



HAL
open science

Matériaux hybrides polymères-particules de silice: Synthèse et caractérisation

Jérôme Vinas

► **To cite this version:**

Jérôme Vinas. Matériaux hybrides polymères-particules de silice: Synthèse et caractérisation. Chimie. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2008. Français. NNT : . tel-00343397

HAL Id: tel-00343397

<https://theses.hal.science/tel-00343397>

Submitted on 1 Dec 2008

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.

A mes parents

A Marie

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Messieurs les Professeurs Paul Tordo, Jean-Pierre Finet et Philippe Knauth pour m'avoir accueilli au sein de l'UMR 6517 "Chimie, Biologie et Radicaux Libres" ainsi qu'au sein du nouveau "Laboratoire Chimie Provence", UMR 6264. Je remercie également Messieurs les Professeurs Pierre Monceau et Philippe Mangin pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12 au CEA à Saclay.

Je souhaite également remercier ici le Docteur Elodie Bourgeat Lami et le Professeur Laurent Fontaine pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse, ainsi que pour leurs remarques constructives. Je remercie également Monsieur Philippe Knauth pour avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse et pour avoir examiné avec attention ce travail. Je remercie également Géraldine Carrot, Denis Bertin, François Boué et Didier Gignes pour avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je souhaite exprimer ici toute ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, le Professeur Denis Bertin et le Docteur François Boué.

Merci Denis pour ton dynamisme, ton enseignement depuis toutes ces années, mais aussi pour ta confiance et la liberté que tu m'as laissé dans mes recherches et pour reprendre une phrase du jeune Docteur Benoit Luneau : "merci pour toutes ces discussions entre deux bureaux, en 15 secondes chrono, mais qui permettaient malgré tout d'avancer", je rajouterai d'avancer vite et bien.. Je garderai un excellent souvenir de mon passage au CROPS et tout particulièrement de nos quelques matchs de squash, et donc de mes victoires, quel bonheur de battre son directeur... héhé ...

Merci François pour ton initiation aux neutrons et ton aide sur les manips. Merci d'avoir pris le temps d'expliquer à un chimiste toutes les subtilités des neutrons et d'avoir écouté avec attention, ce qui je le reconnais, ne doit pas être facile, mes délires de chimiste.

Je remercie tout particulièrement mes encadrants les Docteurs Géraldine Carrot et Didier Gignes. Géraldine, je garderai un très bon souvenir de notre travail ensemble, depuis mon stage jusqu'en thèse. Et oui, tu auras dû me "supporter" pendant 4 ans. J'ai beaucoup appris à tes cotés, et grâce à toi j'ai pu découvrir les joies des matériaux hybrides.

Didier... que dire... tu auras été bien plus qu'un encadrant ! J'ai encore à l'esprit notre première

rencontre pour la présentation de ce fameux N102 et de ce stage. Depuis, tu es devenu un ami, j'ai adoré travailler avec toi, j'ai sûrement plus appris durant ces quelques années à tes cotés que je n'ai pu apprendre durant toutes mes études. Merci pour ton aide précieuse, ta bonne humeur et ton humilité. J'ai aussi aimé nos balades en vtt autour d'Allauch, nos parties de squash, et te battre à "t'es pas cap' ". Merci pour tous ces bons moments passés ensemble... Je n'aurai pas assez de place pour te dire combien je te remercie.

Je souhaite ici remercier aussi le Docteur Sylvain Marque. Merci pour tes encouragements lorsque je cherchais une bourse de thèse, mais aussi pour ta gentillesse et ton aide. Je remercie vivement le Docteur Thomas Trimaille et sa réserve de petits gâteaux que j'avais le droit de visiter de temps en temps. Je remercie le Docteur Kamel Mabrouk arrivé juste quelques mois avant mon départ ; j'espère que depuis, ton ordinateur ne te fait plus de mauvais tours. La prochaine fois que je viens à Marseille c'est moi qui t'invite au resto... Merci également au Docteur Emmanuel Beaudoin, assistance bien utile lors de ma rédaction pour toutes mes questions de physico-chimie. Je souhaite également remercier le Docteur Catherine Lefay. Cathy, cela aura été est un réel plaisir que de bosser ces quelques mois ensemble au labo. J'espère que j'aurai rapidement la chance de revenir manger chez vous. Merci également au Docteur Trang Phan pour m'avoir initié à la chimie des particules de silice. Un seul regret : ne pas avoir pu goûter à nouveau tes fameux nems...Je souhaite également remercier Laurent Autissier. Lolo, je me souviendrai longtemps de nos apéros et nos petites sorties, notamment cette fameuse virée dans Allauch... les photos resteront au coffre... t'inquiète! En parlant d'apéros, on ne peut oublier Jasmine Messemame, "responsable" Chromatographie, avec qui j'aurai bien rigolé. Je tiens également remercier Madame Gaude pour avoir accepté de relire mon manuscrit. Je remercie aussi le Docteur Fabio Ziarelli, qui m'aura été d'une grande aide pour la caractérisation de mes particules et d'une grande disponibilité, ça aura été un plaisir de bosser ensemble. Merci également à tous les membres de l'équipe SREP (Nathalie, Marie-Pierre, Sandrine, Jean-Louis, Hakim, Seb, Olivier...) ainsi qu'aux permanents du LLB.

Ces 3 années n'auraient pas été les mêmes sans l'ensemble des doctorants, postdoctorants et autres des deux labos. Commençons par les "anciens" ; Marie, Pierre-Emmanuel, et Yohann. PE, ça a été un régal de passer ces années ensemble. Un vrai modèle pour la chimie. Yohann mon pote de paillasse, de Mac et de squash, mon pote de bureau et bien plus encore. Marie, la chimiste sur

ordi qui depuis est devenue bien plus à mes yeux.

Ensuite mes potes de ma génération, je veux biensûr parler de Christelle, Benoit L. et Vincent. Christelle, avec qui j'ai partagé des balcons bien sympa et qui m'a initié aux joies de la chromato.. tout ça pour que j'injecte des particules, si c'est pas du gachis... A très bientôt j'espère. Benoît, on en aura passé des bons moments ensemble.. Au MacDo, durant nos (innombrables) balcons, au squash (tiens, au fait tu n'as jamais gagné, non ???) nos soirées et ces superbes samedis au labo. humm j'en rêve encore. Je te souhaite plein de bonnes choses en Allemagne, plein de jolies techniciennes et de bierfest et oktoberfest. Vincent, ton enthousiasme et ta bonne humeur, même très tôt le matin auront été un régal durant ces 3 ans. "Putaing" maintenant je peux le dire ça manque les "salut les p'tis ... " du matin. Bonne chance chez les Ch'tis, mais je pense pas que ton intégration soit un problème te connaissant. A bientôt à Paris.

Nelly, je me souviendrai longtemps de ta gentillesse, de tes éclats de rire et ... de ton téléphone. Tu es la suivante, alors tiens moi au courant de ta date que je puisse être là. Benoit C, dommage que tu sois arrivé au labo si tard, mais je suis sûr que l'on va très vite se revoir. Prépare-toi la prochaine fois que je viens, je te plume au poker. Et fais-moi plaisir, jette ton machin et achète toi un Mac! Nik, mate, It was a pleasure to meet you. Have a good trip around Europe and come to see me in Paris. Jamil, I wish you a happy end for your PhD and enjoy your stay in France. Jessica, Mickael je vous souhaite une bonne fin de thèse.

Je tiens également à remercier les anciens post-doc, je veux bien sur parler des docteurs Arnaud Favier et Belkacem Otazaghine, échangés depuis au Mercato car trop vieux.. héhé...

Même si j'ai passé plus de temps à Marseille, j'ai pu rencontrer au LLB des gens adorables. Sandra, Abdes et Jérémie sans vous, mon stage n'aurait pas pu être aussi agréable. Vous avez réussi à me faire aimer Orsay et c'était pas gagné. Jérémie, je garderai également un excellent souvenir de nos soirées dans mon appart, avec notre ami Bombay, nos MacDo du dimanche soir et aussi les quelques full moon... un vrai régal. J'espère que l'on pourra rapidement se revoir tous les 4. Merci aussi à Clémence, Chloé, Karine et Nicolas, ce mois passé avec vous aura été très agréable. Merci aussi d'être venues à ma soutenance.

Enfin je tiens à remercier toute ma famille pour m'avoir soutenu durant toutes ses années et m'avoir permis d'aller au bout de mes études. Durant ma thèse je n'ai pas seulement appris la chimie, fais des apéros au labo avec des potes et manger au macdo, j'ai également rencontré mon coeur. Marie, mon ange, merci pour ces années et surtout pour celles à venir.

Table des matières

Liste des abréviations	xiii
Introduction	xix
1 Etude bibliographique	3
1.1 Matériaux hybrides : définitions et généralités	4
1.1.1 Qu'est ce qu'un matériau hybride?	4
1.1.2 Applications des particules greffées par une couronne de polymère.	5
1.2 Synthèse de particules de silice, généralités historiques	8
1.3 Particules inorganiques/polymères : Méthodes de synthèse	10
1.3.1 Physisorption de chaînes sur un support	10
1.3.2 Greffage par la méthode dite du "grafting to"	11
1.3.3 Greffage par la méthode dite du "grafting from"	13
1.4 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée	13
1.4.1 Caractéristiques de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée	14
1.4.2 Les différentes techniques de Polymérisation Radicalaire Contrôlée	16
1.4.2.1 NMP	16
1.4.2.2 ATRP	19
1.4.2.3 RAFT	22
1.4.3 Utilisation de la PRC en phase aqueuse	24
1.4.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes	28
1.5 Utilisation de la PRC sur des surfaces	28
1.5.1 Utilisation de la polymérisation RAFT pour la synthèse de matériaux hybrides	30
1.5.2 Utilisation de la NMP pour la synthèse de matériaux hybrides	34
1.5.3 Utilisation de l'ATRP pour la synthèse de matériaux hybrides	39

1.5.4	Autres techniques de polymérisation et couplage de méthodes	45
1.6	Caractérisation des matériaux hybrides	47
2	Synthèse et greffage à la surface de particules	53
2.1	Synthèse de particules de silice en phase aqueuse	53
2.2	Synthèse d'amorceurs comportant une fonction alcoxyasilane	57
2.2.1	Rappels bibliographiques	58
2.2.1.1	Utilisation de chlorosilanes	58
2.2.1.2	Utilisation d'alcoxyasilanes	59
2.2.1.3	Autre voie d'immobilisation d'un amorceur	60
2.2.1.4	Synthèse d'un amorceur de PRC greffable	60
2.2.1.4.1	Synthèse d'amorceurs de PRC par hydrosilylation	60
2.2.1.4.2	Fonctionnalisation d'un silane par une fonction amorçante	60
2.2.2	Synthèse d'amorceurs d'ATRP silylés	62
2.2.2.1	Rappel bibliographique	62
2.2.2.2	Synthèse d'esters activés	62
2.2.2.3	Amidification des esters activés	63
2.2.3	Synthèse d'alcoxyamines silylées	64
2.2.3.1	Synthèse d'un amorceur par addition intermoléculaire de type 1,2	64
2.2.3.2	Synthèse d'une alcoxyamine via un ester activé	68
2.2.3.3	Caractérisation physico-chimique des alcoxyamines, mesure de la constante de décomposition	69
2.3	Greffage à la surface de nanoparticules de silice	74
2.3.1	Stratégie adoptée pour le greffage à la surface des particules.	75
2.3.2	Résultats	75
2.3.2.1	Influence de la densité de greffage visée sur l'efficacité de greffage	75
2.3.2.2	Influence de la structure de l'alcoxyasilane sur l'efficacité du greffage	77
2.4	Conclusions	79
3	Polymérisation à la surface de particules	85
3.1	Etat de l'art et conditions requises à une étude de la polymérisation sur des particules	85
3.2	Un amorceur en solution est-il nécessaire ?	88
3.3	Polymérisation par ATRP	92

3.3.1	Polymérisation modèle	92
3.3.2	Polymérisation sur particules	97
3.4	Polymérisation par NMP	99
3.4.1	Polymérisation modèle	99
3.4.2	Polymérisation sur particules	101
3.5	Conclusions	103
4	Caractérisation par DNPA	107
4.1	Les neutrons	108
4.2	DNPA, introduction à la technique	108
4.2.1	Notion de contraste et variation de contraste	109
4.2.1.1	Notion de Contraste	110
4.2.1.2	Variation de contraste	110
4.2.2	Facteur de forme	111
4.2.3	Facteur de structure	113
4.2.4	Intensité totale diffusée	113
4.3	Traitement du signal	114
4.4	Analyse des particules de silice par DNPA	115
4.4.1	Particules de silice nues	116
4.4.2	Particules greffées par un amorceur	122
4.4.2.1	Particules greffées d'un amorceur d'ATRP	123
4.4.2.2	Particules greffées d'une alcoxyamine	125
4.4.3	Particules greffées par des chaînes de polymère	130
4.4.3.1	Caractérisation du coeur de silice	131
4.4.3.2	Caractérisation des chaînes de polymère greffées	135
	Conclusion Générale et Perspectives	145
	Partie expérimentale	151
	Table des figures	175
	Liste des tableaux	183
	Bibliographie	185

Liste des abréviations

A	Facteur préexponentiel
AA	Acide acrylique
Å	angstrom
AFM	microscopie à force atomique
b_i	Longueur de diffusion cohérente
$\Delta\rho$	Différence de densité de longueur de diffusion entre objets diffusants et solvant, encore appelé "contraste"
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck réduite
λ	Longueur d'onde
m	Masse du neutron
N	Nombre d'Avogadro
ρ	Densité de longueur de diffusion
θ	Angle de diffusion
ϕ	Fraction volumique en objets diffusants
4-MeSty	4-Methyl styrène
v	Vitesse de la particule
D	Distance interparticulaire
ABu	Acrylate de n -butyle)
AIBN	Azobisisobutyronitrile
APEG	Acrylate de poly(éthylène glycol)
APTMS	Acryloxypropyltriméthoxysilane
ARGET	Activators Generated by Electron Transfer

ATRA	Atom Transfer Radical Polymerization
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BlocBuilder	Acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpro-pyl)aminoxy] propanoïque
BCS	2-(4-(2-bromo)propionyloxyméthylphényl)-éthyl diméthylchlorosilane
BDE	Energie de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
BPE	2-(4-(2-bromo)propionyloxyméthylphényl)éthane
BPO	Péroxyde de benzoyle
CDCl_3	Chloroforme deutéré
CTA	Chain Transfer Agent
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
Cu^{II}	Cuivre au degré d'oxydation II
Cu/L/Am	ratio Cuivre/Ligand/Amorceur
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DCU	<i>N,N'</i> -dicyclohexylurée
dHbpy	4,4'-dihexyl-2,2'-bipyridine
DLS	Diffusion de la lumière dynamique
DMA	<i>N,N'</i> -diméthylacrylamide
DMAEA	Diméthylamonoethyl acrylate
DMAEMA	Diméthylaminoethyl methacrylate
DMF	Diméthyl formamide
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
DnNbpy	4,4'-di-n-nonyl-2,2'-bipyridine
DNPA	Diffusion de Neutrons aux Petits Angles
DPAIO	Radical 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yl-N-oxyle
DP _n	Degré de Polymérisation moyen en nombre
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ERP	Effet Radical Persistant
Et_6TREN	Tris(2-(diéthylamino)ethyl)amine

EtOH	Ethanol
FT-IR	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier
GMA	Glycerol monomethacrylate
GPC	Gel Permeation Chromatography
HCl	Acide chlorhydrique
HEA	Hydroxyethyl Acrylate
HEMA	hydroxyéthyle méthacrylate
HF	Acide fluorhydrique
HFA	Acrylate d'heptadécafluorodécyle
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
Iniferters	<i>initiation transfer terminator</i> agent
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
Ip	Indice de polymolécularité
K	Constante d'équilibre
k_{act}	Coefficient de vitesse d'activation
k_{add}	Coefficient de vitesse d'addition
k_c	Coefficient de vitesse de recombinaison
k_d	Coefficient de vitesse de dissociation
k_{desact}	Coefficient de vitesse de désactivation
k_p	Coefficient de vitesse de propagation
k_t	Coefficient de vitesse de terminaison
KVBA	4-vinyl benzoate de potassium
LCST	Lower Critical Solution Temperature
MADIX	Macromolecular Design via Interchange of Xanthate
MA	acrylate de méthyle
MABu	Méthacrylate de <i>N</i> -butyle
MEMA	Méthacrylate de 2- <i>N</i> -morpholino-éthyle
MIBK	Méthyl isobutyl cétone
MMA	Méthacrylate de Méthyle

M_n	Masse molaire moyenne en nombre
MONAMS	2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propanoate de méthyle
MPC	2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine
M ₆ TREN	Tris(2-(diméthylamino)-éthyl)amine
M_w	Masse molaire moyenne en masse
NaMA	sel de sodium
NaSS	Sel de sulfonate de Sodium Styrene
NaVBA	4-vinyl benzoate de sodium
NHS	<i>N</i> -hydroxysuccinimide
NiPAAm	<i>N</i> -isopropylacrylamide
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
OEGMA	Monomethoxy-capped oligo(ethylene oxide) methacrylate
OH-TEMPO	hydroxy-TEMPO
p	conversion
P(q)	facteur de forme
PFA	Acrylate de pentafluoropropyle
PFS	Pentafluorostyrene
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentaméthyl-diéthylène-triamine
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
PRC	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
Sty ou S	Styrène
q	Vecteur de diffusion
q_{pic}	Vecteur de diffusion au pic
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
R_g	Rayon de giration
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Transfer
ROMP	Polymérisation par Métathèse par Ouverture de Cycle

ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
SEC	Size Exclusion Chromatography (cf. GPC)
SG1	Radical <i>N</i> -tertiobutyl- <i>N</i> -(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxyle
<i>sol</i>	Dispersion stable de silice colloïdale
SLS	Diffusion statique de la lumière
S(q)	Facteur de structure
TEM	Microscopie électronique en transmission
TFA	Acrylate de trifluoroéthyle
TGA	Analyse thermogravimétrique
tBuA	Acrylate de <i>tert</i> -butyle
tBuBz	<i>tert</i> -butyl benzène
TEMPO	Radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle
THF	Tétrahydrofuranne
TIPNO	Radical 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azaoxyhexyle
TsCl	<i>p</i> -toluenesulfonyl chloride
VDM	2-vinyl-4,4-diméthyl-5-oxazolone
XPS	Spectrométrie de photoélectrons X
XRD	Diffraction des rayons X

Introduction

NOUS utilisons tous les jours des matériaux hybrides, sans forcément nous en rendre compte. Un exemple parfait : les tableaux de bord de nos voitures qui sont composés de plastiques dans lesquels sont incorporées des charges inorganiques, ici du noir de carbone, qui permet de les colorer mais également de les rendre plus résistants aux UV. L'engouement pour ces matériaux touche des domaines très variés allant de la construction (adjonction de charges pour du renforcement) au domaine du biomédical (vectorisation de médicaments) en passant par la cosmétique (la silice joue le rôle d'abrasif dans les dentifrices par exemple).

L'intérêt de ces matériaux composites réside dans la combinaison des propriétés apportées d'une part, par la matrice polymère (facilité de mise en oeuvre...), et d'autre part, par celles du matériau inorganique (dureté, couleur...). Néanmoins, la simple incorporation de ces matériaux inorganiques ne permet pas une bonne dispersion dans la matrice de polymère. Pour dépasser ces inconvénients, des efforts constants sont menés depuis un peu plus de 10 ans pour lier de manière covalente des particules inorganiques et des chaînes de polymères. Cette association covalente permet une excellente synergie des propriétés de ces différents matériaux, associant par exemple les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères, tout en minimisant les problèmes de dispersion et de compatibilité.

C'est dans cet axe que s'insère notre travail de thèse. Celui-ci s'inscrit dans une continuité thématique développée au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), CEA Saclay, sur la synthèse et la caractérisation de particules inorganiques greffées par une couronne polymère en milieu organique, en vue de leur utilisation dans le renforcement de matrice de polymère.¹

La majorité des travaux sur la synthèse de ces matériaux hybrides ont été conduits en solvant organique. Il reste néanmoins un challenge qui est la synthèse de ces matériaux hybrides en phase aqueuse, synthèse que nous nous proposons de faire ici. En effet, l'utilisation de l'eau comme solvant présente plusieurs avantages : d'un point de vue fondamental, il est intéressant de

comprendre les mécanismes mis en jeu dans la préparation de tels objets en phase aqueuse; d'un point de vue applicatif, l'innocuité du solvant utilisé et la gamme de monomères potentiellement envisageable dans ces conditions permettent d'envisager une utilisation de ces objets pour des applications dans le domaine biologique.

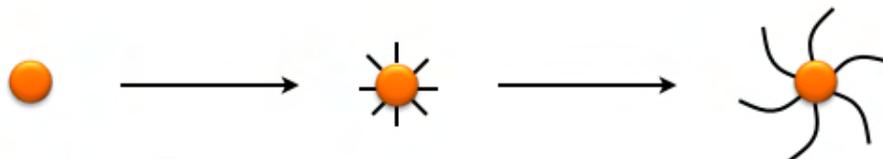


FIG. 1: Synthèse Matériaux hybrides particule de silice/polymère

Ce manuscrit débute par une étude bibliographique sur la synthèse de nanoparticules de silice, les trois principales techniques de polymérisation radicalaire contrôlée que sont l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), la NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) et la RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer) ainsi que leur utilisation pour l'obtention de matériaux hybrides.

Dans un second chapitre nous présenterons la synthèse de nanoparticules de silice greffées par un amorceur d'ATRP ou de NMP, préparé au préalable. Les nanoparticules de silice, monodisperses et en suspension aqueuse, seront synthétisées d'après la méthode décrite par Persello.² En parallèle, nous décrirons la synthèse des amorceurs d'ATRP et de NMP comportant une fonction alcoxysilane, permettant le greffage à la surface des particules. La synthèse des précurseurs comportant une fonction alcoxysilane, via la formation d'un ester activé, sera ensuite détaillée. Enfin, l'étape de greffage de ces amorceurs à la surface des particules fera l'objet d'une attention toute particulière

Dans un troisième chapitre, nous étudierons la polymérisation en phase aqueuse du méthacrylate de (diméthylamino)éthyle à la surface de ces nanoparticules de silice greffées, sans amorceur libre. Nous présenterons une étude comparative des cinétiques de polymérisation amorcées depuis une particule ou depuis un amorceur en solution.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous présenterons la caractérisation par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles des particules nues, des particules greffées par un amorceur (d'ATRP de NMP), ainsi que des particules polymérisées. A l'aide de cette technique la détermination de manière univoque de la taille mais aussi de l'état d'agrégation des particules de silice tout au long des

différentes étapes de synthèse de ces matériaux hybrides sera exposée. Grâce à la technique dite du matching nous montrerons également la caractérisation indépendamment l'un de l'autre, du coeur de silice ou de la couronne de polymère. En matching du polymère, nous proposerons la détermination de l'état d'agrégation de la silice durant l'étape de polymérisation ; en matching de la silice, nous présenterons l'étude de la couronne de polymère ainsi que la détermination de la taille de ces chaînes greffées.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

1.1 Matériaux hybrides : définitions et généralités.	4
1.1.1 Qu'est ce qu'un matériau hybride?	4
1.1.2 Applications des particules greffées par une couronne de polymère.	5
1.2 Synthèse de particules de silice, généralités historiques	8
1.3 Particules inorganiques/polymères : Méthodes de synthèse	10
1.3.1 Physisorption de chaînes sur un support	10
1.3.2 Greffage par la méthode dite du "grafting to"	11
1.3.3 Greffage par la méthode dite du "grafting from"	13
1.4 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée	13
1.4.1 Caractéristiques de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée	14
1.4.2 Les différentes techniques de Polymérisation Radicalaire Contrôlée	16
1.4.3 Utilisation de la PRC en phase aqueuse	24
1.4.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes	28
1.5 Utilisation de la PRC sur des surfaces	28
1.5.1 Utilisation de la polymérisation RAFT pour la synthèse de matériaux hybrides	30
1.5.2 Utilisation de la NMP pour la synthèse de matériaux hybrides	34
1.5.3 Utilisation de l'ATRP pour la synthèse de matériaux hybrides	39
1.5.4 Autres techniques de polymérisation et couplage de méthodes	45
1.6 Caractérisation des matériaux hybrides	47

1.1 Matériaux hybrides : définitions et généralités.

1.1.1 Qu'est ce qu'un matériau hybride ?

De nos jours, les polymères occupent une part très importante de notre quotidien. Toutefois avec le développement des matériaux polymères dans des domaines à fortes valeurs ajoutées comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux, les polymères généralement disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de ces secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en oeuvre (souvent apportée par la composante polymère). Pour arriver à concilier tous ces aspects, il est courant, pour arriver au produit voulu, de combiner les propriétés de différents matériaux, qu'ils soient organiques ou inorganiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques. En effet, la synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'opto-électronique,³ les systèmes catalytiques,⁴ le domaine médical ou pharmaceutique.⁵

La notion de (nano)matériaux hybrides est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile

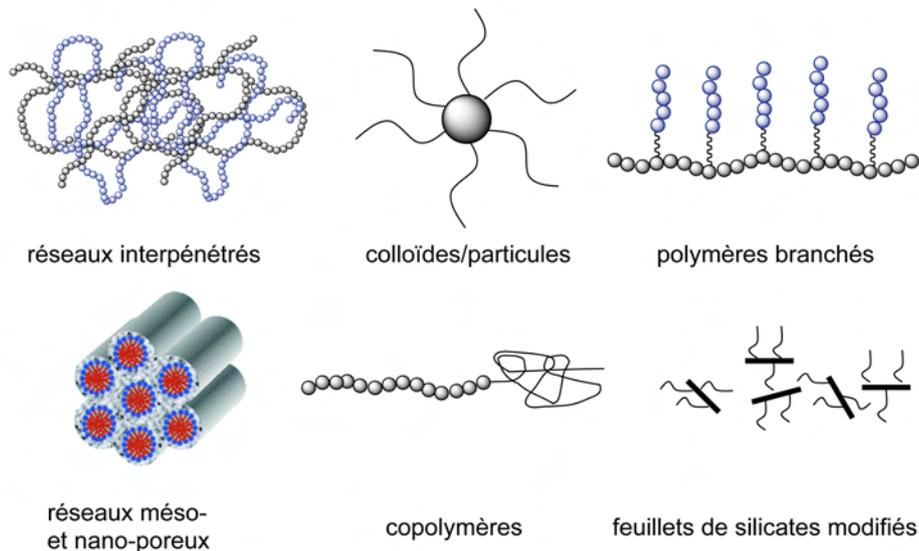


FIG. 1.1: Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques

d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir. Ces matériaux peuvent prendre différentes "formes" comme le montre la figure 1.1, selon l'application visée. Cette appellation regroupe, aussi bien des copo-

lymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère "inorganique" et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (méso- et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particules ou surfaces inorganiques par des molécules organiques.

1.1.2 Applications des particules greffées par une couronne de polymère.

La gamme des applications rapportées dans la littérature pour ce genre d'objets est aussi étendue qu'il existe d'objets. Une particule de silice recouverte d'une couronne de Polystyrène (PS) n'aura évidemment pas les mêmes applications qu'une particule ferromagnétique recouverte de la même couronne organique. De même une particule de silice recouverte de PS ne répondra pas aux mêmes attentes que la même particule de silice recouverte de poly(oxyde d'éthylène) (POE). Les applications dépendent de la nature et de la forme du coeur inorganique ainsi que de la nature de la couronne organique. Shenhar *et Coll.*⁶ ont illustré dans une revue un certain nombre de ces applications comme rapportées dans la figure 1.2.

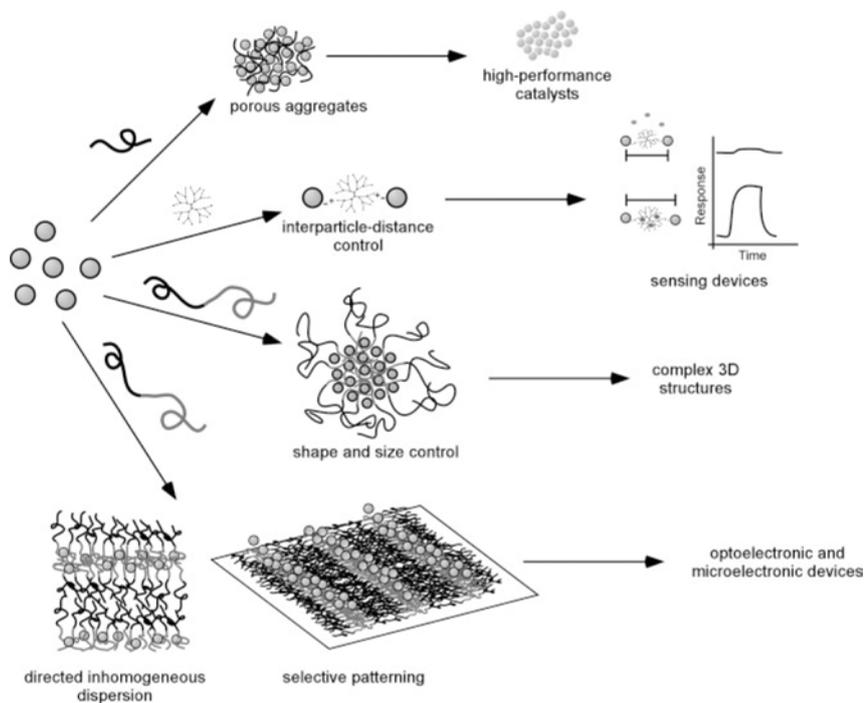


FIG. 1.2: Quelques exemples d'assemblage de matériaux hybrides et leurs possibles applications (figure extraite de l'article de Shenhar⁶)

Quel que soit le type de greffage des chaînes de polymères (assemblage macromoléculaire ou covalent) les principales applications des matériaux hybrides sont les suivantes :

- Transfert de phase
- Capteurs
- Sonde pour IRM
- Matériaux à usage médical
- Vectorisation de médicaments
- Phase stationnaire pour chromatographie
- Système catalytique pour ATRP
- Renforcement de matrice polymère

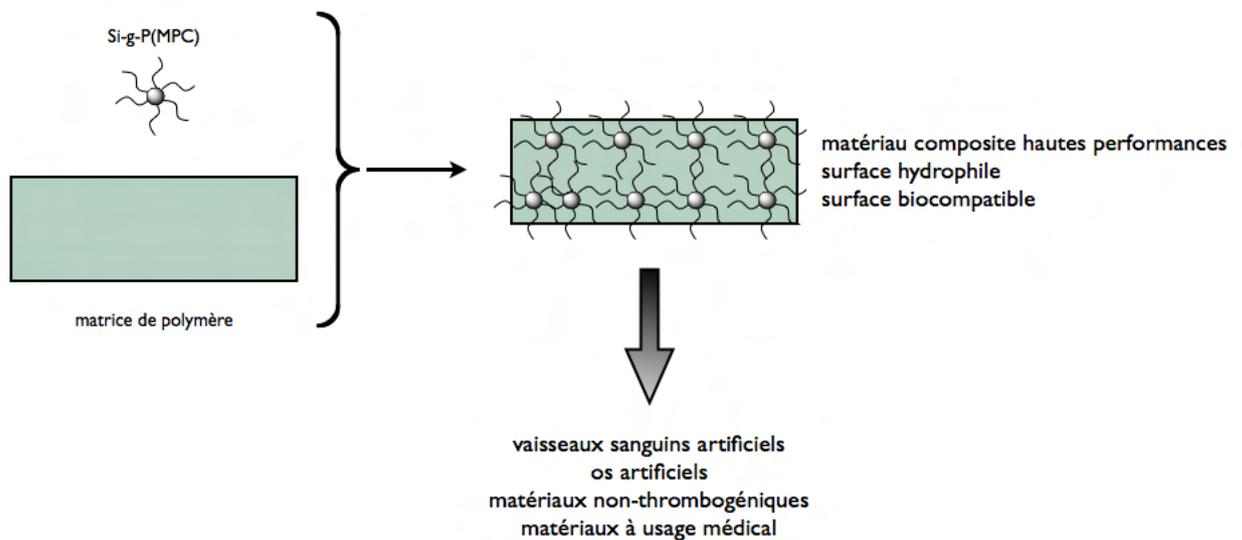


FIG. 1.3: propriétés et applications de particules de silice greffées par du poly(2-méthacryloyloxyéthyle phosphorylcholine)

Ainsi, on retrouve l'utilisation de nanoparticules de silice greffées par du poly(méthacrylate de méthoxytri(éthylene glycol)) comme catalyseur de transfert de phase grâce à la LCST des chaînes de polymère (LCST à 48°C dans l'eau).⁷ Cette utilisation de polymères thermosensibles à la surface de nanoparticules se retrouve également dans le domaine des capteurs thermosensibles. Le domaine du biomédical est très demandeur de ces matériaux hybrides. On retrouve par exemple des matériaux hybrides utilisés comme capteur chimique, pour la reconnaissance de molécules cibles. L'intérêt de greffer ici des chaînes de polymères est d'accroître la sensibilité de détection de traces de molécules cibles, pour ensuite les séparer simplement du milieu dans lequel elles se trouvent afin de les analyser. Cette application a été illustrée par Smith *et Coll.*⁸ dans un schéma repris dans la figure 1.4. Les particules utilisées dans ce système sont des particules ferromagnétiques, ce qui permet une extraction simplifiée des objets hybrides par aimantation des particules lors du lavage.

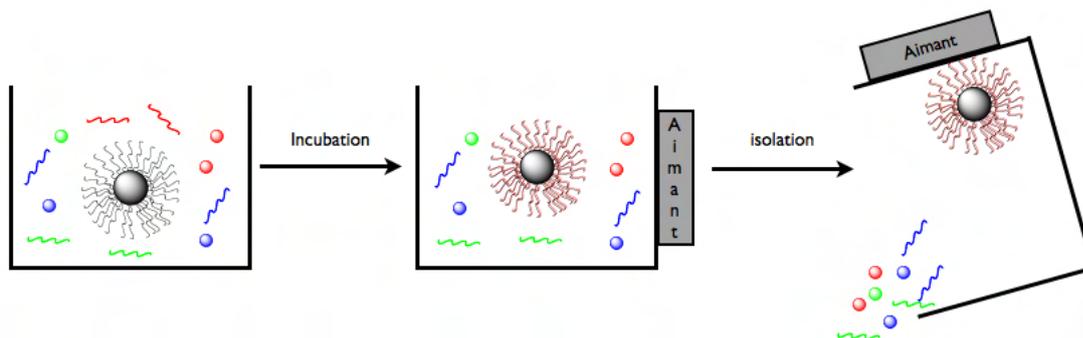


FIG. 1.4: Extraction de molécules cibles à l'aide de nanoparticules hybrides

Les matériaux hybrides sphériques trouvent leur application également dans la synthèse de sphères creuses de polymères. Ces capsules sont utilisées dans le transport contrôlé de médicaments, ou de produits cosmétiques. Ces nanocapsules protègent la molécule du milieu jusqu'à l'endroit où celle-ci doit être délivrée. Généralement ces sphères creuses de polymères sont obtenues par la formation de micelles de copolymères à blocs,⁹ par polymérisation en émulsion¹⁰ ou par des techniques dites de "layer-by-layer".¹¹ L'utilisation de supports durs comme des nanoparticules de silice, couplée à des techniques de PRC permet l'obtention de capsules parfaitement sphériques et de taille contrôlée.^{12,13} Une fois la structure core/shell obtenue, et après réticulation de la couronne organique, le coeur de silice est détruit par ajout d'HF par exemple, afin d'obtenir une capsule creuse.

Les matériaux hybrides sont aussi étudiés pour la préparation de sonde pour IRM.¹⁴ Ici le coeur du matériau est généralement un oxyde de fer, choisi pour ses propriétés magnétiques.

L'immobilisation d'un ligand (TEDETA) à la surface de résines de Wang fonctionnalisées par



FIG. 1.5: Utilisation de nanoparticules greffées pour la synthèse de système catalytique d'ATRP

des chaînes de PVDM a montré son intérêt dans la synthèse de PMMA..^{15,16} Les auteurs ont montré, que grâce à ce système il était alors facile de retirer en fin de polymérisation 96% du cuivre introduit en début de polymérisation.

Récemment, les nanoparticules hybrides ont été utilisées avantageusement pour la préparation de nouvelles phases stationnaires pour la chromatographie.¹⁷⁻¹⁹ En effet, les possibilités offertes par la PRC, comme la facilité de mise en oeuvre, le contrôle de la composition de la chaîne ainsi que la taille permettent d'envisager de nouvelles phases stationnaires.

1.2 Synthèse de particules de silice, généralités historiques

La silice colloïdale est définie comme une dispersion stable, également appelée *sol*, de petites particules de silice amorphe dans un milieu liquide (eau, alcool, solvant organique). Ces particules de silice nano- ou micrométriques trouvent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que le renforcement, la catalyse, les peintures (pigments) ou la pharmacie.²⁰ Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir ces sols de particules de silice. Cependant, nous n'allons pas revenir en détails sur l'ensemble de ces différentes méthodes mais présenter brièvement un historique de la synthèse de particules de silice. La méthode que nous avons choisi d'utiliser lors de ce travail de thèse sera plus particulièrement développée.

Les particules de silice sont principalement obtenues par un procédé sol-gel hydrolytique, qui correspond à une polycondensation/hydrolytique dans laquelle le groupe partant attaché au métal subit une substitution nucléophile en présence d'eau, suivie par son élimination sous la forme d'un hydroxyde métallique.²¹

Dans les années 50, les travaux de Iler²² ont permis à la société Du Pont[®] de commercialiser des particules de silice, connues sous le nom commercial de Ludox[®]. En s'appuyant sur les travaux de Iler, Stöber *et Coll.*²³ ont été les premiers en 1968 à décrire une voie permettant de contrôler non seulement la morphologie mais aussi la taille des particules de silice. Les particules ainsi obtenues sont de formes sphériques et relativement monodisperses. Cette méthode, basée sur l'hydrolyse et la condensation d'alcoxysilanes (cf. figure 1.6) dans des solutions alcooliques, utilise l'ammoniaque comme catalyseur morphologique. La taille des particules en suspension ainsi obtenue varie de $0,05\mu\text{m}$ à $2\mu\text{m}$ selon les conditions de synthèse mises en oeuvre.

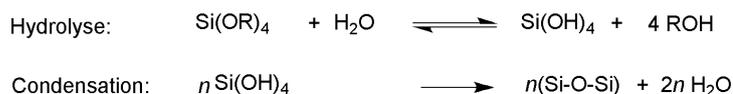


FIG. 1.6: Mécanisme d'hydrolyse-condensation conduisant à la formation de particules de silice

Stöber *et Coll.* ont ainsi montré que la taille des particules ainsi obtenues dépend, entre autres, du type d'alcoxysilane et de l'alcool utilisés. Ainsi, la taille des particules croît avec la longueur de

la chaîne alkyle de l'alcoxy silane utilisé (méthyle, éthyle, pentyle, esters...), ce qui s'accompagne d'un ralentissement de la cinétique. La taille des particules augmente également avec la taille de la chaîne carbonée de l'alcool. De même, la température à laquelle est conduite la réaction est un paramètre important dans la réussite de la synthèse²⁴ ; la taille des particules diminue lorsque la température de réaction augmente. Depuis ces premiers travaux, de nombreuses équipes se sont attachées à comprendre le mécanisme de formation des particules de silice de manière à en améliorer le procédé de synthèse afin de produire des particules de tailles mieux définies et plus fines en distribution. Lindberg *et Coll.*²⁵ ont ainsi étudié l'influence de la concentration, de la température ou du temps de réaction sur la taille et la polydispersité des particules synthétisées par sol-gel. Il est néanmoins important de noter que le mécanisme de condensation reste complexe, tant la nature et le degré d'influence de tous les paramètres contrôlant chaque étape restent inconnus.

Une autre façon d'améliorer le procédé de synthèse est non plus de conduire la synthèse en batch, mais via un procédé en continu.²⁶ Cette technique a permis de préparer des particules de silice couvrant une plus large gamme de taille tout en conservant une très faible polydispersité, contrairement à la technique originale de Stöber.

La littérature présente une méthode de synthèse de particules de silice *via* un procédé sol-gel mais non hydrolytique.²⁷ Alors que la méthode sol-gel hydrolytique a été étudiée de manière intensive depuis les années 80, le processus non hydrolytique n'a été identifié comme une voie intéressante pour la synthèse d'oxyde inorganique qu'au cours des années 90. Le problème principal du procédé sol-gel hydrolytique est le contrôle des vitesses de réactions qui sont généralement trop rapides. La solution apportée par le procédé non-hydrolytique est d'utiliser des additifs organiques (acides carboxyliques, β -dicétones), qui agissent comme agent de chélation et modifient la réactivité des précurseurs.

Une autre méthode de préparation de nanoparticules de silice consiste en une acidification-condensation de silicates alcalins. Dans un premier temps, le monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$ est formé par acidification de la solution de silicate. Lorsque la concentration en monomère augmente, il se produit la dimérisation, puis la polymérisation (ou condensation) des monomères. La condensation se fait dans les trois dimensions de l'espace, ce qui permet la formation des particules de forme sphérique.

Les caractéristiques (forme, porosité, taille...) des particules de silice ainsi formées résultent

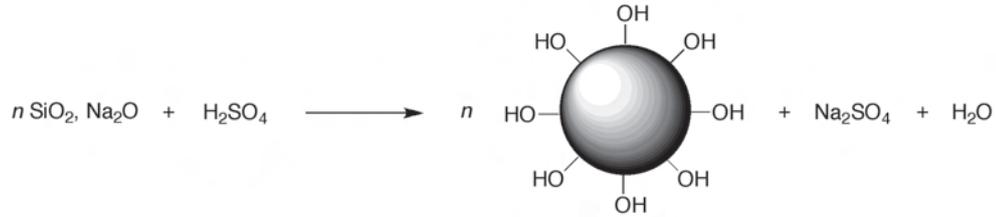


FIG. 1.7: Synthèse de particules de silice par acidification/condensation de silicates alcalins

d'un équilibre entre croissance (polymérisation ou condensation) et agrégation, équilibre qui est contrôlé par de nombreux paramètres tels que le pH de la solution, la température, la force ionique ou la concentration. C'est sur ce modèle que se base la méthode de synthèse de particules de silice, développée en 2000 par Persello *et Coll.*² Dans ce cas, l'acidification n'est pas réalisée par ajout d'acide sulfurique mais contrôlée par l'ajout de résines échangeuses d'ions. A la fin de la synthèse le *sol* est filtré sur papier filtre et on récupère ainsi un *sol* de particules de silice exempt d'impuretés issues de la synthèse. C'est cette méthode que nous avons choisie pour la synthèse de nos particules de silice. En effet, la connaissance exacte de la composition du *sol* nous permettra tout au long des différentes étapes de cette étude de mieux contrôler les paramètres influençant sa stabilité.

1.3 Particules inorganiques/polymères : Méthodes de synthèse

Il existe deux façons de lier des chaînes de polymères à la surface d'un support inorganique (qu'il soit plan ou sphérique) : de manière réversible ou irréversible, c'est-à-dire par physisorption ou par liaison covalente comme décrit dans la figure 1.8. Le greffage covalent à la surface des particules peut être obtenu soit par la méthode dite du "grafting to" soit par la méthode dite du "grafting from".

1.3.1 Physisorption de chaînes sur un support

D'une manière générale, la physisorption des chaînes sur une surface se fait par l'interaction d'un des blocs avec la surface, dans le cas de copolymères, ou par l'interaction de l'une des extrémités de la chaîne de polymère avec la surface.²⁸ Cette physisorption est rendue possible par l'utilisation d'un solvant dit "sélectif" c'est-à-dire favorisant l'adsorption ou par la nature chimique de la surface. Ces paramètres permettent de contrôler l'adsorption ou la désorption du polymère. Néanmoins, cette méthode présente également un inconvénient de taille : les produits ainsi formés sont thermiquement instables et sensibles aux solvants qui peuvent entraîner le décollement du

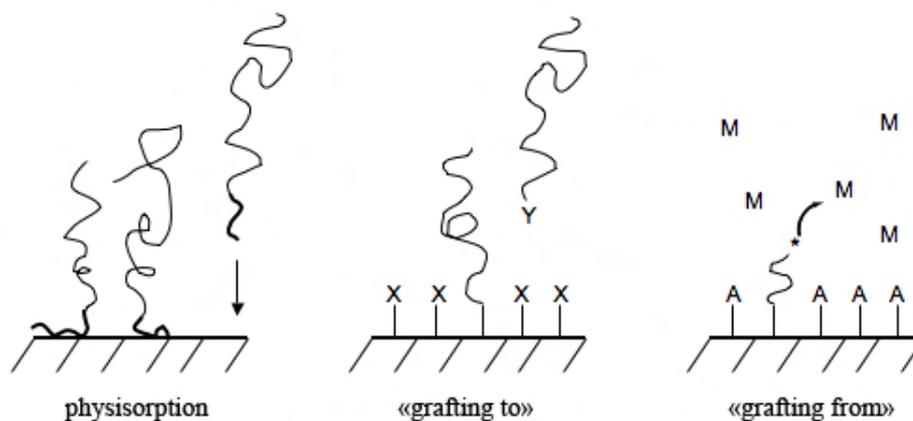


FIG. 1.8: Différentes méthodes de greffage de chaînes de polymères à la surface d'un support

revêtement de la surface inorganique. Ce procédé a été décrit en détail par Zhao et Brittain.²⁹

1.3.2 Greffage par la méthode dite du "grafting to"

Le greffage covalent de chaînes de polymère depuis la surface de particules reste la technique la plus appropriée pour la synthèse de matériaux hybrides car elle permet de s'affranchir des problèmes rencontrés lors du greffage par physisorption. Le greffage covalent s'appuie sur deux méthodes.

La première méthode, connue sous le nom de "grafting to"³⁰⁻³³ consiste à faire réagir une extrémité réactive des chaînes de polymères avec la surface de la particule. Dans le cas de particules de silice, la réaction se fait donc avec les groupements silanols présents à la surface des particules. Les polymères utilisables dans ce cas peuvent être aussi bien synthétisés par polymérisation anionique, cationique, radicalaire ou par ouverture de cycle.

