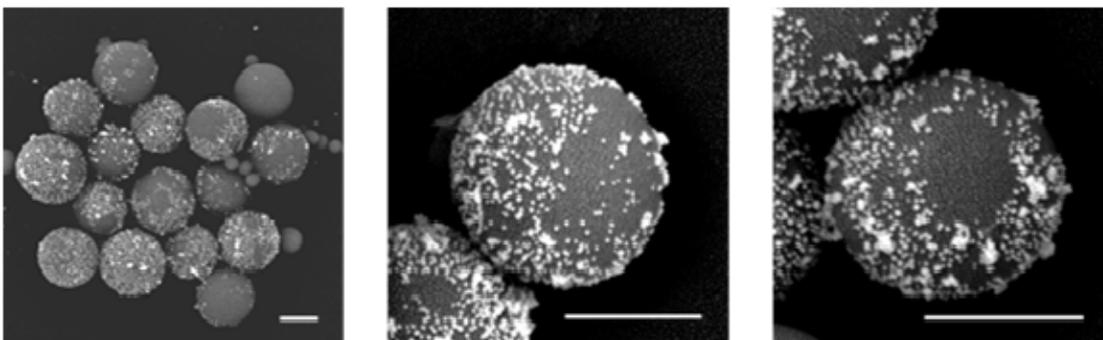
Figure 26 : Clichés de microscopie de fluorescence confocale d'une goutte de paraffine cristallisée et stabilisée par des particules de silice ($D_{Si} = 1 \mu\text{m}$).

Nous pouvons voir que l'hémisphère mouillé par la phase continue présente une fluorescence plus intense que celui enfoui dans la goutte de paraffine. Ainsi, la goutte huileuse permet bien un masquage partiel de la bille minérale.

Une seconde série d'expériences a été réalisée avec des particules submicroniques vierges. Les gouttes d'huile stabilisées ont été mises en présence d'APTES, puis dissoutes dans un solvant approprié (dichlorométhane). Les particules de silice ont été récupérées par centrifugation, puis mises en présence de nanocolloïdes d'or. (*Annexe 3*) Après incubation et purification, elles ont été observées par MET et MEB. (*Figure 27*)



I



II

Figure 27 : *I)* Clichés MET de particules « Janus » ($D_{Si} = 100 \text{ nm}$). Echelle : 100 nm, *II)* Clichés MEB en rétro-diffusion de particules « Janus » ($D_{Si} = 800 \text{ nm}$). Echelle : 500 nm.

L'analyse des clichés permet de constater le caractère chimiquement anisotrope des particules. En effet, des zones circulaires où l'adsorption des nanocolloïdes d'or a été interdite sont visibles sur une majorité de particules.

Dans une dernière série d'expériences, nous avons stabilisé les gouttes de paraffine avec des particules de silice préalablement aminées en surface. Nous avons ensuite fait croître à leur surface une fine couche de silice, en nous inspirant du travail de Strohm et Löbmann. [22] Puis nous avons grâce à un solvant approprié (dichlorométhane) détruit l'émulsion. Les particules de silice ont été récupérées, purifiées par centrifugations successives, placées au contact d'une solution aqueuse de nanocolloïdes d'or (*Annexe 3*) et observées par MET.

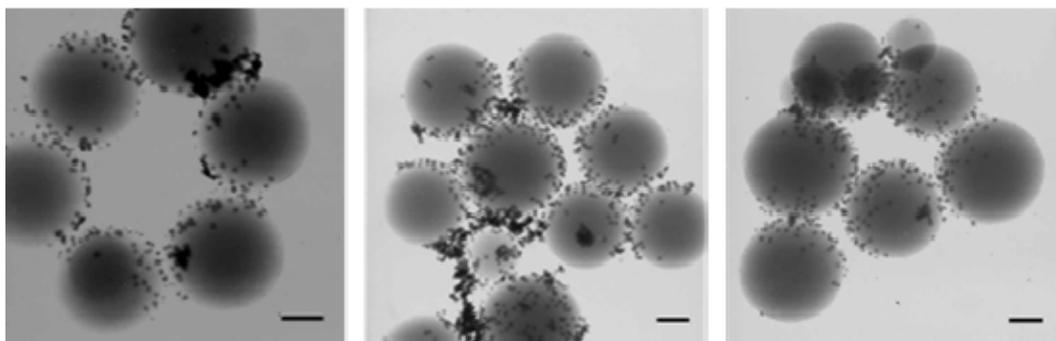


Figure 28 : Clichés MET de particules de silice ($D_{Si} = 260 \text{ nm}$) dont le caractère dissymétrique a été révélé par des colloïdes d'or. Echelle : 100 nm.

Les clichés de la *Figure 28* montrent clairement une zone vierge de tout nanocolloïde d'or, traduisant l'efficacité de la passivation des fonctions aminées par le dépôt de la mince couche de silice.

En conclusion, nous avons synthétisé des particules dissymétriques à partir d'émulsions de Pickering, en utilisant des gouttes d'huile comme masques sacrificiels. Cette approche offre une grande versatilité eu égard à la large gamme de taille (de 0,05 à 1 μm) des entités qu'il est possible de synthétiser mais aussi au large panel de fonctionnalités chimiques pouvant être greffées à leur surface.

IV. Perspective

A. Réalisation de particules amphiphiles

Des particules « Janus » composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe peuvent présenter des propriétés tensioactives. De nombreuses études théoriques basées sur l'étude des tensions interfaciales 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. [9, 10, 42] Ces particules peuvent aussi stabiliser des émulsions à des échelles de temps comparables aux tensioactifs moléculaires. [43]

En nous inspirant des travaux effectués par Takahara *et al.*, [44] nous avons délicatement ajouté à l'interface d'un mélange eau/dichlorométhane quelques gouttes d'une suspension aqueuse de billes de silice « Janus » dont l'un des hémisphères a été fonctionnalisé par des groupements amines. Comme on peut le voir sur la *Figure 29 I*, les particules se placent préférentiellement à l'interface entre les deux phases. Le même type d'expérience a été réalisé avec des particules de silice vierges et entièrement aminées (*Figure 29 II et III*). Ces dernières se placent spontanément dans le dichlorométhane, traduisant leur caractère hydrophobe lié à la présence de la chaîne carbonée de l'APTES à leur surface. Les billes vierges, quant à elles, restent en phase aqueuse.

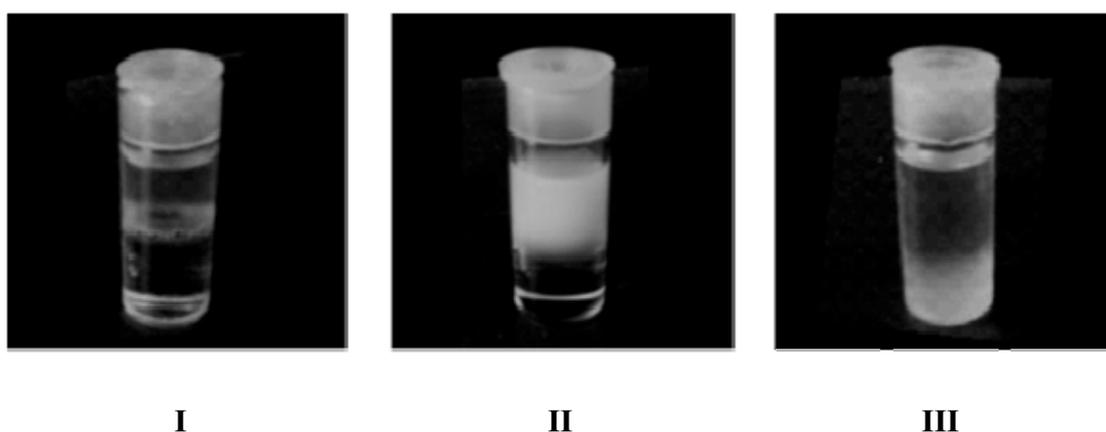


Figure 29 : Clichés d'un mélange dichlorométhane/eau après ajout de particules de silice ($D_{Si} = 100 \text{ nm}$) : **I**) « Janus », **II**) vierges, **III**) entièrement aminées.