Cette technique permet le greffage d'un grand nombre de polymères sur différentes surfaces. On peut citer les exemples suivants :

- Greffage sur particules d'or grâce à une fonction thiol^{34,35}
- Greffage sur wafer de silicium
 - par réaction avec une fonction hydroxyle³⁶
 - par des réactions de photochimie³⁷
- Greffage sur particules de silice grâce à un chlorosilane³⁸
- Greffage sur un quartz modifié³⁹

Ainsi, Koutsos *et Coll.*^{34,35} ont greffé à la surface de particules d'or, du polystyrène obtenu par polymérisation anionique. Le greffage a été rendu possible par réaction de la fonction thiol termi-

nale du polystyrène avec la surface des particules d'or dans du toluène.

Mansky *et Coll.*³⁶ ont greffé des copolymères terminés par une fonction hydroxyle avec les silanols présents à la surface d'un wafer de silicium. La réaction est conduite sous atmosphère inerte à 140°C.

Dans les années 70, Krenler *et Coll.*³⁸ ont ainsi décrit le greffage de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle à la surface de particules de silice par condensation d'un chlorosilane sur la surface. Ces polymères sont préparés soit par polymérisation radicalaire, soit par polymérisation anionique en utilisant des chlorosilanes comme agent de terminaison.

Une autre méthode repose sur l'utilisation de la photochimie pour venir greffer des chaînes de polymères sur une surface solide préalablement modifiée. Cette technique a été utilisée par Prucker *et Coll.*³⁷ pour greffer du polystyrène et du poly(ethyloxazoline) sur une surface de silicium. Cette technique présente l'avantage, par rapport à l'utilisation d'une fonction terminale, d'offrir une multitude de points d'accroche tout au long de la chaîne.

Ebata *et Coll.*³⁹ ont également utilisé la méthode du "grafting to" afin d'étudier les propriétés physiques d'un semi-conducteur unidirectionnel, un polysilane. Pour ce faire, cette équipe a greffé un polysilane, obtenu préalablement par polymérisation anionique amorcé par du *tert*-butylate de lithium, à la surface d'un quartz modifié.

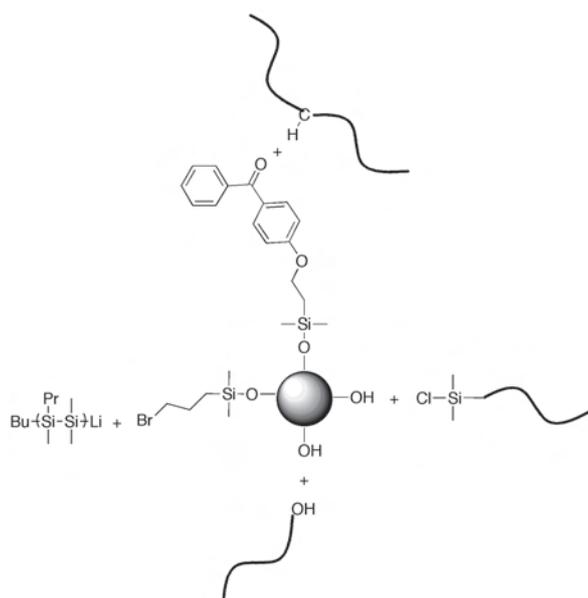


FIG. 1.9: Quelques exemples illustrant la technique du "grafting to"

Les principales limites de cette technique sont liées à la densité de greffage ainsi qu'à l'épaisseur de la couche de polymère, qui restent faibles. En effet, les chaînes de polymères doivent diffuser jusqu'à la surface du support afin de pouvoir s'y accrocher. Cette diffusion est rendue d'autant plus difficile que la densité de greffage augmente ou que la taille des chaînes est importante. L'encombrement stérique augmente est d'autant plus important que quelques chaînes sont déjà greffées, ce qui limite la densité de greffage envisageable. De plus, au contact d'une concentration trop élevée en polymère, les particules peuvent s'agréger.

1.3.3 Greffage par la méthode dite du "grafting from"

La méthode du "grafting from" permet de s'affranchir des inconvénients rencontrés lors du greffage par "grafting to", c'est-à-dire présence de chaînes libres résiduelles et densités de greffage faibles. En effet, il s'agit ici, non plus de greffer directement les chaînes de polymères à la surface de la particule, mais d'immobiliser dans un premier temps un amorceur de polymérisation. La polymérisation est alors conduite depuis la surface de ces particules greffées. Les densités de greffage ainsi obtenues sont généralement bien supérieures à celles obtenues par "grafting to". De plus, l'étape de greffage, si elle est maîtrisée, permet de diminuer si ce n'est pas d'éliminer, les phénomènes d'agrégation qui peuvent apparaître lors de la polymérisation.

Nous avons choisi de travailler en utilisant la méthode du "grafting from" afin de pouvoir faire varier la densité de greffage à la surface des particules, contrôler l'épaisseur de la couronne de polymère mais aussi afin de limiter tout phénomène d'agrégation. Cette méthode de greffage a été couplée à des techniques de polymérisations radicalaires contrôlées, faciles à mettre en oeuvre, afin de préparer des matériaux les mieux définis possibles.

1.4 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée

La polymérisation radicalaire "classique" est couramment utilisée aussi bien dans le monde universitaire que dans le monde de l'industrie. En effet, cette méthode très simple à mettre en oeuvre, ne nécessite pas de précautions particulières et permet de polymériser une très large gamme de monomères. Néanmoins, elle souffre de nombreux inconvénients, expliqués par la très grande réactivité des radicaux alkyles produits lors de la polymérisation. Cette grande réactivité rend propice les réactions de terminaison irréversibles (terminaisons par recombinaison ou par dismutation). Ces réactions de terminaison rendent impossible le réamorçage de la polymérisation

et donc, la synthèse de structures contrôlées, de copolymères à blocs notamment. De plus, l'étape d'amorçage ayant lieu tout au long de la polymérisation, couplée aux réactions de terminaisons, il est donc difficile de synthétiser par polymérisation radicalaire des matériaux présentant une structure bien définie.

A l'inverse, la polymérisation anionique permet la synthèse de polymères de structures et compositions définies mais les conditions de synthèse très strictes (absence d'eau, de groupements fonctionnels) rendent sa mise en oeuvre et son utilisation difficile. En effet, les réactifs doivent être exempts de toutes traces d'impuretés afin de prévenir des réactions de transfert et de terminaison.

Combiner les avantages de la polymérisation anionique avec la facilité de mise en oeuvre de la polymérisation radicalaire a longtemps été un challenge. Ces travaux ont abouti aux développements de méthodes de polymérisation radicalaire dites contrôlées reposant sur le piégeage réversible des macroradicaux en croissance. Ce piégeage permet de travailler à de faibles concentrations en radicaux (de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-8} mol.L⁻¹) et donc rend les réactions de terminaisons irréversibles peu probables.

1.4.1 Caractéristiques de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée

En 1956, Swarc⁴⁰ a décrit le concept d'une *polymérisation vivante*. Une polymérisation est considérée vivante lorsque le groupement terminal maintient sa réactivité pendant un temps suffisamment long pour permettre ainsi une propagation continue sans réaction de terminaison ou de transfert, et ce tout au long de la polymérisation. En fin de polymérisation, un simple ajout de monomère permet alors à la polymérisation de redémarrer. En polymérisation radicalaire, il est impossible de supprimer complètement les réactions de terminaison ou de transfert. Il n'est donc pas correcte de parler de polymérisation "vivante" mais plutôt de polymérisation présentant un caractère vivant ou pseudo-vivante. L'utilisation des terminologies "vivante" et "contrôlée" en polymérisation radicalaire demande de prendre des précautions particulières. La discussion initiée par Darling *et Coll*⁴¹ sur la définition de ces termes, a donné lieu à une issue spéciale dans *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, qui donne de plus amples informations sur le sujet.

Une polymérisation peut être dite comme "contrôlée" lorsque celle-ci permet la synthèse de chaînes présentant une relative homogénéité en taille. Cette distribution en taille est définie par l'indice de polymolécularité, I_p , et est donné par le ratio entre la masse molaire moyenne en

nombre (M_n , équation 1.1) et la masse molaire moyenne en masse (M_w , équation 1.2).

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1.1)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.2)$$

Le contrôle d'une polymérisation a été défini par Matyjaszewski et Davis⁴² comme étant la conjugaison des 4 points suivants :

- La durée de l'amorçage doit être courte devant le temps de polymérisation, et la vitesse d'échange entre chaînes dormantes et chaînes en croissance doit être au moins aussi rapide que la vitesse de propagation.
- L'évolution du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps doit être linéaire, ce qui indique que la concentration des chaînes en croissance est constante au cours du temps. Une déviation vers le bas est synonyme de réaction de terminaison irréversible et une déviation vers le haut traduit un amorçage lent.
- La masse molaire du polymère doit varier linéairement avec la conversion. De plus, cette évolution linéaire doit suivre une courbe théorique définie comme $M_n = DP_n * M_{mono} = ([M]_0 - [M])/[A]_0$ où M_{mono} est la masse molaire du monomère, $[M]$ la concentration en monomère à l'instant t et $[A]_0$ la concentration initiale en amorceur.
- L'indice de polymolécularité doit diminuer avec la conversion pour tendre vers une distribution de Poisson ($I_p = 1 + 1/DP_n$)

La figure 1.10 reprend les différents cas de figures que l'on peut rencontrer, une polymérisation ni vivante ni contrôlée, une polymérisation contrôlée mais pas vivante, une polymérisation vivante mais non contrôlée et une polymérisation vivante et contrôlée.

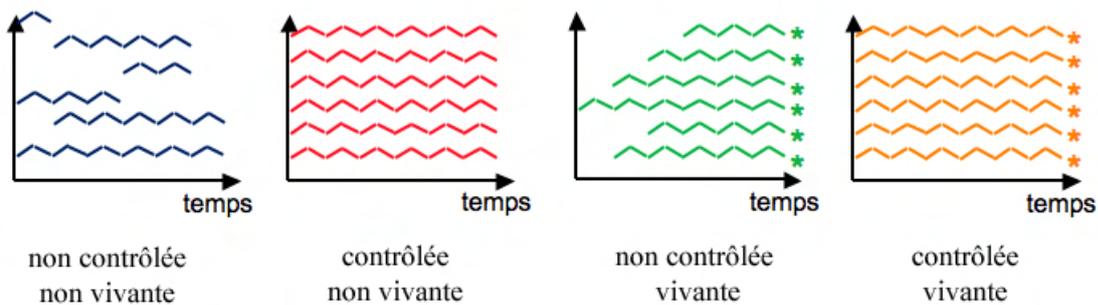


FIG. 1.10: Représentation des caractères vivant et contrôlé d'une polymérisation

1.4.2 Les différentes techniques de Polymérisation Radicalaire Contrôlée

Au début des années 80, Otsu^{43,44} a été le premier à mettre en évidence le principe d'une polymérisation radicalaire pseudo-vivante grâce à l'utilisation des iniferters (*initiation transfer terminator agent*) représentés par la figure 1.11.

Ces travaux s'appuient sur la dissociation de dithiocarbamates conduisant à la formation d'un

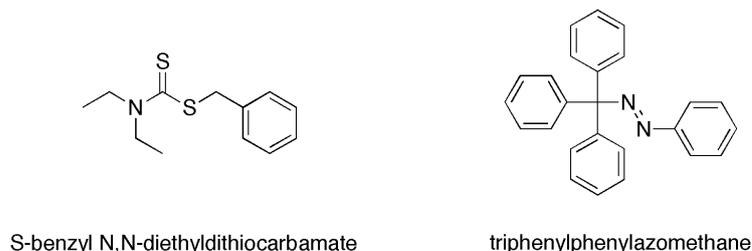


FIG. 1.11: Exemples d'iniferters décrit par Otsu

radical alkyle amorçant et d'un radical stable. Cette dissociation permet d'avoir un système de polymérisation qui peut se dissocier en un macroradical en croissance et une espèce radicalaire, suffisamment stabilisée pour ne pas pouvoir amorcer une nouvelle chaîne de polymère (cf. 1.12). Grâce à l'utilisation des iniferters, Otsu a ainsi pu polymériser le styrène et le méthacrylate de

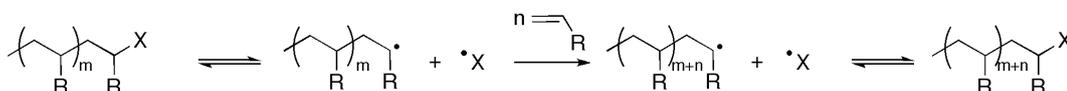


FIG. 1.12: Mécanisme proposé par Otsu décrivant la polymérisation radicalaire "vivante"

méthyle de manière contrôlée. L'utilisation des iniferters a ensuite ouvert la voie au développement d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée comme la NMP (Nitroxide Mediated Polymerization), l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) ou la RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer). Les deux premières méthodes reposent sur l'effet radical persitant alors que la RAFT est basée sur un transfert de chaînes suivant un mécanisme d'addition/fragmentation.

1.4.2.1 NMP

La polymérisation contrôlée par les nitroxydes repose sur un équilibre réversible entre espèces dormantes (macroalcoxyamines) et espèces actives (macroradicaux en croissance), équilibre déplacé vers les espèces dormantes. Ce mécanisme est basé sur la rupture homolytique de la liaison C-ON, libérant un radical alkyle qui va pouvoir s'additionner sur le monomère pour donner une

chaîne de polymère en croissance et un radical nitroxyde qui joue ici le rôle de contrôleur (figure 1.13). Bien que minoritaires, les réactions de terminaisons irréversibles ne peuvent pas être complètement supprimées. La cinétique de la polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes est régie par l'effet radical persistant, effet mis en évidence par Fischer.⁴⁵

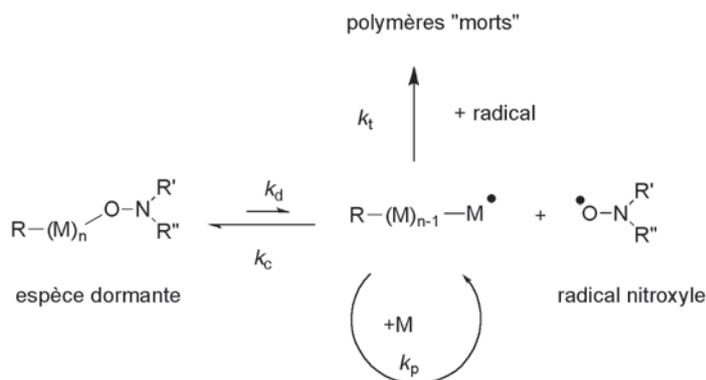


FIG. 1.13: Mécanisme de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

Les premiers travaux utilisant un nitroxyde comme contrôleur de polymérisation ont été conduits par Solomon et Rizzardo au cours des années 80.⁴⁶ Cette équipe a montré qu'il était possible d'obtenir des oligomères présentant une fonction alcoxyamine en bout de chaînes. Georges⁴⁷ a ensuite développé le système et a montré qu'il était possible de contrôler la polymérisation du styrène en utilisant le radical TEMPO. Néanmoins l'utilisation du TEMPO se limite aux monomères styréniques, les alcoxyamines dérivées du TEMPO présentant des constantes d'équilibre trop faibles pour pouvoir envisager le contrôle de la polymérisation d'autres monomères.⁴⁸ Il a fallu attendre les travaux des équipes de Tordo⁴⁹ et de Hawker⁵⁰ avec l'introduction de nitroxydes acycliques β -substitués comme le SG1 et le TIPNO (figure 1.14) pour pouvoir dépasser cette limitation et ainsi ouvrir la gamme de monomères polymérisables par NMP aux acrylates,⁵¹ aux diènes,⁵² à l'acide acrylique,⁵³ à la N,N diméthylacrylamide⁵⁴ et à l'acétonitrile.⁵⁰ Le contrôle de la polymérisation des méthacrylates n'est pas possible par contre avec ces nitroxydes. En effet, due à un encombrement stérique trop important, la constante d'équilibre K ($K = k_d/k_c$) ne permet pas un contrôle efficace du MMA. Dans le cas du TEMPO, la constante d'équilibre est appropriée mais en présence de méthacrylate de méthyle (MMA), le radical TEMPO subit des réactions d'arrachement d'atome d'hydrogène, entraînant une diminution de la concentration en nitroxyde et donc la perte de contrôle de la polymérisation.^{55,56} Nicolas *et Coll.*⁵⁷ ont montré que le MMA pouvait être contrôlé en ajoutant une faible fraction de styrène (entre 4,4 et 8,8% molaire). Dernièrement, Guillauneuf *et Coll.*⁵⁸ ont montré qu'il était possible de dépasser cette

limitation de la polymérisation par NMP en utilisant une alcoxyamine dérivée du DPAIO (figure 1.14).

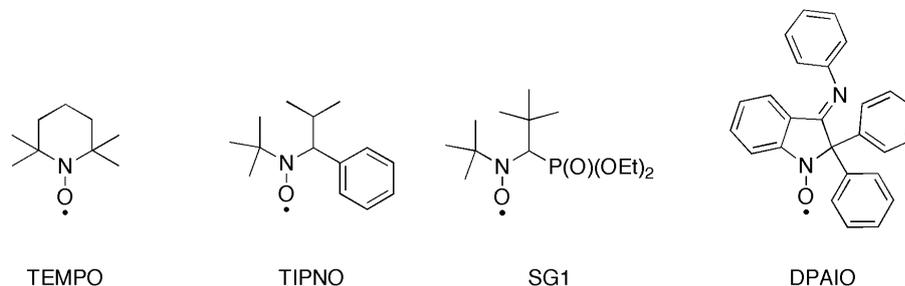


FIG. 1.14: Exemples de quelques nitroxydes utilisés en NMP

Les premiers travaux utilisaient un amorceur bicomposant c'est-à-dire avec, d'un coté un amorceur de polymérisation radicalaire type azobis(isobutyronitrile) (AIBN) ou peroxyde de benzoyle, et de l'autre coté le radical nitroxyde. Cette solution a été très vite abandonnée au profit de l'utilisation d'alcoxyamine qui permet une efficacité d'amorçage supérieure. En effet, comme lors d'une polymérisation radicalaire classique, la décomposition de l'amorceur s'accompagne de la perte d'une partie des radicaux formés par effet cage. L'utilisation d'une alcoxyamine (RR'NO-R'') permet de contourner ce problème et donc d'atteindre une efficacité d'amorçage proche de 1.^{59,60}

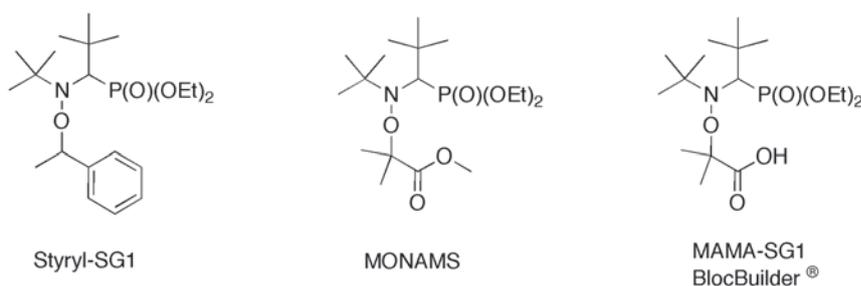


FIG. 1.15: Exemples d'alcoxyamines à base de SG1

Le principal avantage de la NMP est sa facilité de mise en oeuvre. Cette méthode s'avère peu sensible aux impuretés ou aux traces d'eau, tolérante aux groupes fonctionnels et permet la synthèse d'une multitude d'architectures complexes.⁶¹ La synthèse multi-étapes des nitroxydes et des alcoxyamines peut néanmoins limiter son utilisation, au profit d'autres techniques.

1.4.2.2 ATRP

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) a été développée simultanément par les équipes de Kato et Sawamoto,⁶² et de Wang et Matyjaszewski.⁶³ En s'appuyant sur la réaction de Kharasch,⁶⁴ Ils ont étendu le concept de l'ATRA^{65,66} (Atom Transfer Radical Addition) à la polymérisation. Kato et Sawamoto ont ainsi étudié la polymérisation du MMA en utilisant un complexe à base de ruthénium alors que Wang et Matyjaszewski ont étudié la polymérisation du styrène en présence d'un complexe à base de cuivre.

Les radicaux, ou espèces actives, sont produits par une réaction réversible d'oxydo-réduction, catalysée par un complexe de métal de transition (noté $M_t^n\text{-Y / Ligand}$ dans la figure 1.16). Ce catalyseur s'oxyde via le transfert d'un atome d'halogène provenant de l'espèce dormante, (notée $P_n\text{-X}$) pour donner naissance à une espèce active (P_n^\bullet) et au complexe dans son degré d'oxydation $n+1$ ($M_t^{n+1}\text{-Y / Ligand}$). Cet équilibre réversible est fortement déplacé vers les espèces dormantes. Comme pour la NMP, la cinétique de la polymérisation par transfert d'atome est régie par l'Effet Radical Persistant .

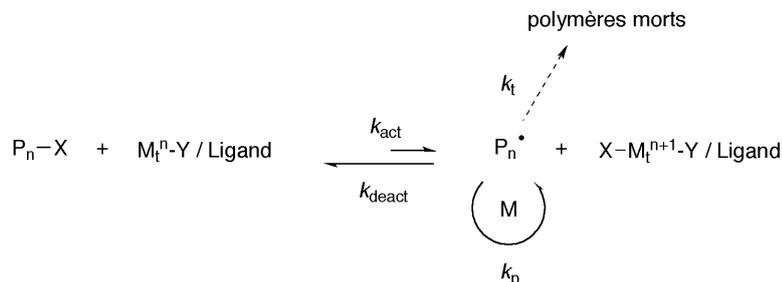


FIG. 1.16: Mécanisme de la polymérisation par transfert d'atome (ATRP)

Matyjaszewski a défini les notions à prendre en compte afin d'avoir une polymérisation par transfert d'atome la plus efficace possible.⁶⁷

- L'amorçage se doit d'être rapide et quantitatif, afin d'être sûr que toutes les chaînes grandissent en même temps,
- L'équilibre entre l'halogénure d'alkyle et le métal de transition doit être fortement déplacé vers les espèces dormantes,
- Une désactivation rapide des radicaux en croissance par transfert d'un atome d'halogène permettant une croissance des chaînes à une même vitesse, ce qui permet d'avoir une distribution en masse étroite,
- La vitesse d'activation doit être relativement rapide afin de s'assurer d'une vitesse de polymérisation raisonnable,

- Il ne doit pas y avoir de réactions secondaires.

Le choix du système de polymérisation, c'est-à-dire le sel métallique et le ligand, doit se faire en accord avec ces principes afin d'assurer le bon déroulement de la polymérisation.

La littérature propose un grand nombre de métaux utilisés pour l'ATRP notamment des métaux des groupes 4 (Titane⁶⁸), 6 (Molybdène⁶⁹), 7 (Rhénium⁷⁰), 8 (Fer,⁷¹ Ruthénium,^{62,72} Osmonium⁷³), 9 (Rhodium,⁷⁴ Cobalt⁷⁵), 10 (Nickel,^{76,77} Palladium⁷⁸) et 11 (Cuivre⁶³). Le cuivre est le métal le plus utilisé à ce jour car peu cher et permettant la polymérisation d'un grand nombre de monomères (le styrène, des acrylates et méthacrylates, ou l'acrylonitrile) dans de nombreux solvants. Les systèmes utilisant comme métal le cuivre sont peu sensibles à la présence d'eau, d'alcool, ou d'acétonitrile, ces systèmes sont également tolérants à un grand nombre de groupements fonctionnels, toutefois plus limités qu'en NMP.

Le rôle du ligand est de solubiliser le sel métallique dans les solvants organiques généralement utilisés en polymérisation, mais également d'ajuster le potentiel redox du métal pour obtenir la réactivité appropriée à la réaction de polymérisation. Les ligands azotés sont utilisés dans les systèmes faisant appel au cuivre ou au fer. Mais des ligands à base de soufre, d'oxygène ou des ligands phosphorés sont également utilisés. Les ligands phosphorés sont par exemple utilisés avec du ruthénium,⁷² du fer.⁷¹ Néanmoins, ces ligands sont moins efficaces que les ligands azotés. La figure 1.17 reprend les ligands azotés les plus couramment utilisés.

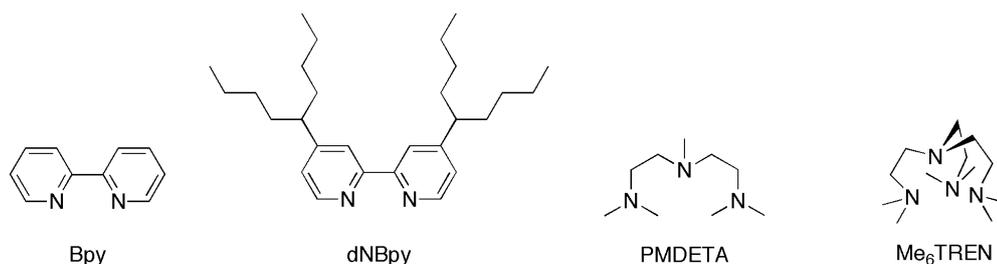


FIG. 1.17: Principaux ligands azotés utilisés en ATRP

Le choix du ligand s'avère crucial dans la réussite de la polymérisation. En effet il a été montré⁷⁹ que la constante d'activation ($k_{act} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) varie de 6 ordres de grandeur selon le ligand utilisé (les mesures ont été faites dans l'acétonitrile à 35°C, avec, comme amorceur, le 2-bromo isobutyrate d'éthyle). Cette étude montre que l'activité catalytique du ligand dépend du nombre d'atomes de carbone entre chaque atome d'azote ($C4 \ll C3 < C2$) et/ou de l'angle de coordination. La topologie (cyclique \sim linéaire $<$ branché) est aussi un facteur influençant l'activité du ligand. Enfin l'encombrement stérique autour du centre métallique influence le ratio k_{act}/k_{deact} . Par exemple, le

Me₆TREN est 1000 fois plus actif que l'Et₆TREN. La structure de l'amorceur doit également être étudiée. En effet, comme dans le cas des alcoxyamines, sa réactivité dépend de sa BDE⁸⁰ (Bond Dissociation Energy). Le schéma 1.18 reprend les principaux éléments influençant la réactivité de l'amorceur. Le degré de substitution de l'amorceur, la nature du groupement transférable et le groupement stabilisant permettent de modifier la réactivité de l'amorceur.

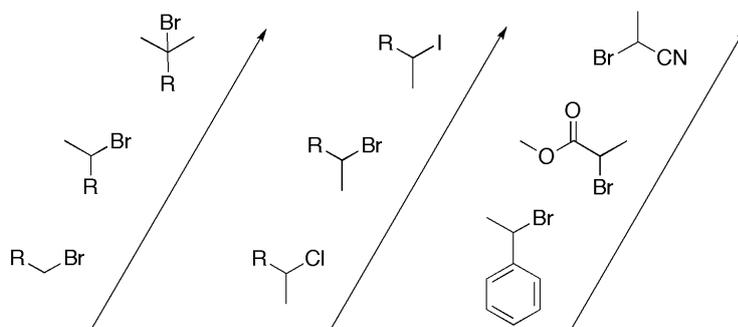


FIG. 1.18: Evolution de la constante de décomposition selon la structure de l'amorceur

Ces différentes notions sont de plus modulées par la nature du solvant, la température, le ratio ligand/Cu, la présence de monomère ou de Cu^{II}.

La constante de désactivation joue un rôle dans la qualité de la distribution en masse^{81,82} comme le montre l'équation 1.3. Néanmoins, il est encore difficile de distinguer les différents paramètres influençant cette constante de désactivation.

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{[RX]_0 k_p}{k_{deact} [M_t^{n+1} X/L]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (1.3)$$

L'ATRP est une technique de choix car elle permet de polymériser de manière contrôlée de nombreux monomères, méthacrylates compris. L'extrémité halogénée des chaînes permet non seulement la synthèse de copolymères, mais également la fonctionnalisation des chaînes par des réactions de couplage. Les fonctions terminales sont également stables en température, ce qui représente un avantage indéniable par rapport à la NMP. La plupart des amorceurs, ligands et sels de métaux sont commerciaux, ce qui facilite grandement leur utilisation. Néanmoins, le principal inconvénient de l'ATRP est justement l'utilisation du couple sel métallique/ligand. En effet, un des soucis majeurs est l'élimination après polymérisation du système catalytique, indispensable pour l'utilisation du polymère dans de nombreuses applications. Cette opération n'est pas aisée et nécessite une étape de purification post-polymérisation. Il existe un grand nombre de méthodes décrites dans la littérature permettant d'éliminer le catalyseur et le ligand en fin de polymérisation.⁸³ Ces méthodes vont de l'extraction aux cycles de précipitation⁸⁴ en passant par l'utilisation

de résines échangeuses d'ions.⁸⁵ Néanmoins, ces méthodes se révèlent fastidieuses, pas toujours efficaces à 100% et difficilement applicables sur le plan industriel.

Pour contourner ce problème, différentes variantes de l'ATRP ont été développées. On peut citer par exemple l'immobilisation du ligand à la surface de particules.⁸⁶ Cette méthode ne présente pas cependant les performances de l'ATRP "classique". Plus récemment, Jakubowski et Matyjaszewski⁸⁷ ont introduit le concept de l'ARGET (Activators ReGenerated by Electron Transfer). Cette technique permet de diminuer de manière significative (ppm) les quantités de catalyseurs cuivreux, et donc de ligand grâce à l'utilisation d'un réducteur (le 2-éthylhexanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{EH})_2$) ou du glucose).

1.4.2.3 RAFT

La polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT) fut mise au point par l'équipe du CSIRO (Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), en collaboration avec la société Dupont.⁸⁸ Dans le même temps, la société Rhodia a développé le procédé MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthates).⁸⁹ La polymérisation par transfert de chaînes ne repose pas sur l'effet radical persistant comme l'ATRP ou la NMP mais sur un mécanisme de transfert de chaîne par addition-fragmentation (cf. figure 1.19).

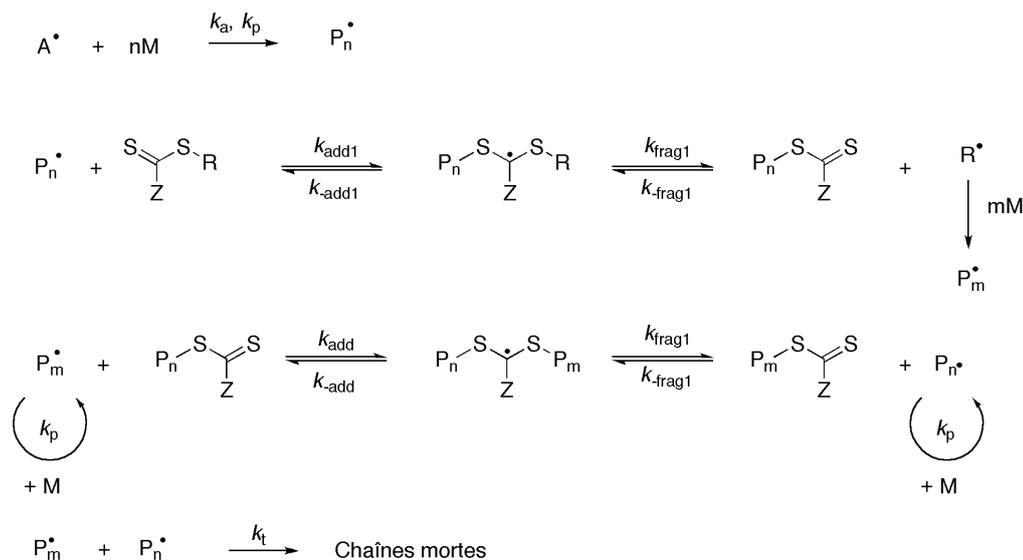


FIG. 1.19: Mécanisme de la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT)

Les agents de transfert (CTA) utilisés sont généralement des composés thiocarbonylthio de formule générale R-S-C(S)-Z , où la nature des groupements R et Z dépend du type de monomère

à polymériser. Le mécanisme de polymérisation est décrit dans la figure 1.19. L'amorçage de la polymérisation se fait à l'aide d'un amorceur de polymérisation radicalaire classique, couramment de l'AIBN ou un peroxyde. Les chaînes en croissance, notées P_n^\bullet (ou P_m^\bullet), viennent s'ajouter tour à tour sur l'agent de transfert. L'addition de ce macroradical sur le CTA donne naissance à un radical instable qui fragmente pour donner naissance à un radical, soit R^\bullet , qui peut alors amorcer une nouvelle chaîne, soit un radical P_m^\bullet (ou P_n^\bullet) qui va alors propager jusqu'à venir ensuite s'ajouter à nouveau sur un CTA.

La réussite d'une polymérisation par transfert repose dans le choix de l'agent de transfert et donc de la nature des groupements R et Z. Comme le montre la figure 1.20, s'il est nécessaire d'utiliser un agent de transfert de type dithioester pour la polymérisation des méthacrylates, la nature du Z n'aura que peu d'importance dans le cas de la polymérisation d'un ester vinylique.

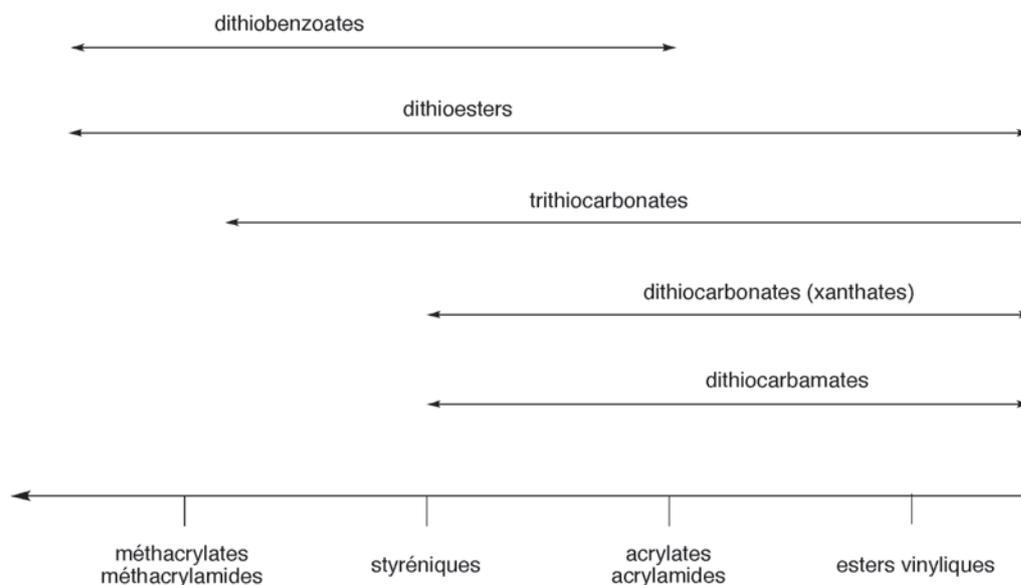


FIG. 1.20: Relation entre efficacité des agents de transfert et monomères à polymériser

La nature du groupement partant R influence principalement l'étape de fragmentation du radical intermédiaire. Ce groupement doit être un meilleur groupement partant que le macroradical en croissance qui vient de s'ajouter. Ceci de manière à déplacer l'équilibre non pas vers la libération de la chaîne en croissance, car dans ce cas on se retrouverait au point de départ, mais vers la libération du radical R^\bullet , qui va ensuite pouvoir amorcer la croissance d'une nouvelle chaîne. La capacité à être un bon groupement partant est décrite dans la figure 1.21. Il est à noter que ce groupement partant ne doit pas pour autant être trop stabilisé car il doit pouvoir s'ajouter sur un monomère.

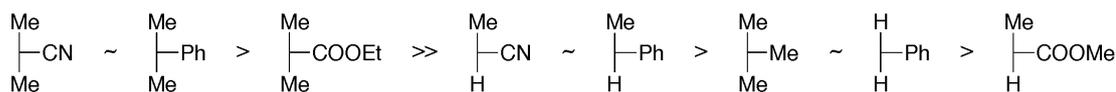


FIG. 1.21: Capacité de différents fragments à être un groupement partant.

La polymérisation RAFT est à ce jour une technique très intéressante car elle permet le contrôle d'une très large gamme de monomères (styréniques, acrylates, méthacrylates, (méth)acrylamides, acétates...) possédant ou non des groupements fonctionnels (-OH, COOH...). La polymérisation RAFT est également possible dans des conditions opératoires très variées (masse, solvant, émulsion...). L'éventail de structures auxquelles il est possible d'accéder par RAFT est donc conséquent. Comme la NMP, la polymérisation par RAFT est très simple à mettre en oeuvre. Cependant, il n'existe pas d'agent de transfert universel et la plupart de ces agents ne sont pas commerciaux. Un autre inconvénient de la polymérisation par RAFT est la présence d'une extrémité soufrée, qui peut poser problème en terme de toxicité.

1.4.3 Utilisation de la PRC en phase aqueuse

Notre étude porte sur la polymérisation à la surface de nanoparticules de silice en phase aqueuse. Il est donc nécessaire de s'intéresser de plus près aux différences qu'apporte l'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel, par rapport à une polymérisation radicalaire contrôlée conduite en solvant organique.

La polymérisation en phase aqueuse présente l'avantage de s'affranchir des problèmes liés à la présence de solvant toxique. De plus, les applications pharmaceutiques et médicales qu'offrent les monomères hydrophiles rendent d'autant plus attractive la polymérisation en phase aqueuse, d'un point de vue théorique mais aussi industriel. Néanmoins, la liste des monomères polymérisables par voie radicalaire en phase aqueuse est assez restreinte comme indiqué dans le tableau 1.1.

L'amorçage en phase aqueuse se fait de la même manière qu'en solvant organique, c'est-à-dire qu'il peut être thermique, redox, photochimique, électrochimique ou par radiolyse. En général, la polymérisation en phase aqueuse suit les mêmes principes que la polymérisation en phase organique. Néanmoins, les monomères possédant des groupements pendants ionisables ont des cinétiques de polymérisation en phase aqueuse 1,5 à 2 fois plus rapides qu'en phase organique. Cet accroissement s'explique par une augmentation significative du rapport k_p/k_t qui peut être attribuée à :

monomères avec fonction acide	monomères avec une fonction basique
acide (méth)acrylique	(méth)acrylamide
acide itaconique	N-hydroxyéthylacrylamide
acide allènesulfonique	N,N-diméthylacrylamide
acide éthylènesulfonique	N-isopropylacrylamide
acide styrènesulfonique	N-acétamidoacrylamide
méthacrylate de 2-sulfoéthyle	méthacrylate de 2-aminoéthyle
	méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle
Monomères avec un hétérocycle	monomère avec une fonction hydroxy neutre
N-vinyl-2-pyrrolidone	alcool allylique
vinylpyridine	(méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle
4-méthylènehydratoine	(méth)acrylate de 2-hydroxypropyle
4-vinyl-3-morpholine	
1-vinyl-2-méthyl-2-imidazoline	

TAB. 1.1: Monomères hydrosolubles, polymérisables par voie radicalaire

- La solvatation du monomère et à la formation de liaisons hydrogènes,
- Une augmentation de la dissociation ionique des groupes pendants produisant une répulsion électrostatique entre deux radicaux en croissance,
- L'existence d'interactions polymère/eau, qui entraînent la formation d'une coque d'hydratation protégeant ainsi le radical en croissance des réactions de terminaisons irréversibles,

La force ionique du milieu et son pH sont donc des paramètres importants à prendre en compte lors de la polymérisation en phase aqueuse de monomères présentant des groupes pendants ionisables. Ces remarques ne sont en revanche, pas applicables aux monomères neutres.

Notre système de polymérisation à la surface de particules de silice en suspension dans l'eau peut s'apparenter à un système de polymérisation homogène. En effet, même si l'amorceur se trouve à la surface de particules en suspension dans l'eau, l'ensemble des éléments, c'est-à-dire l'amorceur, le monomère et le polymère, sont en phase aqueuse. La polymérisation radicalaire contrôlée en phase aqueuse homogène est peu étudiée, à notre connaissance, comparée à la PRC en masse ou en solvant organique. Les principaux monomères étudiés sont rapportés dans la revue de Qiu, Charleux et Matyjaszewski⁹⁰ et sont représentés dans la figure 1.22.

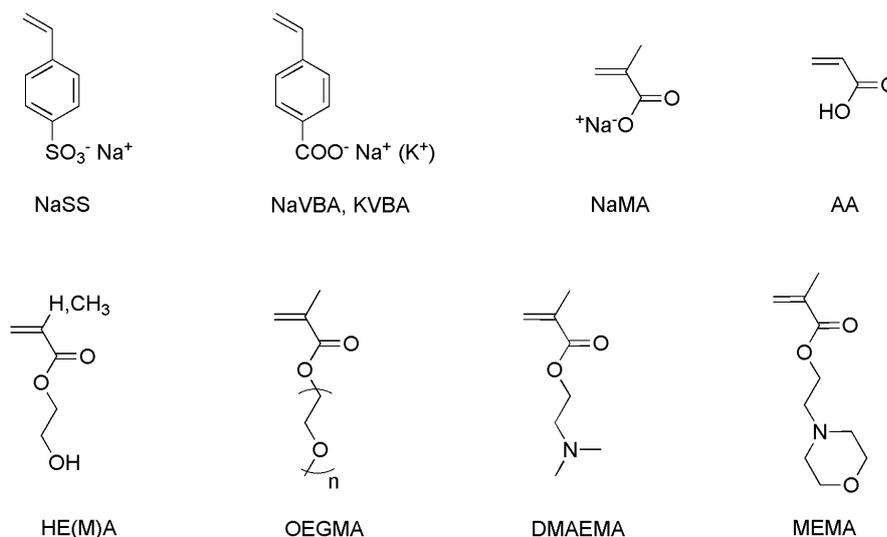


FIG. 1.22: Monomères polymérisables par NMP et ATRP

Les premiers travaux de polymérisation par NMP en phase aqueuse, utilisant comme nitroxyde le TEMPO ont permis de polymériser le styrène sulfonate (NaSS), le 4-vinyl benzoate de sodium et de potassium (NaVBA, KVBA) dans un mélange eau-éthylène glycol.⁹¹⁻⁹³ Ces polymérisations ont été réalisées à 120°C en utilisant comme amorceur du persulfate de sodium. La polymérisation du NaSS a ainsi été obtenue avec une bonne conversion alors que la polymérisation du NaVBA dans ces conditions ne permet pas de dépasser les 30% de conversion. La forme acide de ces monomères n'est pas polymérisable par NMP car le nitroxyde utilisé se décompose en milieu acide.⁵⁰ Plus récemment, la littérature montre l'utilisation d'alcoxyamine à base de SG1 pour la polymérisation de l'HEA.⁹⁴ La polymérisation de l'HEA a été faite à 100 et 120°C, en utilisant comme alcoxyamine la MONAMS en présence de SG1 libre (6-12% molaire par rapport à la MONAMS). En 2h, la conversion atteinte est de 80%, avec un indice de polymolécularité inférieur à 1,3. De plus, le contrôle cinétique est obtenu durant les 60 premiers pourcents de conversion. La polymérisation de l'HEA dans ces conditions permet d'atteindre des masses molaires jusqu'à 90 000 g.mol⁻¹.

Concernant l'ATRP en phase aqueuse homogène, la première étude porte sur l'HEA et a été réalisée par Matyjaszewski.⁹¹ A 90°C et après 12h de polymérisation (50% dans l'eau), la conversion est de 87% pour un Mn de 14 700 g.mol⁻¹ et un Ip de 1,3. La polymérisation par ATRP en phase aqueuse du NaVBA a également été étudiée⁹⁵ : en 0,5h et à 20°C, la conversion atteinte est de 95% pour un Mn de 13 400 g.mol⁻¹ et un Ip de 1,3. Cette même équipe a également réussi à contrôler la polymérisation à température ambiante de l'OEGMA.⁹⁶ Les résultats montrent une

polymérisation très rapide, parfaitement contrôlée ($I_p = 1,12$) jusqu'à 95% de conversion.

La polymérisation du DMAEMA a également donné lieu à un grand nombre d'études ; les propriétés thermosensibles (LCST) de ce polymère lui confèrent de nombreuses applications. Les premiers résultats de polymérisation par ATRP du DMAEMA sont rapportés par Matyjaszewski⁹⁷ en 1998 et par Zeng⁹⁸ en 2000. Zeng *et Coll.* ont montré que, comme pour la polymérisation de l'OEGMA, les temps de polymérisation sont relativement courts (<1h). Les conversions observées varient selon la nature du ligand et l'amorceur utilisé mais il est relativement facile d'obtenir des conversions supérieures à 90% et des I_p faibles.

Comme pour la polymérisation radicalaire classique en phase aqueuse, les vitesses de polymérisation par ATRP en phase aqueuse sont généralement très rapides. En plus des raisons avancées ci-dessus pour expliquer la cinétique rapide de polymérisation radicalaire, on doit ici s'intéresser à l'effet du solvant sur le système étudié, c'est-à-dire les effets de solvant sur le complexe métallique utilisé dans la polymérisation. Il a été montré dans la littérature^{99,100} que les propriétés redox du complexe métallique utilisé sont un des paramètres contrôlant la cinétique de polymérisation par ATRP.

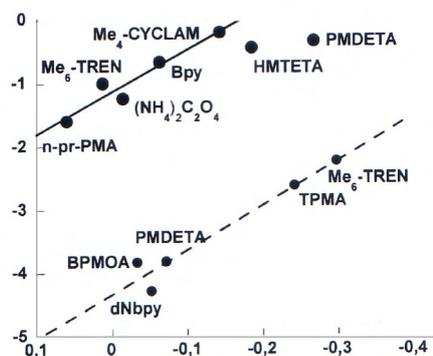


FIG. 1.23: $\log(k_p^{app})$ vs $E_{1/2}$ pour le système OEGMA/H₂O (trait plein) et pour système en masse ou dans du MeCN (trait discontinu)

L'analyse de la figure 1.23 montre que la vitesse de polymérisation dépend de la nature du ligand, comme en solvant organique, mais également de la polarité du milieu réactionnel. Cependant, l'ordre établi pour l'efficacité des ligands en solvant organique n'est plus le même en phase aqueuse.

Méthodes	Agent de contrôle	Monomères	Avantages	Inconvénients
NMP	Alcoxyamine	Styréniques, acrylates, acrylamides, MMA (1 seule ref)	Facilité de mise en oeuvre	Méthacrylates, extrémités de chaînes instables
ATRP	Sel métallique/ligand	Grande majorité des monomères à l'exception de l'acide acrylique ou de l'acétate de vinyle)	Extrémités de chaînes stables	Présence de métaux en fin de réaction
RAFT	Composé thiocarbonylthio	Tous les monomères	Nombre de monomères, facilité de mise en oeuvre	Extrémités de chaînes soufrées

TAB. 1.2: Comparaison des 3 principales techniques de PRC

1.4.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes

1.5 Utilisation de la PRC sur des surfaces

La polymérisation depuis la surface de particules ou de wafers a été plus particulièrement étudiée en solvant organique, les conditions de polymérisation y étant mieux comprises. Il existe néanmoins plusieurs articles traitant de la polymérisation en phase aqueuse depuis des particules, mais la plupart de ces études ont été conduites avec des amorceurs greffés, non pas de manière covalente, mais par des interactions électrostatiques. Afin d'avoir une image plus représentative des travaux portant sur la polymérisation depuis une surface, nous avons donc choisi de nous intéresser aux travaux portant sur la polymérisation sur des surfaces planes et à la surface de particules, indépendamment du solvant utilisé .

Une recherche faite à l'aide du logiciel SciFinder permet de se rendre compte de la représentation des différentes méthodes de polymérisation. Pour construire ce graphe nous avons cherché sur la base de donnée de SciFinder Scholar (à la date du 04/09/2007) les mots clés suivants :

- Surface initiated atom transfer radical polymn
- Atom transfer radical polymn
- Surface initiated nitroxide mediated polymn
- Nitroxide mediated polymn
- Surface initiated reversible addition fragmentation transfer polymn
- Reversible addition fragmentation transfer polymn

Comme le montre le graphique 1.24, la polymérisation par transfert d'atome est la technique de PRC la plus représentée, vient ensuite la polymérisation RAFT et enfin la polymérisation

contrôlée par les nitroxydes. Par contre, si l'ATRP est également la technique la plus utilisée pour la polymérisation à la surface de particules, on s'aperçoit que le nombre d'articles concernant la polymérisation par RAFT ou la NMP est similaire.

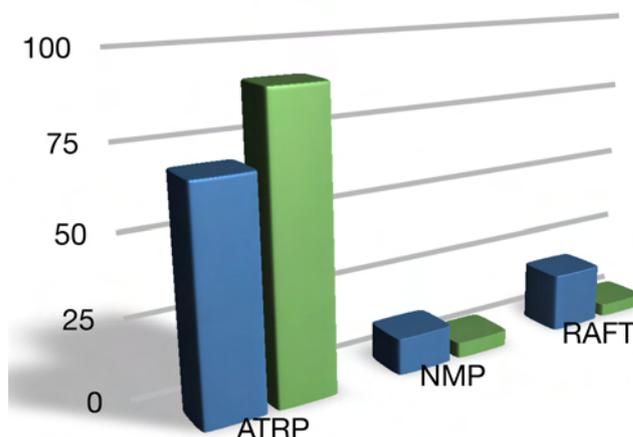


FIG. 1.24: Résultats de la recherche sur SciFinder Scholar sur la représentation des différents système de PRC (exprimés en %), pour la polymérisation en solution (■) ou depuis la surface de particules (■)

L'ensemble de ces travaux ont comme point commun les travaux de Prucker et Rühle^{101,102} qui ont montré qu'il était possible de conduire une polymérisation par voie radicalaire depuis la surface de nanoparticules de silice. Cette équipe a également comparé la cinétique de polymérisation depuis la surface de particules. La description schématique du concept proposé par cette équipe est reprise dans la figure 1.25.

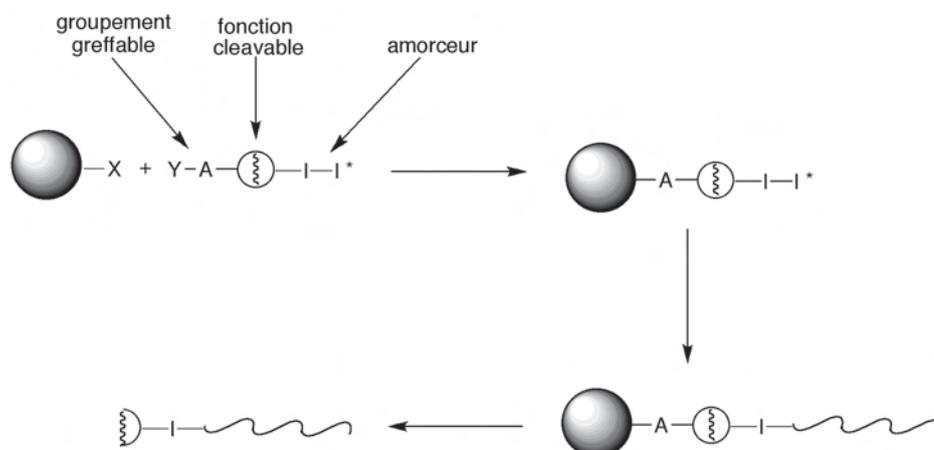


FIG. 1.25: Représentation schématique du concept proposé par Prucker et Rühle

1.5.1 Utilisation de la polymérisation RAFT pour la synthèse de matériaux hybrides

Malgré l'intérêt croissant de la polymérisation par RAFT, cette technique est la méthode de PRC la moins représentée pour la polymérisation à la surface de particules. Ce constat est lié à la difficulté à préparer des particules greffées par un agent RAFT mais également à la mise au point relativement récente de cette technique.

Les premiers travaux utilisant la polymérisation par RAFT ont été conduits par Tsujii *et Coll.*¹⁰³ Leur étude porte sur la polymérisation du styrène à la surface de nanoparticules de silice (Aerosil 200CF, diamètre 12 nm). La stratégie utilisée par ces auteurs est la suivante ; dans un premier temps ils ont immobilisé à la surface des particules un amorceur de type ATRP (le BCS ou 2-(4-(2-bromo)propionyloxyméthylphényl)-éthyltriméthylchlorosilane). Ils ont ensuite préparé des oligomères de polystyrène par ATRP en présence du système CuBr/dHbpy, et d'un amorceur libre, le BPE (2-(4-(2-bromo)propionyloxyméthylphényl)éthane). Enfin, ils ont échangé l'extrémité bromée au profit d'une fonction dithiobenzoyle en présence de CuBr et de dHbpy. Ces particules ainsi fonctionnalisées ont ensuite été utilisées pour la polymérisation du styrène, en présence ou non d'agent RAFT libre.

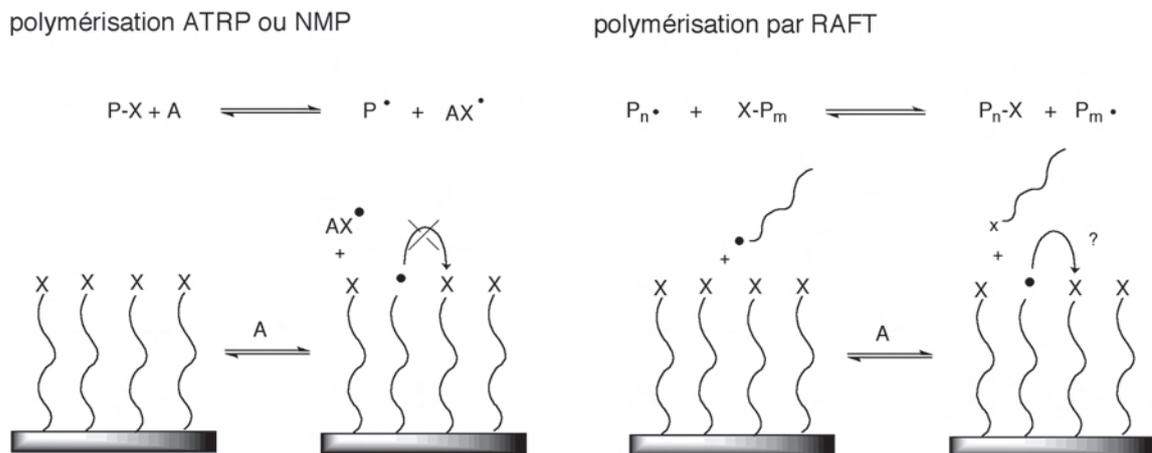


FIG. 1.26: Réactions de migration. Comparaison des mécanismes pour ATRP, NMP ou par RAFT depuis une surface

Cette équipe a également montré que des réactions de transfert de chaînes en croissance depuis la surface pouvaient entraîner une migration du centre actif à la surface des particules lorsque la densité de greffage en espèces dormantes était élevée. Cette migration du centre radicalaire entraîne alors une perte d'efficacité de la polymérisation. Dans le même temps, une densité de

greffage élevée s'accompagne d'une augmentation très importante de la vitesse de terminaison par recombinaison, ce qui a pour effet d'élargir la distribution en taille des chaînes. Néanmoins, il existe une densité de greffage limite en dessous de laquelle les réactions de migration sont peu probables, le système RAFT se comportant alors comme un système ATRP ou NMP c'est-à-dire sans réaction de migration.

Le principe du passage par un amorceur d'ATRP, pour ensuite le transformer en un agent de transfert greffé, a également été repris par Boyes *et Coll.*¹⁰⁴ L'amorceur d'ATRP, greffé sur une surface de silicium, est converti en un agent de transfert par une réaction d'ATRA comme décrit dans la figure 1.27. Grâce à cette stratégie, les auteurs ont réalisé la polymérisation du MMA par RAFT depuis la surface d'un wafer.¹⁰⁵

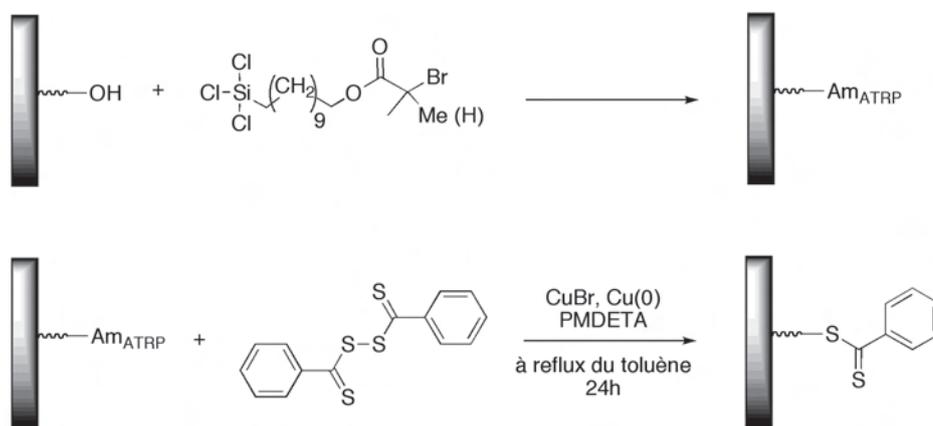


FIG. 1.27: Réaction de transformation d'un amorceur d'ATRP greffé sur une surface en un agent de transfert via une réaction d'ATRA

En 2002, Baum *et Coll.*¹⁰⁶ ont décrit le contrôle de la polymérisation par RAFT depuis un wafer, un cristal de silicium (Silicon ATR crystal 25 x 5 x 1 mm) ou depuis des particules de silice (Aerosil 300, Degussa-Huls de rayon 8 nm, arrangées sous la forme d'agrégat¹⁰⁷). Le système utilisé est décrit dans la figure 1.28 et est composé d'un support greffé par un amorceur azoïque, d'un agent de transfert de chaînes "libre" (2-phénylprop-2-yl dithiobenzoate) et d'AIBN. La polymérisation est conduite dans du toluène ou du benzène. Contrairement au système étudié par Tsujii *et Coll.*, l'agent RAFT n'est pas greffé à la surface des particules, c'est l'amorceur de polymérisation qui est immobilisé à la surface des particules.

En utilisant ce système, les auteurs ont pu contrôler la polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle ainsi que du *N,N*-diméthylacrylamide en présence d'amorceur libre. L'épaisseur du film de polymère est proportionnelle au pourcentage d'amorceur libre utilisé pour la polymérisation. De même, l'hétérogénéité en taille des chaînes augmente avec l'ajout d'amorceur libre. La

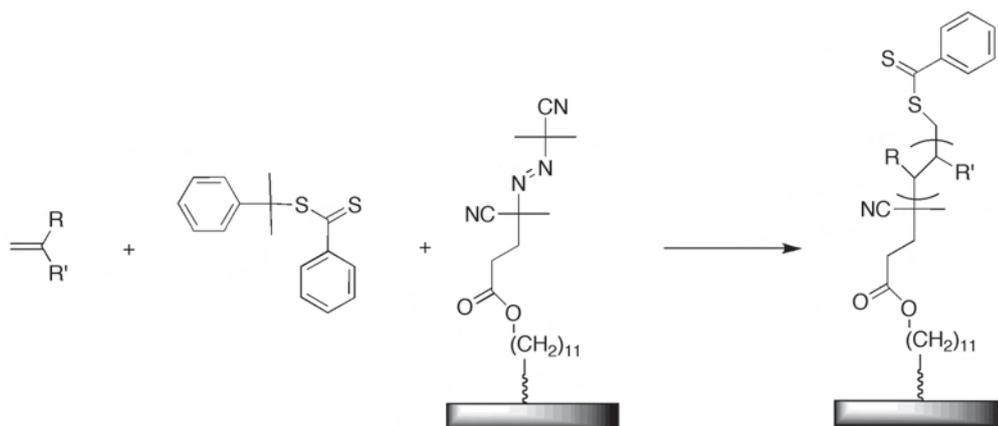


FIG. 1.28: Polymérisation par RAFT depuis la surface d'un wafer de silicium

qualité de la polymérisation a été mis en évidence en procédant à des polymérisations séquentielles ou des copolymérisations (avec des blocs de PS, PMMA ou PDMA). Cette équipe a également montré que les caractéristiques (M_n , I_p) des chaînes greffées étaient très proches de celles des chaînes "libres" c'est-à-dire obtenues à partir de l'amorceur en solution.

Les premiers travaux concernant le greffage d'un agent de transfert directement à la surface de nanoparticules de silice datent de 2005. Li *et Coll.*¹⁰⁸ ont décrit la synthèse d'un agent de transfert portant une fonction alcoxy-silane terminale suivie de son greffage à la surface de nanoparticules de silice (Nissan Chemical, diamètre 20 nm dispersion dans du MIBK) (cf. figure 1.29).

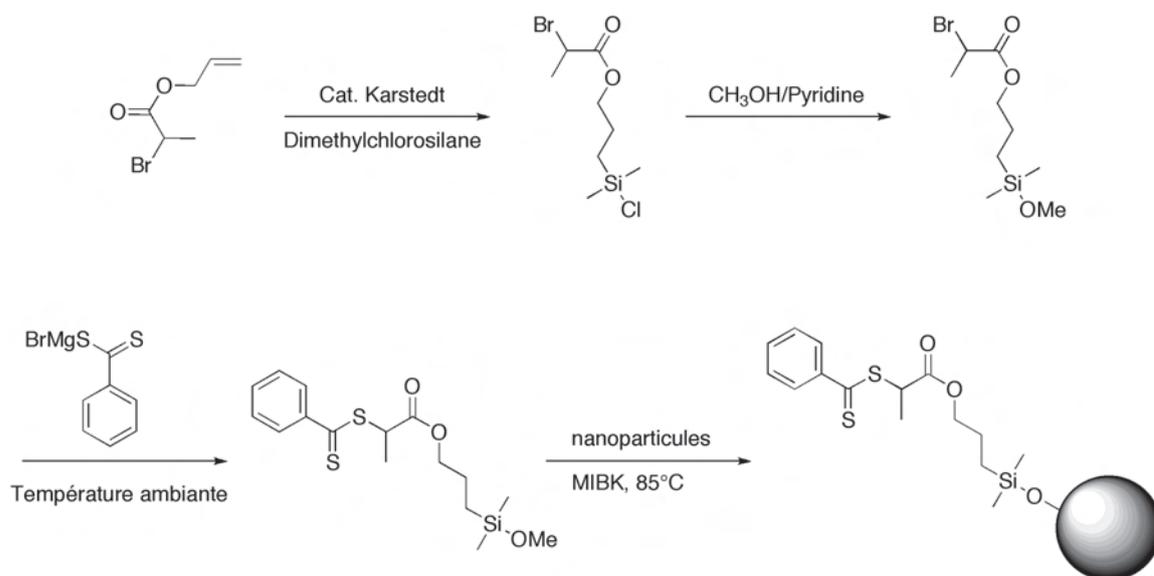


FIG. 1.29: Synthèse d'un agent de transfert portant une fonction alcoxy-silane terminale.

Les particules greffées par l'agent de transfert ont ensuite été utilisées dans l'homopolymérisation du styrène et de l'acrylate de *N*-butyle et la synthèse de copolymères à blocs SiO_2 -greffée-

(PABu-*b*-PS). Afin de minimiser les réactions de recombinaison mises en évidence par Tsujii et Fukuda,¹⁰³ Li *et Coll.* ont choisi une densité de greffage de l'agent volontairement basse. Les cinétiques de polymérisation depuis la surface des particules ont été comparées avec des polymérisations modèles c'est-à-dire utilisant un agent de transfert "libre". L'analyse des résultats a montré que la polymérisation depuis la surface des particules présentait une période d'induction. Ce phénomène avait déjà été observé et s'explique par une fragmentation lente du macroradical intermédiaire. Les vitesses de polymérisations sont également plus lentes que les polymérisations modèles, que ce soit dans le cas du styrène ou de l'acrylate de *n*-butyle. La densité de greffage influence grandement la vitesse de polymérisation. Plus cette densité de greffage est élevée et plus la polymérisation est lente. En effet, si on compare une polymérisation en solution et une polymérisation en surface conduite avec une même concentration en CTA, cette concentration en agent de transfert sera répartie sur l'ensemble du milieu dans le cas de la polymérisation en solution alors que dans le cas d'une polymérisation à partir d'une surface, on aura une concentration locale, c'est-à-dire en surface, bien supérieure, ce qui a pour effet de diminuer fortement la vitesse de polymérisation. Les auteurs donnent l'exemple d'une polymérisation conduite depuis des particules avec une densité de greffage en CTA de $69\mu\text{mol/g}$. Cette densité correspond à une concentration de $0,42\text{M}$ si l'on considère une épaisseur de 1nm à la surface du support, ce qui est largement supérieur à la concentration de la polymérisation en solution équivalente ($\sim 10^{-2}\text{M}$).

Une autre stratégie a été développée par Perrier *et Coll.*^{109,110} L'agent de transfert n'est plus greffé par son groupement R (c'est-à-dire directement relié à un atome de soufre) mais par son groupement Z (c'est-à-dire relié par la fonction thiocarbonyle) comme le montre la figure 1.30. L'avantage de cette technique est de permettre la synthèse des particules greffées par des chaînes 100% vivantes. Bien que toutes les chaînes amorcées ne soient pas vivantes, les chaînes présentes à la surface des particules sont capables d'amorcer une nouvelle réaction de polymérisation. Perrier *et Coll.* ont ainsi pu préparer des particules greffées par des copolymères à blocs 100% purs, après séparation des chaînes libres par centrifugation des particules greffées. Les particules greffées sont ensuite réutilisées dans un nouveau système de polymérisation.

Néanmoins cette approche souffre de certains inconvénients. La liaison entre la chaîne et la particule est labile ce qui peut poser des problèmes selon l'application visée. De plus, la densité de greffage de l'agent de transfert à la surface des particules joue ici aussi un rôle très important. Plus cette densité sera élevée, et plus les réactions de transfert intra-particules seront probables.



FIG. 1.30: Stratégies possibles de greffage d'un agent de contrôle de RAFT sur particules

1.5.2 Utilisation de la NMP pour la synthèse de matériaux hybrides

Les premiers travaux utilisant la NMP pour contrôler la croissance de chaîne de polymères sur des surfaces ont été publiés par Husseman *et Coll.*¹¹¹ Cette équipe a greffé à la surface de wafer de silicium une alcoxyamine basée sur le radical TEMPO (cf. figure 1.31). En présence d'alcoxyamine libre, cette équipe a contrôlé la polymérisation du styrène à la surface du wafer. L'épaisseur de polystyrène à la surface du wafer augmente linéairement avec la conversion en monomère et la masse molaire des chaînes libres. Ces premiers travaux mettent en évidence l'intérêt de la NMP pour la synthèse de matériaux hybrides.

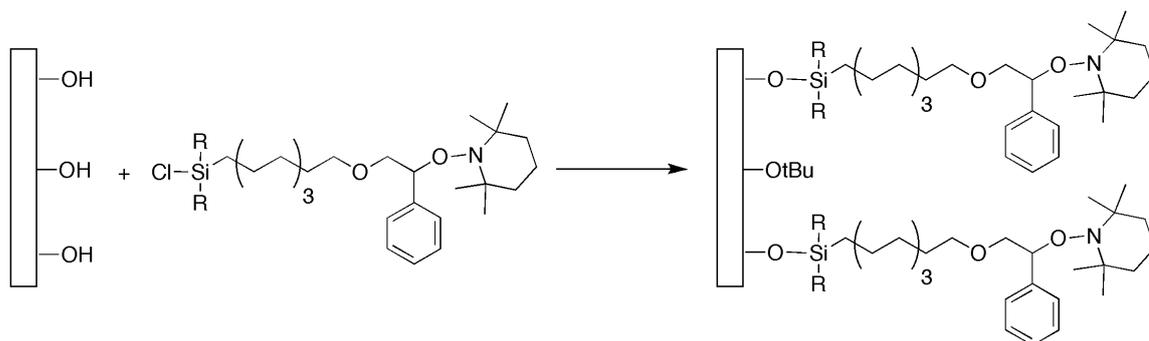


FIG. 1.31: Greffage d'une alcoxyamine dérivée du TEMPO à la surface d'un wafer de silicium.

On retrouve dans la littérature de nombreuses techniques permettant de greffer une alcoxyamine dérivée du TEMPO. Par exemple Matsuno *et Coll.*¹¹² ont utilisé une alcoxyamine portant une fonction acide phosphonique terminale (cf. figure 1.32, fonction qui permet l'adsorption de l'alcoxyamine à la surface de particules de magnétites, Fe_2O_3 de diamètre 10 nm). La synthèse de cette alcoxyamine a été décrite par Hawker *et Coll.*⁵⁹ Les particules ainsi greffées ont été utilisées pour le contrôle de la polymérisation du styrène à 125°C. Les résultats obtenus montrent que la polymérisation du styrène est contrôlée. Cette technique est extensible aux fonctions portées par des oxydes métalliques pouvant interagir avec une fonction acide phosphonique et permet de s'affranchir des problèmes d'autocondensation rencontrés lors de l'utilisation d'amorceurs portant un groupement alcoxysilane. Devaux *et Coll.*^{113,114} ont également utilisé le radical TEMPO pour

contrôler la croissance de polystyrène à la surface d'un wafer de silicium. Ils ont montré par réflectivité de neutrons la présence des chaînes à la surface du wafer et ils ont pu également montrer qu'il était possible de réamorcer du styrène depuis ces chaînes terminées TEMPO. Ce réamorçage a été mis en évidence en polymérisant du styrène deutéré, la technique du matching permettant alors de voir soit la première couche de PS-H ou la seconde couche de PS-D.

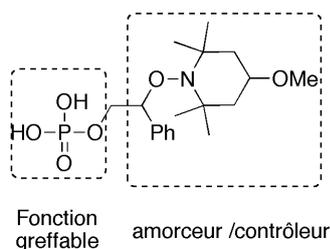


FIG. 1.32: Alcoxyamine portant une fonction acide phosphonique.

La stratégie mise au point par Bonilla-Cruz *et Coll.*¹¹⁵ repose sur la fonctionnalisation de la surface des particules directement avec un sel de bromure d'oxoaminium. Ce procédé permet de préparer, dans des conditions de synthèse douces, des particules comportant un nitroxyde en surface. Les particules ainsi fonctionnalisées ont ensuite été utilisées pour la copolymérisation du styrène et de l'anhydride maléique.

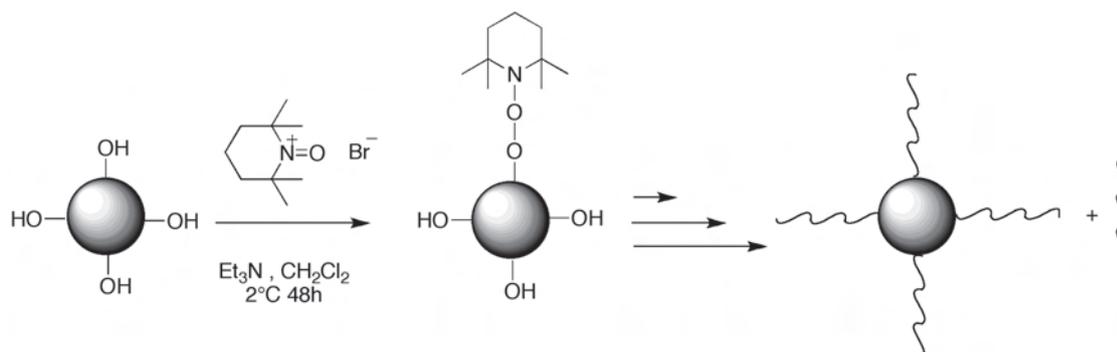


FIG. 1.33: Fonctionnalisation de la surface de particules de silice par un sel de bromure d'oxoaminium et polymérisation.

Dans le même esprit, c'est-à-dire utilisation de fonctions portées par le fragment nitroxyde, on peut citer les travaux de Chen *et Coll.*¹¹⁶ qui ont utilisé la fonction hydroxy de l'OH-TEMPO pour greffer des chaînes de polystyrène et de vinylpyridine sur une surface de silice. Par contre, la méthode de greffage des chaînes de polymères utilisée est la technique dite du "grafting to".

On peut également citer les travaux de Teare *et Coll.*¹¹⁷ qui ont conduit la polymérisation du styrène en présence de TEMPO depuis la surface d'un film de poly(anhydride maléique) obtenu par polymérisation pulsée par plasma depuis un substrat. Cette méthode présente, d'après les

auteurs, l'avantage d'éviter la synthèse d'une alcoxyamine, ainsi que son greffage sur le support. Cette méthode n'est également pas limitée par la nature du substrat.

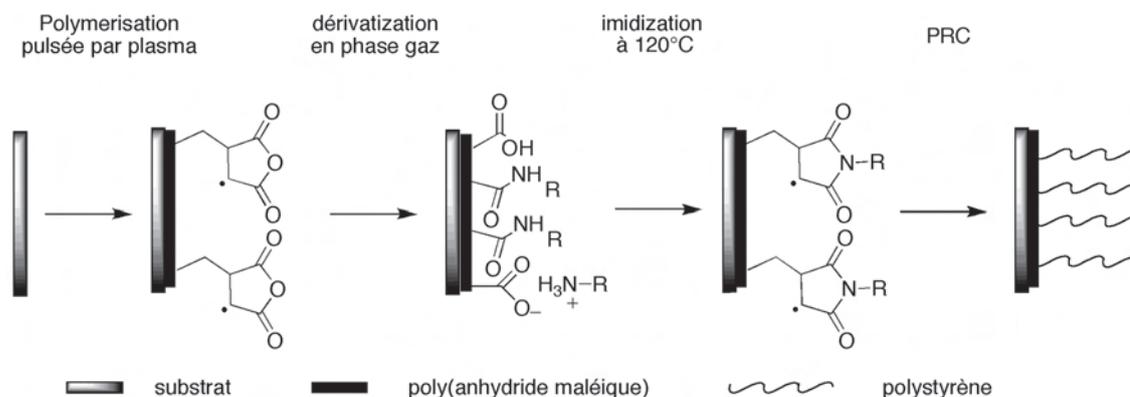


FIG. 1.34: Polymérisation contrôlée par le TEMPO depuis une couche de poly(anhydride maléique) obtenue par polymérisation pulsée par plasma

Cependant, même si le TEMPO est un nitroxyde très utilisé, grâce à sa disponibilité, son utilisation reste limitée aux monomères styréniques. Afin d'étendre la gamme des monomères polymérisables par NMP à la surface de particules, de nombreuses études s'appuient sur l'utilisation de nitroxyde de type TIPNO ou SG1.

En 2002 Blomberg *et Coll.*¹¹⁸ ont utilisé une alcoxyamine dérivée du TIPNO pour contrôler une polymérisation depuis des nanoparticules de silice. Ces particules ont été obtenues en s'appuyant sur les travaux de Stöber,²³ afin d'obtenir des tailles de l'ordre de 600 nm. En utilisant ces particules fonctionnalisées, cette équipe a ainsi pu synthétiser des particules greffées par du polystyrène, ou par des copolymères styrène-anhydride maléique, ou styrène-vinylbenzocyclobutène, en présence d'alcoxyamine libre. L'utilisation d'une alcoxyamine en solution permet de diminuer la viscosité du milieu mais aussi d'améliorer le contrôle de la croissance des chaînes à la surface des particules (ce point sera développé dans la partie 3.2). La présence de la couronne de polymères à la surface des particules a pu être mise en évidence grâce à des analyses thermogravimétriques ou par FTIR.

Les particules obtenues ont ensuite été exploitées pour la synthèse de nanocapsules creuses de polymères, comme décrite dans la figure 1.35.

On retrouve également dans la littérature plusieurs utilisations du SG1 comme contrôleur de la polymérisation depuis la surface de particules de silice ou de wafer. On peut par exemple citer les travaux de Parvole *et Coll.*^{119,120} ainsi que ceux de Kasseh *et Coll.*¹²¹ qui ont utilisé un système bicomposant (amorceur radicalaire/nitroxyde) pour la fonctionnalisation de silice. Kasseh *et Coll.*

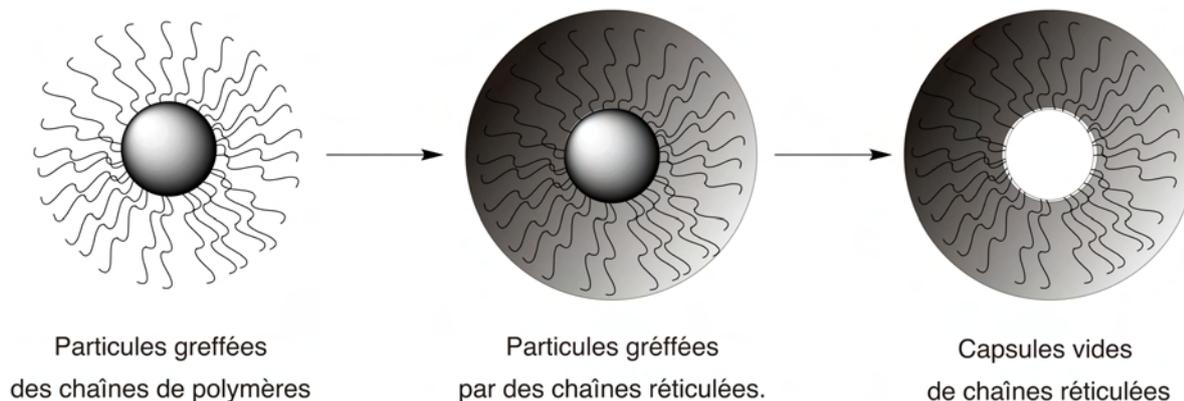


FIG. 1.35: Représentation schématique de la synthèse de nanocapsules creuses à partir de particules de silice greffées.

ont fonctionnalisés des particules avec l'hydroperoxyde de *tert*-butyle alors que Parvole *et Coll.* ont, pour leur part, immobilisé à la surface des particules un composé azoïque symétrique. Ces derniers ont également étudié l'influence de la nature de l'amorceur sur la densité de greffage obtenu, en comparant le greffage d'une alcoxyamine, le greffage d'un composé azoïque et le greffage d'un amorceur d'ATRP. Les densités de greffage obtenues dans le cas du greffage d'un amorceur d'ATRP se révèlent supérieures à celles obtenues avec un composé azoïque, les densités de greffage d'une alcoxyamine étant les plus faibles. Cette différence s'explique par l'encombrement stérique plus ou moins important des différents amorceurs greffés. La comparaison d'un système bimoléculaire avec un système unimoléculaire montre une différence de comportement entre chaînes libres et chaînes greffées.¹²² Cette différence n'apparaît pas dans le cas de l'amorçage par une alcoxyamine greffée. Ce résultat peut s'expliquer par une migration d'un radical amorceur dans le milieu, et qui va alors s'ajouter à la concentration en amorceur libre.

Afin d'augmenter les densités de greffage d'une alcoxyamine à la surface de particules, plusieurs équipes ont travaillé sur sa structure mais aussi sur la méthode de greffage. Bartholome *et Coll.*^{123,124} ont montré qu'il était possible de combiner synthèse de l'alcoxyamine et greffage en une seule étape (cf. fig. 1.36). Le greffage est rendu possible par la fonction alcoxysilane de l'acrylate utilisé, l'acryloxypropyltriméthoxy silane (APTMS). L'alcoxyamine est obtenue *in situ*, par piégeage du radical issu de la réaction entre l'amorceur avec l'APTMS. La fonctionnalisation des particules par l'alcoxyamine peut également être obtenue en deux temps, avec dans un premier temps, le greffage de l'BPE à la surface des particules, suivi ensuite de la réaction de piégeage radicalaire du nitroxyde. La densité de greffage optimale obtenue par la voie 1 est d'environ

$1\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Dans le cas de la voie 2, les densités obtenues sont de l'ordre de $0,74\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Les densités obtenues par ces deux méthodes sont inférieures aux densités obtenues lors de l'immobilisation d'un acrylate silylé ($2\mu\text{mol}/\text{m}^2$). Les auteurs expliquent cette différence par l'encombrement stérique apporté par le radical nitroxyle SG1. La différence de densité entre les 2 voies s'explique par des réactions secondaires intervenant lors de la réaction de piégeage radicalaire. Les auteurs recommandent fortement l'utilisation de la voie 2 qui permet de s'affranchir des étapes de synthèses et de purification de l'alcoxyamine. Néanmoins une étape de purification des particules est nécessaire avant polymérisation afin d'éliminer les différents produits issus de la réaction de piégeage radicalaire du radical alkyle sur le radical SG1.

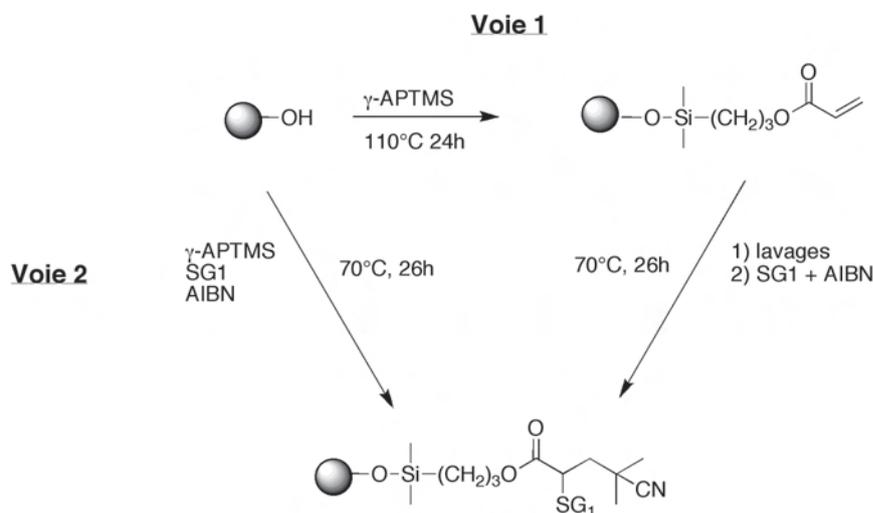


FIG. 1.36: Synthèse et greffage d'une alcoxyamine. Deux voies possibles

Dans le même esprit, on retrouve dans la littérature l'utilisation de l'addition radicalaire intermoléculaire de type 1,2 pour la synthèse d'alcoxyamine portant un groupement alcoxysilane.¹²⁵ Cette voie de synthèse, développée au laboratoire CROPS,^{126,127} permet la synthèse d'alcoxyamine fonctionnelle, et ceci avec une meilleure efficacité que le piégeage radicalaire. L'exemple repris ici est l'addition 1,2 sur l'acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle par Billon *et Coll.* comme décrit dans la figure 1.37. La réaction est conduite dans le méthanol absolu afin de prévenir les réactions d'hydrolyse-condensation de l'alcoxysilane, à 80°C pendant 2h. L'alcoxyamine ainsi obtenue a ensuite été greffée à la surface de particules de silice obtenues en suivant la méthode de Stöber (12 et 50 nm de rayon). La polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle a ensuite été conduite depuis la surface de ces particules en présence de BlocBuilder[®] libre. Comme montré précédemment, la croissance de la couronne en fonction de la conversion est comparable à celle des chaînes en solution. De plus, l'étude par diffusion de neutrons aux petits angles a montré la présence de

la couronne de polymère à la surface des particules.

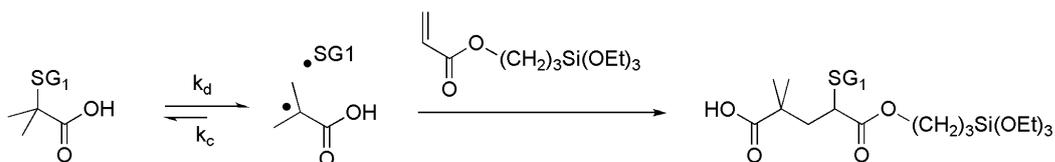


FIG. 1.37: Application de l'addition intermoléculaire 1,2 pour la synthèse d'une alcoxyamine greffable.

1.5.3 Utilisation de l'ATRP pour la synthèse de matériaux hybrides

L'ATRP est la technique la plus employée pour la synthèse par voie radicalaire de matériaux hybrides. Depuis les premiers travaux de Ejaz *et Coll.*¹²⁸ sur la polymérisation par ATRP à la surface d'un wafer de silicium, l'ATRP a été utilisée de nombreuses fois pour le contrôle de la polymérisation sur des particules de silice, mais également depuis des particules d'or,¹²⁹ d'aluminium,¹³⁰ de d'oxyde de fer¹³¹ du noir de carbone¹³² ou bien depuis des clusters d'oxyde de titane de zirconium.¹³³ Ejaz *et Coll.* ont immobilisé un amorceur d'ATRP à la surface d'un wafer de silicium par la technique Langmuir-Blodgett. Cette technique consiste à déposer à la surface d'un liquide une fine pellicule, immiscible, de la solution d'amorceur. On plonge ensuite le support que l'on souhaite greffer et on comprime la surface du liquide, tout en retirant lentement le substrat comme décrit dans la figure 1.38. Le précurseur est hydrolysé au préalable en milieu acide, seule la condensation à la surface du wafer est réalisée lors de l'étape d'immobilisation par Langmuir-Blodgett.

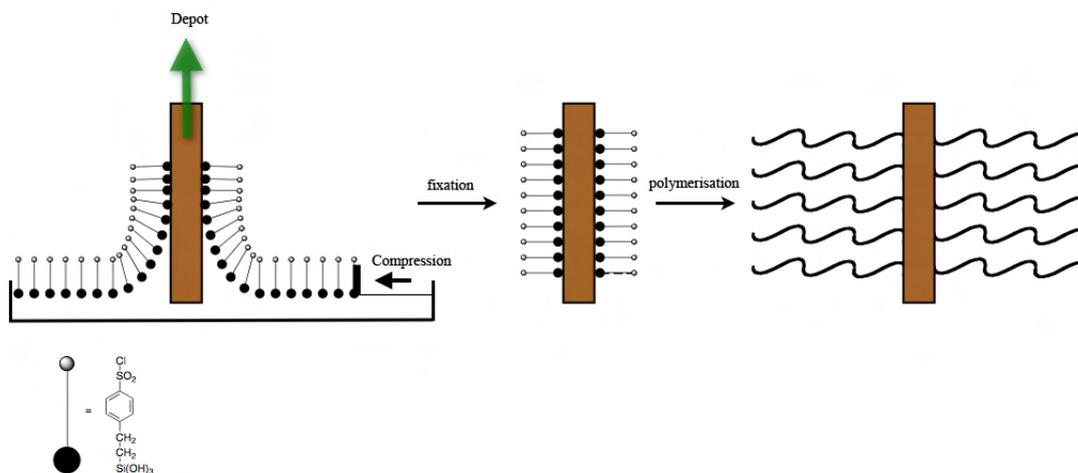
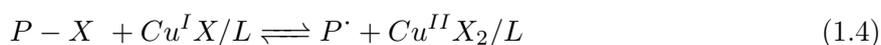


FIG. 1.38: Illustration du dépôt via Langmuir-Blodgett et polymérisation par ATRP

Cette équipe a ensuite étudié la polymérisation du méthacrylate de méthyle à la surface

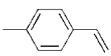
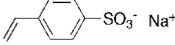
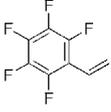
du wafer, en présence de CuBr et de 4,4'-di-*n*-heptyl-2,2'-bipyridine (dHbipy), le ratio Cu/L/Am étant de 1/2/1. Lorsque la polymérisation est conduite sans amorceur libre (ici le *p*-toluenesulfonyl chloride, TsCl) les indices de polymolécularité des chaînes libres sont supérieurs à 3, comme en polymérisation radicalaire conventionnelle. Ce résultat s'explique par une concentration trop faible en amorceur, la concentration en Cu^{II} dépendant directement de la concentration en amorceur comme le montre l'équation 1.4 ; il n'y a alors dans le milieu pas assez de Cu^{II} pour permettre un bon contrôle de la polymérisation à la surface du wafer. En effet, Matyjaszewski¹³⁴ a montré que la concentration minimale en Cu^{II} permettant une réaction de désactivation rapide doit être de l'ordre de 10⁻³-10⁻⁴ M.

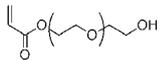
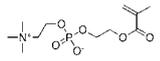
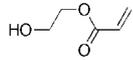
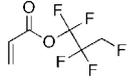
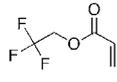
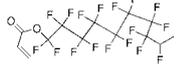


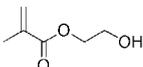
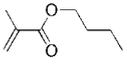
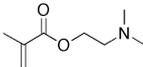
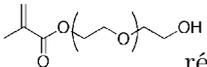
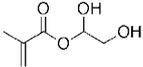
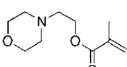
Husseman *et Coll.*¹¹¹ ont conduit une étude similaire, toujours à la surface d'un wafer de silicium. La polymérisation du méthacrylate de méthyle est conduite en présence de (PPh₃)₂NiBr₂ et d'un amorceur libre, l'éthyl 2-bromo-2-méthylpropionate, permettant alors un bon contrôle de la polymérisation.

En 2001, Von Werne et Patten¹³⁵ se sont intéressés à la polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle par ATRP à la surface de particules de silice de diamètre 75 ou 300 nm. Il ressort de ce travail que la taille des particules, mais aussi la nature du monomère influencent la cinétique de polymérisation et le contrôle des masses molaires. La polymérisation du styrène, à 110°C dans du *p*-xylène en présence de CuBr/dNbipy, à la surface des particules de diamètre 75 nm est contrôlée et ne nécessite pas d'ajout d'amorceur libre. La polymérisation du MMA, conduite dans les mêmes conditions, ne présente pas un bon contrôle des masses molaires. Lorsque la polymérisation de ces monomères a lieu depuis des particules de 300 nm de diamètre, les auteurs ont montré qu'il n'y avait pas de contrôle de la polymérisation, que ce soit pour le styrène ou pour le MMA. Cette difficulté à contrôler la polymérisation est due ici à la faible concentration en amorceur. En effet, la concentration en amorceur greffé à la surface des particules de 300 nm est d'environ 10⁻⁴ M. Cette faible concentration en amorceur ne permet donc pas de générer suffisamment de Cu^{II} et par conséquent, la vitesse de désactivation des chaînes en croissance est trop faible pour exercer un bon contrôle de la polymérisation. Afin de palier ce problème de contrôle, les auteurs ont conduit la polymérisation du styrène et du MMA en présence de 5 et 15% respectivement de complexe 2dNbipy/CuBr₂. Contrairement à ce qui avait été rapporté dans la littérature,¹³⁶

l'ajout d'un léger excès de complexe n'a pas permis une amélioration significative du contrôle de la polymérisation. Enfin, lorsque les polymérisations sont conduites en présence d'amorceur libre, celles-ci présentent alors un bon contrôle, quel que soit le monomère étudié, le styrène ou le MMA. Plus récemment, El Harrak *et Coll.*^{1,137,138} ont étudié par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) la croissance de chaînes de PS à la surface de nanoparticules de silice. Grâce à la DNPA, cette équipe a pu caractériser de manière univoque la présence de la couronne de polymère à la surface des particules ainsi que l'évolution de la stabilité colloïdale du coeur de silice au cours de la polymérisation. La littérature regorge d'un grand nombre de travaux décrivant la polymérisation depuis des particules, qu'elles soient de silice ou non, des surfaces planes ou bien des latex. Le tableau 1.3 donne une liste, non exhaustive, des différents monomères polymérisés par ATRP sur support et les conditions utilisées.

monomère	nature du support	conditions ATRP	référence
styrène 	Wafer de Si,	Anisole, CuBr/PMDETA, Am libre :E2Br-iB 90°C 24h	139-141
	P(DVB)	bulk CuBr/bipy, 110°C 19h	142
	particules de Si (12nm)	DMAc CuBr/PMDETA am libre 110°C	137, 138, 143
	Particules de Si 75 et 300 nm	<i>p</i> -xylene CuBr/dNbipy avec ou sans am libre, 110°C	135
4-MeSty 	Wafer de Si recouvert d'or	anisole/DMF CuBr/Me ₄ Cyclam CuBr ₂ (dnNbpy)	144
	P(DVB)- <i>g</i> -PS (copo)	CuBr/bipy 110°C 11h	142
SSNa 	particule de Si		145
PFS 	Wafer de Si	<i>o</i> -xylene CuBr/PMDETA CuBr ₂	139-141
MA 	Wafer de Si	<i>o</i> -xylene CuBr/PMDETA CuBr ₂	139-141
		110°C 5h	
tBuA 	Wafer de Si recouvert d'or	anisole/DMF CuBr/Me ₄ Cyclam CuBr ₂ (dnNbpy)	144
	Particule de Si	bulk CuBr/PMDETA	146

monomère	nature du support	conditions ATRP	référence
NIPAAm 	PET	MeOH/H ₂ O (7 :3) CuBr/PMDETA	147
	latex PS	H ₂ O HMTETA CuCl CuCl ₂ Cu Am. libre 24h 22°C	148
APEG 	Résine Merrifield	DMF CuBr/PMDETA 80°C 20h	149
MPC 	Wafer de Si	MeOH à TA, soit Am libre/CuBr/bpy soit CuBr/CuBr ₂ /bpy	150
HEA 	PVC	H ₂ O CuBr/1,10-phenanthroline à reflux 10h	151
DMA 	Résine Merrifield	DMF CuBr/PMDETA 80°C 20h	149
PFA 	Wafer de Si	trifluorotoluene CuBr/PMDETA am libre 90°C 20h	139–141
TFA 	Wafer de Si	trifluorotoluene CuBr/PMDETA am libre 90°C 20h	139–141
HFA 	Wafer de Si	trifluorotoluene CuBr/PMDETA am libre 90°C 24h	139–141
	Wafer de Si	H ₂ O/MeOH copo avec HEMA CuBr/bipy	152
	Wafer de Si recouvert d'or	anisole/DMF CuBr/Me ₄ Cyclam CuBr ₂ (dnNbpy)	144
MMA 	Wafer de Si	diphenyl ether CuBr/dHbpy am. libre 90°C	153,154
	Wafer de Si	DMF CuCl/CuCl ₂ /PMDETA	155
	Wafer de Si	bulk CuCl/dNbipy am. libre 70°C	156
	Wafer de Si	CuBr/dHbpy am. libre	128
Wafer de Si	CuBr PPh ₃) ₂ NiBr ₂ am. libre	111	

monomère	nature du support	conditions ATRP	référence
	Particules de Si 75 et 300 nm	<i>p</i> -xylene CuBr/dNbipy am libre, 110°C	135
HEMA 	Wafer de Si	H ₂ O/MeOH copo avec MMA CuBr/bipy	152
	Wafer de Si recouvert d'or	H ₂ O/DMF CuBr/Me ₄ Cyclam CuBr ₂ (dnNbpy)	144
MABu 	Particules de Si (12nm)	DMAc CuBr/PMDETA am libre 110°C	137,138,143
	Wafer de Si	DMF CuCl/CuCl ₂ /PMDETA	155
DMAEMA 	Latex PS	MeOH CuBr/bpy am libre 24h	157
	Particule de Si	H ₂ O ou CH ₃ OH/H ₂ O CuBr/bpy 20°C	158-160
OEGMA 	résine Merrifield	DMF CuBr/PMDETA 80°C 20h	149
	Particule de Si.	H ₂ O CuBr/bpy 20°C	145
GMA 	Wafer de Si (copo)	DMF/H ₂ CuCl/CuCl ₂ /PMDETA	155
	Wafer de Si	DMF/H ₂ CuBr/CuBr ₂ /bpy	161
MEMA 	Particules de Si 300 nm	H ₂ O CuBr/bpy 20°C 3h	162
VDM 	Résines de Merrifield ou de Wang /copo stat avec Sty	CuBr/Me ₆ Tren Toluène 25°C	15,16

TAB. 1.3: Récapitulatif des monomères polymérisés par ATRP depuis une surface

La polymérisation par ATRP permet le contrôle d'un grand nombre de monomères dans des conditions de solvants, de supports (nature, taille, densité de greffage) très différents. Les premiers travaux sur la polymérisation sur des particules en phase aqueuse ont été menés conjointement

par Perruchot, Armes et Von Werne et Patten.¹⁶² Cette équipe a étudié la polymérisation par ATRP, à la surface de particules de silice (diamètre environ 300 nm), de monomères méthacrylates hydrophiles. La polymérisation est conduite à température ambiante en présence du CuBr/bipy. Le ratio catalyseur/amorceur est porté à 10 ou 20 afin d'améliorer le caractère vivant de la polymérisation, compte-tenu des hautes masses molaires visées. La présence de chaînes à la surface des particules a été mise en évidence par FT-IR, en suivant l'apparition de la bande caractéristique du groupement carbonyle de la chaîne de polymère. La taille de la couronne de polymères a été mesurée par diffusion de la lumière. La taille de la couronne ainsi que la densité de greffage varie selon le monomère utilisé, les meilleurs résultats étant obtenus avec le MEMA. Comme attendu, les propriétés en solution des chaînes greffées déterminent la stabilité colloïdale des particules. On retrouve également dans la littérature l'utilisation de polyélectrolytes comme macroamorceurs.^{145, 158, 160} Ces macroamorceurs chargés sont adsorbés de manière électrostatique à la surface des particules (diamètre 120 nm), comme montré dans la figure 1.39. Le choix du copolymère est imposé par la nature de la charge présente à la surface des particules. Dans le cas de particules de silice chargées négativement, les polyélectrolytes utilisés sont, par exemple, des copolymères statistiques de DMAEMA et d'HEMA. La fonction hydroxyle des unités HEMA est ensuite estérifiée avec du 2-bromoisobutyryl bromide, les unités DMAEMA étant quaternisées en utilisant un excès d'iodure de méthyle.