Ces différences de comportement à l'interface eau/huile semblent confirmer que les particules « Janus » présentent un caractère amphiphile pouvant être imputé à leur fonctionnalisation régiosélective de surface.

B. Stabilisation de milieux complexes

Forts de ce résultat, nous avons utilisé des particules « Janus » dont l'un des hémisphères a été fonctionnalisé par des chaînes octyle pour fabriquer une émulsion huile de silicone/eau. Les clichés de la *Figure 30* montrent que celle-ci présente une stabilité temporelle accrue en comparaison d'un système analogue fabriqué avec des particules vierges. L'utilisation de particules entièrement modifiées en surface conduit quant à elle à une séparation de phase instantanée (*Figure 30 III*).



Figure 30 : *Emulsions d'huile de silicone dans l'eau stabilisées par des particules : I) « Janus », II) vierges, III) entièrement octylées. Clichés pris 1 heure après la fabrication de l'émulsion. Un colorant rouge (« Oil Red EGN », Sigma) soluble dans l'huile permet de visualiser le relargage de cette dernière.*

Les résultats que nous avons obtenus sont très encourageants car une émulsion stable à l'échelle de plusieurs jours est obtenue que lors de l'emploi de particules « Janus ». Toutefois, une étude plus approfondie devrait permettre de mieux appréhender le comportement des particules dissymétriques à l'interface entre deux milieux non miscibles.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que l'utilisation d'un masque temporaire pouvait permettre de synthétiser des particules « Janus » colloïdales en grande quantité. Selon la nature des fonctions greffées à leur surface, ces entités peuvent être utilisées en tant qu'agents tensioactifs. D'autres applications potentielles (dispositifs d'affichage, outils pour l'imagerie médicale...) sont également envisageables. Des expériences préliminaires nous ont en effet permis de constater que des particules « Janus » présentant une répartition de charges « bipolaire » ont un comportement différent de leurs homologues non dissymétriques sous champ électrique. Ce résultat prometteur nous autorise à penser que les entités « Janus » pourraient être utilisées à l'échelle industrielle pour le développement de nouvelles encres électroniques.

Par ailleurs, la réalisation de nanoparticules fonctionnalisées à la fois par un agent actif (reconnaissance et/ou médicament) et d'une biomolécule est une voie novatrice dans la réalisation de sondes nanoscopiques permettant la reconnaissance et/ou le traitement de cellules cibles. En effet, ces dernières permettent l'emploi de médicaments en faible quantité, ce qui limite les effets parasites induits lors d'un traitement conventionnel.

Ainsi, un projet entrant dans le cadre d'une Action Concertée Incitative (A.C.I.) Jeunes Chercheurs intitulée « *Nanoparticules fonctionnalisées pour la détection et la bioimagerie multiphotonique* » a débuté en 2004. Ce projet résultant d'une synergie entre divers domaines tels que la chimie, la biologie et la physique a pour objectif la réalisation de particules de silice fonctionnalisées à la fois par un marqueur fluorescent et une biomolécule. Des tests préliminaires basés sur le greffage d'une molécule de reconnaissance ont été réalisés avec succès. Ces particules pourraient alors être considérées comme des sondes nanoscopiques permettant la reconnaissance de cellules cibles.

Références

- 1 L. Pasteur, Hachette Editions (Paris), 1-48, (1861).
- 2 P. Curie, *Journal de Physique* (Paris), **3**, 393-415 (1894).
- 3 a) S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Duguet, S. Ravaine, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by J.A. Schwarz, C.I. Contescu, K. Putyera (Marcel Dekker Inc) 943-953 (2004); b) A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3745-3760 (2005).
- 4 P.G. De Gennes, *Croat. Chim. Acta*, **71**, 833-836 (1998).
- 5 P.G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 645-648 (1992).
- 6 Encyclopédie Universalis.
- 7 D. Wang, H. Möhwald, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1-20 (2004).
- 8 V.N. Manoharan, M.T. Elsesser, D.J. Pine, *Science*, **301**, 483-487 (2003).
- 9 C. Casagrande, M. Veyssié, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **306**, 1423-1425 (1988).
- 10 a) T. Ondarçuhu, P. Fabre, E. Raphaël, M. Veyssié., *J. Phys. France*, **51**, 1527-1536 (1990); b) E. Raphaël, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **307**, 9-12 (1998); c) B.P. Binks, P.D.I. Fletcher, *Langmuir*, **17**, 4708-4710 (2001); d) T. Erdmann, M. Kröger, S. Hess, *Physical Review E*, **67**, 1- 17 (2003); e) Y. Nonomura, S. Komura, K. Tsujii, *Langmuir*, **20**, 11821-11823 (2004).
- 11 a) V.N. Paunov, *Langmuir*, **19**, 7970-7976 (2003); b) V.N. Paunov, O.J. Cayre, *Adv. Mater.*, **16**, 788- 791 (2004); c) V.N. Paunov, O.J. Cayre, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2**, 1-3 (2004).
- 12 Z. Bao, L. Chen, M. Weldon, E. Chandross, O. Cherniavskaya, Y. Dai, J.B.-H. Tok, *Chem. Mater.*, **14**, 24-26 (2002).
- 13 V.N. Paunov, O.J. Cayre, *Adv. Mater.*, **16**, 788-791 (2004).
- 14 L. Petit, J.-P. Manaud, C. Mingotaud, S. Ravaine, E. Duguet, *Mater. Lett.*, **51**, 478-484 (2001).
- 15 a) J.C. Love, B.D. Gates, D.B. Wolfe, K.E. Paul, G.M. Withesides, *Nano. Lett.*, **2**, 891-894 (2002); b) Y. Lu, H. Xiong, X. Jiang, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12724-12725 (2003).
- 16 a) M. Himmelhaus , H. Takei, *Sens. Actuators B*, **63**, 24-30 (2000); b) M.G. Bajaj, P.E. Laibinis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **EXS-1**, H1.2.1. (2004).
- 17 a) O. Cayre, V.N. Paunov, O.D. Velev, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2445-2450 (2003) ; b) O. Cayre, V.N. Paunov, O.D. Velev, *Chem. Commun.*, **18**, 2296-2297 (2003).
- 18 L. Petit, E. Sellier, E. Duguet, S. Ravaine, C. Mingotaud, *J. Mater. Chem.*, **10**, 253-254 (2000).
- 19 K. Fujimoto, K. Nakahama, M. Shidara, H. Kawaguchi, *Langmuir*, **15**, 4630-4635 (1999).
- 20 H. Gu, Z. Yang, J. Gao, C.K. Chang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 34-35 (1997).
- 21 C. Poncet-Legrand, L. Petit, S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Duguet, S. Ravaine, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **123**, 240-244 (2004).
- 22 H. Strohm, P. Löbmann, *J. Mater. Chem.*, **14**, 138-140 (2004).
- 23 A. Perro, S. Reculosa, F. Pereira, M.-H. Delville, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Chem. Commun.*, 5542-5543 (2005).
- 24 S. Reculosa, C. Mingotaud, M.-H. Delville, F. Pereira, *Brevet Français*, FR 2,862,236 WO 2005/049195 (2005).
- 25 S.L. Westcott, S.J. Oldenburg, T.R. Lee, N.J. Halas, *Langmuir*, **14**, 5396-5401 (1998).