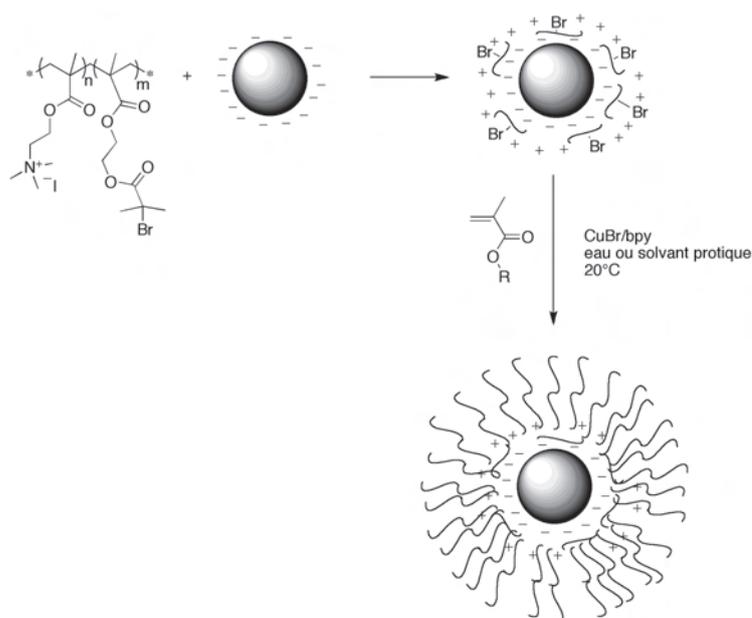


FIG. 1.39: Adsorption d'un polyélectrolyte à la surface de particules chargées et polymérisation en phase aqueuse.

Si les particules utilisées sont chargées positivement en surface, le macroamorceur utilisé est

obtenu par modification d'un P(HEMA). Dans un premier temps, l'estérification d'une partie des fonctions hydroxyle de la chaîne pendante permet d'introduire une fonction amorçante. Dans une seconde étape, les fonctions hydroxyle restantes vont réagir avec l'anhydride de 2-sulfonique acide benzoïque pour conduire à la formation d'un copolymère chargé négativement. L'intérêt de cette technique est de contourner les problèmes intervenant lors du greffage d'un amorceur à la surface des particules. En effet, la plupart des particules de silice étant en solution aqueuse, il apparaît problématique d'introduire un amorceur de type alcoxy silane avec un groupement bromoester, qui est un amorceur hydrophobe, en plus des réactions secondaires comme l'auto-condensation des silanes. De plus, les auteurs mettent en avant le fait que l'adsorption d'un polyélectrolyte est rapide, simple et peut avoir lieu à température ambiante. Néanmoins, les applications de ces particules obtenues par adsorption peuvent être limitées, justement par la nature réversible de cette liaison.

Les dernières avancées dans le domaine de la PRC ont également été appliquées à la polymérisation sur support, notamment l'ATRP inverse^{163,164} ou l'ARGET.¹⁶⁵ Cette technique a été utilisée Matyjaszewski (cf. figure 1.40) pour contrôler la polymérisation du styrène, mais aussi de copolymères à blocs PS-*b*-PABu, et ceci en milieu non dégazé.

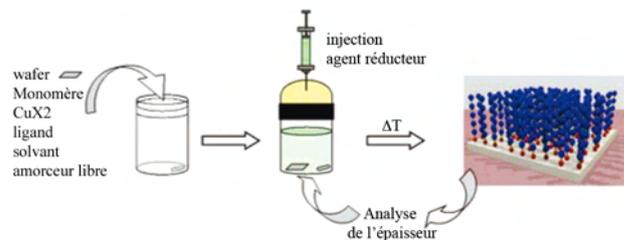


FIG. 1.40: Polymérisation par ARGET sur un wafer de silicium en milieu non dégazé

1.5.4 Autres techniques de polymérisation et couplage de méthodes

La synthèse de matériaux hybrides requiert un bon contrôle de la croissance des chaînes à la surface du substrat, mais également, et selon l'application visée, une large gamme de monomères envisageables. La PRC permet le contrôle de la polymérisation d'un grand nombre de monomères vinyliques, mais ces différentes techniques ne permettent pas de polymériser des monomères comme des lactones ou des diènes. Par exemple, l'utilisation de la polymérisation par ouverture de cycle est décrite pour la polymérisation du *p*-dioxanone depuis la surface de oxydes de silicium ou de surfaces d'or¹⁶⁶ ou bien la polymérisation de la ϵ -caprolactone sur une surface

d'or¹⁶⁷ ou sur des particules de silice ou de CdS.¹⁶⁸ Lapinte *et Coll.*¹⁶⁹ ont pour leur part utiliser la Polymérisation par Métathèse par Ouverture de Cycle (ROMP) pour la polymérisation du norbornène à la surface de résines ou Wang ou de résines de Merrifield. La polymérisation cationique a permis, entre autres, la polymérisation de l'isobutylène à la surface de nanoparticules de silice.¹⁷⁰ La polymérisation sur des particules de silice du styrène a également été rendue possible par polymérisation anionique.¹⁷¹

Toutes ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients, comme la gamme de monomères, les conditions opératoires requises... Une des solutions permettant de dépasser ces inconvénients est de coupler ces méthodes entre elles afin d'exploiter le meilleur de chacune des méthodes. Ce principe, largement décrit dans la littérature, repose sur l'utilisation d'amorceurs bi ou hétérofonctionnels pour la polymérisation en solution.¹⁷² Cette même stratégie a été utilisée par Li *et Coll.*,¹⁷³ qui ont greffé à la surface de nanoparticules de silice un amorceur bifonctionnel d'ATRP et de NMP. En jouant sur la température de réaction, ils ont ainsi pu, dans un premier temps, polymériser l'acrylate de *tert*-butyle par ATRP puis le styrène par NMP (cf. figure 1.41). L'hydrolyse des chaînes de P(ABu) permet d'obtenir des nanoparticules de silice greffées par une couronne amphiphile.

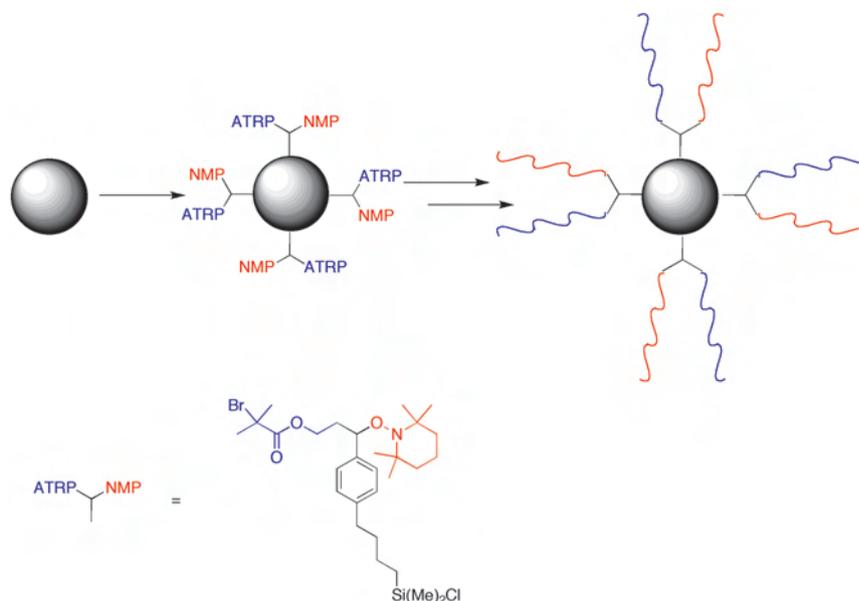


FIG. 1.41: Combinaison des polymérisation par NMP et ATRP à la surface de nanoparticules de silice.

La combinaison d'une technique de PRC avec des techniques de polymérisation non radicalaire a également été testée par Di *et Coll.*¹⁷⁴ qui ont polymérisé en une seule étape le styrène, par NMP, et la ϵ -caprolactone par ROP, depuis la surface de feuillets de silicate. Enfin, l'utilisation en tandem de la *click chemistry* et d'une technique de PRC comme l'ATRP¹⁷⁵ ou la RAFT¹⁷⁶

pour la synthèse de matériaux hybrides fait aussi partie des techniques combinées existantes.

Ces différentes méthodes de polymérisation, qu'elles soient radicalaires ou non, mais aussi leur combinaison, permettent donc de synthétiser un très large éventail de matériaux hybrides. Le choix de la nature de la partie inorganique ainsi que sa forme (sphérique, plane) augmente d'autant le nombre de structures et donc d'applications possibles.

1.6 Caractérisation des matériaux hybrides

La caractérisation des matériaux hybrides est un des points clés de la réussite de leur préparation. En effet, en plus de contrôler la croissance de la couronne de polymère à la surface des particules, il est essentiel de suivre l'évolution de la stabilité colloïdale, dans le cas de particules en suspension, de déterminer la nature de la liaison mise en jeu entre les chaînes et le support ainsi que la densité de greffage. Pour atteindre ces différentes informations, la littérature fait état d'un grand nombre de techniques. Les plus utilisés étant les suivantes :

- La microscopie électronique en transmission, ou TEM
- La microscopie à force atomique, ou AFM
- L'analyse thermogravimétrique, ou TGA
- Calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou FTIR
- La spectrométrie de photons X, ou XPS
- La diffraction des rayons X, ou XRD
- La diffusion de la lumière, dynamique (DLS) et statique (SLS)
- La diffusion de neutrons aux petits angles, ou DNPA

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons. Cette technique a été utilisé par Wang *et Coll.*¹⁶³ pour la caractérisation de particules de silice greffées par du PMMA ou des copolymères PMMA-*b*-PS. On retrouve également l'utilisation de cette technique pour la caractérisation par Yang *et Coll.*¹³² de particules de noir de carbone greffées par du PS ou du PMMA. Grâce à cette technique, il est possible de suivre l'évolution de la taille des objets au cours des différentes étapes de synthèse, ainsi que l'état d'agrégation des particules inorganiques.

L'AFM permet de visualiser la topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électri-

cité. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. Cette technique de caractérisation a été utilisée par exemple par Yamamoto *et Coll.*^{153,154} pour mettre en évidence les forces d'interaction des branches de PMMA à la surface d'un wafer de silicium. Kelley *et Coll.*¹⁷⁷ ont pour leur part conduit une étude similaire sur des brosses de PVP-*b*-PS et PtBS-*b*-PSSNa.

Les techniques de microscopie sont particulièrement intéressantes car elles permettent une visualisation sous forme d'un cliché de l'état de l'échantillon. Néanmoins, le résultat obtenu n'est l'image que de la zone analysée et ne peut être le reflet de l'ensemble de l'échantillon. Il est donc nécessaire de multiplier les zones d'analyse pour avoir l'idée la plus juste possible du matériau.

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Cette méthode permet de donc de remonter simplement à la quantité de matière organique à la surface des particules. Cette technique permet donc facilement de déterminer la densité de greffage de l'amorceur à la surface des particules.^{1,132} Néanmoins cette technique ne permet pas de vérifier s'il s'agit d'un greffage covalent ou d'une simple adsorption de la molécule à la surface de la particule.

Les techniques de spectroscopie permettent quant à elles la mise en évidence de la liaison entre la molécule organique et le support. La Spectroscopie Infrarouge   Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette technique, simple à mettre en oeuvre permet de mettre en évidence la nature de liaison entre les chaînes de polymère et la surface. Cette technique a, par exemple, été utilisée pour mettre en évidence la présence de chaînes de PDMAEMA à la surface de polypropyl ne¹⁷⁸ ou le greffage de chaînes de PMMA à la surface de particules de silice.¹⁶⁴

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisée par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie. Cette technique est très souvent utilisée car elle permet une détermination univoque du greffage à la surface d'une particule. On peut ainsi

citer son utilisation par Zhao *et Coll.*^{179,180} pour la caractérisation de PS et PS-*b*-PMMA à la surface d'un wafer de silice. La spectroscopie XPS a également été utilisé par Mori *et Coll.*¹⁸¹ pour déterminer la composition chimique de la surface d'un wafer, avant et après greffage d'un amorceur d'ATRP, mais également après polymérisation.

La diffraction des rayons X permet, par exemple, de déterminer indirectement l'incorporation entre deux feuillets de silicate d'un amorceur. En effet, cette technique permet de déterminer la distance entre feuillets. Une augmentation de cette distance a ainsi permis à Di *et Coll.*¹⁸² de mettre en évidence la présence d'un amorceur de type iniferter entre deux feuillets.

Les techniques de diffusion sont parmi les plus intéressantes pour la caractérisation de matériaux hybrides. En effet, ces techniques permettent de remonter à la taille et la forme des objets, à l'état d'agrégation et ce, sur l'ensemble de l'échantillon. Les techniques de diffusion consistent à envoyer un faisceau de lumière (SLS et DLS) ou de neutrons (DNPA) au travers d'une solution contenant les objets à caractériser. On mesure alors la variation d'intensité diffusée en fonction de l'angle θ de diffusion. La DLS est assez aisée à mettre en oeuvre, et permet de déterminer

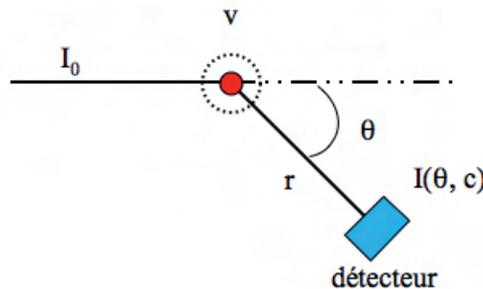


FIG. 1.42: Principe d'une expérience de diffusion.

la distribution moyenne en taille des particules nues mais aussi des particules comportant une couronne organique à leur surface.^{132,156,183} Néanmoins cette technique ne permet pas de caractériser des particules de très petites tailles. Pour pouvoir caractériser au mieux des objets de très petite taille, il convient alors d'utiliser la diffusion de neutrons aux petits angles. En effet, par cette technique, il est possible de caractériser des objets allant de quelques Å de rayon jusqu'à des tailles de plusieurs centaines de nm. De plus, en deutérant le solvant, ou le soluté, il est possible d'améliorer le contraste entre deux phases et ainsi isoler le signal d'une partie de l'objet étudié. Cette méthode, également appelée "matching" permet ainsi de caractériser indépendamment le coeur inorganique ou la couronne de polymère, technique utilisée par El Harrak *et Coll.*^{138,184} pour la caractérisation de la polymérisation par ATRP à la surface de nanoparticules de silice.

Chapitre 2

SYNTHÈSE

Chapitre 2

Synthèse et greffage par un amorceur à la surface de nanoparticules de silice

Sommaire

2.1 Synthèse de particules de silice en phase aqueuse	53
2.2 Synthèse d’amorceurs comportant une fonction alcoxyasilane	57
2.2.1 Rappels bibliographiques	58
2.2.2 Synthèse d’amorceurs d’ATRP silylés	62
2.2.3 Synthèse d’alcoxyamines silylées	64
2.3 Greffage à la surface de nanoparticules de silice	74
2.3.1 Stratégie adoptée pour le greffage à la surface des particules.	75
2.3.2 Résultats	75
2.4 Conclusions	79

2.1 Synthèse de particules de silice en phase aqueuse

La première étape de ce travail de thèse a consisté à synthétiser des nanoparticules de silice de taille contrôlée en suivant le cahier des charges suivant :

- obtention d’un diamètre d’environ 10 nm,
- obtention de particules monodisperses,
- méthode de synthèse simple à mettre en oeuvre,
- contrôle de la composition du *Sol*.

Nous avons choisi de préparer des particules d'un diamètre proche de 10 nm pour une raison principale. A fraction volumique donnée, plus les particules sont petites, plus la surface spécifique est grande, par conséquent plus les densités théoriquement accessibles seront élevées. L'intérêt d'avoir des densités élevées est de permettre une meilleure compatibilité et dispersion des matériaux hybrides dans une matrice polymère, destinés par exemple, au renforcement d'une matrice de polymère. De la même manière, une densité de greffage élevée présente un avantage dans le domaine du biomédical, l'activité du matériau sera d'autant plus grande qu'il y aura de chaînes accessibles. Bien qu'il existe des particules de silice commerciales dont la taille se situe aux alentours de 10 nm, nous avons choisi pour cette étude de synthétiser au Laboratoire les particules de silice. En effet, leur préparation permet non seulement de respecter au mieux les différents points du cahier des charges mais également de "moduler" plus facilement les caractéristiques des particules obtenues comme la taille ou la composition du *sol*. Afin de préparer les particules, nous avons suivi la méthode développée par Persello *et Coll.*² Cette voie de synthèse consiste en une acidification-condensation de silicates alcalins en milieu aqueux. L'acidification des silicates est réalisée à l'aide de résines échangeuses d'ions comme décrit dans la figure 4.33.

La taille des particules est contrôlée en modifiant le pH de la solution. D'un point de vue expé-

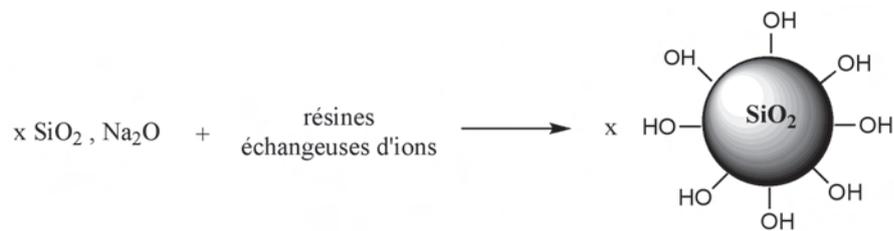


FIG. 2.1: Synthèse de particules de silice par hydrolyse condensation de silicates en présence de résines échangeuses d'ions

rimental, des résines échangeuses d'ions de type "Amberlite IR 120" sont ajoutées à une solution de silicates à 5% en poids dans de l'eau de pureté milliQ (conductivité < 19 mS.cm⁻¹) de façon à porter le pH de la solution à 9. La solution est ensuite filtrée puis laissée au repos pendant 24h afin de permettre la croissance des particules. Le pH est alors à nouveau équilibré à 9 par ajout de résines.

L'utilisation de résines échangeuses d'ions plutôt que d'une solution d'acide sulfurique permet de contrôler la composition chimique du *sol*. En effet, dans ces conditions, le *sol* obtenu est exempt de toutes impuretés (traces d'acides ou de sels) qui pourraient par la suite perturber les étapes de greffage ou de polymérisation à la surface de ces particules.

La caractérisation de la taille et de l'état d'agrégation des particules peut être faite par exemple par des techniques de diffusion (diffusion de la lumière, diffusion de neutrons) ou bien par microscopie. L'avantage de la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) est de permettre un suivi tout au long de la synthèse des matériaux, mais aussi et surtout de se concentrer soit sur le signal de la particule inorganique soit sur le signal de la couronne organique. Le principe de la DNPA, ainsi que son utilisation pour la caractérisation de nos objets sera décrit dans le chapitre 4.

La caractérisation des particules de silice en DNPA nécessite la connaissance de la fraction volumique en objet. Cette fraction volumique peut être déterminée à partir du rapport de la fraction massique du *sol* (obtenue par évaporation d'une masse connue de *sol*) sur la densité des particules. La densité des particules est obtenue à partir des masses volumiques d'un sol et de l'eau milliQ utilisée dans les sols qui sont déterminées à l'aide d'un pycnomètre. Le détail du calcul est reporté dans la partie expérimentale.

La densité des particules, $d_{part.}$, mesurée par cette méthode est égale à 2,4. Cette valeur est cohérente avec les valeurs reportées dans la littérature de densité de différentes silices.

Afin de vérifier la reproductibilité de la méthode de synthèse des particules, nous avons synthétisé

Nom minéral	densité
silice fibreuse	1,96
mélanophlogite	2,05
verre de silice	2,20
tridymite	2,26
cristobalite	2,33
kéatite	2,50
quartz	2,65
coésite	3,0
stishovite	4,35

TAB. 2.1: Exemples de densités de différentes silices

plusieurs lots de particules de silice en suivant les conditions expérimentales décrites ci-dessus. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par DNPA à une fraction massique de 2%, c'est-à-dire à une concentration volumique en particules de 0,83%. La méthode de calcul de la taille des particules est décrite dans le chapitre 4. Dans le cas d'objets de type sphères dures, grâce à l'équation 4.23 et connaissant la valeur du vecteur de diffusion au pic, q_{pic} , il est possible de déterminer la taille des particules. Les résultats obtenus avec cette méthode de calcul sont reportés dans le tableau 2.2.

L'analyse des données du tableau 2.2 montre tout d'abord que les valeurs de tailles obtenues sont

Nom ech.	Conditions synthèse	q_{pic} (\AA^{-1})	r (nm)
JV017	2%w	0,043	1,84
JV029	2%w	0,04	1,97
JV038	5%w	0,032	2,47
JV221-1	5%w	0,03	2,63

TAB. 2.2: Détermination du rayon en fonction de q_{pic} pour des sol à 2%_w en particules de silice

très proches, ce qui permet de conclure que la technique de synthèse utilisée est reproductible. Les variations ($\sim 6\%$) observées sont inférieures aux barres d'erreurs sur les valeurs de l'intensité diffusée et sont probablement dues à la détermination du q_{pic} . D'autre part, nous constatons une dépendance de la taille des particules avec la concentration en silicates; plus la concentration en silicates est élevée, plus la taille des particules est importante. Ainsi, la taille des particules augmente de 25% lorsque la concentration en silicates augmente de 2 à 5% massique. Une concentration plus élevée en silicates accroît la probabilité de réactions de condensation des silicates et donc la taille des objets obtenus.

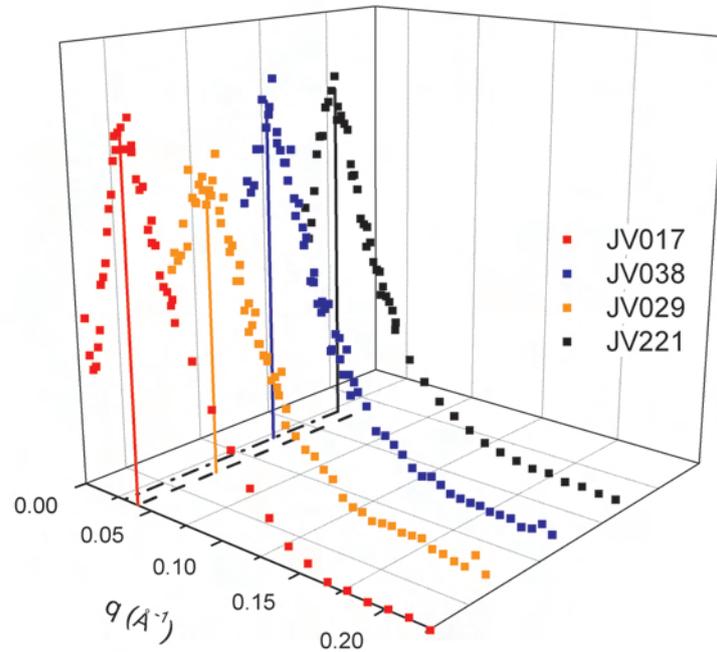


FIG. 2.2: Spectres de DNPA des particules de silice pour différentes synthèses

Les particules étant destinées à être utilisées dans les conditions d'une polymérisation radicalaire contrôlée, nous avons étudié le comportement d'un sol de particules à 5%_w dans les conditions d'une polymérisation, c'est-à-dire chauffé à 90°C pendant 6h. A l'issue de cette expérience, le sol

reste limpide et ne présente pas de précipité. L'absence de précipité au bout de 15 jours suggère une bonne stabilité temporelle et thermique du *sol* de particules dans les conditions expérimentales choisies.

Afin de préparer des matériaux hybrides, nous avons choisi de greffer de manière covalente des amorceurs d'ATRP et de NMP à la surface des particules. En effet, ces deux techniques de PRC ont montré un fort potentiel dans la préparation de matériaux hybrides en solvant organique. La littérature fait état d'une multitude de voies de synthèse d'amorceurs de PRC présentant une fonction greffable sur des wafers ou des particules de silice. Toutefois, aucune étude ne reporte l'utilisation de ces amorceurs pour le greffage en milieu aqueux. Généralement, les amorceurs utilisés pour la polymérisation depuis des particules en solution aqueuse sont adsorbés de manière électrostatique à la surface des particules (figure 1.39). A cause du manque de données sur le greffage covalent d'amorceurs de polymérisation en phase aqueuse et afin de nous aider à élaborer une stratégie de greffage covalente en phase aqueuse, nous avons choisi dans un premier temps de baser notre réflexion sur les différentes méthodes de greffage en phase organique.

2.2 Synthèse d'amorceurs de PRC comportant une fonction alcoxysilane

Le choix de l'amorceur à greffer ainsi que sa méthode d'obtention sont des paramètres particulièrement importants dans la préparation de matériaux hybrides. Dans le cas idéal, l'amorceur devra être obtenu simplement et présenter une stabilité suffisante afin de limiter les réactions secondaires (hydrolyse, auto-condensation) lors de la synthèse ou du stockage. La structure choisie devra permettre un bon rendement de greffage et conduire à une bonne efficacité d'amorçage, c'est-à-dire un amorçage rapide et un facteur d'efficacité élevé dans les conditions de polymérisation choisies.

L'essentiel des réactions d'immobilisation d'un amorceur de polymérisation radicalaire repose sur la condensation d'un chlorosilane ($\sim\text{Si}(\text{Cl})_n(\text{R}')_{3-n}$) ou d'un alcoxysilane ($\sim\text{Si}(\text{OR})_n(\text{R}')_{3-n}$) à la surface du substrat inorganique choisi, dans notre cas, de la silice colloïdale.

2.2.1 Rappels bibliographiques

2.2.1.1 Utilisation de chlorosilanes

Prucker *et Coll.*¹⁰¹ ont été les premiers à étudier la polymérisation radicalaire sur un support inorganique (wafer de silicium) à partir d'un amorceur azoïque greffé de manière covalente. Leur stratégie de greffage est basée sur la réaction d'un chlorosilane avec les fonctions silanols de la surface du wafer de silicium dans du toluène et en présence de triéthylamine (cf. figure 2.3). Cet amorceur contient donc une fonction réactive avec la surface (silane) et une fonction amorçante (fonction azoïque).

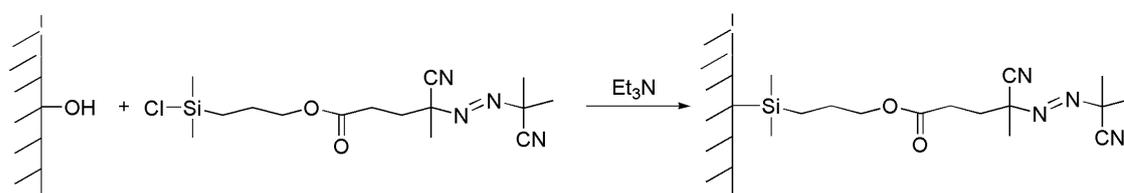


FIG. 2.3: Greffage d'un amorceur azoïque à la surface d'un wafer de silicium

Cette voie a également été choisie par Hawker *et Coll.*¹¹¹ pour immobiliser à la surface d'un wafer, soit une alcoxyamine dérivée du TEMPO (cf. figure 2.4), soit un amorceur d'ATRP.

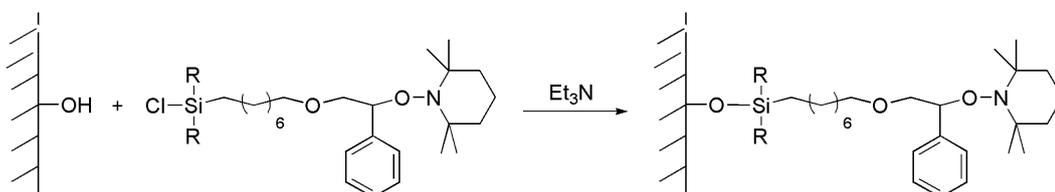


FIG. 2.4: Greffage d'une alcoxyamine à la surface d'un wafer de silicium

Laruelle *et Coll.*¹⁸⁵ ont, pour leur part, greffé une alcoxyamine dérivée du SG1, représentée dans la figure 2.5), sur des particules de silice en utilisant la réactivité des chlorosilanes. La réaction est conduite dans du toluène sous atmosphère inerte et en présence de triéthylamine.

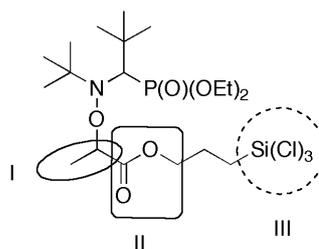


FIG. 2.5: Alcoxyamine utilisée par Laruelle *et Coll.*, composées de 3 fonctions : fonction amorçante pour la NMP (I), fonction permettant le dégreffage (II), fonction permettant le greffage à la surface des particules (III)

La réactivité des chlorosilanes a également permis à Puyn *et Coll.*¹⁸⁶ de greffer un amorceur d'ATRP (1-(chlorodiméthylsilyl)propyl-2-bromoisobutyrate) à la surface de particules de silice nanométriques.

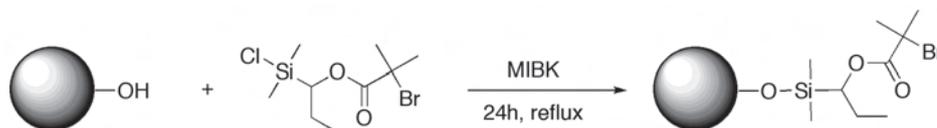


FIG. 2.6: Utilisation de la réactivité des chlorosilanes pour le greffage d'un amorceur d'ATRP

2.2.1.2 Utilisation d'alcoxysilanes

L'utilisation d'une fonction alcoxysilane terminale a également été utilisée avec succès pour immobiliser un amorceur de PRC à la surface de particules de silice. Ainsi, Von Werne et Paten¹³⁵ ont greffé par cette méthode un amorceur d'ATRP à la surface de particules de silice. La réaction est conduite à 80°C dans du THF. Le greffage a été mis en évidence par RMN ²⁹Si solide.

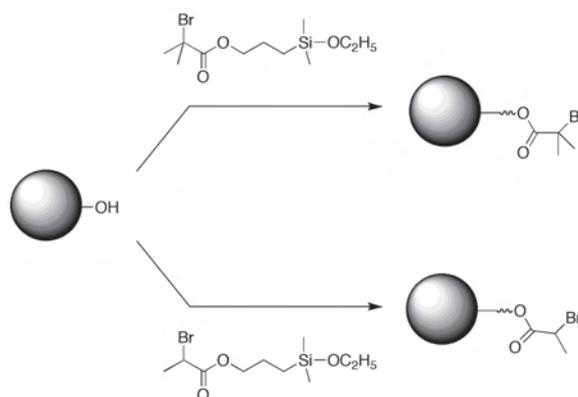


FIG. 2.7: Greffage d'une alcoxyamine à la surface d'un wafer de silicium

Beyou *et Coll.*¹⁸⁷ ont, quant à eux, immobilisé par cette voie, différentes alcoxyamines à la surface de particules, comme décrit dans la figure 2.8.

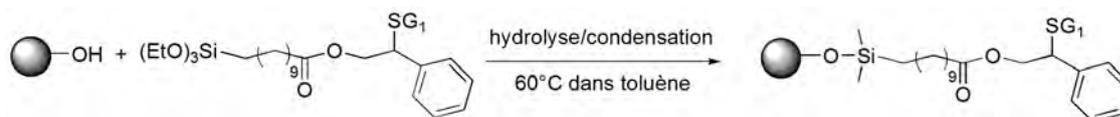


FIG. 2.8: Greffage d'une alcoxyamine à la surface d'un wafer de silicium

2.2.1.3 Autre voie d'immobilisation d'un amorceur

On trouve aussi dans la littérature des méthodes plus originales permettant l'amorçage à la surface de particules de silice. Ainsi, on peut citer les travaux de Wang *et Coll.*¹⁶³ qui, après une étape de chlorination de la surface des particules à l'aide de chlorure de thionyle, ont ensuite fait réagir l'hydroperoxyde de *tert*-butyle en présence de bicarbonate de sodium, pour conduire à la formation de particules fonctionnalisées par un peroxyde. A partir de ces objets, ils ont ensuite conduit avec succès, une ATRP inverse du MMA à la surface des particules.

2.2.1.4 Synthèse d'un amorceur de PRC greffable

Les structures décrites précédemment sont généralement obtenues par hydrosilylation d'une double liaison carbone-carbone en présence d'un catalyseur au platine (catalyseur de Karstedt, $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$, ou catalyseur de Speier, $\text{H}_2\text{PtCl}_6/i$ -propanol). La synthèse est conduite à température ambiante, dans l'obscurité, sous atmosphère inerte et en solvant anhydre.

2.2.1.4.1 Synthèse d'amorceurs de PRC par hydrosilylation Ohno *et Coll.*¹⁵⁶ ont fait réagir sur un ester bromé comportant une insaturation terminale, le triéthoxysilane en présence du catalyseur de Karstedt, pour conduire à la formation du produit d'hydrosilylation correspondant avec un rendement quantitatif (figure 2.9).

Les amorceurs utilisés par les équipes de Husseman¹¹¹ en 1999 et de Von Werne et Patten¹³⁵ en

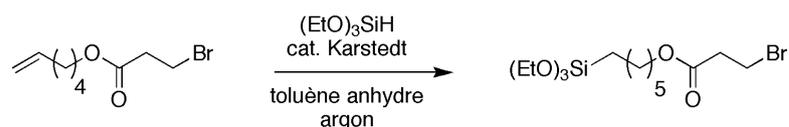


FIG. 2.9: Hydrosilylation d'un alcène via un catalyseur de Karstedt

2001 ont été obtenus en utilisant un catalyseur de type Speier.

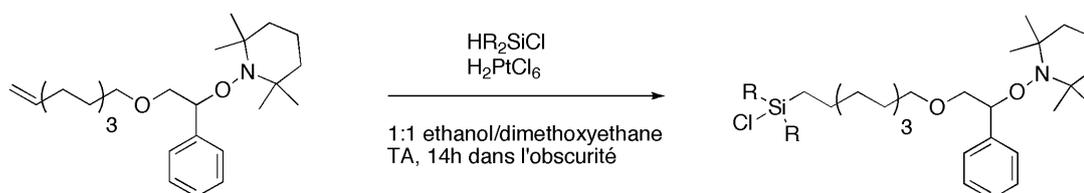


FIG. 2.10: Hydrosilylation d'un alcène via un catalyseur de Speier

2.2.1.4.2 Fonctionnalisation d'un silane par une fonction amorçante Il existe dans la littérature d'autres techniques permettant de greffer des amorceurs de PRC. El Harrak *et Coll.*¹³⁷

ont utilisé une approche basée sur une fonctionnalisation préalable de la surface des particules. Une étape de surgreffage permet ensuite d'introduire la fonction amorçante.

La première étape consiste ici à faire réagir le triéthoxy-mercaptopropylsilane avec la surface des

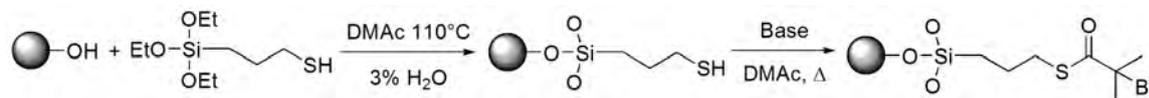


FIG. 2.11: Greffage en deux étapes de l'amorceur via une fonction thiol.

particules. La seconde étape est une thioestérification avec le bromo-2-bromure d'isobutyryle.

Bourgeat Lami *et Coll.*¹²⁴ ont également utilisé un principe de greffage en deux étapes. Dans un premier temps, l'(acryloxypropyl)triméthoxysilane est greffé à la surface des particules. Le radical 1-cyano-1-méthyle éthyle issu de la décomposition homolytique de l'AIBN s'additionne sur la double liaison de l'acrylate. Le radical adduit est ensuite piégé par le nitroxyde pour donner une alcoxyamine. Cette équipe a également effectué ce greffage en une seule étape ; le greffage via la fonction alcoxysilane se fait en même temps que la formation de l'alcoxyamine (cf. figure 1.36). De façon similaire, Inoubli *et Coll.*¹²⁵ ont utilisé l'addition intermoléculaire de type 1,2 développée au laboratoire¹²⁷ pour la synthèse d'alcoxyamines silylées. Les particules greffées par cette alcoxyamine ont ensuite été utilisées pour la polymérisation de l'acrylate de *N*-butyle.

L'utilisation de chlorosilanes ou d'alcoxysilanes permet de greffer efficacement différents amorceurs à la surface des particules. De plus, il est aussi possible de jouer sur la structure (mono- di- ou trisubstitué) du silane pour moduler leur réactivité afin de trouver le meilleur compromis entre efficacité du greffage et stabilité de l'amorceur au cours de la préparation. Après examen des résultats de la littérature, nous avons choisi d'utiliser des composés comportant une fonction alcoxysilane. Le greffage de chlorosilane entraîne un dégagement d'acide, ou de sels, susceptibles de destabiliser le *sol*. Dans le cas d'alcoxysilanes le seul sous-produit formé lors du greffage est un alcool (généralement de l'éthanol), certainement inerte pour le *sol* de particules. De plus, il existe un grand nombre d'acrylates ou d'amines portant des fonctions Si(OR)₃, offrant ainsi de nombreuses possibilités pour la synthèse d'amorceurs potentiellement intéressants pour notre étude.

A partir de ces alcoxysilanes, nous avons choisi deux types de structures cibles, représentées dans la figure 2.13. Pour préparer ces structures cibles nous nous appuyerons sur deux réactions principales :

- amidification d'un ester bromé



FIG. 2.12: Amines et acrylates silylées permettant la synthèse d'amorceurs de PRC greffables sur des particules

– addition intermoléculaire de type 1,2

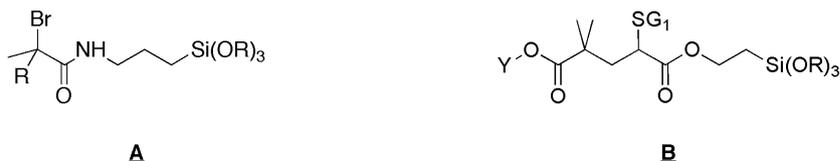


FIG. 2.13: Structures cibles des amorceurs de PRC

2.2.2 Synthèse d'amorceurs d'ATRP silylés

2.2.2.1 Rappel bibliographique

Afin de préparer des précurseurs silylés à température ambiante, nous avons envisagé d'introduire les fonctions alcoxysilanes via une réaction d'estérification ou d'amidification. Les réactions d'estérification ou d'amidification d'un bromure d'ester bromé permettent la synthèse d'esters ou d'amides dans de bons rendements. La synthèse de la structure **7** est d'ailleurs décrite dans la littérature,¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ et est obtenue par amidification du bromure de 2-bromoisobutyryl avec l'aminopropyle triéthoxysilane, en présence de triéthylamine. Néanmoins, nous avons décidé de préparer les structures de type **A** par réaction de l'amine correspondante avec un ester activé à base de *N*-hydroxysuccinimide en nous inspirant des travaux de Ladmiral *et Coll.*¹⁹¹ L'intérêt de cette méthode est de pouvoir synthétiser un ester activé dans des conditions douces, isolable, à partir duquel il est facile de préparer un grand nombre d'amorceurs d'ATRP silylés en fonction de l'amine utilisée. Ces conditions douces, permettent non seulement la synthèse des amorceurs souhaités dans de bons rendements mais en plus, en minimisant au maximum les réactions d'auto-condensation de l'amorceur.

2.2.2.2 Synthèse d'esters activés

La synthèse d'amorceur d'ATRP comportant un groupement succinimide a été décrite par Ladmiral *et Coll.*¹⁹¹ Ces esters activés sont obtenus par réaction d'un acide carboxylique sur la *N*-hydroxysuccinimide (1,2 eq.) en présence de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)(1,1 eq.)

comme décrit dans la figure 2.14. La réaction est conduite à température ambiante dans le THF

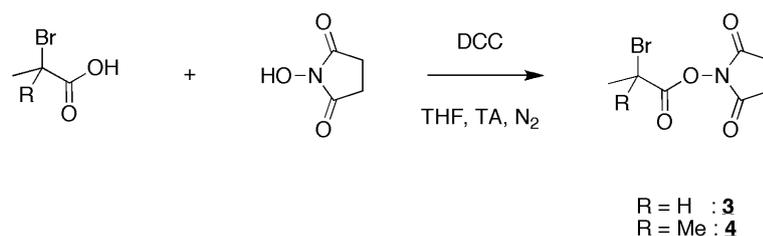


FIG. 2.14: Synthèse d'un ester activé via la *N*-hydroxysuccinimide

et sous atmosphère inerte, pendant 2h. Le milieu réactionnel est ensuite filtré afin d'éliminer le précipité de dicyclohexylurée (DCU) formé puis évaporé sous vide ($5 \cdot 10^{-3}$ mBar). Le solide ainsi obtenu est repris dans du THF et placé à 0°C afin de précipiter la DCU résiduelle. La solution est à nouveau filtrée puis évaporée sous vide pour conduire aux structures **3** et **4**, dans des rendements quantitatifs et avec des puretés supérieures à 95%.

2.2.2.3 Amidification des esters activés

Les amorceurs d'ATRP silylés sont obtenus par amidification des esters activés correspondant, **3** et **4**. La réaction est conduite à température ambiante, dans du THF pendant 2h comme décrit dans la figure 2.15 A l'issue de la réaction, le milieu réactionnel est filtré pour éliminer le précipité

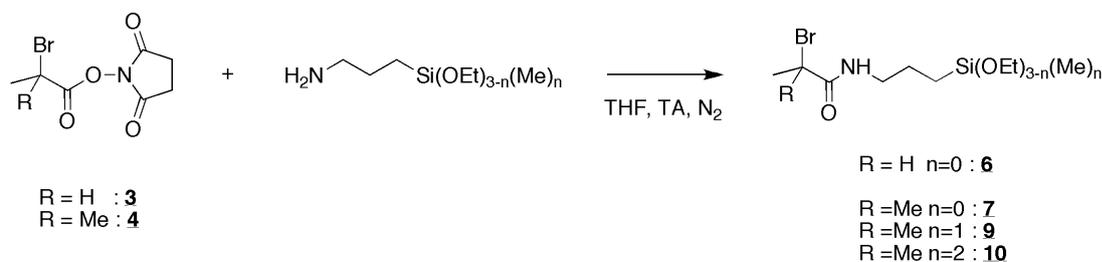


FIG. 2.15: Synthèse d'un précurseur silylé par amidification d'un ester activé

de NHS, puis concentré au rotavapor. Le résidu est repris dans de l'éther froid afin de précipiter la NHS résiduelle. Le filtrat est alors évaporé sous vide jusqu'à l'obtention des amorceurs **3** et **4** sous la forme de poudres légèrement colorées.

Afin de quantifier l'influence de la nature de l'ester bromé et de l'amine silylée ($\sim\text{Si}(\text{OEt})_n(\text{Me})_{3-n}$) nous avons préparé les amides **6**, **7**, **9** et **10**. Quels que soient les produits de départ, les déplacements chimiques et les valeurs des intégrales des analyses RMN ^1H des produits obtenus confirment l'obtention des structures attendues, et ceci dans de bons rendements comme le montre le tableau 2.3.

Structure	rendement	pureté RMN ^1H
<u>6</u>	65%	94%
<u>7</u>	78%	>95%
<u>9</u>	75%	>95%
<u>10</u>	75%	>95%

TAB. 2.3: Résultats des synthèses des précurseurs silylés

2.2.3 Synthèse d'alcoxyamines silylées

2.2.3.1 Synthèse d'un amorceur par addition intermoléculaire de type 1,2

Afin d'obtenir des alcoxyamines fonctionnalisées par une fonction alcoxysilane, nous avons exploité la réaction d'addition intermoléculaire de type 1,2 du BlocBuilder[®] sur des oléfines actives. En effet, cette stratégie développée au laboratoire CROPS permet d'obtenir facilement des alcoxyamines de seconde génération dans de bons rendements.¹²⁷

La décomposition thermique de l'alcoxyamine de départ conduit à la formation du radical nitroxy SG1 et d'un radical alkyle tertiaire. Ce dernier peut, soit se recombinaison avec le SG1 pour former le produit de départ, soit s'additionner sur l'acrylate choisi pour donner un radical alkyle secondaire. Ce radical secondaire est alors piégé irréversiblement dans les conditions expérimentales utilisées pour conduire à une alcoxyamine secondaire, plus stable thermiquement que l'alcoxyamine de départ. Afin d'éviter tout problème de réactions secondaires ou de formation d'oligomères, la température de la réaction doit être choisie de façon à favoriser la dissociation homolytique de la liaison NO-C de l'alcoxyamine de départ, sans pour autant entraîner une dissociation de l'alcoxyamine secondaire.

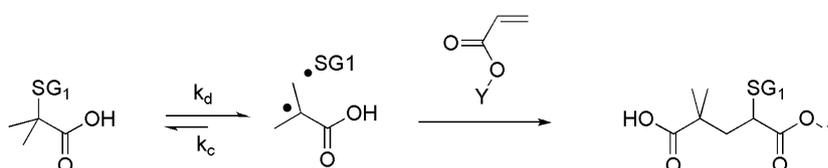


FIG. 2.16: Principe de l'addition intermoléculaire de type 1,2

Nous avons choisi de travailler à partir de l'alcoxyamine BlocBuilder[®], commercialisée par la société Arkema.

D'après les travaux menés au sein du Laboratoire, nous avons choisi de conduire les réactions

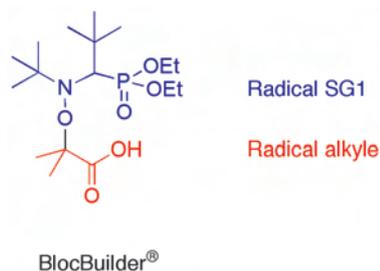
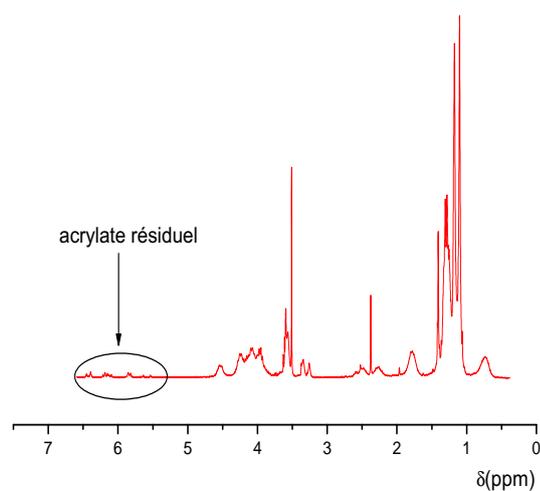
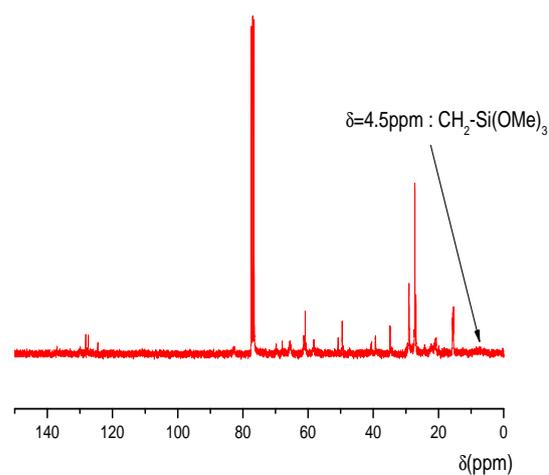


FIG. 2.17: Alcoxyamine dérivée du SG1, le BlocBuilder®

d'additions à 100°C dans le toluène (1 mol.L⁻¹) désoxygéné en présence de 1,1 eq. d'alcoxyamine, pendant 1h20. Après évaporation du milieu réactionnel et précipitation dans du pentane, le produit est obtenu sous la forme d'une huile légèrement blanche. La caractérisation par RMN ¹³C (cf. figure 2.19) du produit montre l'absence de signaux autour de 4,5 ppm, caractéristique du CH₂ porté en α du groupement triméthoxysilyle. Cette absence de signal traduit une hydrolyse des groupements siloxanes en silanols, conduisant à l'auto-condensation de l'alcoxyamine. L'analyse du spectre RMN ¹H montre également la présence d'acrylate résiduel (25%).

L'addition du BlocBuilder® sur l'acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle ne permet pas la synthèse de l'alcoxyamine désirée dans les conditions expérimentales utilisées. Les réactions d'hydrolyse du groupement silylé peuvent être dues à la présence de traces d'eau, catalysée par la présence de la fonction acide carboxylique portée par le BlocBuilder®.

FIG. 2.18: Spectre RMN ¹H de l'alcoxyamine obtenue par addition 1,2 de la BlocBuilder® sur l'acrylate silyléFIG. 2.19: Spectre RMN ¹³C de l'alcoxyamine obtenue par addition 1,2 de la BlocBuilder® sur l'acrylate silylé

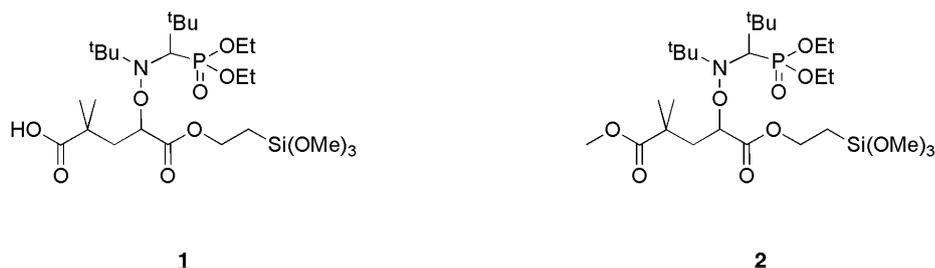


FIG. 2.20: Alcoxyamines obtenues par addition 1,2 du BlocBuilder (**1**) ou de la MAM-SG1 (**2**) sur l'acrylate silylé

Afin de pallier ce problème d'hydrolyse, nous avons alors réalisé l'addition 1,2 de la MAM-SG1, préparée au préalable, sur l'acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle. L'alcoxyamine MAM-SG1 est obtenue par méthylation du BlocBuilder[®] par action du triméthylsilyldiazométhane, en présence d'eau (cf. figure 2.21). Celle-ci est obtenue sous la forme d'un solide légèrement jaune avec un rendement de 90%.

La réaction d'addition 1,2 de la MAM-SG1 sur l'acrylate silylé est conduite dans les mêmes

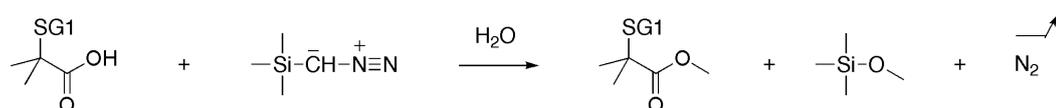


FIG. 2.21: méthylation du BlocBuilder en MAM-SG1. Utilisation du triméthylsilyldiazométhane

conditions que celles utilisées pour l'addition du BlocBuilder[®] sur l'acrylate silylée. Le produit d'addition a été caractérisé par RMN ¹H, RMN ¹³C et RMN ²⁹Si. L'analyse des spectres RMN ¹H et ¹³C montre la présence de pics larges. De plus, les valeurs des intégrales ne sont pas en accord avec celles attendues.

L'analyse du spectre RMN ²⁹Si (cf. figure 2.24) montre également que le produit d'addition ne présente pas la structure attendue. En effet, comme on peut le voir dans le tableau 2.4, en RMN ²⁹Si le déplacement chimique est très sensible au nombre de groupes -OR ou -R lié à l'atome de silicium. Cette sensibilité permet alors d'identifier facilement à la structure du composé silylé.

Soit une espèce du type Si(OSi)_i(OR)_j(OH)_{3-i-j}, notée Q_(ij) :

Structure générale du précurseur	Q ₀₃ ou Q ₀₄	Q ₀₀	Q ₁₀	Q ₂₀	Q ₃₀	Q ₄₀
Si(OC ₂ H ₅) ₄	-82	-72,1	-81,5	-91	-100	-109
CH ₃ -Si(OEt) ₃	-42,5	-37,5	-46,7	-56	-65	

TAB. 2.4: Déplacement chimique de précurseurs de silice organique et de leurs dérivés (δ en ppm)

L'addition 1,2 de la MAM-SG1 sur l'acrylate silylé conduit à la formation de 3 composés majoritaires de structures suivantes :

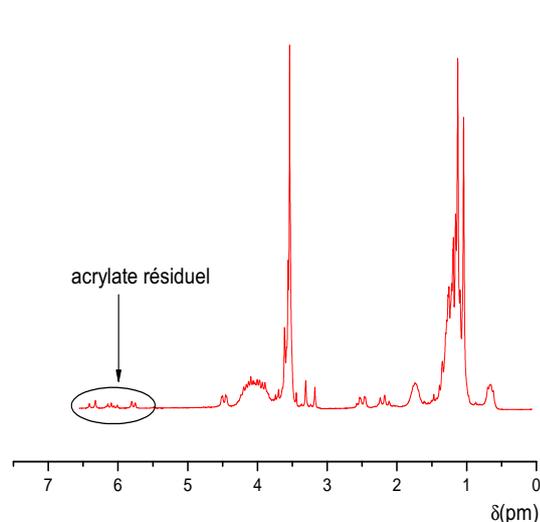


FIG. 2.22: Spectre RMN ^1H de l'alkoxyamine obtenue par addition 1,2 de la MAM-SG1 sur l'acrylate silylé

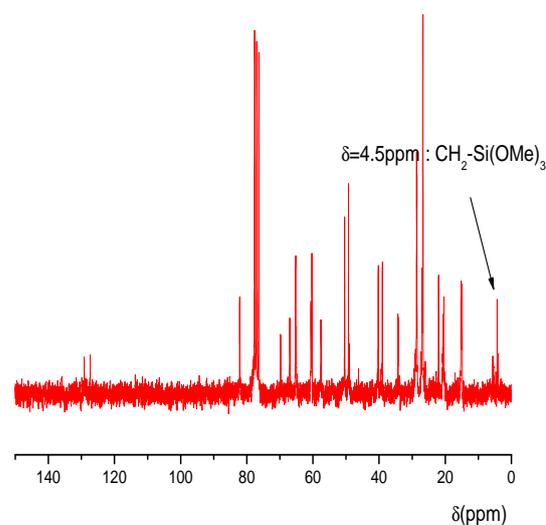


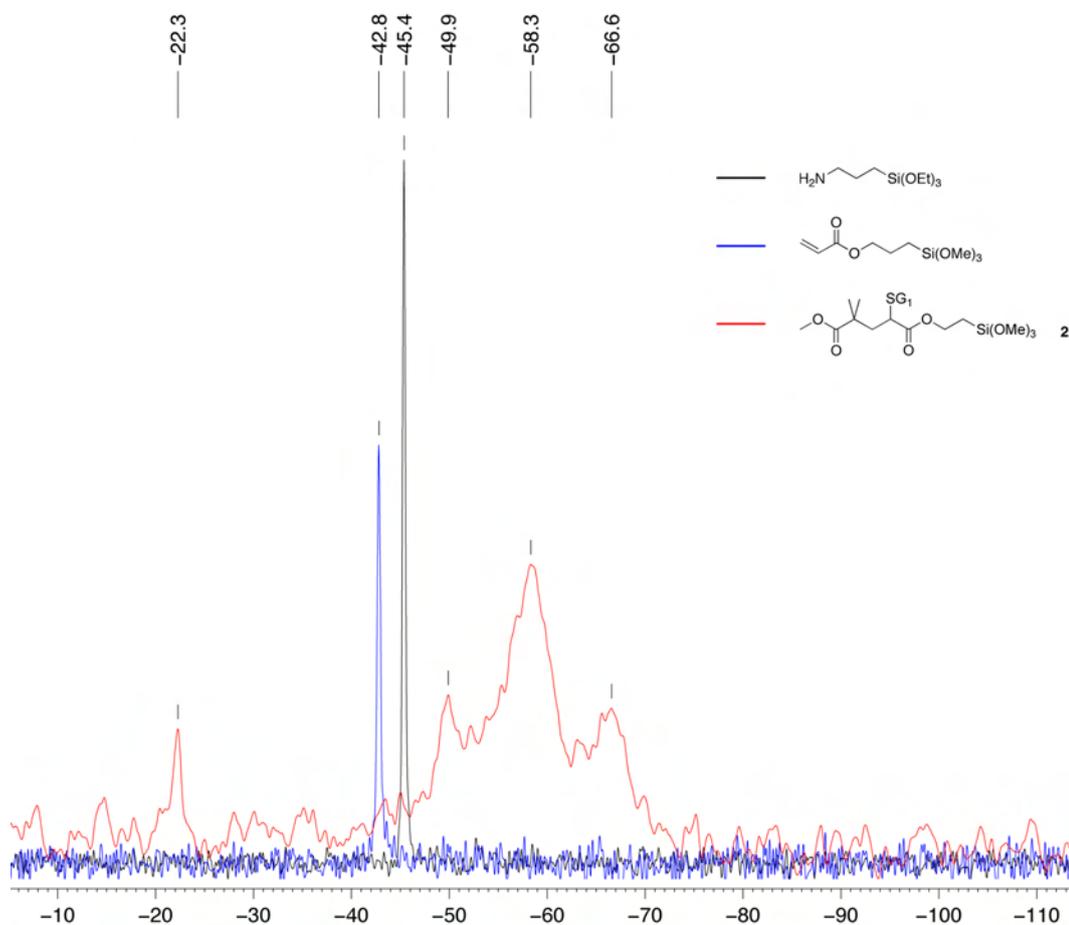
FIG. 2.23: Spectre RMN ^{13}C de l'alkoxyamine obtenue par addition 1,2 de la MAM-SG1 sur l'acrylate silylé

- $\sim \text{CH}_3\text{-Si}(\text{OSi})_1(\text{OH})_2$ à -49,9 ppm
- $\sim \text{CH}_3\text{-Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})$ à -58,3 ppm
- $\sim \text{CH}_3\text{-Si}(\text{OSi})_3$ à -66,6 ppm

La structure attendue, **2**, est obtenue en très faible proportion comme le montre le signal à -43 ppm. Comme lors de l'addition 1,2 du BlocBuilder[®] sur l'acrylate silylé, il est également difficile de convertir la totalité de l'acrylate de départ. Dans ce cas, le taux d'acrylate résiduel s'élève à 30%.

Les réactions d'addition ne permettent pas d'obtenir les structures attendues. En effet, celles-ci ont déjà subi des réactions d'hydrolyse, ne permettant pas leur utilisation pour le greffage des particules de silice. L'utilisation de produits condensés diminue non seulement le rendement de greffage, mais déstabilise également le *sol* de particules, rendant l'étape de greffage difficile à mettre en œuvre et peu reproductible. C'est pourquoi nous avons préféré nous orienter vers une méthode de synthèse plus douce, conduite à température ambiante. En effet, la température est un catalyseur des réactions d'hydrolyse et de condensation. De plus, la présence d'acrylate résiduel, difficile à éliminer, constitue également un frein à l'utilisation de cette technique. En effet, l'acrylate silylé résiduel peut venir se greffer à la surface des particules, et jouer alors le rôle d'agent de réticulation.

Afin de prévenir ces réactions secondaires, nous avons alors choisi d'extrapoler la méthode de


 FIG. 2.24: Spectres RMN ^{29}Si des produits de départ et de l'alkoxyamine **2**

synthèse des amorceurs d'ATRP à la préparation d'alkoxyamines silylées *via* la fonctionnalisation d'un ester activé à base de NHS. Cette méthode permet en effet de travailler à température ambiante, ce qui limite grandement les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes. Des études menées au laboratoire sur la transformation de la fonction acide carboxylique du BlocBuilder[®] ont montré que les réactions d'esterification et d'amidification dans des conditions classiques (DCC/DMAP) ne donnent pas de résultats concluants.^{192,193} En revanche, le passage par un ester activé dérivé de la NHS permet de dépasser cette limitation.

2.2.3.2 Synthèse d'une alkoxyamine via un ester activé

L'alkoxyamine **5** est obtenue par réaction du BlocBuilder[®] en présence de *N*-hydroxysuccinimide (1,2 eq.) et présence de *N,N'*-dicyclohexyl carbodiimide (DCC)(1,2 eq.) dans du THF, à 0°C. En fin de réaction, le précipité de dicyclohexylurée (DCU) est éliminé par filtration. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis placé à -20°C afin de faire précipiter la DCU résiduelle. Après filtration, le filtrat est concentré au rotavapor pour conduire à un résidu qui est repris dans du

pentane conduisant à la précipitation de l'alcoxyamine. L'alcoxyamine **5** est récupérée par filtration, lavée à l'eau afin d'éliminer la NHS et séchée sous vide. L'alcoxyamine **5** est obtenue sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 72%, et a été caractérisée par RMN (^1H , ^{13}C et ^{31}P) et analyses élémentaires.

La réaction d'amidification de l'ester activé du BlocBuilder[®], **5**, est conduite dans du THF à 0°C

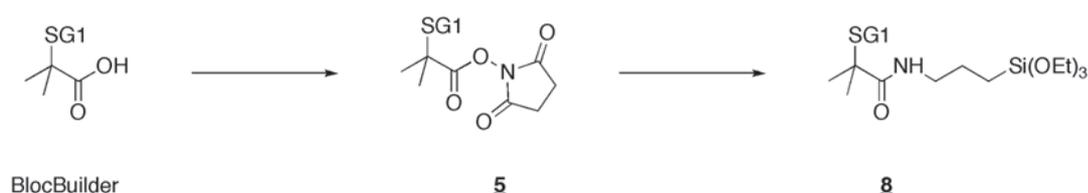


FIG. 2.25: Stratégie de synthèse de l'alcoxyamine **8**

pendant 1 heure. Après filtration du précipité de NHS, le filtrat est concentré sous pression réduite et repris dans de l'éther froid afin de précipiter la NHS résiduelle. Après évaporation du solvant sous pression réduite l'alcoxyamine **8** est obtenue avec un rendement de 74%, sous la forme d'une huile visqueuse.

2.2.3.3 Caractérisation physico-chimique des alcoxyamines, mesure de la constante de décomposition

Les alcoxyamines sont des molécules thermolabiles, qui présentent la particularité de se décomposer de façon homolytique pour donner un radical alkyle, R^\bullet , et un radical nitroxy, $\text{R}_1\text{R}_2\text{NO}^\bullet$. Ces molécules sont caractérisées par leur constante de dissociation homolytique, k_d . Récemment, il a été montré au sein de l'équipe CROPS l'importance de cette constante dans la qualité du contrôle de la polymérisation d'un monomère donné.⁵⁶ Aussi, afin d'anticiper leur comportement lors des différentes étapes de synthèse (fonctionnalisation, greffage) nous avons mesuré leur constante de dissociation dans différents solvants.

La mesure de la constante de vitesse de décomposition des alcoxyamines peut être mesurée de différentes façons. On peut citer par exemple l'utilisation de techniques telles que la RPE,¹⁹⁴ la Chromatographie (HPLC et SEC),¹⁹⁵ ou par RMN ^{31}P .¹⁹⁶

Lors de la décomposition d'une alcoxyamine les réactions mises en jeu sont décrites dans la figure 2.26.

Afin de déterminer la constante de dissociation d'une alcoxyamine, il est nécessaire de sup-

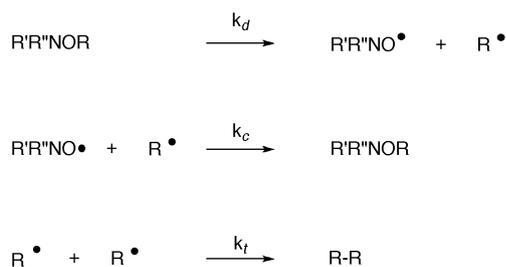


FIG. 2.26: Décomposition d'une alcoxyamine

primer la réaction de recombinaison entre le radical alkyle et le radical nitroxye en utilisant un piège à radicaux alkyle. La constante de dissociation est déterminée par RPE en suivant l'évolution de la concentration en nitroxyde dans le milieu. La croissance de la concentration en radical nitroxye suit un loi du premier ordre, le coefficient de vitesse de dissociation est alors déterminé un utilisant l'équation 2.1.

$$\ln \left(\frac{[\text{NO}\bullet]_{\infty} - [\text{NO}\bullet]_t}{[\text{NO}\bullet]_{\infty}} \right) = -k_d t \quad (2.1)$$

L'énergie d'activation est alors déterminée à partir de la relation d'Arrhenius .

$$k_d = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.2)$$

Le facteur pré-exponentiel, A, a été estimé pour un grand nombre d'alcoxyamines, donnant une valeur moyenne de $2,4 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$.

La mesure de cette constante est en général faite dans le *tert*-butylbenzène, solvant inerte vis à vis des réactions mises en jeu lors de la réaction d'homolyse de l'alcoxyamine. Notre système de polymérisation étant en milieu aqueux, il nous a semblé important de mesurer le k_d de différentes alcoxyamines en phase aqueuse, mais également d'étudier l'influence de la nature du solvant sur la vitesse d'homolyse de ces alcoxyamines.

Les mesures ont été effectuées dans des pipettes pasteur scellées et non dégazées, en utilisant comme piège l'hydroxy-TEMPO (5 eq. par rapport à l'alcoxyamine mesurée). Afin de solubiliser les différentes alcoxyamines, nous avons préparé des solutions mères de ces alcoxyamines dans du DMF, diluées ensuite à 1% dans le solvant désiré.

Un spectre de RPE se présente sous la forme d'une série de raies. L'intégrale des raies est directement reliée à la concentration en radical présent dans le milieu. Le logiciel de traitement des spectres ne permet d'effectuer une double intégrale du signal que sur un seul spectre à la fois. Afin d'avoir une cinétique de décomposition la plus précise possible nous avons enregistré

plusieurs centaines de spectres. Aussi, pour des raisons pratiques, nous avons souhaité travailler avec une simple intégration du signal, en ne prenant en compte qu'une seule raie, ceci afin de s'affranchir du signal de l'OH-TEMPO. Cette approximation n'est cependant correcte que si le spectre est symétrique. En effet la dissymétrie potentielle de la partie négative du signal n'étant pas prise lors du traitement d'une simple intégration. De plus, nous avons utilisé non pas l'aire du pic intégré mais sa hauteur, toujours pour des raisons dépendantes du logiciel utilisé. Afin de valider ces différentes approximations, nous avons comparé les résultats obtenus lors de la mesure de la constante de décomposition de l'alcoxyamine **5** dans ces conditions avec les résultats obtenus par RPE avec une double intégration du signal sur un nombre limité de spectres. Le traitement du signal a été fait, soit à partir du logarithme de l'évolution de la concentration, soit directement en modélisant l'évolution du signal RPE par une exponentielle de type $y = a(1 - \exp^{-bx})$ où b est l'énergie d'activation de l'alcoxyamine. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.5.

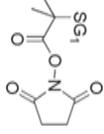
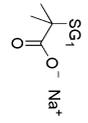
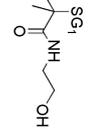
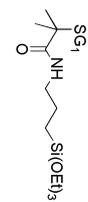
simple intégrale		double intégrale	
fit linéaire	fit exponentiel	fit linéaire	fit exponentiel
103.6	103.3	103.4	103.3

TAB. 2.5: Comparaison des énergies d'activation (kJ.mol^{-1}) obtenues avec une simple et une double intégrale du signal de RPE

Les différentes méthodes de détermination du k_d donnent des résultats comparables ; nous avons donc utilisé par la suite un traitement par simple intégrale du signal pour déterminer l'énergie d'activation de nos alcoxyamines. L'énergie de décomposition de l'alcoxyamine **5** a été mesurée dans un premier temps dans du *tert*-butylbenzène (tBuBz) puis comparée avec des mesures faites dans l'eau. Le tableau 2.6 reprend les résultats obtenus.

Comparée au résultat obtenu dans le *tert*-butylbenzène, l'énergie d'activation de l'alcoxyamine **5** est diminuée de 7 kJ.mol^{-1} en phase aqueuse. Cette variation correspond à une accélération d'un facteur 6 du k_d . Au contraire, les vitesses de décomposition du BlocBuilder[®] et de son sel (MAMANa) sont peu sensibles au solvant utilisé lors de la mesure, une variation de 2 kJ.mol^{-1} correspondant à l'erreur faite sur la mesure. Les alcoxyamines **8** et MAMANH-OH sont également peu sensibles à la polarité du solvant.

Afin de comprendre cette diminution de l'énergie d'activation de l'alcoxyamine **5**, nous avons mesuré alors l'énergie d'activation du BlocBuilder[®] et de l'alcoxyamine **5** dans différents solvants. Les solvants utilisés ont été choisis en fonction de leur polarité et de leur caractère protique ou

nom	alcoxyamine	formule	température de la mesure (K)	résultats			
				k_d (s^{-1})	E_A (H_2O ($kJ \cdot mol^{-1}$))	k_d (s^{-1})	E_A ($tBuBz$ ($kJ \cdot mol^{-1}$))
5			294,15	$2,16 \cdot 10^{-3}$	96,5	$3,4 \cdot 10^{-4}$	103,6
BlockBuilder®			333,15	$3,4 \cdot 10^{-4}$	113,8		112(^b)
MAMMANa			333,15	$1,4 \cdot 10^{-4}$	116,3		(^b)
MAMMANH-OH			313,15	$6 \cdot 10^{-5}$	110,0		125
8			313,15	$3,4 \cdot 10^{-5}$	113,0		

^b Mesure faite au laboratoire CROPS

TAB. 2.6: Constantes de décomposition d'alcoxyamines mesurées dans l'eau et dans le *tBuBz*

	protique/aprotique	polarité Snyder P'	groupe	moment dipolaire μ (debye)	permittivité relative ϵ_t (à 20°C)
<i>t</i> BuBz	aprotique	2,4 (toluène)	VII	0,36	2,36
H ₂ O	protique	10,2	VIII	1,86	80,2
propylene carbonate	aprotique	6,1	VIb	4,94 (*)	64,92 ([§])
EtOH	protique	4,3	II	1,66	24,55 ([§])
<i>N</i> -methylformamide	protique	9,6	IV	3,37	182,4 ([§])
DMSO	protique	7,2	III	4,06	111

* valeur à 18°C

§ valeur à 25°C

TAB. 2.7: Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés

aprotique. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.7.

	<i>t</i> BuBz	H ₂ O	PP	EtOH	<i>t</i> BuOH	N-MeFormamide	DMSO
BlocBuilder [®]	112	113.8	112.4	111.4		116.7	115.5
5	103.6	96.5	100	102.3	104.1	100.8	100.5

*t*BuBz : *tert*-butylbenzène, PP : propylène carbonate, *t*BuOH : *tert*-butanol, N-MeFormamide : *N*-methylformamide, DMSO : diméthylsulfoxyde

TAB. 2.8: Mesure de l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans différents solvants

Comme on peut le voir dans le tableau 2.8, les valeurs des énergies d'activation du BlocBuilder[®] se sont révélées être relativement proches quel que soit le solvant utilisé. Dans le cas de l'alcoxyamine **5** on note une variation de l'énergie d'activation en fonction de la nature du solvant. Cette influence du solvant sur la valeur de l'énergie d'activation n'a pu, à ce jour, être corrélée aux paramètres usuels décrivant l'énergie d'activation d'une alcoxyamine dérivée du SG1.

Le passage par un ester activé nous a permis de synthétiser différents amorceurs d'ATRP et de NMP dans de bons rendements. Les conditions douces employées nous ont permis de préserver la structure de l'alcoxysilane terminale. Ces structures ont ensuite été testées pour greffage à la surface de nanoparticules de silice, avant de passer ensuite à la polymérisation depuis la surface des particules ainsi fonctionnalisées.

2.3 Greffage à la surface de nanoparticules de silice

Le greffage d'un amorceur de polymérisation à la surface de nanoparticules, en phase aqueuse, nécessite de prendre certaines précautions. En effet, il est important de préserver tout au long de cette étape la stabilité colloïdale des particules. De plus, l'efficacité de greffage doit être la plus importante possible, idéalement quantitative, afin d'éviter la présence d'amorceurs libres dans le milieu de polymérisation. Enfin, les amorceurs greffés doivent présenter un amorçage efficace et rapide pour permettre un contrôle efficace de la polymérisation.

Afin d'optimiser les conditions expérimentales du greffage, nous nous sommes intéressés à l'influence de plusieurs paramètres comme le mode d'incorporation de l'amorceur dans le *sol*, l'hydrolyse de la fonction alcoxysilane mais aussi la nature de la fonction alcoxysilane (mono- di- ou

trialcoxysilane).

2.3.1 Stratégie adoptée pour le greffage à la surface des particules.

La stratégie que nous avons utilisée pour greffer les amorceurs de PRC à la surface des particules est la suivante :

L'amorceur est solubilisé dans un minimum de DMF, miscible avec l'eau et jouant le rôle de co-solvant. Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte sur le *sol* de particules. L'ajout doit être relativement lent afin d'éviter une concentration locale en amorceurs trop élevée, qui pourrait entraîner une déstabilisation du *sol* et donc une agrégation des particules. Le milieu réactionnel est laissé ensuite sous agitation pendant 2 heures pour permettre la condensation de l'amorceur à la surface des particules. Le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante et sous atmosphère inerte tout au long de la réaction.

Les structures étudiées pour le greffage à la surface de particules sont rassemblées dans la figure 2.27.

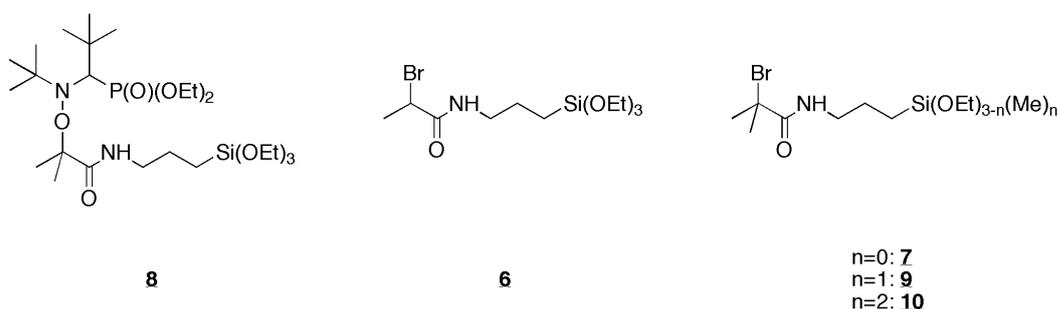


FIG. 2.27: Structures étudiées pour le greffage à la surface de nanoparticules

L'optimisation de l'étape de greffage a été faite en nous appuyant sur l'étude de l'influence de la densité de greffage visée ainsi que celle de la structure de l'alcoxysilane (nature de l'alcoxysilane et hydrolyse au préalable). Le rendement ainsi que l'efficacité de greffage ont été étudiés par RMN du solide et par TGA. L'influence de ces différents paramètres sur la stabilité colloïdale des particules a été évaluée par DNPA.

2.3.2 Résultats

2.3.2.1 Influence de la densité de greffage visée sur l'efficacité de greffage

Dans le cas idéal, la technique de greffage devrait permettre un greffage quantitatif, permettant ensuite l'utilisation des particules fonctionnalisées par une couronne d'amorceurs sans passer

par une étape de purification qui pourrait entraîner une déstabilisation du *sol* de particules. La densité de greffage, et donc l'efficacité de greffage des amorceurs, a été déterminée par RMN solide ^{29}Si et par TGA. Afin de déterminer la densité de greffage, nous avons utilisé, en collaboration avec le Spectropole de Marseille, une technique développée par Ziarelli *et Coll.*¹⁹⁷ Cette équipe a montré qu'il est possible de faire une analyse quantitative en RMN du solide par une simple calibration du volume actif du rotor. Comme montré dans la figure 2.28, il existe une zone du rotor où la réponse obtenue est proportionnelle à la quantité de matière analysée. Cette équipe a alors développé un rotor permettant de placer l'échantillon dans cette zone précise. La calibration du signal est faite par la méthode dite "ERETIC" qui consiste à envoyer pendant le temps d'acquisition de l'expérience de RMN, une impulsion de faible puissance avec une intensité connue.

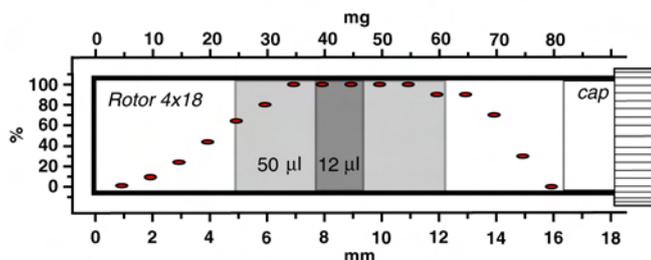


FIG. 2.28: Contribution au signal RMN des différentes sections d'un rotor de 4 mm. Figure extraite de l'article de Ziarelli *et Coll.*¹⁹⁷

Densité visée	précurseur		efficacité du greffage (%)	observations
	ATRP	NMP		
100	<u>7</u>		100	
100		<u>8</u>	90	
200	<u>7</u>		100	
200		<u>8</u>	/	agrégation
300	<u>7</u>		100	
500	<u>7</u>		/	agrégation

TAB. 2.9: Efficacité du greffage en fonction de la densité visée et de la nature de l'amorceur greffé

L'analyse des données du tableau 2.9 montre que, dans le cas du greffage d'un amorceur d'ATRP, le greffage est quantitatif jusqu'à une densité de 300 amorceurs par particule. Lorsque la densité visée est de 500 amorceurs par particule, il y a apparition d'un précipité comme on peut le voir sur la photographie 2.29. La concentration en amorceurs trop importante, conduit à la déstabilisation du *sol* puis à l'agrégation des particules.

Les résultats obtenus lors du greffage de l'alcoxyamine 8 montrent des résultats moins bons que ceux obtenus avec un amorceur d'ATRP. En effet, lorsque la densité de greffage visée est supérieure

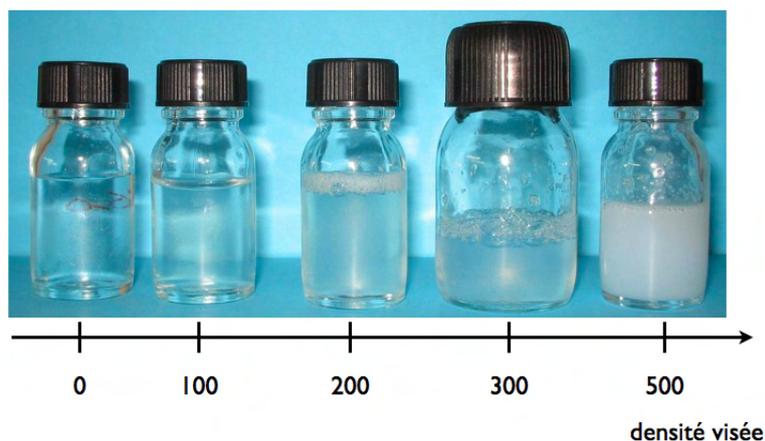


FIG. 2.29: Photographie de particules greffées à différentes densité de greffage.

à 100 amorceurs par particule, il y a précipitation des particules de silice. Lorsque la densité visée est de 100 amorceurs par particule, le sol se trouble lors du greffage, mais l'efficacité de greffage reste élevée (90%). Ce trouble disparaît lorsque l'on ajoute ensuite le monomère. L'encombrement stérique du fragment nitroxyle peut expliquer ces différences de densité de greffage maximale et d'efficacité. Le caractère hydrophobe plus prononcé du fragment nitroxyle peut également jouer un rôle dans le greffage, entraînant une destabilisation plus rapide des particules de silice. Une étude par DNPA (cf. 4.4.2) nous a permis de mettre en évidence l'influence du greffage de ces différents amorceurs sur la stabilité colloïdale des particules. Alors que le greffage de l'amorceur d'ATRP **7** ne modifie pas la taille des objets, la réaction de greffage de l'alcoxyamine **8** entraîne une augmentation de la taille globale des objets caractérisés par DNPA. Cette différence de comportement est discutée dans le chapitre 4.

2.3.2.2 Influence de la structure de l'alcoxyasilane sur l'efficacité du greffage

Afin d'étudier l'influence du nombre de groupements alcoyle liés à l'atome de silicium porté par l'amorceur sur l'efficacité de greffage nous avons greffé les amorceurs **7**, **9** et **10**. En effet plus le nombre de groupements alcoyle sera élevé et plus la capacité à se greffer à la surface des particules sera grande. En contre partie, plus l'amine silylée sera réactive et plus la probabilité d'auto-condensation des précurseurs sera grande. Les densités de greffage visées pour cette étude sont de 200 et 300 amorceurs/particules.

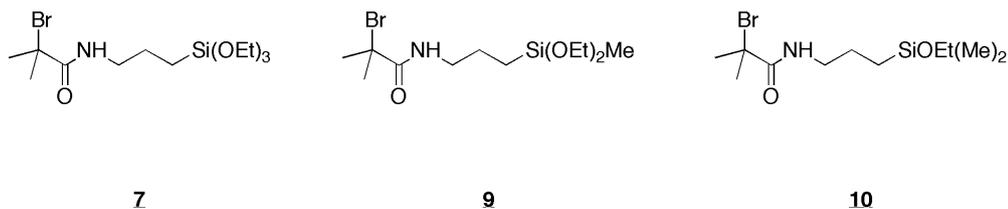


FIG. 2.30: Amorceurs d'ATRP silylés préparés par amidification d'un ester activé

L'analyse des données du tableau 2.10 montre que l'efficacité de greffage dépend fortement de la structure de l'amine silylée utilisée. En effet, il existe une grande différence d'efficacité de greffage obtenue en utilisant un amorceur monoéthoxysilane (efficacité de greffage de 33%) par rapport à un amorceur diéthoxysilane (efficacité de 100%) ou triéthoxysilane (efficacité de 100%). Il est à noter que les résultats obtenus par TGA donnent la même tendance. Néanmoins, les valeurs des greffages restent légèrement inférieures à celles obtenues par RMN. Cette différence est imputable aux erreurs de mesure mais également à l'approximation faite sur la masse molaire de la partie organique perdue lors de l'expérience de TGA. Cette différence peut s'expliquer simplement par une probabilité de réaction avec la surface qui décroît très fortement lorsque l'amorceur ne présente qu'une seule fonction éthoxysilane. L'efficacité de greffage est également quantitative lorsque la densité de greffage visée est 300, dans le cas d'amorceurs présentant une fonction tri ou diéthoxysilane.

Amorceur	densité visée	taux greffage	
		RMN ^{29}Si	TGA
7	200	100	
7	300	100	87
9	200	100	
9	300	100	87
10	200	33	

 TAB. 2.10: Détermination du taux de greffage par RMN ^{29}Si et TGA

Nous avons également évalué l'influence de l'hydrolyse de la fonction alcoxysilane avant greffage. Cette étude a été menée en utilisant l'amorceur d'ATRP **7**. L'amorceur, en solution dans du THF ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$), est hydrolysé à l'aide d'une solution d'HCl à 5% (1 eq. molaire par rapport à l'amorceur). L'hydrolyse est conduite à froid pendant 1h avant que la solution soit ajoutée au *sol* de particules. Comme le montre le spectre RMN 2.31, l'hydrolyse au préalable d'un amorceur d'ATRP, dans les conditions dans lesquelles elle a été pratiquée, ne permet pas un greffage efficace de l'amorceur à la surface des particules.

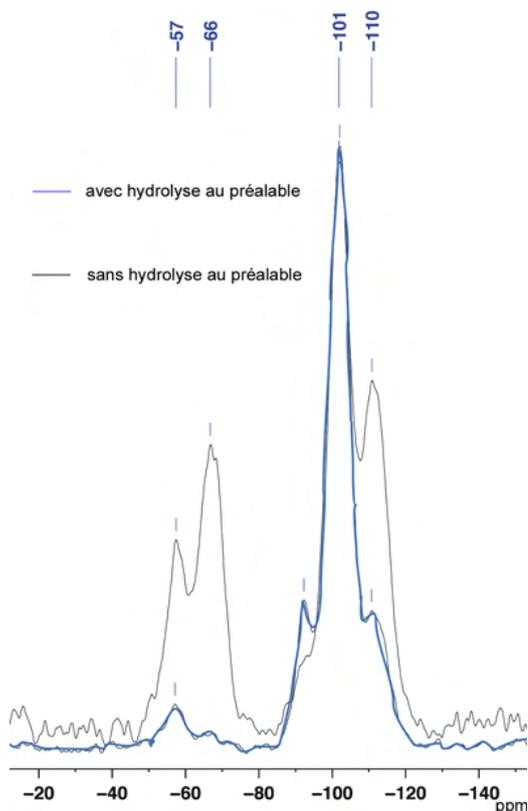


FIG. 2.31: Influence de l'hydrolyse de la fonction alcoxysilane sur le greffage

Les conditions de greffage, développées lors de ce travail de thèse, nous ont permis d'immobiliser efficacement des amorceurs, d'ATRP et de NMP, à la surface de nanoparticules de silice. Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la structure de l'alcoxysilane sur l'efficacité du greffage. Il existe une différence de comportement entre le greffage d'un amorceur d'ATRP ou celui d'une alcoxyamine. Cette différence peut s'expliquer par l'encombrement stérique engendré par la présence du nitroxyde, mais aussi par une plus grande hydrophobicité du fragment nitroxyde par rapport au brome.

2.4 Conclusions

Lors de ce travail de thèse, nous avons synthétisé des particules de silice répondant au cahier des charges défini au début de cette étude, c'est-à-dire en phase aqueuse, nanométriques et monodisperses. La voie de synthèse des amorceurs, développée ici, nous a permis de préparer des amorceurs d'ATRP et de NMP dans des conditions douces, évitant ainsi des réactions secondaires, avec des rendements de synthèse obtenus tout à fait satisfaisants. Cette méthode permet la syn-

thèse d'une grande variété d'amorceurs comme nous avons pu le montrer. Les conditions mises au point pour le greffage de ces amorceurs ont montré une grande efficacité ; la caractérisation du greffage de ces amorceurs par RMN solide a montré une efficacité de greffage très élevée, que ce soit pour le greffage d'un amorceur d'ATRP ou pour le greffage d'une alcoxyamine. Les densités de greffage atteintes se sont révélées plus importantes lors du greffage d'un amorceur d'ATRP que lors du greffage d'une alcoxyamine. Cette différence s'expliquant en partie par le caractère hydrophobe plus prononcé de l'alcoxyamine. Ainsi, nous avons montré que la stratégie adoptée lors de travail de recherche permet la synthèse de nanoparticules en phase aqueuse, greffées soit par une alcoxyamine soit par un amorceur d'ATRP.

La dernière étape de ce travail a été d'utiliser ces particules greffées par un amorceur pour conduire une polymérisation contrôlée à leur surface. Afin de définir les conditions optimales, nous avons procédé dans un premier lieu à l'étude de polymérisations modèles. Les conditions déterminées lors de ces polymérisations modèles ont ensuite été appliquées à la polymérisation à la surface des particules.