- 26 K.C. Grabar, R.G. Freeman, M.B. Hommer, M.J. Natan, *Anal. Chem.*, **67**, 735-743 (1995).
- 27 a) D.G. Duff, A. Baiker, *Langmuir*, **9**, 2301-2309 (1993); b) D.G. Duff, A. Baiker, *Langmuir*, **9**, 2310-2317 (1993).
- 28 C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir*, **18**, 524-534 (2002).
- 29 D.R. Nelson, *Nano Lett.*, **2**, 1125-1129 (2002).
- 30 N.B. Bowden, M. Weck, I.S. Choi, G.M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 231-238 (2001).
- 31 A. van Blaaderen, *Science*, **301**, 470-471 (2003).
- 32 a) Z. Zhang, S.C. Glotzer, *Nano Lett.*, **4**, 1407-1413 (2004); b) S.C. Glotzer, M.J. Solomon, N.A. Kotov, *AIChE Journal*, **50**, 2978-2985 (2004); c) Z. Zhang, A.S. Keys, T. Chen, S.C. Glotzer, *Langmuir*, **21**, 11547-11551 (2005).
- 33 S.U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.*, **91**, 2001-2021 (1907).
- 34 W. Ramsden, *Proc. R. Soc.*, **72**, 156-164 (1903).
- 35 a) B.P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21-41 (2002); b) R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100-102**, 503-546 (2001); c) B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Langmuir*, **17**, 4540-4547 (2001).
- 36 S. Arditty, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, N° 2852 (2004).
- 37 R.M. Wiley, *J. Colloid Sci.*, **9**, 427-437 (1954).
- 38 a) S. Arditty, C.P. Whitby, B.P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. E*, **11**, 273-281 (2003); b) S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 659-664 (2004).
- 39 V. Laine, Rapport de DEA PCMC de l'université de Bordeaux I (2002).
- 40 V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, S. Reculosa, S. Ravaine, F. Leal-Calderon, *Brevet Français*, No. FR 0 400 761 (2004).
- 41 J. Giermanska-Khan, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, *Langmuir*, **21**, 4316-4323 (2005).
- 42 C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphaël, M. Veyssié, *Phys. Lett.*, **9**, 251-255 (1989).
- 43 a) J.Y. Chane Ching, *Brevet Français*, No. FR 2 808 704 (2001); b) J.Y. Chane Ching, D. Monin, *Brevet Français*, No. FR 2 832 076 (2004).
- 44 Y.K. Takahara, S. Ikeda, S. Ishino, K. Tachi, K. Ikeue, T. Sakata, T. Hasegawa, H. Mori, M. Matsumura, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6271-6275 (2005).

Conclusion

Au cours des quatre chapitres de ce manuscrit, nous avons décrit la synthèse de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées, constituées d'un cœur de silice décoré d'un ou plusieurs nodules de polystyrène. Nous avons également généré des particules dont la fonctionnalisation de surface est contrôlée par l'exploitation d'un masque sacrificiel.

Dans un premier chapitre, nous avons présenté les diverses approches mises au point par l'ensemble de la communauté scientifique pour fabriquer des particules colloïdales originales. Cette étude bibliographique nous a permis de souligner les difficultés inhérentes à la réalisation de ces dernières, qui font de la synthèse de nanomatériaux de forme et de fonctionnalité de surface contrôlées une science à part entière.

Inspirés de l'ensemble de ces travaux, nous avons décrit la synthèse de particules de silice de dimension contrôlée et de distribution en taille étroite ainsi que leur modification de surface. Nous avons également souligné les difficultés relatives à la caractérisation de particules colloïdales minérales. En effet, malgré le développement d'un grand nombre de techniques toujours plus performantes, aucune d'elles ne nous a permis de caractériser avec certitude l'état de surface de ces particules et notamment de comprendre l'évolution de celui-ci avec le diamètre des particules

Puis, nous avons étudié les paramètres cinétiques d'une réaction de polymérisation en émulsion. Bien que ce système puisse être modélisé, l'introduction de sphères de silice comme germes au sein du milieu réactionnel engendre des variations drastiques du mode de croissance des nodules polymères. Toutefois, il nous a été possible de prédire le nombre de nodules en croissance en étudiant de façon systématique l'influence de la taille et de la concentration des germes minéraux introduits.

Le chapitre trois a pour sa part été consacré à la synthèse de particules hybrides *via* une expérience de polymérisation en émulsion du styrène en présence de particules de silice. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des particules hybrides de formes originales grâce au contrôle de la concentration en précurseurs minéraux, conduisant à des structures Silice/(Polystyrène)_n, où *n* peut être aisément ajusté.

Parmi les paramètres que nous avons pu aborder au cours de notre travail, nous avons en particulier décrit dans ce manuscrit l'influence du diamètre des billes de silice. Celui-ci conditionne le nombre de nodules et donc la morphologie finale des objets hybrides obtenus. Nous avons montré que le nombre de nodules de polymère en croissance pouvait être aisément défini grâce à un modèle géométrique simple (assemblage de sphères dures), malgré le caractère dynamique du système. Nous avons également observé que les nodules polymères étaient répartis de façon régulière autour du cœur inorganique, ce qui correspond aux solutions du problème des « dictateurs ennemis ».

Nous avons également étudié différentes voies de compatibilisation du cœur minéral et des nodules organiques, comme l'adsorption d'un macromonomère ou le greffage covalent d'un alcoxy silane porteur d'une fonction polymérisable à la surface des précurseurs. Les observations réalisées à cet égard nous ont permis de mieux appréhender les interactions existant entre la silice et les nodules de polymère. Nous avons ainsi observé un affaissement des nodules polymères autour du cœur minéral induit par des contraintes extérieures, principalement lors du séchage d'une goutte de solution colloïdale sur une grille de microscopie.

Ce phénomène apparaît lors de l'utilisation du macromonomère (existence de liaisons faibles entre le cœur minéral et les nodules de polystyrène) ou bien aux faibles temps de réaction, lors de l'utilisation du MMS, lorsque les nodules de polymère ont un caractère « mou » lié à la présence d'une quantité importante de monomère non polymérisé. En revanche, le caractère tridimensionnel des entités hybrides est conservé lorsque l'on travaille avec le MMS (interactions fortes entre les nodules et le cœur minéral) et à des temps de réaction suffisamment longs (i.e. taux de conversion élevés).

Nous avons par ailleurs réalisé des premiers essais d'organisation par auto-assemblage de particules de forme originales telles que des tétraèdres ou des dimères afin de fabriquer des cristaux colloïdaux aux propriétés optiques remarquables. Les résultats préliminaires obtenus nous laissent envisager que ce type de matériaux, susceptibles de présenter une bande interdite complète, pourraient être obtenus dans un avenir très proche.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a été consacré à la synthèse de particules multifonctionnelles basée sur le masquage temporaire des particules minérales suivi d'une étape de fonctionnalisation de surface. Ainsi, les nodules de polystyrène des entités hybrides décrites précédemment ont été considérés comme des masques pouvant protéger partiellement leurs cœurs de silice. La fonctionnalisation sélective de la surface « libre » de ces derniers à l'aide d'organosilanes suivie de la déstructuration des entités hybrides a alors conduit à des particules minérales dont la surface est fonctionnalisée de manière régiosélective. Les potentialités de tels objets sont remarquables étant donné qu'ils peuvent être considérés, par exemple, comme des homologues d'atomes permettant de générer à l'échelle particulaire des liaisons dirigées.

Dans un second temps, nous avons cherché à synthétiser des particules dissymétriques ou « Janus » grâce à l'exploitation de la grande quantité d'interface créée au sein d'une émulsion d'huile de paraffine dans l'eau. Des billes de silice de divers diamètres ont ainsi été immobilisées à la surface de gouttelettes d'huile, puis une fonctionnalisation de l'hémisphère en contact avec le milieu continu nous a permis de modifier régiosélectivement leur surface. Cette approche, qui permet de travailler avec des quantités relativement importantes de particules et une grande variété d'agents fonctionnalisants a conduit à des résultats très prometteurs.

Pour finir, nous avons comme perspectives d'explorer les potentialités de ces particules « Janus ». Ainsi, nous avons réalisé des expériences préliminaires tout à fait encourageantes et ceci dans divers domaines.

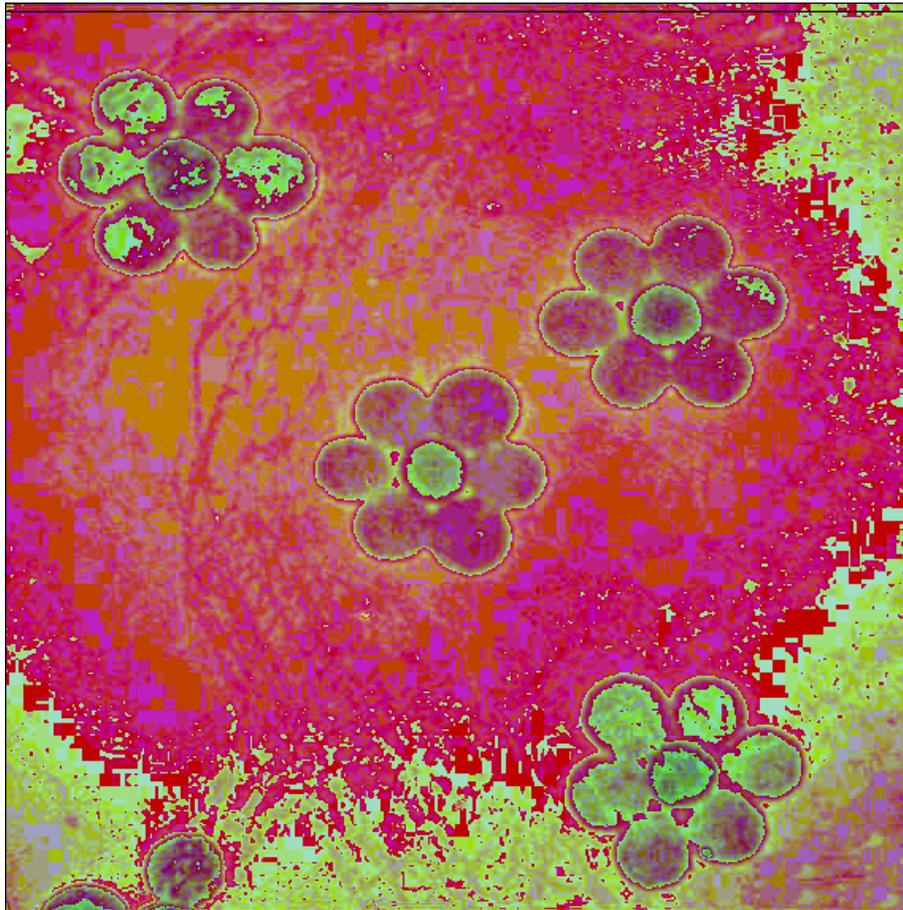
Pour illustration, les particules « Janus » peuvent présenter un hémisphère hydrophile et un autre hydrophobe et ainsi jouer le rôle de tensioactifs particuliers permettant la stabilisation de milieux complexes. Elles peuvent également être conçues de manière à s'orienter en présence d'un champ électrique, ce qui présente un enjeu considérable dans le domaine de l'affichage ou du vitrage intelligent. Nous avons également souligné les potentialités de ce type d'objets en vue d'applications en imagerie biomédicale. La réalisation de nanoparticules fonctionnalisées à la fois par un agent de reconnaissance et d'une biomolécule est en effet une voie prometteuse dans la réalisation de sondes nanométriques permettant la reconnaissance de cellules cibles.

Comme nous l'avons souligné tout au long de ce manuscrit, les champs d'applications des colloïdes de forme et de fonctionnalité contrôlées que nous avons élaborés sont multiples, mais ils nécessitent pour la plupart la mise au point de stratégies fiables pouvant être étendues à une production à « grande » échelle. Les résultats obtenus au cours de ce travail nous permettent de penser que cette étape pourra prochainement être franchie.

Les voies de synthèse que nous avons mises au point pourraient également être étendues à d'autres types de particules, qu'elles soient de nature chimique différente (oxyde métallique, latex) et/ou de morphologie différente (plaquettes, ovoïdes, bâtonnets) dans le but de fabriquer des matériaux aux propriétés spécifiques et contrôlées. Il y a donc fort à parier que ces objets vont inspirer une recherche multidisciplinaire dans les années à venir.



Annexes



Cliché MET colorisé de particules hybrides en forme de fleurs

Annexe 1

Synthèse et caractérisation de la silice colloïdale

I. Synthèse et fonctionnalisation de surface de particules de silice

Les produits chimiques mis en oeuvre dans la synthèse et la fonctionnalisation de surface de particules de silice sont rassemblés dans les tableaux suivants.

Synthèse :

Nom du produit	Formule brute	Pureté	Fabricant
Tétraéthoxysilane (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	<99%	Fluka
Ammoniaque	NH_4OH	25-30% dans l'eau	J.T. Baker
Ethanol absolu	$EtOH$	<99%	Prolabo

Fonctionnalisation :

Nom du produit	Formule brute	Pureté	Fabricant
Poly(oxyéthylène) - Macromonomère	$C_{28}O_{25}H_{31}$	<99%	Fluka
Méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS)	$C_{11}H_{22}O_5Si$	<99%	ABCR
Ethoxytriméthylsilane	$C_5H_{14}OSi$	98%	Aldrich
3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	$C_9H_{23}O_3NSi$	99%	Fluka

L'ensemble de ces produits a été utilisé sans modifications préalables (purification, recristallisation...). Le matériel utilisé (verrerie, étuve, bains, colonnes...) est présent dans tout laboratoire de chimie conventionnelle.

Synthèse de particules de silice selon le procédé Stöber

Dans un ballon de 250 mL à 2 L surmonté d'un réfrigérant, 91% vol. d'éthanol absolu ($EtOH$) et 6% vol. d'une solution aqueuse d'ammoniaque (NH_4OH) à 30% massique en ammoniaque (NH_3) sont introduits successivement.

Après homogénéisation du mélange hydroalcoolique basique réalisée par agitation magnétique à 300 tr.min^{-1} et stabilisation à la température désirée, 3% vol. de tétraéthoxysilane (TEOS) sont ajoutés rapidement. L'agitation est maintenue durant 24 heures de façon à assurer la consommation de l'ensemble des réactifs introduits dans le milieu.