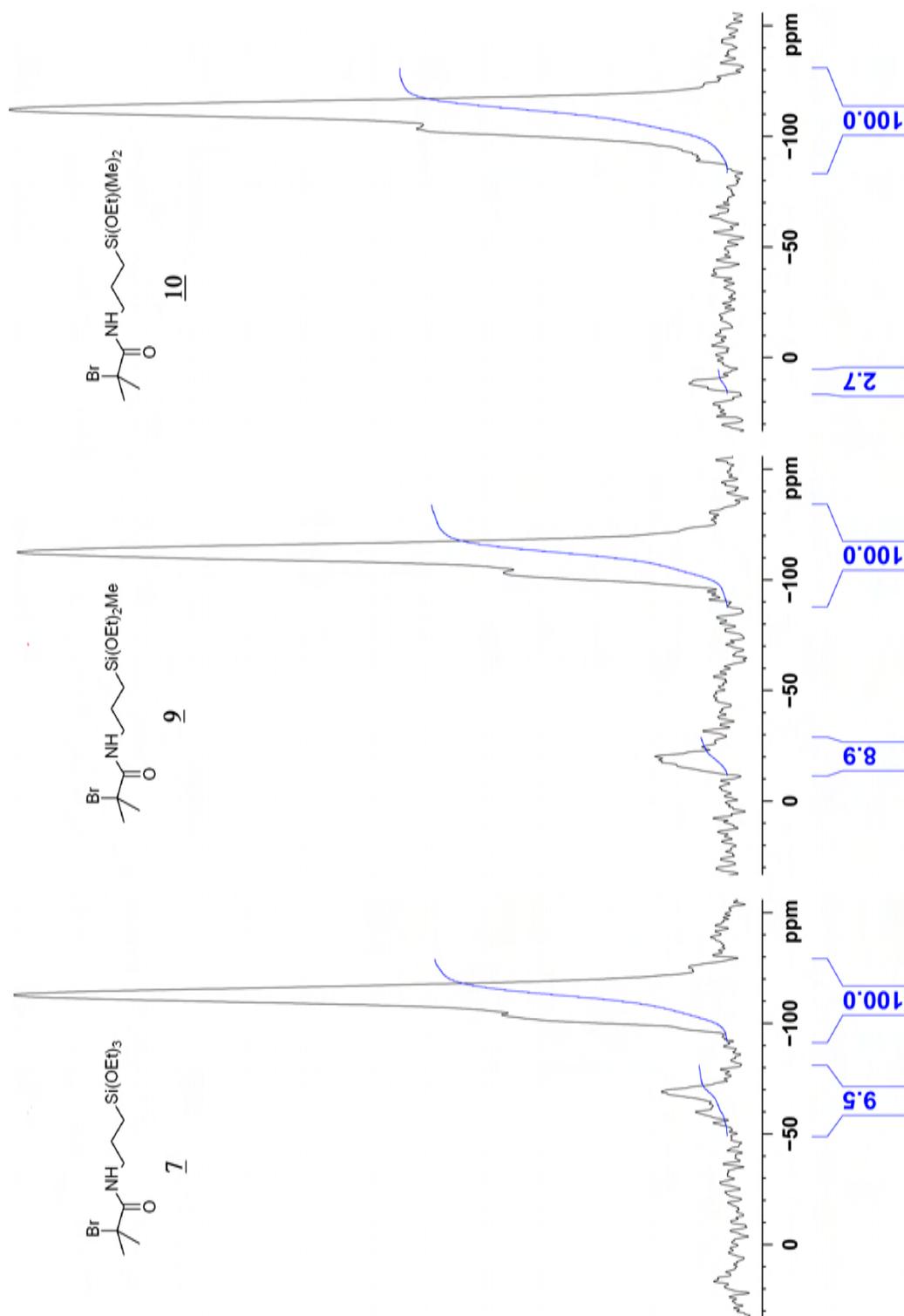


FIG. 2.32: Spectres RMN quantitative ^{29}Si de particules greffées par les précurseurs **7**, **9** et **10**, densité de greffage visée = 200 amorceurs/particule

Chapitre 3

POLYMÉRISATION

Chapitre 3

Polymérisation à la surface de nanoparticules de silice en phase aqueuse

Sommaire

3.1	Etat de l'art et conditions requises à une étude de la polymérisation sur des particules	85
3.2	Un amorceur en solution est-il nécessaire ?	88
3.3	Polymérisation par ATRP	92
3.3.1	Polymérisation modèle	92
3.3.2	Polymérisation sur particules	97
3.4	Polymérisation par NMP	99
3.4.1	Polymérisation modèle	99
3.4.2	Polymérisation sur particules	101
3.5	Conclusions	103

3.1 Etat de l'art et conditions requises à une étude de la polymérisation sur des particules

La Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) en milieu aqueux homogène reste peu étudiée comparée à la PRC en solvant organique. Cette faible représentation s'explique en partie par les difficultés engendrées par l'utilisation de l'eau comme solvant de réaction (réactions avec le

système catalytique, forte accélération de la cinétique). De plus, comme nous l'avons rapporté dans le chapitre 1, seul un petit nombre de monomères ont été étudiés par ATRP et par NMP en milieu aqueux. Parmi ces monomères polymérisables en phase aqueuse, nous avons choisi d'étudier la polymérisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle (DMAEMA) à la surface de nanoparticules de silice. En effet, grâce à une LCST inférieure à 50°C,¹⁹⁸ le PDMAEMA peut être utilisé dans la synthèse de membranes, pour des applications biomédicales où l'adsorption et la désorption de protéines sont contrôlées par des changements de température. Sous sa forme protonée, le PDMAEMA peut être utilisé comme agent antibactérien,¹⁹⁹ fongicide ou agent de floculation.^{200,201} La combinaison de ces propriétés avec de la silice nanométrique permet donc d'envisager un éventail d'applications intéressant.

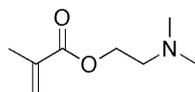


FIG. 3.1: 2-(diméthylamino)éthyle méthacrylate

La polymérisation du DMAEMA par ATRP en phase aqueuse a été décrite dans la littérature dès la fin des années 1990 par Zeng *et Coll.*⁹⁸ Cette équipe a étudié l'influence de différents amorceurs et ligands sur la polymérisation du DMAEMA en phase aqueuse et à température ambiante. Comme cela a été observé pour d'autres monomères,⁹⁰ la polymérisation en phase aqueuse du DMAEMA par ATRP est très rapide, généralement en moins d'1 heure, quel que soit le couple Cuivre/Ligand/Amorceur utilisé. Malgré cette grande réactivité, le contrôle de la polymérisation du DMAEMA est de bonne qualité, avec des profils linéaires pour l'évolution du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. De même, les auteurs rapportent une croissance linéaire des chaînes avec la conversion. Lee *et Coll.*²⁰² ont étudié pour leur part la polymérisation du DMAEMA dans un mélange eau/propan-2-ol (50/50) à température ambiante. Le système catalytique utilisé ici est : Cu^I/Cu^{II}/bpy/Am (0,9/0,1/2/1). L'amorceur utilisé par cette équipe est obtenu par fonctionnalisation d'un méthoxy-poly(éthylène glycol). Dans ces conditions, la polymérisation est contrôlée, avec un amorçage rapide et une évolution linéaire de la masse molaire avec la conversion. Les valeurs des masses molaires expérimentales obtenues sont inférieures à celles attendues, à cause d'une différence de volume hydrodynamique entre le PDMAEMA et les standards de PMMA utilisés.

En revanche, à ce jour la polymérisation du DMAEMA en phase aqueuse par NMP n'a pas encore été reportée dans la littérature. On peut toutefois citer les travaux de Cunningham *et Coll.*^{203,204}

sur la polymérisation par NMP, en solvant organique, du DMAEMA depuis des latex de PS ou sur la synthèse de copolymères de type PS-*b*-PDMAEMA ou PABu-*b*-PDMAEMA

Il est à noter que dans le cas des monomères présentant une fonction amine tertiaire, les conditions de polymérisations doivent être correctement choisies pour éviter des réactions de transestérifications ou d'hydrolyses de la fonction ester (cf. figure 3.2).^{205,206} A pH 7,5 et à 37°C, il a été montré que le temps de demi-vie du DMAEMA est de 17h.²⁰⁶ Par contre, ces réactions secondaires ne se produisent plus dès que les groupements sont contenus dans la chaîne de polymère. Cette modification de comportement s'explique par une constante diélectrique faible du squelette de polymère incluant les groupements esters. En phase aqueuse, la vitesse de polymérisation par ATRP du DMAEMA est élevée, par conséquent, l'hydrolyse du monomère ne pose théoriquement pas de problème pour l'obtention du PDMAEMA.

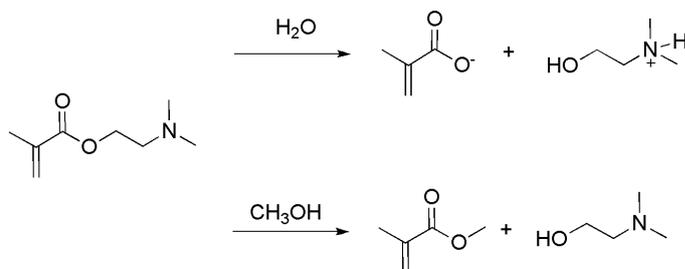


FIG. 3.2: Réaction de transestérification (ou hydrolyse) du DMAEMA

Avant d'effectuer la polymérisation à la surface des particules, nous avons étudié la polymérisation du DMAEMA en solution. L'optimisation des conditions de polymérisation à la surface des particules a été effectuée à l'aide de polymérisations modèles. Une polymérisation dite "modèle" consiste à conduire une polymérisation du DMAEMA dans l'eau, en présence d'un amorceur en solution d'ATRP ou de NMP, de structure analogue à celle greffée à la surface des particules de silice. Ces polymérisations peuvent également révéler des différences de comportement entre polymérisations sur particules et polymérisations modèles, et ainsi aider à la compréhension des mécanismes de polymérisation à la surface de particules.

Les conditions opératoires employées sont identiques à celles d'une polymérisation à partir des particules (T°C, concentration, nature du solvant) afin de se rapprocher des conditions imposées par la concentration en particules dans le *sol* et par densité de greffage des amorceurs à la surface des particules. De même, le choix du monomère aura également un impact sur le choix des conditions opératoires. Dans notre cas, les points suivants seront imposés :

- température de polymérisation inférieure à 45-50°C pour éviter une précipitation du poly-

- mère formé,
- temps de la polymérisation court pour éviter l'hydrolyse du monomère,
 - concentration en amorceur de 10^{-2} mol.L⁻¹ dans l'eau afin de reproduire la densité de greffage à la surface des particules.

Concernant les polymérisations par ATRP, nous avons choisi comme ligand la 2,2'-bipyridine. En effet, ce ligand a été utilisé avec succès par Zeng *et Coll.*⁹⁸ ainsi que par Lee *et Coll.*²⁰² pour la polymérisation du DMAEMA, et il présente l'avantage d'être commercial. Les travaux de Zeng ont montré qu'en moins d'une heure, il est possible d'atteindre une conversion proche de 90% avec une grande efficacité d'amorçage ($\sim 0,87$). Les masses molaires obtenues sont proches des masses visées avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,7.

3.2 Un amorceur en solution est-il nécessaire ?

Avant d'étudier en détail la polymérisation à la surface de particules de silice, il convient de comprendre l'utilité, ou non, d'utiliser un amorceur libre.

L'utilisation d'un amorceur libre, c'est-à-dire en solution, est une pratique largement répandue lors d'une polymérisation par ATRP ou par NMP depuis une surface inorganique. En effet, dès les premiers travaux de Ejaz *et Coll.*,¹²⁸ l'utilisation d'un amorceur libre est décrite comme permettant le contrôle de la polymérisation du MMA depuis la surface d'un wafer de silicium. Néanmoins, l'utilisation d'un amorceur libre s'accompagne de la présence de chaînes libres dans le milieu réactionnel. Selon l'application visée, une étape de purification des particules de silice greffées par des chaînes de polymère est alors nécessaire pour éliminer les chaînes libres. De plus, le principe de la technique du "grafting from" est justement, en plus d'une densité de greffage plus élevée, de ne pas avoir de chaînes en solution. L'utilisation d'un amorceur libre réduit malheureusement les avantages de cette technique.

Von Werne et Patten¹³⁵ ont été les premiers à étudier les conditions nécessitant l'utilisation d'un amorceur libre pour la polymérisation par ATRP du styrène (à 110°C) et du MMA (90°C) à la surface de nanoparticules de silice (75 et 300 nm de diamètre). Il ressort de cette étude que, dans la grande majorité des cas, le contrôle d'une polymérisation à la surface de particules de silice est impossible sans l'ajout d'amorceur libre. Seule la polymérisation du styrène depuis des particules de 75 nm de diamètre ne requiert pas l'utilisation d'un amorceur libre.

Cette différence de comportement peut s'expliquer par une mise en place de l'effet radical persistant (ERP) plus ou moins rapide. En effet, lors des premiers instants de la polymérisation, on a production d'un radical persistant et d'un radical transitoire. Ces espèces sont produites à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Lorsque la concentration en radicaux alkyle est suffisante, ces radicaux vont préférentiellement terminer par recombinaison. Ces réactions de terminaison ont pour effet de diminuer fortement la concentration en radicaux alkyle dans le milieu et de permettre de générer un excès de contrôleur comme décrit dans la figure 3.3.

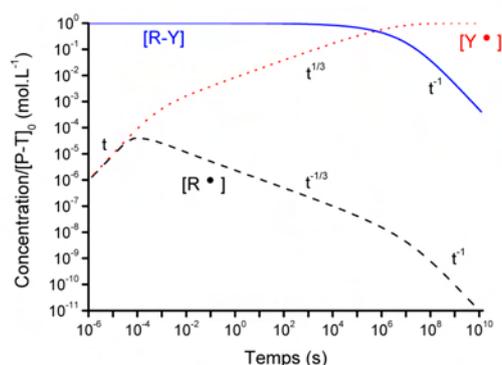


FIG. 3.3: Evolution des concentrations en espèces $R-Y$, R^\bullet , Y^\bullet en fonction du temps

Il a été montré qu'une concentration en contrôleur (Cu^{II} dans le cas de l'ATRP, NO^\bullet dans le cas d'une NMP) de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} mol.L $^{-1}$ est nécessaire pour assurer une vitesse de désactivation rapide et donc un bon contrôle.^{134,207} Cette concentration est obtenue lors des premiers instants de la polymérisation c'est-à-dire lors de l'ERP.

Avant d'envisager l'utilisation d'un amorceur libre, il faut se poser la question :

- Quelle est la concentration en amorceur dans le milieu de polymérisation ?

Pour permettre un contrôle de la polymérisation depuis une surface, il est donc nécessaire d'avoir une densité de greffage telle que la concentration en amorceur soit supérieure à 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Cette concentration limite est fonction de la densité de greffage à la surface des particules mais également de la surface spécifique c'est-à-dire de la taille des particules. Si la densité de greffage est telle que la concentration en amorceur greffé est supérieure à cette valeur, l'utilisation d'un système d'amorceur ou de contrôleur libre n'est théoriquement pas obligatoire.

Néanmoins, cette concentration n'est pas une condition nécessaire et suffisante. En effet, pour que l'on ait mise en place de l'ERP, il faut que, dans les premiers instants de la polymérisation, des réactions de terminaisons irréversibles des radicaux alkyle aient lieu. Ces réactions de terminaisons sont donc ici des réactions de terminaisons inter- ou intra-particules. Tsujii *et Coll.*¹⁰³ ont montré

que la probabilité d'occurrence des réactions intra-particules est très faible. Les seules réactions de terminaison possibles sont donc les réactions inter-particules. Ces réactions sont limitées par la diffusion dans le milieu de la particules. Plus la particule sera de grande taille et plus ses réactions seront peu probables. Dans ce cas, même si la concentration en amorceur est suffisante pour répondre aux conditions théoriques, la faible diffusion des particules dans le milieu pourra être un frein, voire empêcher la mise en place de l'ERP.

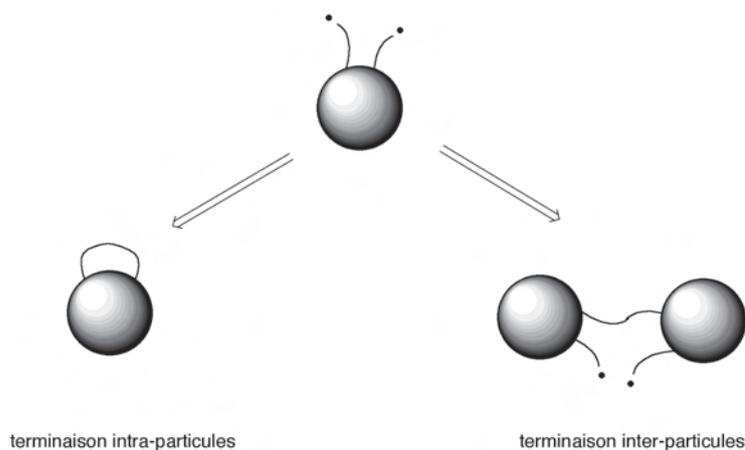


FIG. 3.4: Réactions de terminaison intra- et interparticules

Dans les exemples cités ci-dessus, lorsque la polymérisation est conduite depuis les particules de 300 nm de diamètre, la quantité d'agent de contrôle présent dans le milieu n'est pas suffisante pour permettre un bon contrôle. Dans le cas de la polymérisation du styrène à la surface des particules de 75 nm de diamètre, la polymérisation est contrôlée. En effet, la polymérisation du styrène par ATRP, à haute température, s'accompagne d'un auto-amorçage du styrène.²⁰⁸ Il y a donc apparition de chaînes libres dans le milieu réactionnel. Ces chaînes libres vont terminer par recombinaison. Préférentiellement les réactions de recombinaison se font en solution, néanmoins compte-tenu de la concentration en radicaux à la surface des particules et de la concentration en chaînes amorcées de manière thermique, les réactions de terminaison avec la surface ne sont pas négligeables. Ces réactions de terminaison permettent alors d'avoir un excès de contrôleur dans le milieu et donc un bon contrôle de la polymérisation. L'auto-amorçage joue alors le rôle d'amorceur libre. Par contre, bien que la concentration en contrôleur soit supérieure à la concentration limite, la polymérisation du MMA à la surface des particules de 75 nm de diamètre n'est pas contrôlée. En effet, le MMA ne s'autoamorce pas, on ne retrouve alors pas de chaînes libres dans le milieu, les réactions de terminaison intra- et interparticules sont alors favorisées, mais compte-tenu de

la taille des particules et de leur diffusion, ces réactions restent insuffisantes pour un ERP efficace.

Comme nous avons pu le voir dans les exemples cités au dessus, une concentration théoriquement acceptable n'est pas une condition nécessairement suffisante. Lorsque la polymérisation est conduite depuis la surface de particules ou depuis une surface plane, les réactions de terminaison entre les radicaux alkyle, portés par la particule, sont peu probables du fait de la mobilité réduite de ces radicaux. Il est alors difficile d'avoir terminaison des radicaux alkyle nécessaire à l'accumulation du contrôleur dans le milieu de polymérisation. La mise en place de l'Effet Radical Persistant est alors difficile voire impossible. Dans certains cas, des réactions secondaires peuvent aider à la mise en place de l'excès d'agent contrôleur. C'est le cas, par exemple, des réactions d'auto-amorçage du styrène.

Il existe une autre solution pour permettre le contrôle d'une polymérisation depuis un support. Ainsi, Matyjaszewski *et Col.*¹³⁶ ont montré qu'il est possible de contrôler la polymérisation du styrène depuis la surface d'un wafer de silicium par ajout de 0,03% de $\text{CuBr}_2(\text{PMDETA})$. La cinétique de polymérisation est alors fortement ralentie par rapport à celle conduite sans CuBr_2 . Néanmoins, il est possible de réamorcer une polymérisation de l'acrylate de méthyle depuis la surface du wafer greffé par des chaînes de polystyrène, prouvant ainsi le caractère vivant du système.

En conclusion, même si le contrôle d'une polymérisation depuis une surface reste difficile à mettre en oeuvre sans amorceur libre, il existe des solutions permettant d'éviter l'utilisation d'un amorceur libre. Pour notre part, il nous semble préférable d'ajouter un léger excès de contrôleur dès le début de la polymérisation, ceci afin d'éviter la présence de chaînes libres dans le milieu. Lorsque les particules ont une taille suffisamment petite, et une densité de greffage élevée, on peut alors envisager une mise en place efficace de l'ERP.

Pour échapper au problème des chaînes libres qui aurait demandé une étape de purification avant la caractérisation des objets obtenus, nous avons travaillé sans amorceur libre dans le milieu. Les particules de silice utilisées étant très petites, nous n'avons pas non plus cherché à rajouter de contrôleur libre afin d'étudier les phénomènes de polymérisation rencontrés lors d'une polymérisation depuis la surface de nanoparticules.

3.3 Polymérisation par ATRP

3.3.1 Polymérisation modèle

L'objectif de cette étude est double. Permettre l'optimisation des conditions expérimentales pour la polymérisation à la surface des particules et apporter une aide à la compréhension du processus de polymérisation à la surface des particules. Ainsi, nous avons choisi d'étudier l'influence des paramètres suivants sur la cinétique de polymérisation du DMAEMA :

- Influence de la structure de l'amorceur
- Influence de la fraction volumique en eau
- Influence de la masse molaire visée

Les premiers essais de polymérisation du DMAEMA à la surface des particules ont montré une vitesse de polymérisation très élevée. En effet, en moins de 10 minutes, le milieu prend en masse et il est alors difficile de suivre une polymérisation au cours du temps. Pour contourner ce problème, nous avons ajouté dans le milieu de polymérisation un co-monomère, l'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle ou DMAEA. Les vitesses de désactivation étant plus faibles pour un acrylate (radical secondaire) que pour un monomère méthacrylique (radical tertiaire), l'ajout dans le milieu d'un faible pourcentage d'acrylate permet alors de ralentir la cinétique de polymérisation.²⁰⁹ En effet, cet ajout nous a permis de ne plus avoir de prise en masse du milieu, et la conversion maximale (80%) est atteinte en 50 minutes environ.

Les polymérisations modèles du DMAEMA ont toutes été conduites à température ambiante et à pH 9. Le ligand utilisé dans cette étude est la 2,2'-bipyridine. Les polymérisations sont conduites en présence de 5% massique de DMAEA. Afin de s'assurer de l'arrêt de la polymérisation lors des prélèvements d'échantillons, une simple exposition à l'oxygène de l'air ne suffit pas. Il est nécessaire d'appliquer un fort barbotage d'air (air comprimé) jusqu'à ce que le milieu devienne bleu intense, cette couleur caractéristique du cuivre dans son degré d'oxydation II indique que le système catalytique est devenu inactif.

L'étape d'amorçage influence grandement le contrôle de la polymérisation. De nombreuses études montrent que l'efficacité de l'amorçage est liée à la combinaison d'effets polaires, de résonance et stériques des différents substituants présents à proximité de la liaison C-Br (ou C-ON dans le cas de la NMP).^{67,210–213} Comme on peut le voir sur les graphes 3.5, la polymérisation du DMAEMA amorcée par l'amorceur **7** (\diamond) présente une cinétique de polymérisation rapide ; en effet, on atteint une conversion de 80% en moins d'une heure. De même l'évolution du $\ln[M]_0/[M]$

en fonction du temps n'est pas linéaire, la concentration en radicaux dans le milieu n'est donc pas constante au cours du temps. La polymérisation du DMAEMA n'est donc cinétiquement pas contrôlée dans ces conditions.

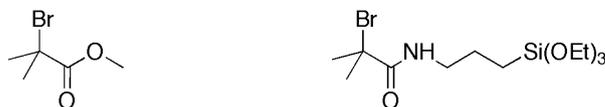


FIG. 3.5: Structures des amorceurs étudiés pour la modélisation de la polymérisation à la surface des particules

Afin de comprendre l'influence du groupement amide silylé sur la polymérisation, nous avons comparé cette cinétique avec la polymérisation du DMAEMA amorcée par un amorceur standard d'ATRP, l' α -bromoisobutyrate de méthyle (■). Comme on peut le voir sur les courbes 3.5, la cinétique de polymérisation du DMAEMA avec cet amorceur est fortement ralentie par rapport à celle amorcée avec **7** mais ne présente pas non plus le profil d'une polymérisation contrôlée. Dans les deux cas, les radicaux alkyle adduits sont tertiaires et comportent un groupement en α du centre radicalaire de polarité comparable. Dans ces conditions, on s'attend à avoir des cinétiques de polymérisation comparables. Cette différence de comportement peut s'expliquer par une interaction entre le cuivre (Cu^{I}) et la fonction amide, conduisant à une diminution de probabilité des réactions de désactivation et donc à une accélération de la cinétique.

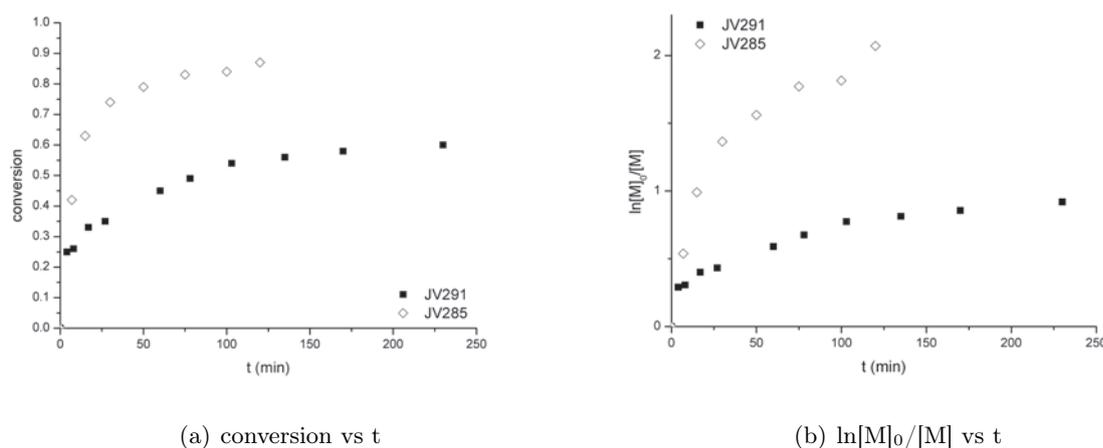


FIG. 3.6: Influence de la structure de l'amorceur sur la cinétique de polymérisation. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. \diamond : polymérisation amorcée **7**, ■ : polymérisation amorcée par l' α -bromoisobutyrate de méthyle

Le *sol* de particules est obtenu avec une fraction volumique en silice de 5%. Afin de prévenir tout phénomène d'agrégation, celui-ci est dilué jusqu'à une concentration volumique en particules

de 2%. La concentration dans le *sol* est donc imposée par la fraction volumique en particules. Pour un Mn donné, la densité de greffage de l'amorceur à la surface des particules conditionne alors la quantité de monomère et donc sa concentration. Afin d'étudier l'influence de cette fraction volumique sur la cinétique de la polymérisation, nous avons étudié la polymérisation du DMAEMA amorcée par l'amorceur **7** ($Mn_{theo} = 40\,000\text{g.mol}^{-1}$) à 20 et 33% en monomère.

Comme attendu, la vitesse de polymérisation est influencée par la concentration en monomère du

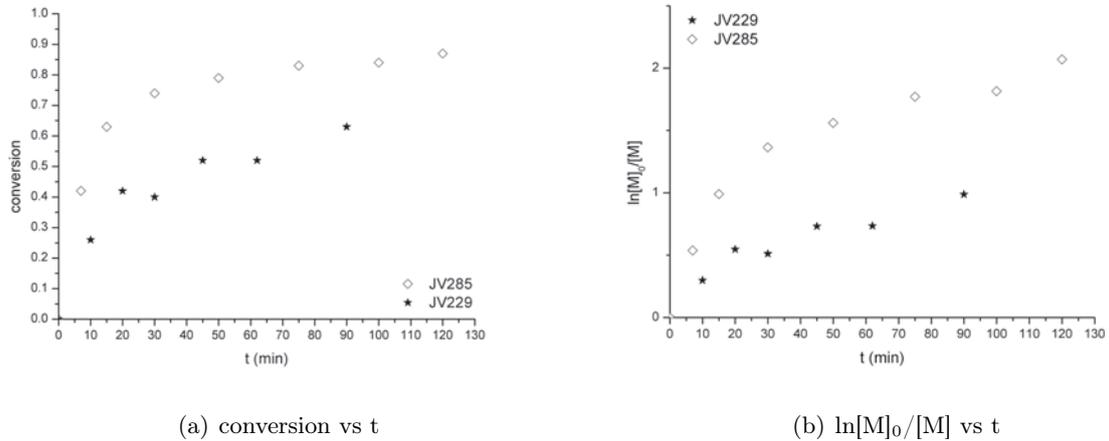


FIG. 3.7: Influence de la dilution sur la cinétique de polymérisation. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. \star : Concentration en monomère de 20%, \diamond : Concentration en monomère de 33%

milieu réactionnel. Ainsi, la cinétique de polymérisation est plus rapide lorsque la concentration en monomère est plus élevée. De plus, quelle que soit la concentration en monomère, les profils cinétiques obtenus ne sont pas caractéristiques d'une polymérisation contrôlée.

Nous avons étudié à l'aide d'une polymérisation modèle l'influence de la masse molaire en nombre théorique sur la cinétique de polymérisation. Dans le cas d'une polymérisation radicalaire contrôlée, la relation entre masse molaire en nombre théorique et quantité d'amorceur est définie par l'équation 1.1

$$Mn_{theo} = \frac{m_{mono}}{n_{am}} \quad (3.1)$$

où m_{mono} est la masse de monomère et n_{am} le nombre de moles d'amorceur.

Pour pouvoir juger de l'influence du Mn_{theo} , nous avons choisi de travailler à une concentration en monomère de 55% (concentration en monomère d'une polymérisation sur particules densité de greffage de 100 am/particule et un Mn égal à 100 000 g.mol^{-1}). Les masses molaires visées sont de 4000 et 100 000 g.mol^{-1} . Dans les deux cas, la concentration en amorceur est supérieure à 10^{-3}

mol.L⁻¹.

Comme attendu, plus la masse molaire visée est faible, plus la concentration en amorceur est

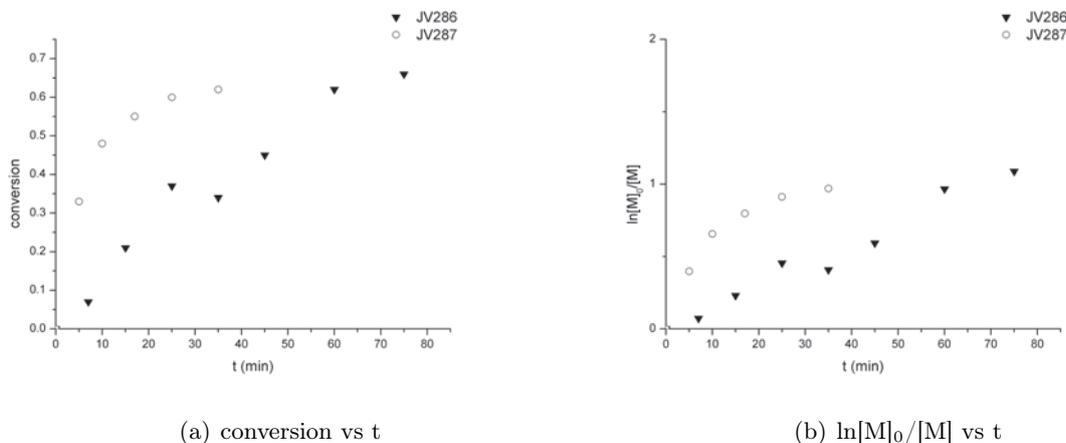


FIG. 3.8: Influence du M_n théorique sur la cinétique de polymérisation. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps ▼ : M_n théorique visée = 100 000 g/mol, ○ : M_n théorique visée = 4 000 g/mol

élevée et plus la polymérisation est rapide (cf. equation 3.2). Ainsi, il ne faut que 25 minutes pour avoir une conversion en monomère de 60%, lorsque la masse molaire visée est de 4000 g.mol⁻¹ alors que pour avoir une même conversion, il faut un temps de polymérisation de 60 minutes lorsque la masse molaire visée est de 100 000 g.mol⁻¹.

$$v_p = k_p[M][P^*] = k_p K_{eq}[M][I]_0 \frac{[Cu^I]}{[Cu^{II}]} \quad (3.2)$$

Il est également intéressant de noter que lorsque la masse molaire visée est de 100 000 g.mol⁻¹, la cinétique de polymérisation est mieux contrôlée; en effet, dans ces conditions, on observe une évolution linéaire du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. La diminution de la vitesse de polymérisation permet d'avoir des points cinétiques avec des conversions bien différentes, permettant ainsi une étude de l'évolution de la taille des chaînes greffées à la surface des particules.

Afin de juger du contrôle des masses molaires au cours des différentes polymérisations, nous avons cherché, en vain, les conditions nécessaires à une analyse par GPC des polymérisations en phase aqueuse du DMAEMA. Les conditions d'analyse utilisées sont tirées des travaux de Sahnoun *et Coll.*,²¹⁴ c'est-à-dire une colonne TosOH (G4000 PW_{XL} SEC 300 mm x 7,8 mm diamètre des pores 10 μm) et un détecteur indice de réfraction. Le volume injecté est de 100 μL d'une solution à 2mg.mL⁻¹. L'éluant utilisé est de l'eau tamponnée avec du nitrate de sodium (0,1N NaNO₃

HCl pH 2,5) (le débit de l'éluant étant de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 25°C). L'analyse des polymérisations dans ces conditions a toujours donné un pic unique avec comme volume d'élution le volume mort, et ceci quelle que soit la masse molaire visée (de 4000 à $100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou la technique de polymérisation (ATRP ou NMP). Dans ces conditions, il est difficile de savoir si le résultat obtenu par chromatographie est dû à une absence de contrôle de la polymérisation ou à des conditions chromatographiques peu adaptées au système. Néanmoins il est peu probable que même pour des masses molaires visées faibles ($4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) les chaînes soient éluées au volume mort de la colonne.

Afin de pouvoir néanmoins comparer les différentes conditions de polymérisations utilisées nous avons caractérisé les PDMAEMA synthétisés par ATRP en phase aqueuse (pH 9) par GPC en utilisant comme éluant du THF. L'analyse de ces polymères, dans ces conditions, ne permet pas de remonter aux masses molaires vraies, les coefficients de Mark-Houwink n'étant pas disponibles pour le PDMAEMA dans le THF à 30°C . De plus, malgré l'attention apportée à la préparation des échantillons et à l'analyse, les résultats se sont avérés difficilement exploitables. En effet, comme on peut le voir sur le chromatogramme 3.9, l'évolution du volume d'élution observée ne se fait pas forcément avec l'augmentation de la conversion en monomère. Ces problèmes rencontrés lors de l'analyse des PDMAEMA obtenus par ATRP, n'ont pas été observés lors de l'analyse de PDMAEMA obtenus par NMP ; il est alors possible que l'origine de ces problèmes soit liée à la présence de cuivre résiduel qui n'aurait pas été éliminé lors de la préparation des échantillons.

Malgré les difficultés rencontrées lors de la caractérisation par GPC des polymérisations, nous avons pu, grâce à ces polymérisations modèles, mettre en évidence plusieurs informations précieuses pour les polymérisations sur les particules de silice. L'amorceur utilisé, **7**, permet un bon amorçage de la polymérisation. Malgré la dilution imposée par la concentration en particules du *sol* il est possible d'atteindre des conversions importantes. Le contrôle cinétique de la polymérisation est influencé par la masse molaire en nombre visée. En effet, une polymérisation visant un M_n de $40\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ne présente pas un profil caractéristique d'une cinétique de polymérisation contrôlée. Au contraire, une polymérisation visant un M_n de $100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ présente une évolution linéaire du $\ln[M]_0/[M]$, caractéristique d'un contrôle cinétique de la polymérisation. Ces conditions de polymérisation seront utilisées pour la polymérisation du DMAEMA à la surface des particules.

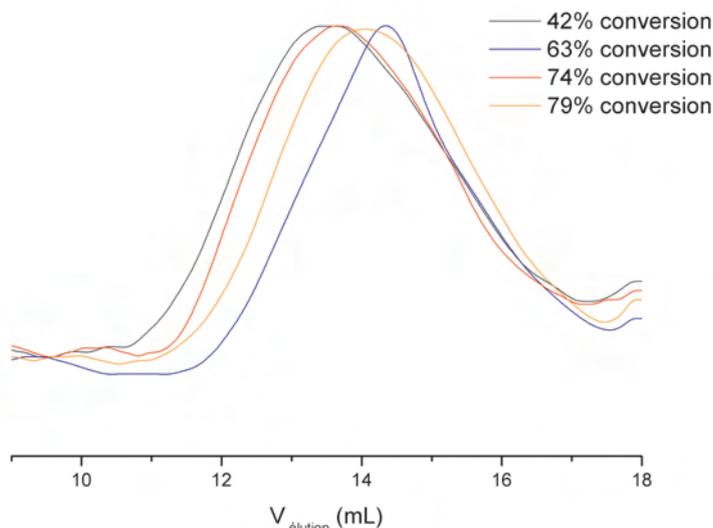


FIG. 3.9: Evolution des traces GPC THF d'une polymérisation du DMAEMA par ATRP. M_n théo = 40 kg/mol

3.3.2 Polymérisation sur particules

En nous appuyant sur les polymérisations modèles, nous avons cherché à étudier la polymérisation du DMAEMA à la surface des nanoparticules en visant des masses molaires de 40 000 g.mol⁻¹ et 100 000 g.mol⁻¹. La densité de greffage à la surface des particules est de 100 amorceurs par particule.

Les polymérisations ont toutes été conduites à température ambiante, sur un *sol* à 2%_w en silice et en présence de 5%_w d'acrylate de (diméthylamino)éthyle (DMAEA). Le système catalytique utilisé est Cu/bpy/Am dans les proportions 1/2/1. Le tableau 3.1 reprend les différentes polymérisations conduites à la surface des particules. Dans un premier temps, nous avons étudié la

	$M_{n,theo}$ g.mol ⁻¹	fraction en monomère %
JV247	40 000	33
JV260	40 000	33
JV270	100 000	55
JV283	100 000	55

TAB. 3.1: Récapitulatif des conditions de polymérisation à la surface des particules de silice

reproductibilité de la polymérisation à la surface des particules. Comme on peut le voir sur les graphes 3.10 et 3.11, la polymérisation à la surface des particules est reproductible et ce, pour les deux masses molaires visées. Le mode opératoire mis au point durant ce travail de thèse permet

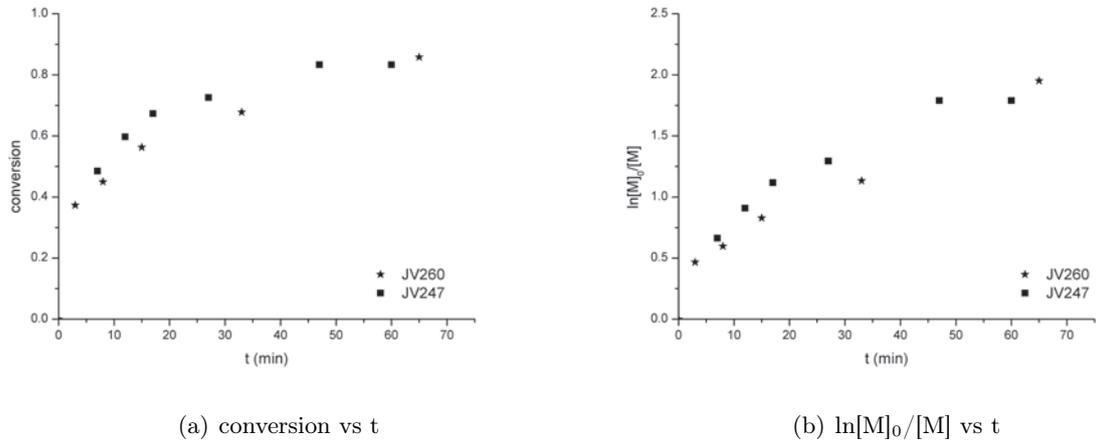


FIG. 3.10: Comparaison de deux polymérisations conduites à la surface de particules de silice. M_n théorique visé = 40 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps

donc facilement l'obtention de particules greffées par des chaînes de polymère.

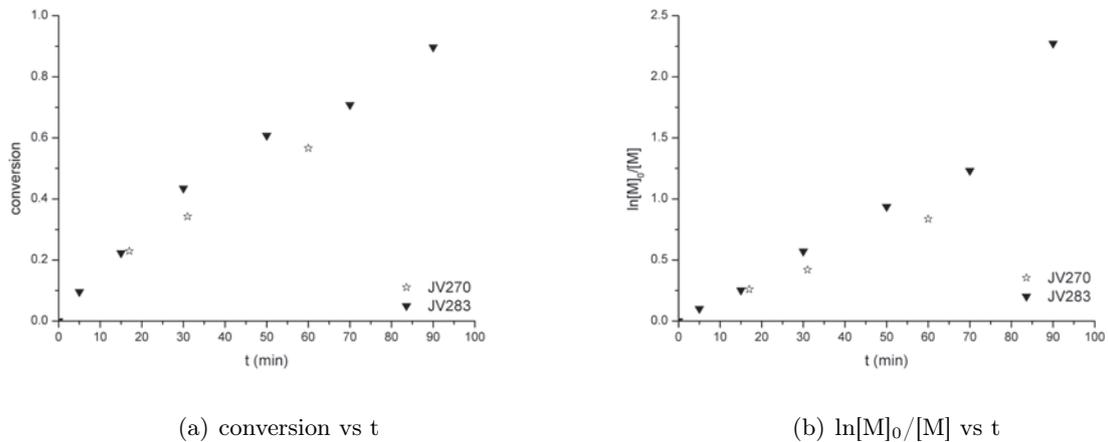
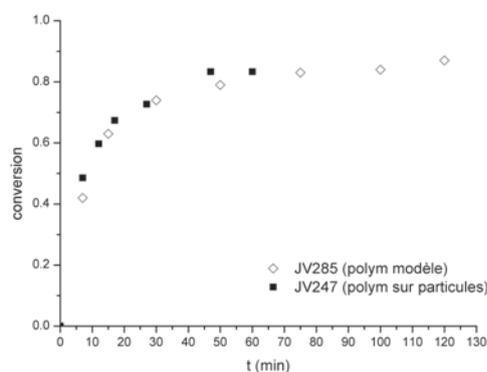


FIG. 3.11: Comparaison de deux polymérisations conduites à la surface de particules de silice. M_n théorique visé = 100 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps

Nous avons ensuite comparé des cinétiques de polymérisations modèles avec les cinétiques de polymérisations à la surface de nanoparticules de silice.

L'analyse des graphes 3.12 et 3.13 montre des cinétiques de polymérisation à la surface des particules, identiques à celles obtenues lors des polymérisations modèles, quelle que soit la masse molaire visée. Ce résultat indique que l'étape d'amorçage n'est pas perturbée par le greffage de l'amorceur à la surface des particules. De même, l'immobilisation des chaînes à la surface des particules ne perturbe pas l'étape de propagation.

Comme pour la polymérisation modèle visant un M_n de 100 000 g.mol⁻¹, l'analyse de l'évolution



(a) conversion vs t

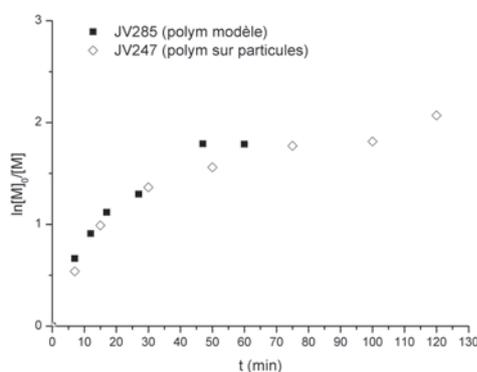
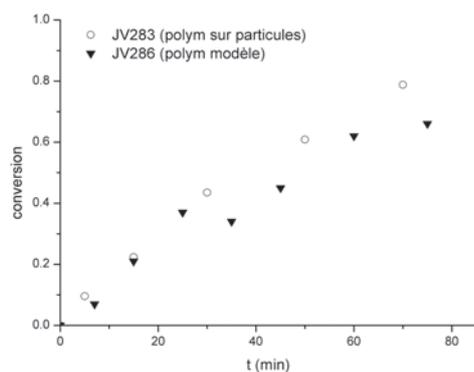
(b) $\ln[M]_0/[M]$ vs t

FIG. 3.12: Comparaison d'une polymérisation en solution et sur particules M_n théo visé = 40 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. ■ : polymérisation à la surface des particules, ◇ : polymérisation modèle



(a) conversion vs t

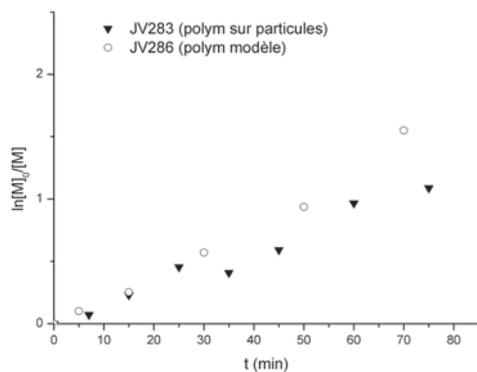
(b) $\ln[M]_0/[M]$ vs t

FIG. 3.13: Comparaison d'une polymérisation en solution et sur particules M_n théo visé = 100 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. ▼ : polymérisation à la surface des particules, ○ : polymérisation modèle

du $\ln[M]_0/[M]$ montre un bon contrôle cinétique de la polymérisation à la surface des particules. Les différents prélèvements de ces polymérisations ont ensuite été caractérisés par DNPA afin d'étudier l'évolution de la taille des chaînes à la surface des particules.

3.4 Polymérisation par NMP

3.4.1 Polymérisation modèle

Nous avons étudié la polymérisation du DMAEMA par NMP en utilisant l'alcoxyamine **8** à 40°C. L'énergie d'activation de cette alcoxyamine dans l'eau est de 113 kJ.mol⁻¹, ce qui donne un

temps de demi-vie à 40°C de 5,7 heures. Afin d'éviter au maximum les réactions d'hydrolyse du monomère, nous avons choisi de travailler avec des temps de polymérisation inférieurs à 5 heures. Il faut garder à l'esprit que l'étape d'amorçage ayant lieu tout au long de la polymérisation, la polymérisation ne respecte pas strictement les critères idéaux d'une polymérisation radicalaire contrôlée. Cette étude a été conduite avec un double objectif : mettre en évidence la possibilité d'amorcer, par une alcoxyamine, la polymérisation du DMAEMA en phase aqueuse, et de voir si dans ces conditions la croissance des chaînes à la surface des particules est possible.

Comme on peut le voir sur les graphes 3.14 et 3.15 la polymérisation du DMAEMA n'est pas

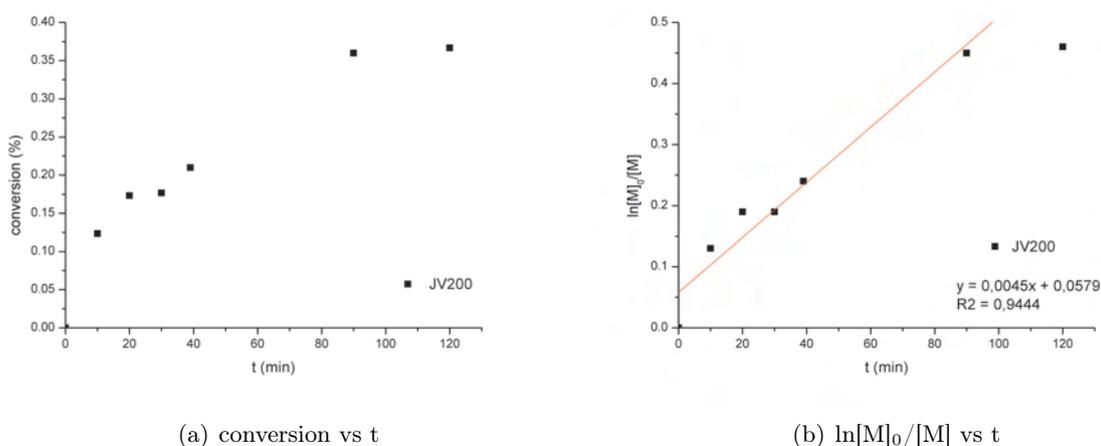


FIG. 3.14: Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps

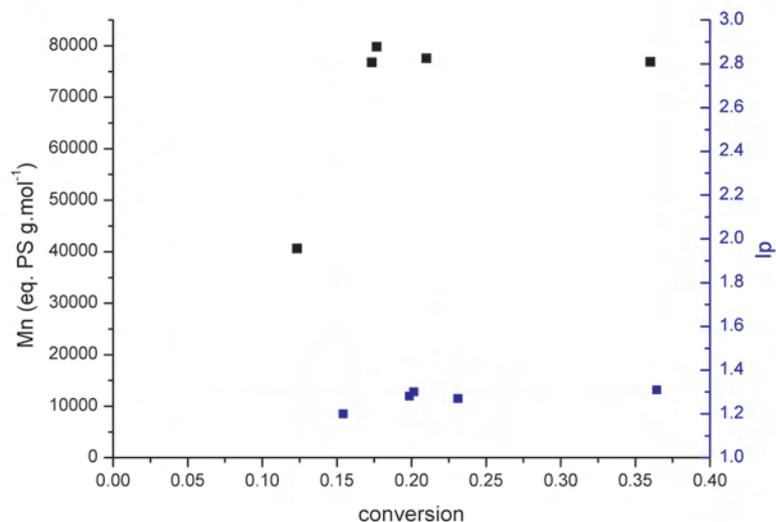


FIG. 3.15: Evolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion de la polymérisation du DMAEMA amorcée avec **8** à 40°C

contrôlée dans les conditions opératoires utilisées. Le profil cinétique n'est pas en accord avec celui d'une polymérisation radicalaire contrôlée. Toutefois, les conditions utilisées permettent un amorçage de la polymérisation et conduisent à 30% de conversion en moins de 2 heures. Au delà de ces 2 heures, les réactions de terminaison deviennent prépondérantes et conduisent à l'arrêt de la polymérisation. Afin de dépasser ces limitations, il faudrait envisager l'utilisation d'un autre nitroxyde qui présenterait le double avantage d'être hydrosoluble et de permettre le contrôle de méthacrylates. A notre connaissance, il n'existe que très peu de radicaux nitroxyes hydrosolubles, on peut citer comme exemples l'hydroxy-TEMPO ou le 2,2,5-triméthyl-4-*p*-carboxyphenyl-3-azahexane-3-nitroxyde, développé dernièrement par Nicolay *et Coll.*²¹⁵

Afin de vérifier s'il serait possible de polymériser le DMAEMA de manière contrôlée (ou partiellement contrôlée) par NMP, nous avons utilisé l'alcoxyamine **5** qui a une énergie d'activation de 96 kJ.mol⁻¹ dans l'eau. Cette énergie d'activation permet une étape d'amorçage plus rapide (le temps de demi-vie de l'alcoxyamine est alors de 0,2 heures à 25°C) et permet donc une polymérisation à plus basse température, évitant ainsi les problèmes rencontrés en travaillant à une température proche de la LCST du PDMAEMA.

Comme on peut le voir sur les graphes 3.16(a) et 3.16(b), la polymérisation du DMAEMA amorcée par l'alcoxyamine **5** permet d'atteindre une conversion d'environ 70% en moins de 80 minutes. L'évolution du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps est linéaire, la polymérisation du DMAEMA amorcée par l'alcoxyamine **5** est donc cinétiquement contrôlée. L'analyse par GPC en phase aqueuse a montré, comme pour l'analyse des PDMAEMA obtenus par ATRP, un pic en début de colonne. Par contre en GPC THF on peut voir une évolution du volume d'élution du pic en fonction de la conversion. Ces résultats montrent qu'avec un amorçage adapté, une polymérisation contrôlée par les nitroxydes depuis la surface de nanoparticules en phase aqueuse est possible.

3.4.2 Polymérisation sur particules

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.3, l'immobilisation d'une alcoxyamine à la surface des particules s'accompagne d'une opacification du *sol* qui disparaît lors de l'ajout du monomère. Néanmoins, au bout de quelques minutes, le milieu de polymérisation redevient opaque. De plus, nous avons constaté, lors de certaines polymérisations, l'apparition d'un précipité. La polymérisation par NMP du DMAEMA à la surface des particules de silice est donc difficile, et peu

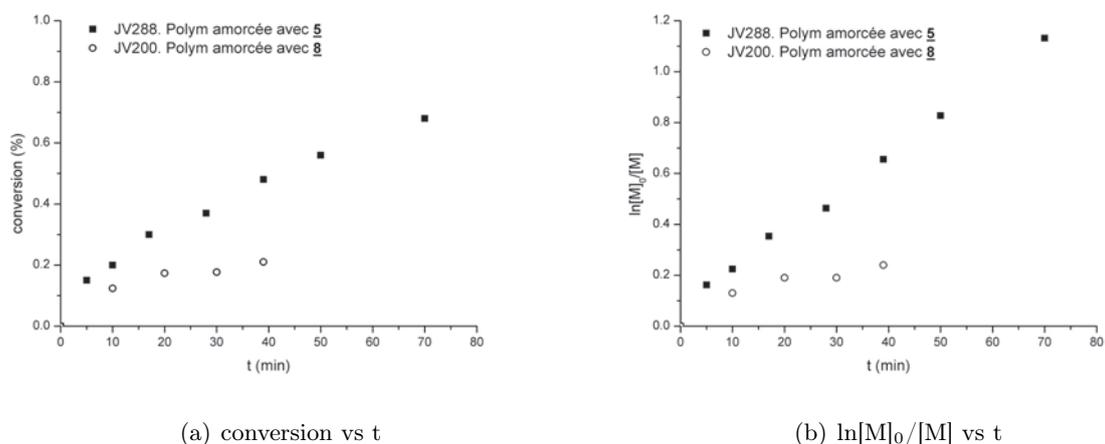


FIG. 3.16: Comparaison de l'évolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps pour des polymérisations du DMAEMA amorcées avec les alcoxamines 8 et 5

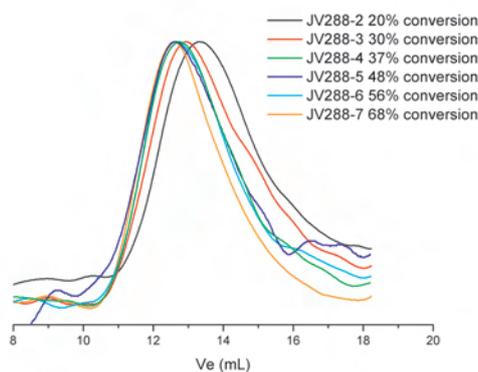


FIG. 3.17: Evolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion de la polymérisation du DMAEMA amorcée avec 5 à température ambiante

reproductible. Ces problèmes proviennent en partie de l'étape de greffage de l'alcoxamine 8, qui s'accompagne d'une destabilisation du *sol* et d'une agrégation des particules.

Néanmoins, et comme dans le cas des polymérisations par ATRP, la polymérisation utilisant l'alcoxamine 8 greffée présente donc des profils cinétiques comparables aux profils obtenus lors des polymérisations modèles. L'amorçage depuis la surface des particules n'est pas affecté par l'immobilisation de l'alcoxamine. L'analyse des polymérisations modèles a montré qu'il était possible d'envisager la polymérisation par NMP du DMAEMA à la surface des particules de silice en phase aqueuse. Pour pouvoir contrôler cette polymérisation, il serait nécessaire d'utiliser une alcoxamine ayant une fonction greffable, présentant une énergie d'activation inférieure à $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En l'état actuel de nos connaissances, il n'existe pas d'alcoxamine dérivée du SG1 présentant ces caractéristique. Une autre solution serait de changer de nitroxyde pour une structure

avons pu obtenir un contrôle cinétique, mais pas un contrôle des masses. Dans le cas d'une polymérisation NMP, l'alcoxyamine utilisée et les conditions opératoires imposées par le synthèse, la LCST du polymère en particulier, ne permettent pas en l'état d'envisager un contrôle de la polymérisation par NMP du DMAEMA depuis la surface de particules en phase aqueuse. Cependant, nous avons pu trouver des pistes de recherche permettant de palier ce problème. Malgré l'absence de contrôle des polymérisations, l'utilisation des particules greffées par des amorceurs de PRC a permis d'obtenir des objets hybrides silice/polymère.

Ces matériaux ont ensuite été caractérisés par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles afin de déterminer la taille des chaînes à la surface des particules, mais aussi afin de comparer l'état du coeur de silice au cours des différentes étapes de synthèse.

Chapitre 4

CARACTÉRISATION PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Chapitre 4

Caractérisation par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

Sommaire

4.1 Les neutrons	108
4.2 DNPA, introduction à la technique	108
4.2.1 Notion de contraste et variation de contraste	109
4.2.2 Facteur de forme	111
4.2.3 Facteur de structure	113
4.2.4 Intensité totale diffusée	113
4.3 Traitement du signal	114
4.4 Analyse des particules de silice par DNPA	115
4.4.1 Particules de silice nues	116
4.4.2 Particules greffées par un amorceur	122
4.4.3 Particules greffées par des chaînes de polymère	130

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est utilisée pour déterminer la forme et l'organisation d'objets dispersés dans un milieu homogène. Ces objets peuvent être des polymères ou des colloïdes dans un solvant, des pores dans un solide ou des amas dans un alliage métallique. Ici, les objets sont des particules de silice greffées ou non, par un amorceur de PRC ou par des chaînes de polymère.

4.1 Les neutrons

Les neutrons sont à la fois une onde et une particule, cette dualité leur confère donc une longueur d'onde et une énergie. Leur longueur d'onde suit donc la relation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.1)$$

où h est la constante de Plank, m la masse du neutron et v sa vitesse.

Et leur énergie est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m\lambda^2} \quad (4.2)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$).

Les neutrons utilisés pour l'étude de la matière molle ont des longueurs d'onde comprises entre 3 et 25Å, ce qui correspond à une énergie comprise entre 10^{-1} et 10 meV. Ils sont produits par refroidissement des neutrons issus d'une source froide.

4.2 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, introduction à la technique

Une expérience de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles consiste à placer un échantillon sur le trajet d'un faisceau de neutrons préalablement collimaté et de longueur d'onde λ . L'onde incidente interagit avec l'échantillon, elle est ensuite diffusée par chaque noyau dans toutes les directions de l'espace de façon isotrope au premier ordre (onde sphérique), avec une amplitude caractéristique de chaque noyau. Les interférences entre ces ondes sphériques issues de points différents mènent à une variation d'intensité diffusée ($I(\theta, \phi)$) en fonction de l'angle de diffusion (θ, ϕ) mesurée sur un détecteur. Si l'échantillon est isotrope, alors il n'y a pas de dépendance en

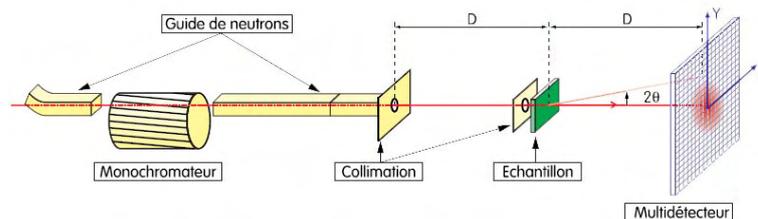


FIG. 4.1: Schéma d'une expérience de DNPA

ϕ . La dépendance en θ est traduite par le vecteur de diffusion q qui permet de regrouper, sur une même courbe d'intensité diffusée, les informations acquises pour différentes valeurs de λ et de θ . Le module du vecteur de diffusion q est relié à l'angle de diffusion (2θ) et la longueur d'onde (λ) par la relation 4.3.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (4.3)$$

Ce paramètre est homogène à l'inverse d'une longueur. Le domaine de q sur lequel on va travailler doit contenir l'inverse de la distance entre objets mesurés (4.4). La gamme de longueur d'onde des neutrons est comprise entre 3 et 25Å et les distances entre l'échantillon et le détecteur sont comprises entre 1 et 7 m, ce qui permet d'atteindre des valeurs de q comprises entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Dans ces conditions, il est alors possible :

- d'étudier des objets de taille $R \sim 1/q$ c'est-à-dire comprise entre 10 et 1000 Å environ,
- d'observer des organisations d'objets avec des distances caractéristiques données par l'équation 4.4 :

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (4.4)$$

De la courbe $I(q)=f(q)$, on déduit la forme et l'organisation des objets dans le milieu. Outre le domaine de q à couvrir, il convient de travailler avec des sections efficaces non négligeables, obtenues notamment quand le "contraste" entre les différentes espèces est suffisant. Dans le cas simple d'objets centrosymétriques, de taille nanométrique au sein d'un solvant (ou d'une matrice), l'intensité diffusée mesurée, rapportée au flux incident, s'exprime comme une section efficace, qui est de la forme suivante :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Phi \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (4.5)$$

où ϕ est la fraction volumique en objets diffusants, $\Delta\rho$ reliée à la différence des densités de longueur de diffusion entre les objets diffusants et le solvant, encore appelé "contraste". $P(q)$ est le facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure de ces objets.

Nous allons préciser ces différentes notions afin de mieux appréhender par la suite l'interprétation d'une mesure de diffusion de neutrons aux petits angles. Ces différents points ont été développés en détails dans l'article de Cotton.²¹⁶

4.2.1 Notion de contraste et variation de contraste

Prenons le cas d'un ensemble d'objets de même espèce au sein d'un milieu homogène, le solvant.

4.2.1.1 Notion de Contraste

Pour pouvoir mesurer une intensité diffusée significative, il est nécessaire que l'objet présente un contraste avec le milieu dans lequel il se trouve. Le contraste se définit à partir de la différence des densités de longueur de diffusion ρ de l'objet et du milieu. La densité de longueur de diffusion se calcule de la manière suivante :

$$\rho = \frac{dN_A \sum_0^i a_i b_i}{M} \quad (4.6)$$

où b_i sont les différentes longueurs de diffusion cohérentes (4.1) des noyaux des éléments de l'espèce chimique, a_i le nombre de noyaux d'éléments de longueur de diffusion b_i dans l'objet, d la densité de l'objet (g.cm^{-3}), M sa masse molaire et N_A le nombre d'Avogadro.

On peut alors calculer le contraste comme la différence des longueurs de diffusion du solvant et

élément chimique	longueur de diffusion (*10 ¹² cm)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
C	0.665	12
H	-0.374	1
N	0.926	14
O	0.5805	16
D	0.667	2
Si	0.415	28
Br	0.68	35.5

TAB. 4.1: Longueurs de diffusion cohérentes de différents éléments chimiques

de l'objet. Le carré ($\Delta\rho^2$) est le contraste : il intervient dans l'expression de l'intensité diffusée comme on peut le voir dans l'expression 4.5.

4.2.1.2 Variation de contraste

Lorsque l'on se trouve en présence d'un mélange de 3 composés (a , b et solvant), l'intensité diffusée est la somme des intensités des espèces a et b , pondérées par leur fraction volumique respective et leur variation de contraste avec le solvant. Il devient alors difficile d'interpréter le signal mesuré. Une solution à ce problème consiste à masquer le signal d'une des espèces en annulant son contraste avec le solvant. Ceci est possible en utilisant un mélange de solvants hydrogénés et deutérés. Effectivement, comme on peut le voir dans le tableau 4.1, il existe une différence significative de longueur de diffusion entre le proton et le deutérium. Il est donc alors possible de se placer dans un mélange de solvants ayant le même contraste qu'un des objets analysés comme indiqué sur la figure 4.2. Celui-ci aura un contraste nul avec le solvant et donc une contribution nulle à l'intensité diffusée. Les échantillons de particules polymérisées, étudiés

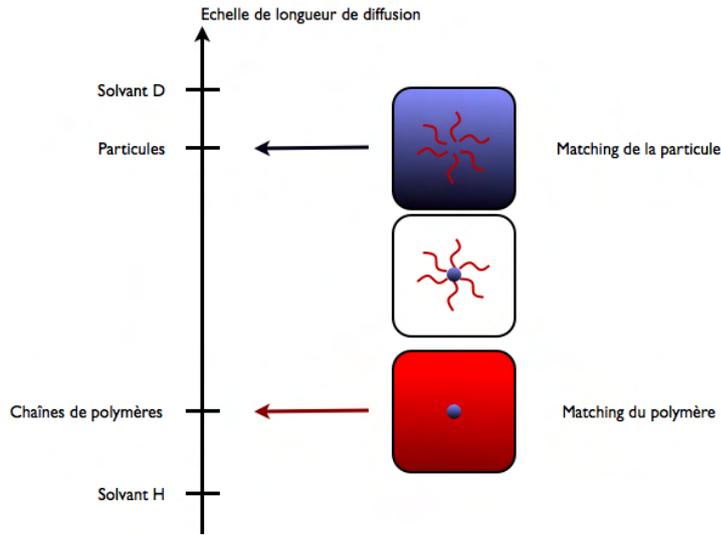


FIG. 4.2: Exemple de l'utilisation de la variation de contraste

par DNPA, sont des prélèvements cinétiques, qui contiennent du monomère résiduel. Ce monomère a une densité de longueur de diffusion identique à celle du polymère. Lors du calcul du contraste, nous tiendrons compte du monomère résiduel.

4.2.2 Facteur de forme

Le facteur de forme $P(q)$ rend compte de la forme d'un objet individuel. Il tend vers 1 aux petits q . Il existe différentes expressions du facteur de forme selon le type d'objet considéré.

- Sphère dure

Une sphère de rayon R aura un $P(q)$ de la forme :

$$P(q) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2 \quad (4.7)$$

Aux moyens et grands q , cette fonction présente dans sa décroissance des oscillations dues aux cosinus et sinus. L'amplitude de ces oscillations est rapidement affaiblie lorsque la distribution des tailles devient polydispense. Pour tenir compte de cette polydispersité, il est possible d'introduire une fonction de distribution $p(R, R_0, \sigma)$ donnant la proportion d'objets de taille R dans une distribution de maximum R_0 et un écart type σ . L'expression général du signal s'écrit alors :

$$I(q) = \frac{N}{V} \Delta\rho^2 \int_{\infty}^0 P(q, R) v(R)^2 p(R, R_0, \sigma) dR \quad (4.8)$$

La fonction de distribution est donnée par la relation suivante :

$$p(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}R\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln\left[\frac{R}{R_0}\right]}{\sigma}\right)^2\right) \quad (4.9)$$

Si l'on se place à $qR \ll 1$, le facteur de forme d'une sphère s'écrit alors de la façon suivante :

$$P(q) \approx \exp^{-\frac{(qR_g)^2}{3}} \approx 1 - \frac{(qR_g)^2}{3} \text{ avec } R_g^2 = 3/5R^2 \quad (4.10)$$

Ce domaine de q est appelé domaine de Guinier et permet de déterminer le rayon de giration d'un objet.

Lorsque l'on se place à des valeurs de $qR \gg 1$, on se trouve alors, pour un *objet compact*, dans le domaine dit de Porod où le facteur de forme s'écrit alors :

$$P(q) \propto 9/2(qR)^4 \quad (4.11)$$

Cette décroissance de l'intensité diffusée aux grands q en q^{-4} est typique des interfaces d'objets compacts, dont l'interface avec l'extérieure est abrupte.

– Chaîne gaussienne

Une chaîne gaussienne est une chaîne qui effectue une marche aléatoire dont le déplacement carré moyen $\langle r^2 \rangle$ est proportionnel au nombre N de pas de longueur a . Le facteur de forme d'une chaîne gaussienne s'écrit de la manière suivante :²¹⁷

$$P(q) = \frac{2(e^{-X} - 1 + X)}{X^2} \text{ avec } X = q^2 R_g^2 \quad (4.12)$$

Une façon de représenter cette fonction est la représentation de Kratky qui consiste à tracer non plus $I = f(q)$ mais $q^2 I(q) = f(q)$. En effet, pour des grandes valeurs de q , le facteur de forme tend vers $2/q^2 R_g^2$

– Chaîne à volume exclu

Une chaîne à volume exclu correspond à une structure moins compacte qu'une chaîne gaussienne, due au gonflement des chaînes par du solvant. Le facteur de forme d'une chaîne à volume exclu ne possède pas de forme analytique simple, mais a été calculé numériquement.

Il est établi qu'aux q intermédiaires, celui-ci varie tel que :

$$P(q) \propto q^{-1.7} \quad (4.13)$$

La dimension fractale de l'objet se retrouve donc dans la décroissance de I observée à grands q comme représenté sur la figure 4.3

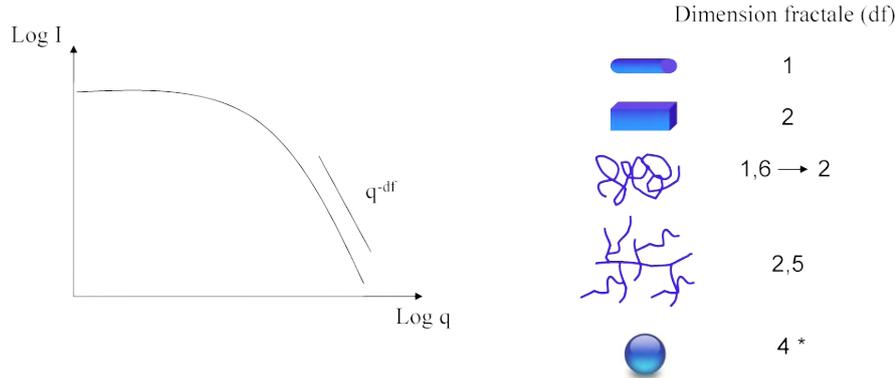


FIG. 4.3: Dimension fractale d'un objet et pente

4.2.3 Facteur de structure

Le facteur de structure permet de caractériser l'état de dispersion des objets dans le milieu dans lequel ils se trouvent. Grâce au facteur de structure on peut, par exemple, caractériser les phénomènes d'attraction (état d'agrégation), de répulsion, ainsi que l'intensité de ces interactions. Le facteur de structure est, par définition, égal à 1 aux grands q c'est-à-dire à l'échelle des objets individuels.

4.2.4 Intensité totale diffusée

La figure 4.4 représente des objets dispersés dans un milieu. L'intensité totale (ici en bleu) est le produit du facteur de forme (en rouge) et du facteur de structure (en jaune). Jusqu'à une échelle égale à la taille de l'objet, c'est la distribution interne des composants individuels (molécules, unités répétitives) qui domine et se traduit par le facteur de forme. A une échelle supérieure, en considérant les objets comme des centres diffusants discrets, on peut définir un facteur de structure inter objet qui se convolue avec le facteur de forme sous la forme d'un produit dans l'espace des q . Lorsque le facteur de structure est suffisamment important, il apparaît dans ce produit et permet de déterminer une distance caractéristique entre objets (à $q = 2\pi/D$). A concentration faible, lorsque les forces à grandes distances sont écartées, le facteur de structure est plat, et l'on accède

au facteur de forme. Le plateau de diffusion du facteur de forme permet de déterminer une taille d'objet (débutant à $q = 1/R$).

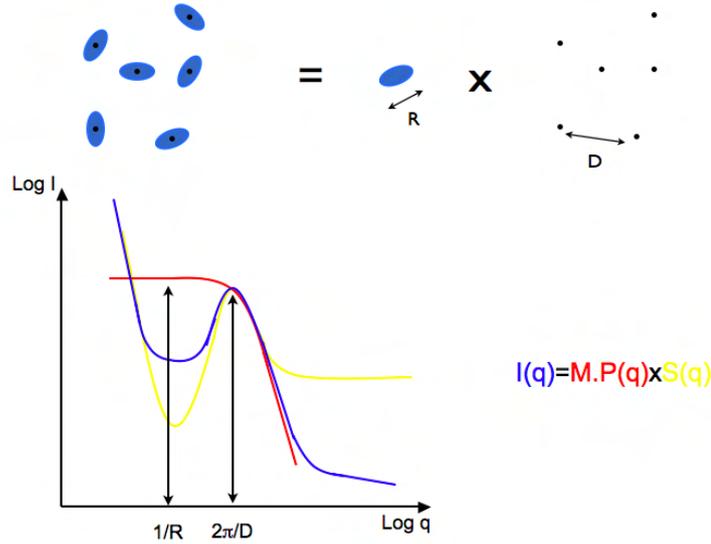


FIG. 4.4: Représentation schématique de l'intensité totale d'un signal de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.

4.3 Traitement du signal

Le traitement des données expérimentales a été effectué à l'aide du logiciel Pasidur, développé au LLB, en suivant les procédures standards décrites dans la littérature²¹⁸ et en utilisant l'eau comme standard de calibration.

Une étape de traitement des données brutes est nécessaire avant d'interpréter les résultats. Il faut dans un premier temps soustraire au signal brut de l'échantillon la diffusion due à la cellule utilisée. Il faut également tenir compte de l'efficacité du détecteur (différence d'efficacité des cellules du détecteur). Pour ce faire, il faut mesurer un échantillon dit "incohérent", c'est à dire un échantillon qui va diffuser de manière identique dans toutes les directions de l'espace pour donner un signal plat. En général, on utilise de l'eau légère. Il suffit alors de diviser la mesure de l'échantillon par la mesure de l'incohérent. L'intensité ainsi obtenue est dite normée par rapport à l'eau. Pour passer en intensité absolue, il faut multiplier les intensités normées par l'intensité ($d\sigma/d\Omega$) de l'eau.

L'intensité absolue s'exprime donc de la manière suivante :

$$I_{abs} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{H_2O} \times \left(\frac{\frac{I_{ech}}{T_{ech.d}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv.d}}}{\frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv}}} \right) \quad (4.14)$$

où T sont les différentes transmissions et d l'épaisseur des échantillons en mm.

La valeur de $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O}$ permet de passer des unités arbitraires en unités absolues (cm^{-1}). Pour cela, on mesure un échantillon qui diffuse fortement (graphite) en présence ou non d'un atténuateur (plexi). On mesure également le faisceau direct avec l'atténuateur en prenant garde de ne pas saturer le détecteur. La mesure du faisceau direct avec plexi nous donne $(I_0A\epsilon)_{plexi}$ où I_0 est le flux de neutrons par unité de temps et de surface, A la section du faisceau et ϵ l'efficacité du détecteur. La transmission de l'atténuateur utilisé (le plexi) est donnée par la relation suivante :

$$T_{plexi} = I(\text{graphite})_{plexi}/I(\text{graphite})_{sans\ plexi} \quad (4.15)$$

$$I_0A\epsilon = (I_0A\epsilon)_{plexi}/T_{plexi} \quad (4.16)$$

On obtient donc pour l'intensité de l'eau légère :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{H_2O} = \frac{\left(\frac{I_{H_2O}}{T_{H_2O}} - \frac{I_{cv}}{T_{cv}}\right)}{\Delta\Omega \cdot 0,1 \cdot I_0A\epsilon} \quad (4.17)$$

où $\Delta\Omega$ est l'angle solide d'une cellule du détecteur (sa surface est divisée par la distance au carré entre l'échantillon et le détecteur), et $0,1$ est un coefficient permettant de se rapporter à des épaisseurs en cm. La moyenne (en q) de cette quantité est le préfacteur par lequel il faut ensuite multiplier le résultat primaire pour avoir les intensités en unités absolues.

Lorsque ceci est fait, il reste ensuite à soustraire la partie incohérente du signal. Pour cela, le solvant de l'échantillon est mesuré seul. Cette mesure permet d'accéder au bruit de fond incohérent, indépendant de q , qui peut donc être soustrait après un traitement similaire à celui décrit précédemment au signal de l'échantillon. En pratique, on peut également utiliser la méthode dite du "point loin" qui consiste à soustraire au signal de l'échantillon à tous les q la valeur de ce signal à la limite des grands q .

4.4 Analyse des particules de silice par DNPA

Les intensités utilisées lors de l'interprétation des résultats sont en unités absolues. Elles sont données après soustraction du témoin et correction du facteur de normalisation.

4.4.1 Particules de silice nues

Les expériences ont été réalisées dans l'eau légère car le contraste entre les particules de silice et l'eau est suffisant (cf. figure 4.2). La caractérisation des particules de silice a été faite à différentes fractions volumiques en particule de silice. On peut voir sur le graphe 4.5 que l'on a une augmentation de l'intensité avec la concentration. Plus l'échantillon est concentré et plus le pic de structure des particules de silice est présent et visible ; à faible concentration, le pic de structure tend vers 1 et l'intensité de l'échantillon n'est alors plus que fonction du facteur de forme de l'objet analysé. De plus ce pic de structure se déplace vers des valeurs de q petites lorsque la concentration en silice décroît.

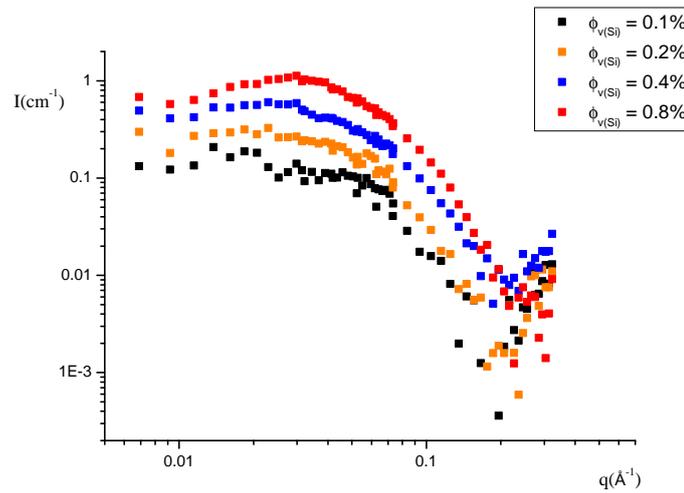


FIG. 4.5: Signal de diffusion de la silice à différentes fractions volumiques

Cette évolution de la valeur de q au sommet du pic nous apporte des informations quant à la nature du régime dans lequel on se trouve. En effet, lorsque l'on trace l'évolution de q_{pic} en fonction de la fraction volumique, on obtient une droite de pente $1/3$. Cette valeur de pente peut s'expliquer de la manière suivante : si l'on considère que les particules sont dans un réseau cubique de maille d (cf. figure 4.7) alors la fraction volumique s'exprime ainsi :

$$\phi_v = \frac{V_{sphere}}{V_{total}} = \frac{4/3\pi R^3}{d^3} \propto C \quad (4.18)$$

où R est le rayon des sphères, d l'arête du cube et C la concentration.

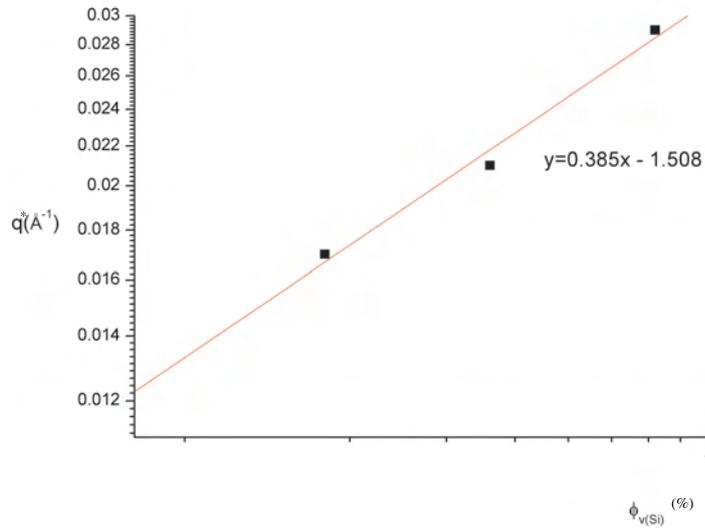


FIG. 4.6: Evolution de q_{pic} en fonction de la fraction volumique en silice

La valeur de q au pic est alors supposée de la forme :

$$q_{pic} = \frac{2\pi}{d} \quad (4.19)$$

On trouve donc bien une dépendance en $1/3$ entre la valeur de q et la concentration. Cette dépendance s'observe dans le cas de particules en régime répulsif.

Pour déterminer la taille des objets mesurés en diffusion de neutrons, on peut procéder de différentes manières. Dans un premier temps, il est possible de déterminer la taille des particules en s'appuyant sur la valeur de q au maximum d'intensité.

Le volume total de l'échantillon (V_{tot}) peut donc être décomposé en n cubes, n étant le nombre de

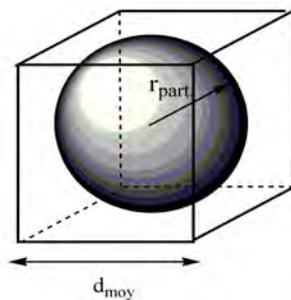


FIG. 4.7: Représentation d'un cube contenant une particule

particules. Connaissant la fraction volumique en particule et le d_{moy} on peut remonter au volume et donc au rayon de la particule.

$$d_{moy} = \frac{2\Pi}{q_{pic}} \quad (4.20)$$

$$V_{tot} = n d_{moy}^3 \quad (4.21)$$

$$V_{part} = \frac{4}{3}\Pi r^3 \quad (4.22)$$

La relation entre le rayon et la valeur de q du pic est donnée par l'équation 4.23

$$r = \frac{1}{q_{pic}} \sqrt[3]{6\Pi^2\Phi} \quad (4.23)$$

où r est le rayon d'une particule et ϕ est la fraction volumique en particule ($\phi = 8 \cdot 10^{-3}$)

Ici, la valeur de q au pic est de $0,029\text{\AA}^{-1}$, ce qui correspond alors à une taille de particules de 27\AA .

La taille des particules de silice peut également être déterminée, si on a accès au facteur de forme, $P(q)$, en se plaçant uniquement dans le domaine dit de Guinier c'est-à-dire pour des valeurs de $qRg < 1$, comme le montre l'équation 4.10. En traçant ensuite le logarithme de l'intensité diffusée en fonction de q^2 on pourra remonter au rayon de giration des particules.

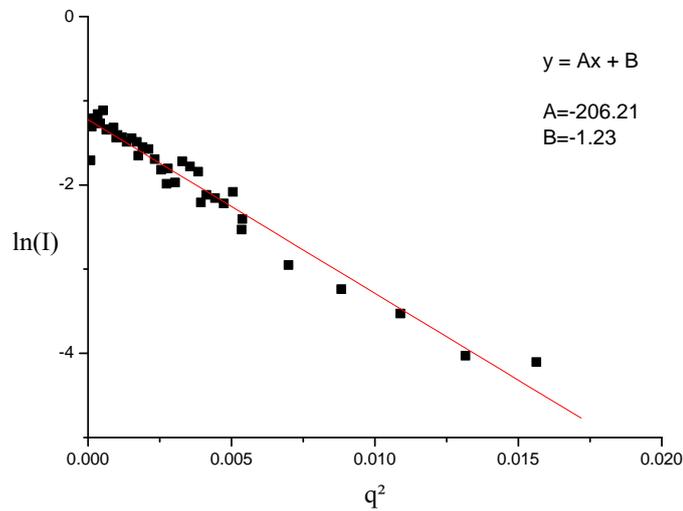


FIG. 4.8: Représentation de Guinier de particules de silice à 0,2%_v

La pente de la droite est égale au carré du rayon de giration sur 3. Pour les particules de silice en solution diluée à 0,2%_v (cf/ figure 4.8), on trouve un rayon de giration R_g de $24,9\text{\AA}$, ce qui correspond à un rayon de sphère R de $32,1\text{\AA}$. A 0,8%_v, le rayon obtenu par cette méthode est de 35\AA sur le spectre sans correction du $S(q)$.

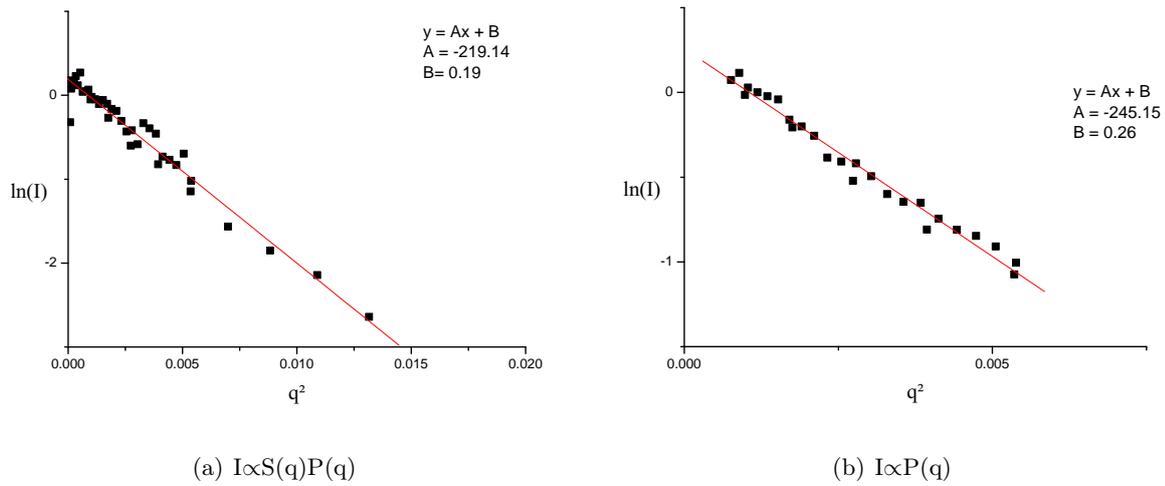


FIG. 4.9: Détermination du rayon des particules dans le domaine de Guinier, influence du $S(q)$ ($\phi_v = 0, 8\%$)

Enfin, il est possible de déterminer la taille des particules à l'aide de modèles mathématiques. En solution suffisamment diluée, c'est-à-dire lorsque le facteur de structure tend vers 1, l'intensité diffusée n'est fonction que du facteur de forme et donc de la taille de l'objet. On peut alors modéliser la courbe $I(q)=f(q)$ de nos particules avec l'équation 4.7 décrivant le facteur de forme d'une sphère, comme montré sur le graphe 4.10.

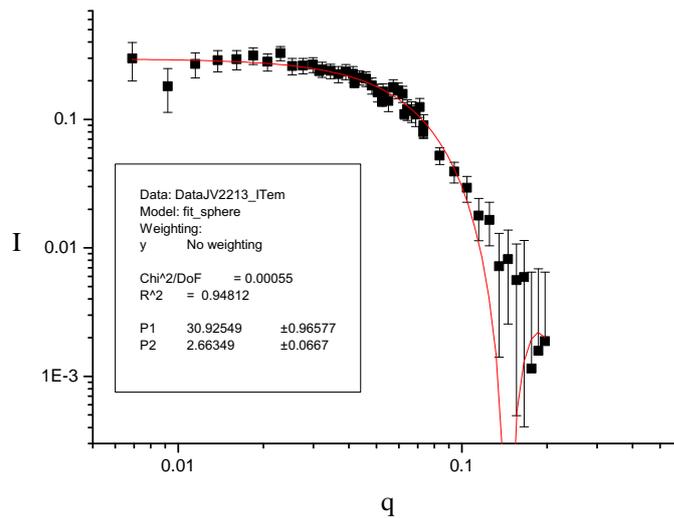


FIG. 4.10: Modélisation du facteur de forme sur des particules de silice à $0,2\%$ dans de l'eau

Par cette méthode, on trouve pour des particules de silice à $0,2\%$ une valeur de rayon de $31 \pm 1 \text{ \AA}$. La soustraction du témoin n'est pas parfaite à grands q , ce qui explique la déviation entre les

données expérimentales et la modélisation à grands q . Cette soustraction, perfectible, ne change rien aux valeurs obtenues par la modélisation. Les variations de l'intensité selon la soustraction à grands q étant faibles, celles-ci modifient peu l'allure de la courbe. La détermination du rayon des particules par cette méthode est néanmoins surestimée car cette expression ne tient pas compte de la polydispersité des particules.

Si l'on modélise maintenant, avec la même fonction, l'intensité diffusée pour des particules de silice à une fraction volumique de $0,8\%$, on obtient un rayon égal à $27 \pm 1,5 \text{ \AA}$ seulement. Cette différence s'explique par l'importance du facteur de structure sur l'intensité diffusée qui, dans ce cas, engendre une erreur sur la détermination de la taille des particules. Pour s'affranchir de ce problème, il nous faut estimer ce facteur de structure. Pour ce faire, nous avons considéré que dans le cas des particules à $0,2\%$, le facteur de structure est égal à 1. En utilisant l'équation 4.24 on peut remonter à son expression. En effet, dans le cas de particules sphériques dures, le facteur de forme ne varie pas avec la concentration.

$$\frac{I_{0,8\%v}/\phi_{0,8\%v}}{I_{0,2\%v}/\phi_{0,2\%v}} = \frac{P_{0,8\%v}(q)S_{0,8\%}(q)}{P_{0,2\%v}(q)S_{0,2\%}(q)} = S(q)_{0,8\%} \quad (4.24)$$

Il suffit donc de diviser l'intensité diffusée à $0,8\%$ par le $S(q)_{0,8\%}$ estimé par l'équation 4.24 pour avoir une bonne idée du facteur de forme des particules à cette concentration. Comme on peut le voir sur les graphes 4.11, lorsque l'on s'affranchit du signal du facteur de structure (figure (b)) on trouve une taille de particules proche de celle déterminée pour les particules à $0,2\%$ dans le *sol* c'est-à-dire une taille de particules de $31 \pm 1 \text{ \AA}$.

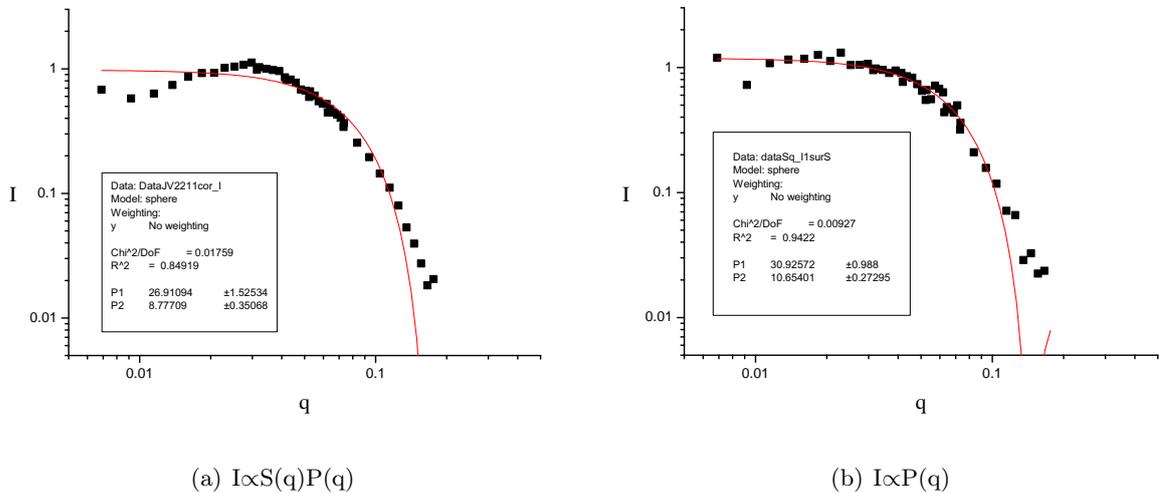


FIG. 4.11: Influence du $S(q)$ sur la détermination du rayon de particules ($\phi_v = 0,8\%$)

Afin d'améliorer la détermination de la taille des particules, il faut tenir compte de la polydispersité des particules. La polydispersité s'exprime par une fonction de distribution log-normale 4.9. Le traitement tenant compte de la polydispersité a été fait à l'aide du logiciel Matlab[®]. Le résultat obtenu sur les particules de silice à 0,2‰ dans l'eau est représenté ci dessous (4.12). Pour faciliter le travail sous Matlab, les données utilisées pour ce traitement ont été amputées des valeurs à grands q qui présentaient une mauvaise soustraction du témoin. Par ce traitement, on

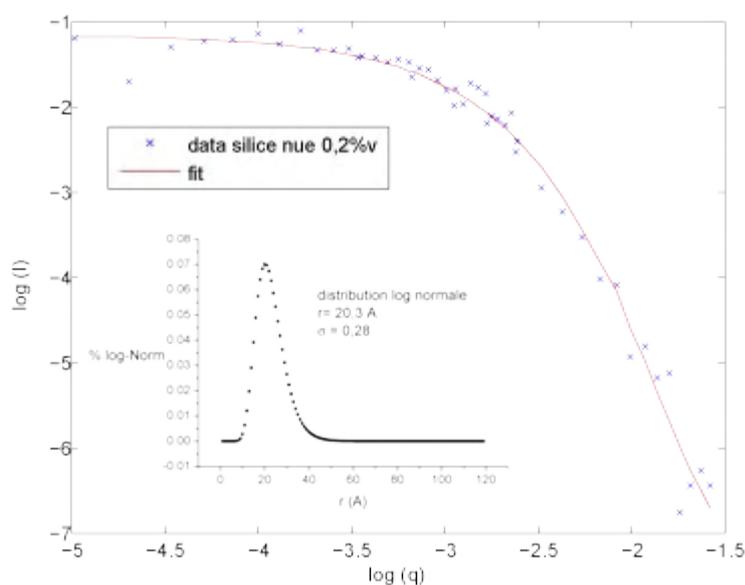


FIG. 4.12: Modélisation du facteur de forme sur des particules de silice à 0,2‰ dans de l'eau en tenant compte de la polydispersité des particules

trouve un rayon moyen de 20,3Å et une polydispersité de 0,28 en log normale.

Toutes ces différentes valeurs nous donnent une fourchette de rayon assez bien définie, le tableau ci-dessous (4.2) reprenant les différents résultats obtenus.

$\phi_{vSi}(\%)$	Méthode utilisée	rayon (Å)	
0,8		q_{pic}	26,9
0,2		Guinier	32
0,8		Guinier	35
0,2		sphère dure	31
0,8		sphère dure	27
0,8 corrigé du S(q)		sphère dure	31
0,2		sphère dure polydisperse	20,3
0,8 corrigée du S(q)		Guinier	33

TAB. 4.2: Comparaison des rayons obtenus selon les différentes méthodes de calcul

La taille des particules obtenue montre donc que la méthode développée par Persello nous permet de synthétiser des particules de silice nanométriques. La taille de ces particules est assez bien définie. Afin d'avoir le rayon "vrai", il faudrait non seulement tenir compte de la polydispersité, comme nous l'avons fait, mais aussi du facteur de structure. Néanmoins, les différentes méthodes utilisées ici nous permettent d'obtenir des informations suffisamment précises, pour estimer la qualité de la synthèse des particules qui nous serviront à juger de l'influence du greffage et de la polymérisation sur l'éventuelle agrégation des particules.