Fonctionnalisation des particules à l'aide d'un trialkoxysilane

A la fin de l'étape précédente, la taille des particules est caractérisée par analyse de clichés de microscopie électronique à transmission (MET) afin de déterminer la surface spécifique géométrique de ces colloïdes. A partir de cette valeur, la quantité requise du trialkoxysilane fonctionnel choisi, calculée en fonction du taux de recouvrement désiré, est introduite dans le milieu sous agitation vigoureuse. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant trois heures 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 de manière à promouvoir l'ancrage covalent du silane à la surface.

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. Il est souhaitable de diminuer le volume total de suspension à traiter par une évaporation partielle du solvant. La purification des suspensions est réalisée grâce à une dialyse effectuée à l'aide d'une membrane en cellulose (Cellu-Sep®). La concentration de chaque échantillon est ensuite déterminée par extrait sec.

II. Détermination de la taille des particules

La caractérisation de particules à l'échelle nanométrique est très délicate et nécessite l'utilisation de méthodes adaptées. [1] Les plus couramment utilisées sont les techniques de diffusion de la lumière ou de microscopie. Ces dernières permettent de visualiser de façon concrète le milieu. Cependant, le séchage des particules, le placement sous vide ou le dépôt d'une couche conductrice peut induire des variations significatives dans la détermination du diamètre particulaire. Dans le cas des particules de silice, qui peuvent être considérées comme des sphères dures et non déformables, l'emploi de techniques de microscopie peut être envisagé. Toutes les analyses de tailles que nous avons effectuées sont basées sur la microscopie électronique à transmission (MET).

1 M. Mengens, C.M. Van Kats, P. Bösecke, W.L. Vos, *Langmuir*, **13**, 6120-6129 (1997).

Le diamètre moyen D_n de chaque particule a été calculé à partir de l'équation suivante où n_i désigne le nombre de particules de diamètre D_i .

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

Le diamètre moyen en masse D_w est calculée à partir de :

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$$

Ainsi, l'indice de polydispersité du milieu (PDI) peut être déterminé par l'équation :

$$PDI = \frac{D_w}{D_n}$$

Une solution colloïdale est considérée comme monodisperse si l'indice de polydispersité PDI est inférieur à 1,05.

Les microscopes électroniques à transmission (MET) ou à balayage (MEB) utilisés durant ce travail sont référencés dans le tableau suivant.

Technique	Nom	Lieu
MEB	JEOL JSM-840A	CREMEM
	6700 F	CREMEM
MET	JEOL 2000	CREMEM
	FEI CM10	SERCOMI
	FEI Tecnai 12	SERCOMI

III. Détermination de la surface spécifique par analyse BET

Les matériaux colloïdaux se caractérisent avant tout par l'étendue de leur surface disponible. Cette surface spécifique dépend soit de la finesse des particules constituant le matériau, soit de leur porosité, ou des deux phénomènes à la fois. Afin de déterminer cette grandeur, des mesures d'adsorption de gaz à la surface des particules peuvent être réalisées. L'allure des isothermes d'adsorption permet ainsi de révéler les caractéristiques texturales du matériau.

Après synthèse, les particules de silice sont purifiées et placées en solvant aqueux avant d'être séchées. La mesure de l'adsorption d'azote a été réalisée sur une poudre de particules de silice de 50 nm, 127 nm et 450 nm après traitement thermique de l'échantillon à 77° K sous vide avec un Micromeritics ASAP 2010. (Figure 1)

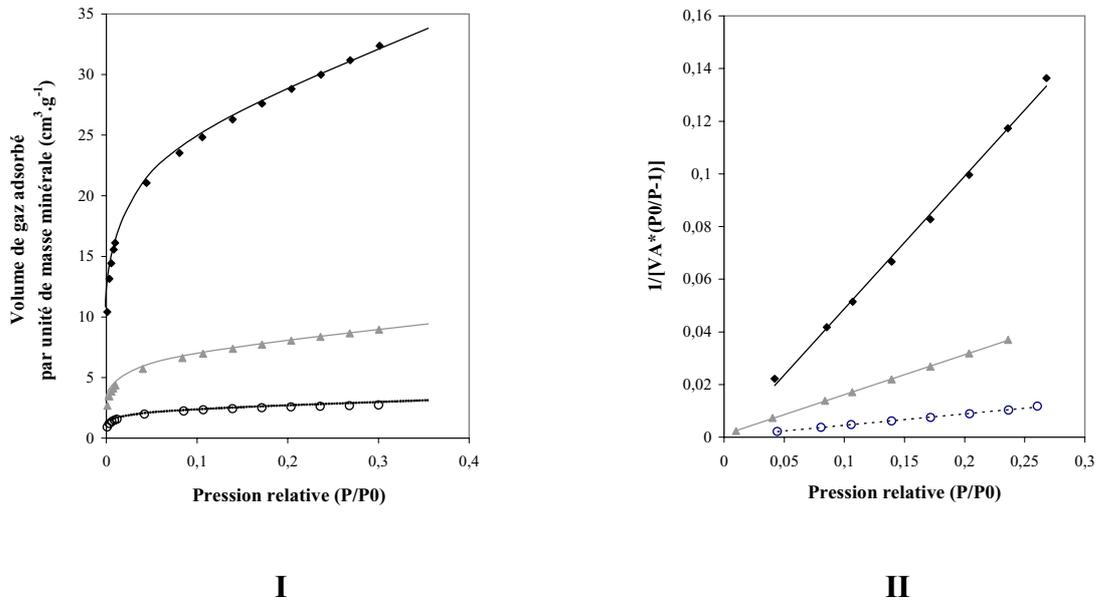


Figure 1 : **I)** Evolution du volume de gaz adsorbé par unité de masse minérale en fonction de la pression relative appliquée. Diamètre des particules de silice : 50 nm (—), 127 nm (—), 450 nm (---). **II)** Transformée BET en fonction de la pression relative appliquée. Diamètre des particules de silice : 50 nm (—), 127 nm (—), 450 nm (---).

Les résultats enregistrés révèlent une augmentation progressive de la quantité de gaz adsorbé ainsi qu'une évolution linéaire de la transformée BET en fonction de la pression relative d'équilibre, traduisant une texture non poreuse ou macroporeuse. [2]

Cette technique, bien que très intéressante, possède un certain nombre de limitations. En effet, la silice comme tout autre matériau colloïdal possède une microstructure complexe engendrant des résultats très différents. Un pore peut en effet être pris en compte lors de l'analyse suivant son degré d'accessibilité. On pourra ainsi déterminer grâce à cette méthode uniquement les pores ouverts et de grande dimension ($D_{\text{Pore}} > 1 \text{ nm}$).

De nombreux auteurs ont pu montrer que la silice « Stöber » possède une structure microporeuse dont une grande partie des pores ne peut être atteinte lors de la réalisation d'isothermes d'adsorption. [3] Cette technique est donc entachée d'une grande incertitude et les résultats obtenus doivent être considérés avec précaution. Cependant, notre objectif étant de greffer des macromolécules en surface, nous cherchons principalement à définir la surface accessible des particules colloïdales.

La surface spécifique géométrique S_{Spec} ($m^2.g^{-1}$) a été déterminée à partir de l'équation suivante en supposant que les particules sont sphériques et non poreuses.

$$S_{Spec} = \frac{N_p S_p}{m_T}$$

Où N_p représente le nombre de particules de surface S_p (m^2) pour une masse totale d'échantillon m_T (g). Le nombre de particules peut être défini en fonction de la masse m_p (g) d'une particule colloïdale selon la relation suivante :

$$N_p = \frac{m_T}{m_p}$$

Par ailleurs, la masse d'une particule peut être décrite sous la forme :

$$m_p = \rho_{Si} V_p$$

Où ρ_{Si} ($2,2.10^6 \text{ g.m}^{-3}$) est la densité de la silice et V_p le volume d'une particule. Par conséquent, la surface spécifique peut être exprimée par la relation :

$$S_{Spec} = \frac{S_p}{\rho_{Si} V_p}$$

Sachant que :

$$S_p = \pi D_n^2 \text{ et } V_p = \frac{1}{6} \pi D_n^3$$

Ainsi, la surface spécifique peut être formulée de la manière suivante en fonction du diamètre moyen des particules D_n (m) :

$$S_{Spec} = \frac{6}{\rho_{Si} \times D_n}$$

3 a) J. Tóth, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **55**, 1-239 (1995); b) M. Szekeres, J. Tóth, I.D. DéKány, *Langmuir*, **18**, 2678-2685 (2002).

IV. L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible

L'analyse par spectroscopie UV-Visible de l'adsorption ou du greffage d'un agent chimique sur une surface est une technique très employée.

En raison de la grande surface développée par les matériaux colloïdaux, la quantité d'éléments adsorbés ou greffés est suffisamment importante pour être déterminée par un dosage en retour de la quantité de molécules demeurant à l'état libre au sein de la phase liquide. Cette technique est très développée dans la littérature pour la détermination de l'adsorption de tensioactifs et permet l'établissement d'isothermes d'adsorption. Nous avons ainsi extrapolé cette méthode à une analyse quantitative de la quantité d'agent présent à la surface de la silice, qu'il soit adsorbé (tensioactif, macromonomère) ou greffé de manière covalente (silane). L'avantage principal de cette technique, en comparaison avec d'autres méthodes de dosage, est sa sensibilité qui permet la détermination d'une quantité très faible de particules adsorbées ou greffées. Cette technique est donc parfaitement adaptée à des systèmes où la densité d'adsorption ou de greffage est faible, ce qui entre parfaitement dans le cadre de notre étude.

L'adsorption ou le greffage des agents de couplage a été réalisé à température ambiante durant 10 heures, sous agitation magnétique et dans leur solvant de synthèse respectif (voir tableau ci-dessous). Après centrifugation, la concentration en agent de couplage présente dans le surnageant est dosée par spectroscopie UV-Visible au maximum d'adsorption (λ_{Max}) à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM UV 4.

Agent chimique	λ_{Max}	Solvant
Macromonomère	208 nm	H ₂ O
Méthacryloxyméthyltriéthoxysilane	216 nm	97% EtOH, 6% NH ₄ OH (volumique)

La quantité d'agent de couplage Q_{MMS} ($\mu\text{mol.m}^{-2}$) a été déterminée par le dosage du surnageant grâce à l'équation:

$$Q_{MMS}(\mu\text{mol.m}^{-2}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M_w \times M \times S_{Spec}} \times 10^6$$

Où C_0 (g.L^{-1}) est la concentration initiale de l'agent fonctionnalisant, C_e (g.L^{-1}) est la concentration à l'équilibre déterminée par le dosage UV, V (L) désigne le volume de la solution, M (g) correspond à la masse de silice introduite, M_w (g.mol^{-1}) est la masse molaire de l'agent de couplage et S_{Spec} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface spécifique des particules de silice.

V. Thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique simple qui permet de quantifier le nombre de groupements hydroxyle ou la quantité de silane greffé. L'analyse de 50 à 100 mg de particules de silice vierges et fonctionnalisées a été réalisée sur un thermogravimètre Setaram MTB 10-8.

Le système est dans un premier temps stabilisé à 100°C durant 1 heure afin d'éliminer l'excès d'eau adsorbée en surface. Puis une élévation de température d'un pas de 6°C.min⁻¹ est appliqué jusqu'à 600°C.

La quantité de produit en surface est calculée à partir des pertes de masses mesurées selon l'équation suivante:

$$Q_{MMS}(\mu\text{mol.m}^{-2}) = \frac{m_i - m_f}{S_{Spec} \times M \times m_i} \times 10^6$$

Où m_i (g) est la masse initiale de produit, m_f (g) désigne la masse finale et M (g.mol^{-1}) correspond à la masse molaire du fragment dégradé.

VI. Analyse élémentaire

Les analyses ont été réalisées au service central d'analyses (SCA) situé à Vernaison. Dans le cadre de notre étude, nous avons cherché à déterminer la quantité de carbone présente au sein d'un lot de particules de silice, inhérente à la présence de chaînes carbonées à la surface des particules. La quantité de carbone liée à la présence de chaînes organiques peut être définie en première approximation selon la relation :

$$\%C = \%C_0 + \%C_{MMS}$$

Où $\%C$ est le pourcentage de masse de carbone mesurée, $\%C_0$ est le pourcentage de carbone intrinsèque à l'échantillon et $\%C_{MMS}$ est le pourcentage de masse de carbone liée à la présence de MMS.

La quantité d'agent de couplage présente en surface est alors déterminée en utilisant l'équation suivante:

$$Q_{MMS} (\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}) = \frac{\%C_{MMS}}{n_c \times M_c \times S_{Spec}} \times 10^6$$

Où M_c ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est la masse molaire du carbone et n_c le nombre d'atomes de carbone présents dans le fragment non hydrolysable d'une molécule de MMS.

Annexe 2

Polymérisation en émulsion

I. Protocole expérimental

50 mL d'eau (ou d'une suspension colloïdale de particules de silice*) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL munit d'un système réfrigérant. Le système est ensuite placé sous flux d'azote durant 3 heures, afin d'éliminer l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel avant l'ajout de 0,15 g de tensioactif ($C_{TA} = 3 \text{ g.L}^{-1}$) et de 5 g de styrène ($C_{\text{Styrène}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$). Le système est placé sous agitation vigoureuse afin de disperser convenablement le monomère sous forme de gouttelettes permettant ainsi la formation d'une émulsion. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 70°C. Lorsque la température du bain est stabilisée à la valeur de consigne, 25 mg de persulfate de sodium sont ajoutés. Le flux d'azote est maintenu durant 2 heures afin de limiter toute réaction parasite pouvant inhiber la croissance des nodules de polymère.

L'ensemble des produits chimiques utilisés lors d'une réaction de polymérisation en émulsion est résumé dans le tableau suivant.

Nom du produit	Formule brute	Pureté	Fabricant
Styrène	C_8H_8	99%	Aldrich
Tensioactif NP30	$C_{75}O_{31}H_{144}$	99%	Fluka
Persulfate de sodium	$Na_2S_2O_8$	98%	Aldrich

L'ensemble de ces produits a été utilisé sans modifications préalables (purification, recristallisation...). Le matériel utilisé (verrerie, étuve, bains, colonnes...) est présent dans tout laboratoire de chimie conventionnelle.

* Les silices introduites peuvent être vierges ou fonctionnalisées par un alcoxysilane. Dans le cadre d'une polymérisation en présence du macromonomère, ce dernier est introduit au sein du mélange réactionnel sans précautions particulières.

II. Etude cinétique

Des prélèvements à différents temps de réaction ont été effectués lors des synthèses. Les échantillons ont été placés à température ambiante de façon à arrêter la polymérisation sans ajout d'inhibiteur avant leur caractérisation.

Le taux de conversion τ de chaque réaction a été calculé à partir de la relation suivante :

$$\tau = \frac{m_i - m_0}{m_T}$$

Où m_i (g) est la masse de polystyrène formée à l'instant i , m_0 (g) la masse résiduelle des composants avant l'introduction de l'amorceur, m_T (g) la masse de styrène initialement introduite.

L'évolution des diamètres particuliers a été étudiée à trois temps caractéristiques (1 heure, 2 heures et 24 heures). Ces mesures nous ont permis de calculer l'indice de polydispersité en taille des nodules de latex formés.

La masse d'un nodule polymère m_{pPS} peut être défini par la relation :

$$m_{pPS} = \rho_{PS} V_{pPS}$$

Où ρ_{PS} (0,909 g.cm⁻³) est la densité du polystyrène et V_{pPS} (cm⁻³) le volume d'un nodule organique. Par conséquent le nombre de nodules en croissance au sein du milieu N_{pPS} peut être évalué à l'aide de la relation suivante :

$$N_{pPS} = \frac{m_T}{m_{pPS}}$$

L'ensemble des résultats qui sont présentés dans le manuscrit sont normalisés par litre de solution réactive.

Annexe 3

Synthèse de particules dissymétriques

I. Synthèse de particules dissymétriques à partir de dimères hybrides

Synthèse de dimères hybrides

Les conditions expérimentales relatives à la synthèse des dimères silice/polystyrène par une réaction de polymérisation en émulsion sont résumées dans le tableau suivant :

N°_{Exp}	D_{Si} (nm)	C_{Si} (g.L ⁻¹)	$S_{Dév}$ (m ² .L ⁻¹)	N_p (.10 ¹⁵)	N_s (.10 ¹⁵)	N_p/N_s
1	64	4,6	196	15,49	15,23	~1

Tableau 1 : Conditions expérimentales relatives à la synthèse de dimères hybrides.

$C_{Styrène} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{NP_{30}} = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Na_2S_2O_8} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{Macromonomère} = 1,5 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$.

Après 120 minutes de réaction, le processus de polymérisation est suspendu par arrêt du chauffage. Les particules hybrides sont purifiées par dialyse de façon à éliminer tout résidus de monomère ou de tensioactif.

Fonctionnalisation des particules

La suspension de dimères dans l'eau est mélangée à un volume équivalent d'une solution hydroalcoolique basique (8,3 % volumique d'une solution d'ammoniaque à 30 % massique). La quantité requise du trialkoxysilane fonctionnel choisi, calculée en fonction du taux de recouvrement désiré, est introduite dans le milieu réactionnel sous agitation vigoureuse. Le mélange est agité à température ambiante durant 12 heures. L'étape de chauffage est supprimée de façon à éviter toute déstabilisation des nodules organiques. Puis, le système est à nouveau purifié par dialyse.

Séparation des parties minérale et organique

Afin de désolidariser les nodules de polystyrène des particules de silice, la suspension colloïdale est placée dans une cuve à ultrasons (Fisherbrand FB 11002) durant 3 x 15 minutes. Les particules minérales sont ensuite séparées des nodules organiques par centrifugation (4000 tr.min⁻¹) durant plusieurs cycles de 20 minutes. Après chaque cycle, le surnageant contenant les nodules de polystyrène est éliminé avant la redispersion du culot en solution aqueuse. Ce processus est réitéré jusqu'à l'obtention d'un surnageant limpide.

Incubation en présence de nanocolloïdes d'or

Les particules de silice « Janus » sont ensuite mélangées avec une solution aqueuse d'or colloïdal durant 12 heures. Les nanoparticules d'or dont la synthèse est décrite ci-après sont introduites en très large excès, de telle façon que l'aire de couverture générée par les nanocolloïdes soit 50 fois supérieure à la surface minérale développée ($A_{Or}/S_{Si} = 50$). Les billes de silice décorées d'or sont ensuite récupérées par centrifugation jusqu'à l'obtention d'un surnageant limpide (cycles de 20 minutes à 3000 tr.min⁻¹) avant d'être caractérisées par MET ou MEB.

II. Synthèse des nanocolloïdes d'or

Avant chaque manipulation, il est nécessaire de nettoyer soigneusement toute la verrerie afin d'éviter la présence d'impuretés. Les réacteurs sont ainsi lavés avec une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF, 3% volumique).

Produits employés

Nom du produit	Formule brute	Pureté	Fabricant
Acide tétrachloroaurique	HAuCl ₄	98%	Aldrich
Citrate de sodium, Dihydraté	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ , 2 H ₂ O	99%	Aldrich
Soude	NaOH	99.5%	Prolabo
Chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium (THPC)	C ₄ H ₉ ClOP	80% dans H ₂ O	Aldrich
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	98%	Fluka
Chlorhydrate d'hydroxylamine	H ₃ NOCl	99%	Aldrich

Tableau 2 : *Produits chimiques employés lors de la synthèse d'or colloïdal.*

Synthèse de colloïdes d'or de 15 à 30 nm

Nous avons exploité un protocole décrit dans la littérature afin de synthétiser environ 100 mL de solution à 1 g.L^{-1} de nanoparticules d'or. [1]

100 mL d'une solution d'acide tétrachloroaurique à 1mM sont chauffés au reflux sous agitation vigoureuse. Puis, 10 mL d'une solution de citrate de sodium à 38,8 mM sont ajoutés rapidement. Le chauffage est maintenu durant 10 minutes. La solution adopte une coloration noire avant de devenir rouge intense.

Synthèse de colloïdes d'or de 1 à 2 nm

Les colloïdes métalliques ont été synthétisés suivant un protocole décrit dans la littérature. [2]

Dans un ballon de 100 mL, sont introduits dans l'ordre suivant :

45,5 mL d'eau ultra pure

1,5 mL d'une solution de soude à 0,2 M

1 mL de THPC diluée à 1,2 % volumique dans l'eau

2 mL d' HAuCl_4 à 25 mM

Après quelques minutes sous agitation vigoureuse, la solution devient rose-orangée.

Synthèse de particules $\text{SiO}_2@Au$

La synthèse de particules $\text{SiO}_2@Au$ est effectuée par incubation d'une suspension de billes de silice avec une solution aqueuse de nanocolloïdes d'or de 1-2 nm ($A_{Or}/S_{Si} = 50$) durant 12 heures. Les particules sont ensuite purifiées par centrifugation.

Dans une seconde étape, la croissance d'une coque d'or homogène est réalisée. 24,9 mg de K_2CO_3 sont introduits dans 100 mL d'une solution aqueuse de HAuCl_4 à 0,425 mM (notée « $\text{HAuCl}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$ »). Les particules de silice décorées par les colloïdes d'or de 1-2 nm sont ajoutées à cette solution.

1 K.C. Grabar, R.G. Freeman, M.B. Hommer, M.J. Natan, *Anal. Chem.*, **67**, 735-743 (1995).

2 a) D.G. Duff, A. Baiker, *Langmuir*, **9**, 2301-2309 (1993) ; b) D.G. Duff, A. Baiker, *Langmuir*, **9**, 2310-2317 (1993).

La croissance de la coque d'or est initiée par addition d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 1,87 mM de façon continue à 5 mL.h⁻¹. La couleur du milieu varie durant l'addition de l'agent réducteur. Ainsi, la solution initialement translucide tend vers une couleur bleue-violette. Les conditions expérimentales sont celles mises au point par van Blaaderen *et al.* pour la synthèse d'une coque d'or d'une quarantaine de nanomètres d'épaisseur : [3]

Epaisseur coque (nm)	Particules de silice		H ₂ SiO ₃ /K ₂ CO ₃ (mL)	NH ₂ OH.HCl (mL)
	(nm)	(g.L ⁻¹)		
~ 40	64	1	0,15	14,8

Tableau 3 : Conditions expérimentales employées lors de la croissance d'une coque d'or.

Les particules de SiO₂@Au sont purifiées par plusieurs cycles de centrifugation (20 minutes à 3000 tr.min⁻¹) avant leur observation par MET et MEB.

III. Synthèse de particules dissymétriques à partir d'une émulsion de Pickering

Produits employés

Nom du produit	Formule brute	Pureté	Fabricant
Paraffine (T _f = 42-44°C)	/	<99%	Merck
Sel de sodium du laurylsulfate (SDS)	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	<99%	Fluka
Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ NBr	<99%	Aldrich
5-Isothiocyanate fluorescéine (FITC)	C ₂₁ H ₁₁ NO ₅ S	90%	Aldrich
n-Octyltriéthoxysilane	C ₁₄ H ₃₂ O ₃ Si	97%	ABCR

Tableau 4 : Produits chimiques employés lors de la synthèse de particules dissymétriques à partir d'une émulsion de Pickering.

Fabrication des émulsions

Les réactifs utilisés ainsi que leurs quantités respectives sont présentés dans le tableau suivant :

Etat de surface	% Paraffine	% Ethanol	Tensioactif	C_{TA}/S_{Dev} (mol.L ⁻¹)/(m ²)
Particules de silice vierges	6,7%	6,7%	CTAB	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Particules de silice aminées	6,7%	59,4%	SDS	$6,5 \cdot 10^{-4}$

Tableau 5 : Descriptif des paramètres expérimentaux relatifs à la fabrication d'émulsions de Pickering. $M_{Totale} = 15$ g.

Les réactifs sont mélangés dans les proportions données ci-dessus. Le mélange est chauffé à 65°C de façon à permettre la fusion totale de la paraffine. L'émulsion est alors fragmentée à l'aide d'un homogénéiseur à haut cisaillement induisant un écoulement turbulent (Ultra Turrax®) pendant 80 secondes à une vitesse de 9000 tr.min⁻¹. Le système est laissé au repos jusqu'au retour à température ambiante de façon à promouvoir la recristallisation de la paraffine avant son observation.

Techniques de caractérisation

Technique	Nom
Homogénéiseur	Ultra Turrax®
Granulométrie	Mastersizer S Malvern
Microscopie optique	Zeiss, Axiovert S 100
Microscope confocal de fluorescence	Leica

Tableau 6 : Descriptif des techniques employées lors de la synthèse et de la caractérisation d'émulsions de Pickering.

Fonctionnalisation des particules

L'émulsion de Pickering est mélangée à un volume équivalent d'une solution hydroalcoolique basique (8,3 % volumique d'une solution d'ammoniaque à 30 % massique). Le trialkoxysilane fonctionnel choisi, dont la quantité requise est calculée en fonction du taux de recouvrement désiré, est introduit dans le milieu réactionnel sous agitation vigoureuse. Le mélange est agité à température ambiante durant 12 heures. Puis, le système est purifié par filtration sur toile nylon (diamètre des pores : 10 μm). Les gouttes de paraffine sont ensuite redispersées en milieu alcoolique.

Incubation en présence d'un fluorophore

1 mL d'une solution alcoolique contenant le FITC à 1 mg.mL^{-1} a été introduit dans 10 mL d'une suspension dans l'éthanol de gouttes de paraffine stabilisées par des particules préalablement fonctionnalisées amine. Le système est maintenu sous agitation durant 12 heures. Les gouttes sont ensuite filtrées et purifiées sur toile nylon ($D_{\text{Pores}} = 1 \mu\text{m}$) avant leur observation par microscopie confocale de fluorescence.

Minéralisation des particules ancrées à la surface des gouttes d'huile

A 1 mL d'émulsion stabilisée par des particules fonctionnalisées amine sont ajoutés 10 mL d'éthanol absolu et 0,7 mL d'une solution d'ammoniaque (30 % massique). Puis, 10 μL de TEOS dilué dans 2 mL d'éthanol sont introduits à la vitesse de 1 mL.h^{-1} . Les gouttes minéralisées sont purifiées par filtration sur toile nylon ($D_{\text{Pores}} = 1 \mu\text{m}$).

Destruction de l'émulsion

L'émulsion de paraffine est détruite par ajout de dichlorométhane (CH_2Cl_2). Ce dernier permet de solubiliser la paraffine. La phase aqueuse contenant les particules de silice fonctionnalisées est ainsi récupérée.

Incubation en présence de nanocolloïdes d'or

Nous avons exploité l'adsorption régiosélective de nanocolloïdes d'or sur la surface minérale préalablement modifiée par des groupements amine. Après purification des particules de silice, le protocole employé est analogue à celui décrit précédemment.

Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées

La synthèse de colloïdes dont les propriétés peuvent être ajustées par modification de l'organisation spatiale de leurs constituants permet d'envisager la formation de matériaux uniques et révolutionnaires. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la fabrication de particules hybrides constituées d'un cœur de silice décoré en surface par des latex de polystyrène élaborés *in situ* par un procédé original de polymérisation en émulsion. Le contrôle du nombre et de la taille des nodules organiques en croissance peut être réalisé *via* l'ajustement de certains paramètres expérimentaux tels que les caractéristiques physico-chimiques de la silice et/ou de la réaction de polymérisation en émulsion. Des colloïdes remarquables par leurs formes (polyèdres réguliers) et par leurs tailles (quelques centaines de nanomètres) ont été obtenus.

Nous avons également synthétisé des nanoparticules dissymétriques ou « Janus », en référence au dieu romain à deux visages. Nous avons pour cela développé deux voies de synthèse, basées sur le masquage partiel d'un des hémisphères de particules minérales suivi d'une étape de fonctionnalisation de surface régiosélective. Ainsi, des dimères hybrides silice/polystyrène, où le nodule polymère sert de masque temporaire du cœur minéral, se sont avérés de bons candidats dans la réalisation de particules « Janus ». Nous avons également exploité une interface liquide/liquide (émulsions de Pickering) pour générer ce type d'objets.

L'étude des propriétés de ces colloïdes en vue de diverses applications telles que la réalisation de cristaux colloïdaux ou de nanostructures multifonctionnelles complexes a été abordée.

Mots clés : Silice colloïdale, polymérisation en émulsion, polyèdres hybrides, particules multifonctionnelles, particules « Janus ».

Synthesis and valorization of morphologically and surface controlled colloidal particles

The synthesis of colloids, whose properties can be adjusted by modifying the space arrangement of their components, should allow the conception of unique and revolutionary materials. This manuscript deals with the elaboration of hybrid particles constituted by a silica core, surface decorated by polystyrene latexes generated *in situ* through an emulsion polymerization process. It was demonstrated that the number and the size of the growing organic nodules could be controlled *via* the adjustment of the physicochemical surface characteristics of the silica seeds and/or the polymerization parameters. The resulting biphasic colloids were original from the point of view of their shape (regular polyhedral) and their size (a few hundred of nanometers).

Dissymmetrical nanoparticles, named "Janus" particles in reference to the Roman God, were also successfully synthesized according to two strategies. The first one was based on the partial masking of one of the seed hemispheres by one polystyrene latex, followed by a regioselective surface modification. The second one took advantage from the silica particle ability to stabilize a liquid/liquid interface (Pickering emulsions) in order to modify regioselectively the surface in contact with one or the other liquid phase.

The study of the properties of these colloids was also carried out for various potential applications, such as the preparation of colloidal crystals or complex multifunctional nanostructures.