4.4.2 Particules greffées par un amorceur

L'étape de greffage d'un amorceur à la surface des particules de silice est une étape déterminante pour la conservation de la stabilité colloïdale des particules. Ainsi, le caractère hydrophobe plus ou moins marqué de l'amorceur silylé peut entraîner une déstabilisation des particules et donc leur agrégation. C'est pourquoi une attention toute particulière a été portée sur la caractérisation des particules greffées par les amorceurs d'ATRP et de NMP. L'analyse par DNPA, complétée par l'étude par RMN, permet alors de conclure quant à la qualité du greffage, c'est-à-dire greffage efficace et conservation de la stabilité colloïdale.

Nous avons étudié des particules greffées par l'amorceur d'ATRP **7** ainsi que par l'alcoxyamine **8**.

FIG. 4.13: Amorceurs greffés à la surface des particules : amorceur d'ATRP 7 et alcoxyamine 8

Les particules greffées par ces amorceurs ont été caractérisées pour différentes fractions volumiques en silice, afin de déterminer le type de régime d'interactions ainsi que la concentration idéale permettant de s'affranchir du pic de structure. Les particules caractérisées par DNPA ont été obtenues selon la méthode développée dans la partie 2.3. Les différentes conditions de greffage analysées sont reprises dans le tableau 4.3.

amorceur greffé	densité visée		ϕ_v Si %
	amorceurs/particules	amorceurs/nm ²	
<u>7</u> hydrolysé	50	0,45	0,8
	50	0,44	0,8
	50	0,45	0,4
	50	0,45	0,2
<u>7</u>	50	0,45	0,1
	100	0,9	0,8
	100	0,9	0,2
	100	0,9	0,1
<u>8</u>	50	0,2	0,8
	50	0,45	0,4
	50	0,45	0,2
	50	0,45	0,1
	50	0,45	0,8
	100	0,9	0,2

TAB. 4.3: Récapitulatif des différentes conditions de greffages analysées par DNPA

4.4.2.1 Particules greffées d'un amorceur d'ATRP

Afin de vérifier la qualité du greffage de l'amorceur 7 sur les particules de silice, nous avons comparé le signal des particules nues avec le signal diffusé par des particules greffées. Cette analyse a été conduite sur des particules à deux densités de greffage théoriques, 50 et 100 amorceurs par particule.

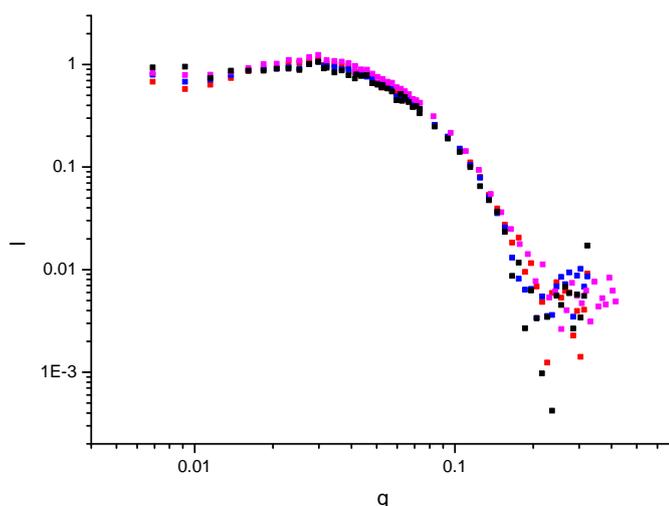


FIG. 4.14: Comparaison des intensités diffusées entre particules nues et particules greffées par un amorceur d'ATRP **7**

(■) Particules nues 0,8%_v, (■) particules greffées 0,8%_v, sans hydrolyse, densité visée 50, (■) particules greffées 0,8%_v, sans hydrolyse, densité visée 100, (■) particules greffées 0,8%_v, avec hydrolyse, densité visée 50.

Le graphe 4.14 montre clairement que les différents signaux se superposent parfaitement sur presque tout l'ensemble du domaine de q , et qu'il n'y a pas d'augmentation notable du signal aux petites valeurs de q . L'étape de greffage du précurseur à la surface des particules n'entraîne donc pas d'agrégation notable des particules. L'intensité du signal diffusé aux plus petits angles peut être légèrement supérieure lorsque la densité de greffage est plus grande, ou après hydrolyse au préalable du précurseur. Cependant le greffage de l'amorceur **7** ne modifie pas la stabilité du *sol* de particules, car nous n'observons pas de remontée franche du signal pour des petites valeurs de q . Comme pour les particules nues, l'analyse de l'évolution de la position du pic de structure, en fonction de la fraction volumique en particules, nous renseigne sur le régime dans lequel se trouvent les particules greffées. La dépendance entre la valeur de q et la concentration est encore $1/3$, et ceci pour les deux densités de greffage étudiées, attestant que le système conserve un régime répulsif après greffage. Le greffage d'un amorceur d'ATRP à la surface des particules ne modifie donc pas non plus les interactions entre les particules.

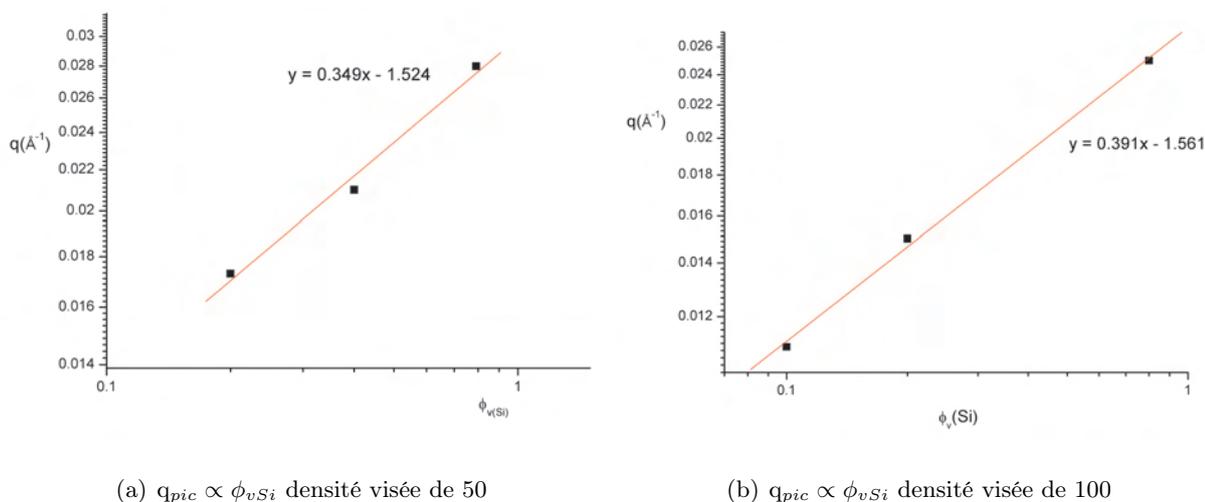


FIG. 4.15: Evolution de q_{pic} en fonction de la fraction volumique en silice, particules de silice greffées par l'amorceur d'ATRP **7**, à deux densités de greffage

La conservation de la stabilité colloïdale a été observée pour les deux densités de greffage étudiées. Cette étude par DNPA, en complément de celle menée par RMN, nous permet de conclure de manière positive sur l'efficacité de la stratégie mise en place pour le greffage de nanoparticules de silice en phase aqueuse par un amorceur d'ATRP.

4.4.2.2 Particules greffées d'une alcoxyamine

L'étape de greffage de l'alcoxyamine **8** ne donne pas de résultats comparables à ceux obtenus lors du greffage de l'amorceur d'ATRP. En effet, lors du greffage de l'alcoxyamine **8**, la *sol* de particules s'opacifie rapidement jusqu'à donner une solution d'apparence laiteuse. Cependant, le système reste dans cet état, il n'y a pas de séparation de phase franche. A cette opacification du milieu correspond également une modification du signal DNPA. En effet, comme le montre la figure 4.16, l'intensité diffusée par les particules greffées est supérieure à l'intensité diffusée par les particules nues. De plus, la remontée aux très petits angles est assez franche. Il est aussi à noter que l'intensité diffusée est identique, quelle que soit la densité de greffage visée (50 ou de 100 amorceurs/particule).

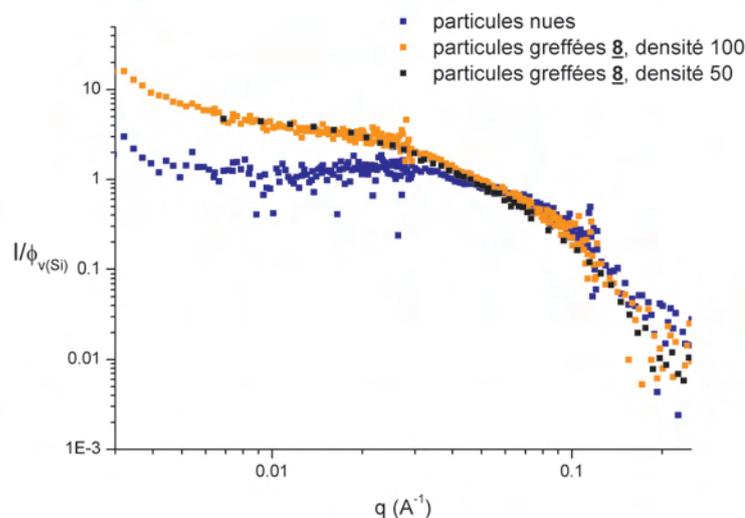


FIG. 4.16: Comparaison des intensités diffusées par des particules nues et par des particules greffées par **8**

Afin de remonter à la taille des particules greffées par une alcoxyamine, nous avons procédé comme pour les particules nues et les particules greffées par l'amorceur d'ATRP. A partir de l'approximation de Guinier (cf. figure 4.17), le rayon de giration calculé par ajustement linéaire est de 61\AA , ce qui correspond à un rayon de particule de $78,8\text{\AA}$. La modélisation du signal par un modèle de sphère dure donne une taille d'objet de $58,7\text{\AA}$. Par comparaison la taille des particules de silice nues déterminée à partir de l'approximation de Guinier est de 35\AA , et de 31\AA en utilisant un modèle de sphère dure.

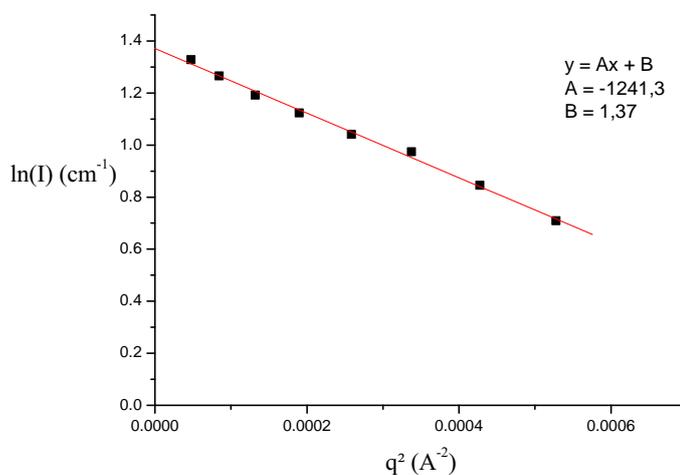
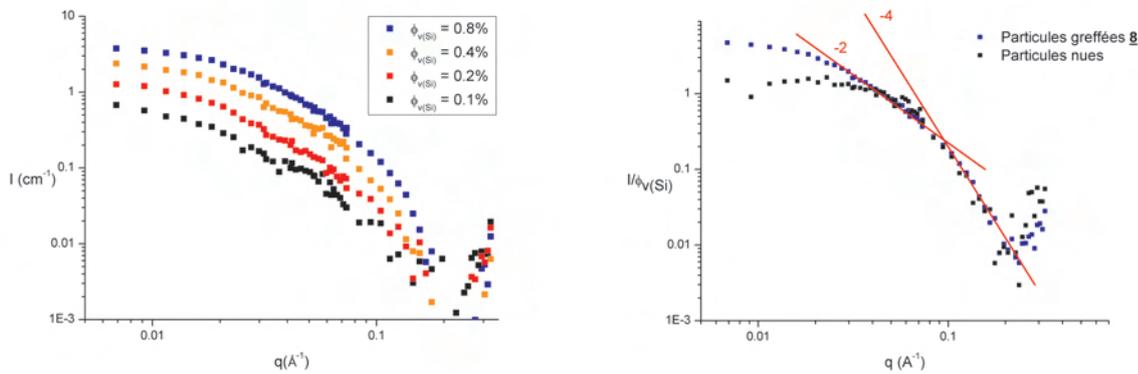


FIG. 4.17: Détermination par l'approximation de Guinier de la taille des particules greffées par **8**

L'analyse des spectres obtenus pour les différentes fractions volumiques en silice montre également une autre différence par rapport aux particules nues. Alors que les particules nues et les particules sur lesquelles a été greffé un amorceur d'ATRP présentent une décroissance en q^{-4} aux grands q (caractéristique d'une interface sphérique dure), les particules greffées par une alcoxyamine présentent aussi une décroissance en q^{-2} suivie d'une décroissance en q^{-4} comme on peut le voir sur les figures 4.18(a) et 4.18(b).



(a) Evolution du signal des particules greffées par l'alcoxyamine **8**, à différentes fractions volumiques (b) Comparaison des signaux observés pour des particules nues et des particules greffées par l'alcoxyamine **8**

FIG. 4.18: Particules de silice greffées par **8**

Cette rupture de pente entre q^{-4} et q^{-2} pourrait s'expliquer de la façon suivante :

- aux q intermédiaires, on regarde l'objet dans sa globalité, la pente en -2 tend à démontrer que les particules ne sont pas isolées mais tendent à former des enchaînements, éventuellement ramifiés, de particules.
- aux grands q on regarde non plus l'amas de particules mais à nouveau la particule unitaire, où l'on retrouve une pente en q^{-4} , caractéristique d'une interface abrupte et correspondant à la surface de la particule nue, encore visible en majorité parce que les amas ne sont pas totalement compacts.

Une autre situation pourrait être la présence d'une couronne organique hydratée d'alcoxyamine à la surface des particules, couronne qui contribuerait à l'intensité diffusée. Une représentation de ces deux types d'objets est illustrée sur la figure 4.19

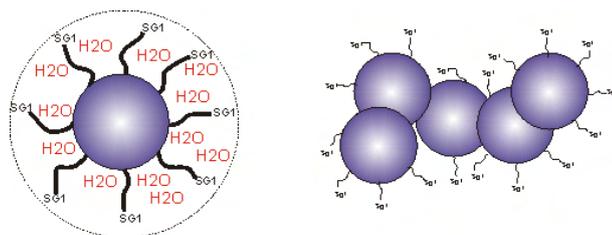
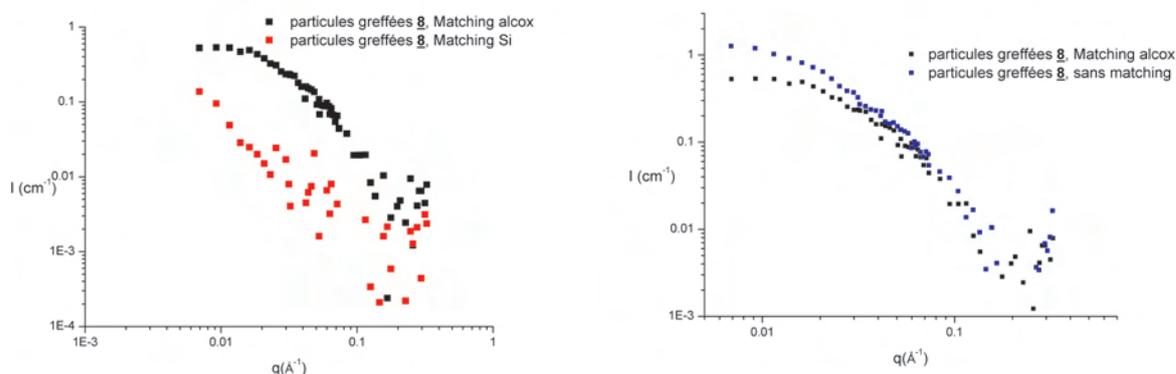


FIG. 4.19: Représentation d'une couronne organique hydratée et d'un agrégat de particules et pouvant expliquer le résultat de DNPA sur les particules greffées par une alcoxyamine

En prenant comme hypothèse seulement une agrégation sphérique des particules au cours du greffage, il est possible de calculer un nombre d'agrégation. Le nombre d'agrégation correspond au nombre de particules unitaires par amas, ce nombre est obtenu en divisant le cube du rayon de l'agrégat par le cube du carré du rayon d'une particule unitaire. Dans le cas des particules greffées par l'alcoxyamine **8**, le nombre de particules unitaires par agrégat est de 15. Néanmoins cette hypothèse d'une simple agrégation des particules, sans contribution de la couronne organique, ne permet pas d'expliquer la pente en q^{-2} observée aux moyens q . Cette décroissance en q^{-2} montre la contribution de la couronne organique hydratée, ce qui peut expliquer cette interface molle. Afin de valider ces hypothèses, nous avons alors étudié par DNPA des particules de silice greffées par l'alcoxyamine **8**, en annulant le contraste de la couronne organique, puis en annulant le contraste de la particule de silice.



(a) Signaux DNPA après soustraction des témoins

(b) Comparaison des signaux de particules de silice greffées par l'alcoxyamine **8** en matching de l'alcoxyamine ou sans matching

FIG. 4.20: Signaux de particules de silice greffées par l'alcoxyamine **8** en matching de la particule et en matching de l'alcoxyamine

La contribution de la couronne organique au signal est relativement faible, comme illustré dans les figures 4.20(a) et 4.20(b). L'analyse du signal diffusé par le coeur de silice nous renseigne sur l'état de la silice : ce signal est de la même forme que celui de l'objet entier mais d'intensité plus faible. Le signal des particules en matching de la couronne prouve une agrégation des particules ; l'intensité diffusée des particules greffées est supérieure à l'intensité diffusée par les particules nues. Le rayon des particules déterminé, en se plaçant dans le domaine de Guinier, est de 73,5Å. Cette taille de particule correspond à un agrégat de 12 particules unitaires par amas. La modélisation du signal par un modèle de sphère dure donne un rayon de 54,8Å. Les tailles des particules en matching de la couronne organique, obtenues à partir de ces différentes méthodes, sont légèrement plus faibles que les tailles obtenues à partir du signal non matché, comme le montre le tableau 4.4. La participation de la couronne d'alcoxyamine au signal diffusé s'explique par la taille de l'alcoxyamine greffée à la surface des particules. La contribution de la couronne organique observée ici, n'apparaît pas lors de l'analyse de particules greffées par l'amorceur d'ATRP à la surface des particules, amorceur qui est de plus petite taille.

Le greffage de l'alcoxyamine **8** à la surface des particules entraîne donc une agrégation, limitée, des particules de silice. Il y a donc bien une contribution au signal de la couronne même si celle-ci reste relativement faible.

Méthode	taille (Å)		Variation (%)
	sans matching	matching	
Guinier	73,5	68,2	7,2
Debye	65,9	60,9	7,6
Sphère dure	58,7	54,8	6,6

TAB. 4.4: Comparaison des résultats

Grâce à la caractérisation par DNPA des particules greffées, couplée à la RMN du solide, nous avons pu mettre en évidence l'efficacité de la méthode développée pour le greffage de l'amorceur d'ATRP **7** à la surface de nanoparticules de silice en phase aqueuse. En effet, le greffage de cet amorceur à la surface des particules est quantitatif et n'entraîne pas d'agrégation des particules. De plus, l'analyse par DNPA, comme l'étude par RMN, nous a également permis de montrer que l'hydrolyse au préalable de la fonction alcoxysilane n'était pas indispensable au greffage.

Le greffage de l'alcoxyamine **8**, ne donne pas d'aussi bons résultats que le greffage de l'amorceur d'ATRP. L'analyse par RMN des particules greffées par l'alcoxyamine montre que l'efficacité de greffage de l'alcoxyamine est relativement élevée. Cependant, l'étude par DNPA montre que cette

étape de greffage s'accompagne d'une agrégation des particules ; toutefois, celle-ci est relativement restreinte. L'estimation du nombre de particules par agrégat est d'environ 12 et ne varie pas avec les densités de greffage visées.

Ces particules ont ensuite été utilisées pour la polymérisation du méthacrylate de diméthyle(aminoéthyle) à température ambiante et caractérisées par DNPA. L'étude par DNPA de particules polymérisées nous permet, non seulement, de mettre en évidence l'impact de la polymérisation sur la stabilité colloïdale des particules mais également de préciser, ou non, la présence, d'une couronne de polymère, et de déterminer les caractéristiques de cette couronne.

4.4.3 Particules greffées par des chaînes de polymère

Les particules de silice greffées par un amorceur d'ATRP (7) ont été utilisées pour la polymérisation du DMAEMA et caractérisées par DNPA. Les particules greffées par une alcoxyamine et utilisées en polymérisation n'ont, quant à elles, pas été caractérisées par DNPA. En effet, le trouble du milieu de polymérisation et l'apparition, aléatoire, d'un précipité lors de la polymérisation ne permettent pas une étude fiable par DNPA de la polymérisation par NMP. Les cinétiques des polymérisations étudiées dans ce chapitre sont décrites dans le chapitre 3. Lors de cette discussion nous détaillerons les résultats obtenus pour les polymérisations suivantes :

nom échantillon	$M_{n,theo}$ visé ($g \cdot mol^{-1}$)	temps de polymérisation (min)	conversion (%)
JV240-1p1	40 000	6	68
JV240-1p6		60	73
JV247-1p1	40 000	7	49
JV247-1p3		17	67
JV247-1p5		47	83
JV247-1p6		60	83
JV283-1p3	100 000	30	43
JV283-1p4		50	61
JV283-1p5		70	73
JV283-1p6		90	90

TAB. 4.5: Récapitulatif des échantillons de particules polymérisées étudiées par DNPA

Les conversions sont obtenues directement après prélèvement des échantillons lors de la polymérisation. Les calculs des concentrations et de matching sont déterminés à partir de ces différentes données. Néanmoins, nous avons pu constater que ces différents échantillons évoluaient au cours du temps. En effet, malgré le traitement apporté pour arrêter la polymérisation (fort barbotage

d'air jusqu'à coloration bleue de l'échantillon, preuve de la présence de Cu^{II}), nous avons constaté que ces échantillons redevenaient marron, couleur du milieu de polymérisation avant traitement par l'oxygène. De plus, la viscosité de ces échantillons augmente au cours du temps. Afin de confirmer ces observations nous avons recalculé les conversions de ces mêmes échantillons, stockés pendant un mois à 5°C .

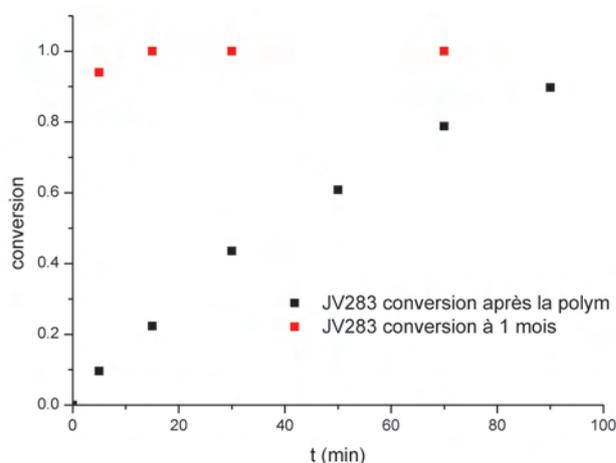


FIG. 4.21: Comparaison des conversions mesurées juste après la polymérisation et après 1 mois. Polymérisation JV283

Comme le montre la courbe 4.21, et ce malgré les traitements apportés, il est difficile de stopper complètement la polymérisation. Cette observation a également été faite sur plusieurs polymérisations et reste à ce jour inexplicée. Dans ces conditions, même s'il est difficile de conclure quant à l'évolution du signal de la couronne de polymère à la surface des particules, il est tout à fait possible d'apporter la preuve de la présence de ces chaînes à la surface des particules de silice. Nous avons également vérifié que l'erreur apportée par cette différence de conversion n'avait qu'une conséquence limitée sur la qualité du matching et donc n'entraînait pas d'erreur d'interprétation. Une fois ces vérifications faites, il est possible d'analyser les données expérimentales obtenues lors des expériences de DNPA.

4.4.3.1 Caractérisation du coeur de silice

Afin d'évaluer l'impact de la polymérisation sur la stabilité colloïdale du *sol* de particules, il est essentiel de suivre l'évolution de la taille des particules au cours de la polymérisation. Cette caractérisation est rendue possible en utilisant la technique du matching, c'est-à-dire en jouant

sur le proportion solvant hydrogéné/solvant deutéré du solvant d'analyse. Ceci permet ainsi de masquer le signal de la couronne organique.

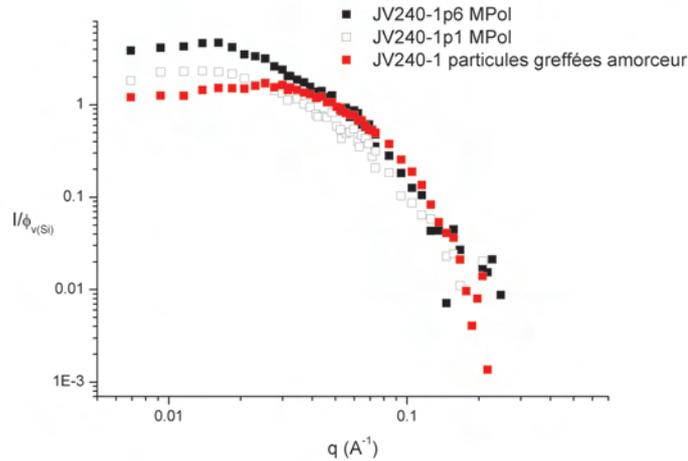
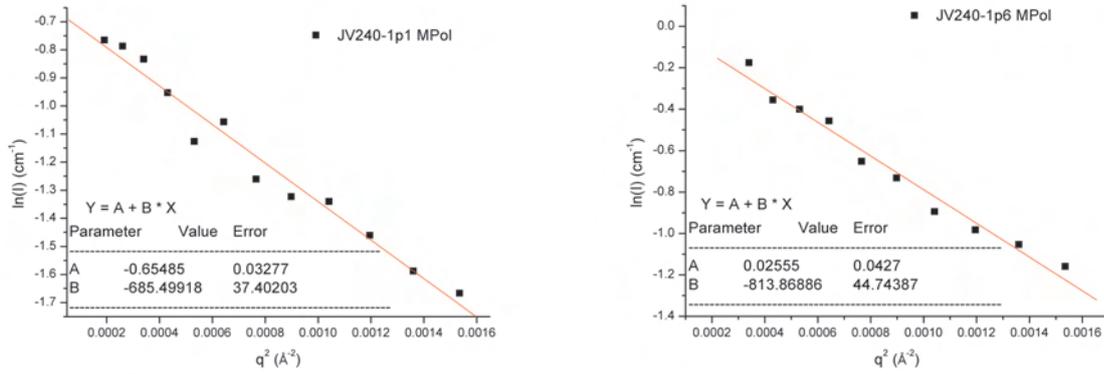


FIG. 4.22: Comparaison des signaux diffusés par les particules greffées par l'amorceur et du coeur de silice pour deux points cinétiques d'une polymérisation

Afin de choisir les modèles à utiliser pour caractériser le coeur de silice au cours de la polymérisation, nous avons comparé l'intensité diffusée par deux points cinétiques avec l'intensité diffusée par des particules de silice greffées par un amorceur de silice. Comme on peut le voir sur le graphe 4.22, la décroissance observée pour la particule de silice est comparable à la décroissance observée pour une particule greffée par un amorceur d'ATRP. Cette décroissance en q^{-4} , caractéristique d'une sphère nous permet de travailler avec des modèles de sphères. La comparaison des signaux montre également une évolution de l'intensité aux petits q avec la conversion. On a donc une augmentation de la taille des particules lors de la polymérisation.

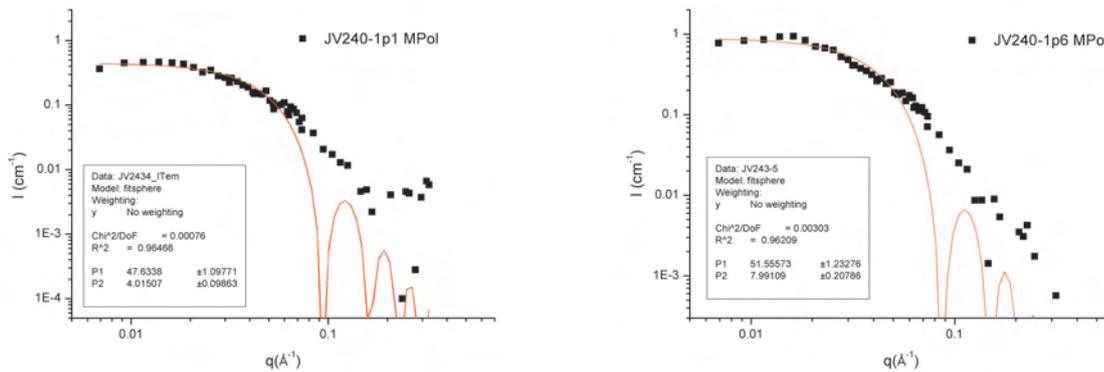
Comme pour les particules nues et les particules greffées par l'amorceur, la taille du coeur de silice a été déterminée dans un premier temps en se plaçant dans le domaine de Guinier ($qRg < 1$), en représentant le logarithme de l'intensité diffusée en fonction de q^2 , puis en utilisant un modèle de sphère dure. La confrontation des deux méthodes de détermination de la taille nous renseigne donc sur la forme des particules au cours de la polymérisation.

En faisant l'hypothèse d'une agrégation compacte, alors on peut utiliser les modèles de Guinier et de Debye. Les rayons des coeurs de silice obtenus dans la représentation de Guinier sont de $58,5\text{\AA}$ pour le premier point cinétique (JV240-1p1) et de $63,8\text{\AA}$ en fin de polymérisation (JV240-



(a) Représentation du signal DNPA du point JV240-1p1 dans le domaine de Guinier (b) Représentation du signal DNPA du point JV240-1p6 dans le domaine de Guinier

FIG. 4.23: Caractérisation du coeur de silice pour des points cinétiques JV240-1p1 et 1p6 dans le domaine de Guinier.



(a) Modélisation par une sphère dure de JV240-1p1 (b) Modélisation par une sphère dure de JV240-1p6

FIG. 4.24: Modélisation de l'intensité diffusée des points cinétiques JV240-1p1 et 1p6. Modèle de sphère dure.

1p6). La modélisation du signal par une sphère dure donne un rayon de $61,5\text{\AA}$ pour le premier point cinétique (JV240-1p1) et de $66,6\text{\AA}$ en fin de polymérisation (JV240-1p6). Par comparaison, le rayon des particules nues, déterminé dans le domaine de Guinier est de 32\AA , et de 31\AA avec un modèle de sphère dure. L'étape de polymérisation entraîne donc une agrégation des particules de silice. Cette agrégation est cependant assez modérée. Elle peut être le fait du monomère ou du système catalytique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons alors étudié le comportement des particules greffées en présence de monomère, mais sans ajouter le système catalytique, déclencheur de la polymérisation. Comme le montre la figure 4.25 la présence de monomère dans le *sol* entraîne une forte agrégation des particules de silice. En comparaison, l'agrégation des particules au cours de la polymérisation est beaucoup plus limitée. Elle est donc provoquée par la présence

du monomère et contrebalancée par la polymérisation.

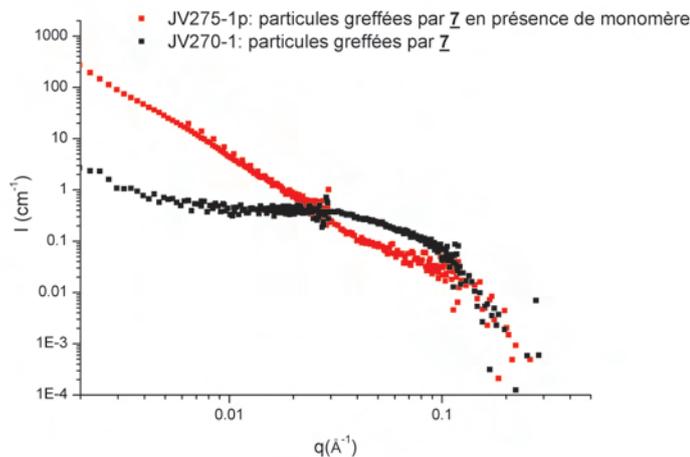


FIG. 4.25: Comparaison des signaux des particules greffées en suspension dans l'eau et en suspension dans un mélange eau/DMAEMA

L'analyse des signaux pour ces différents points cinétiques nous renseigne en effet sur l'évolution lente de la taille des particules au cours de la polymérisation. Ainsi, on note une légère augmentation de la taille du coeur de silice au cours de la polymérisation. En se basant sur les rayons déterminés dans le domaine de Guinier, on constate que le nombre de particules unitaires par agrégat passe de 6 pour le premier point cinétique, à 8 pour le dernier point cinétique.

Les mêmes résultats ont été obtenus lors de l'analyse du coeur de silice de la polymérisation JV247, comme on peut le voir sur les figures 4.26. On note ainsi une augmentation de la taille du coeur de silice par rapport aux particules nues ou greffées par l'amorceur. Ainsi les rayons, obtenus avec un modèle de sphère dure, sont de $61,2\text{\AA}$ pour le point cinétique 1, de $56,9\text{\AA}$ pour le point cinétique 3 et de $60,7\text{\AA}$ pour le point cinétique 5. Comme pour la polymérisation JV240, on a une légère agrégation.

En résumé, alors que l'étape de greffage des particules par un amorceur d'ATRP n'entraîne pas de modification de la taille et de la forme des particules, l'étape de polymérisation entraîne une légère agrégation des particules. Néanmoins cette agrégation, due à la présence du monomère, reste limitée lorsque la polymérisation est lancée, et évolue peu au cours du temps. L'état d'agrégation est constant lorsque l'on reproduit la polymérisation. Ce dernier point est particulièrement intéressant car il montre la reproductibilité de la méthode et sa robustesse.

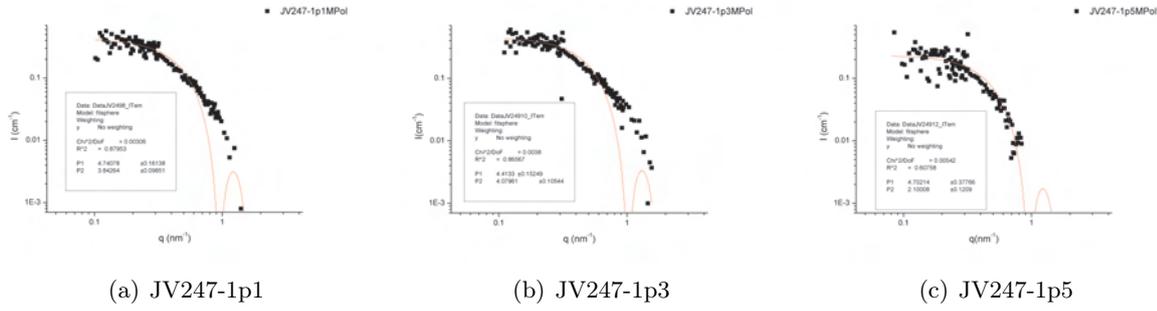


FIG. 4.26: Modélisation de l'intensité diffusée des points cinétiques JV247-1p1 et 1p3 et 1p5. Modèle de sphère dure.

Nom échantillon	Rayon		nbre d'agrégation obtenu avec R_g Guinier
	Guinier (Å)	Sphère dure (Å)	
JV240-1p1	58,5	61,5	6
JV240-1p6	63,8	66,6	8
JV247-1p1		61,2	
JV247-1p3		56,9	
JV247-1p5		60,7	

TAB. 4.6: Récapitulatif des valeurs des rayons des particules déterminés par DNPA

4.4.3.2 Caractérisation des chaînes de polymère greffées

Les polymérisations à la surface des particules de silice ont été conduites sans amorceur libre. Les résultats de RMN concernant l'étape de greffage ont montré un taux de greffage quantitatif des amorceurs d'ATRP. Par conséquent, toute polymérisation observée ne peut avoir lieu qu'à la surface des particules.

Les chaînes de polymère ont été caractérisées en éteignant la contribution de la silice (matching). Dans ces conditions, le signal diffusé décroît en q^{-2} , ce qui correspond à un signal de chaînes gaussiennes. Cette première observation est la preuve de la présence de chaînes de polymères greffées à la surface des nanoparticules de silice. Cette décroissance en q^{-2} nous renseigne aussi sur les modèles à utiliser pour déterminer la structure de nos objets. Ainsi, on ne peut utiliser un modèle de couronne dense, qui suppose une décroissance en q^{-4} . Afin de déterminer la taille des chaînes à la surface des particules, nous avons utilisé en première approximation un modèle de chaînes gaussiennes, modèle prenant en compte une décroissance en q^{-2} du signal diffusé. Ce modèle permet de remonter au rayon de giration des chaînes présentes à la surface des particules.

Ainsi, les rayons de giration déterminés par cette méthode sont de $51,86 \pm 0,66 \text{ \AA}$ pour le premier point cinétique (JV240-1p1) et de $54,36 \pm 0,83 \text{ \AA}$ pour le point cinétique JV240-1p6. Il

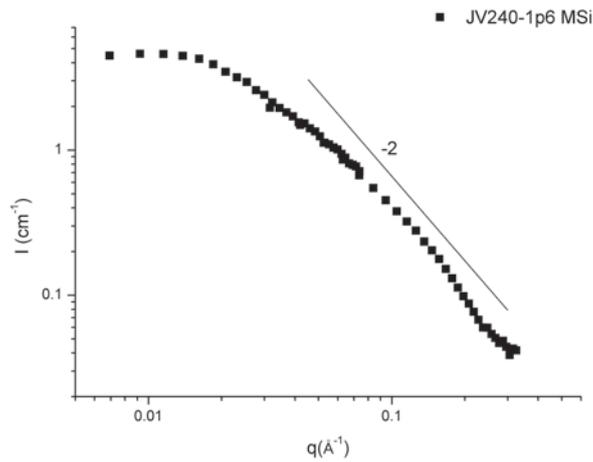
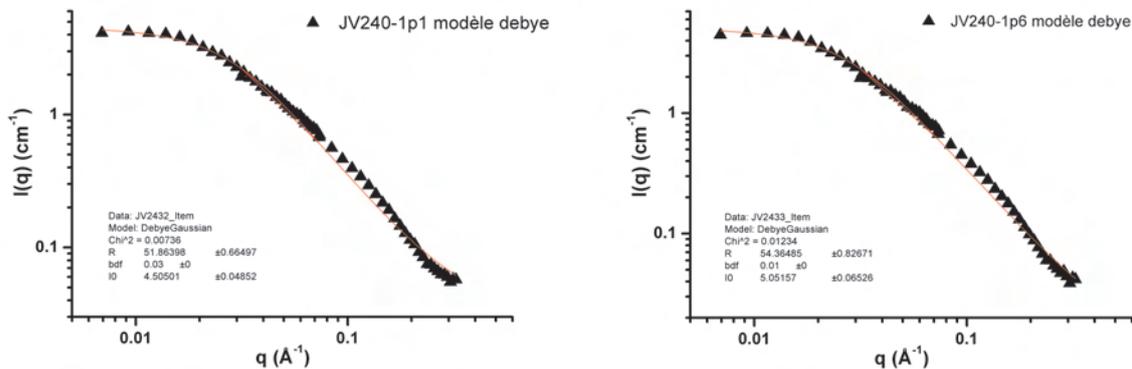


FIG. 4.27: Intensité diffusée en matching de la silice par les chaînes de polymère greffées à la surface des particules



(a) Modélisation du signal DNPA de l'échantillon JV240-1p1 par un modèle de chaînes gaussiennes (b) Modélisation du signal DNPA de l'échantillon JV240-1p6 par un modèle de chaînes gaussiennes

FIG. 4.28: Modélisation du signal de la couronne de polymère des points cinétiques JV240-1p1 et JV240-1p6 avec un modèle de chaînes gaussiennes

y a donc peu de différence entre les tailles des chaînes des deux points cinétiques. Les points cinétiques étudiés ont des conversions très proches (respectivement 68 et 73%); par conséquent, les tailles des chaînes sont sans doute très proches.

Afin de vérifier la reproductibilité de la méthode, nous avons choisi de caractériser une seconde polymérisation, conduite dans des conditions identiques. Les résultats des deux polymérisations sont très proches. Ainsi, à conversion comparable, le rayon de giration, déterminé avec un modèle de chaînes gaussiennes, se révèle très proche; le rayon de giration du point cinétique JV240-1p6 est de $51,86\text{\AA}$ et de $53,25\text{\AA}$ pour le point cinétique JV247-1p6.

Par contre, on ne note pas d'évolution du rayon de giration avec une évolution de la conversion

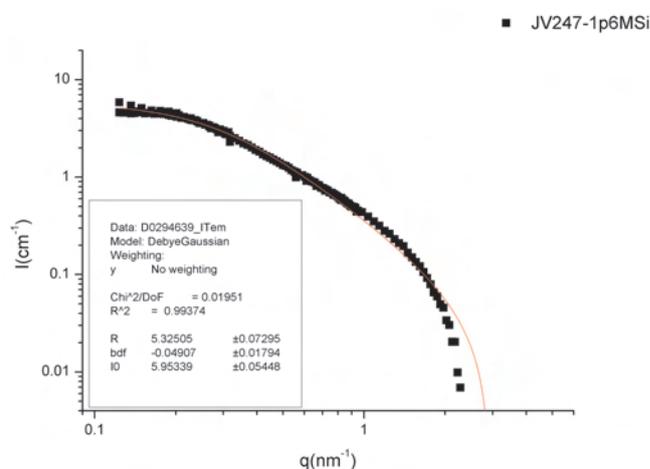


FIG. 4.29: Modélisation du signal de la couronne de polymère du point cinétique JV247-1p6

des différents prélèvements. Cette constance du rayon de giration des chaînes de polymère à la surface des particules pourrait s'expliquer par les problèmes rencontrés pour arrêter la polymérisation de manière efficace.

Nous avons montré ici, *via* la DNPA, pour la première fois la présence de chaînes de polymère à la surface des nanoparticules en phase aqueuse. De plus, on note que, comme pour le coeur de silice, les rayons de giration sont très proches pour deux polymérisations conduites dans des conditions identiques. Le mode opératoire mis au point ici permet donc une bonne reproductibilité des résultats.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3, lorsque la masse molaire visée est de 100 000 g.mol⁻¹, la cinétique de polymérisation est fortement ralentie. Dans ce cas, les conversions en monomères des différents prélèvements sont très différentes. Cette évolution progressive de la conversion au cours du temps permet une étude de l'évolution de la couronne organique au cours de la polymérisation. L'analyse des intensités diffusées par les différents échantillons de cette polymérisation ne montre pas d'évolution du signal au cours du temps. Comme nous l'avons montré au début de cette discussion, grâce au graphe 4.21, le traitement apporté pour arrêter la polymérisation semble insuffisant ; la polymérisation continue dans les échantillons après prélèvement. Il est alors compréhensible que les intensités diffusées pour les différents points cinétiques étudiés soient comparables (cf. figure 4.30).

Si, dans ces conditions, il est difficile de tirer une conclusion quant au contrôle de la polymé-

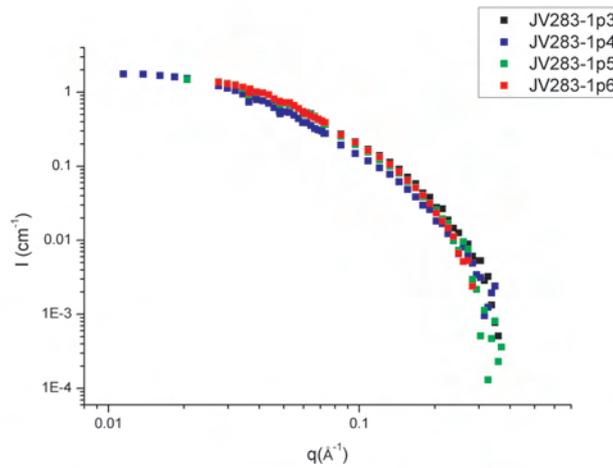


FIG. 4.30: Intensité diffusée par les différents points cinétiques de la polymérisation JV283

risation, il est néanmoins possible de caractériser les chaînes greffées à la surface des particules à l'aide d'un modèle de chaînes gaussiennes.

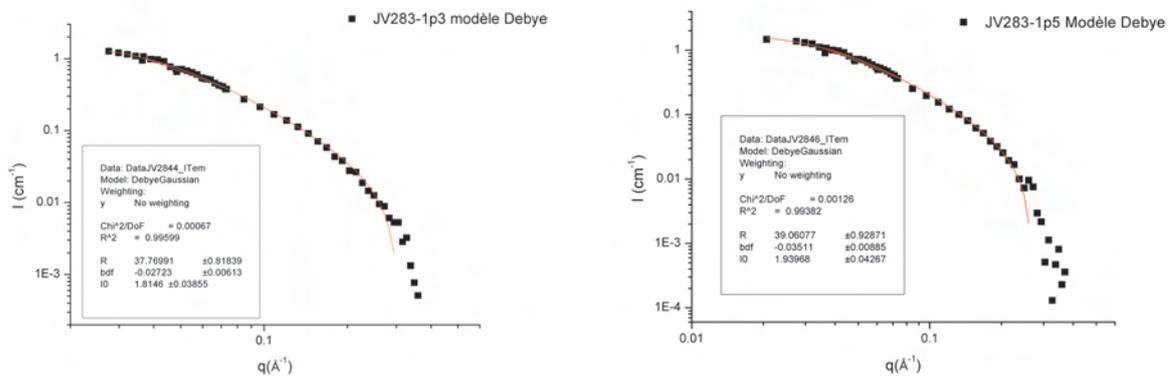


FIG. 4.31: Modélisation du signal de la couronne de polymère JV283-1p3 et JV283-1p5 avec un modèle de chaînes gaussiennes

Comme montré dans les figures 4.31, les modélisations par une fonction de Debye suivent fidèlement les résultats expérimentaux et ceci pour les différents échantillons étudiés. Le tableau 4.7 reprend les résultats obtenus pour les différents points cinétiques de cette polymérisation.

Le rayon de giration des chaînes à la surface des particules de silice est constant d'un point cinétique à l'autre. On n'observe pas d'évolution de la taille des chaînes greffées au cours de la polymérisation. Ce résultat s'explique par les observations faites sur l'évolution des échantillons. Ainsi, comme le montre la figure 4.21, la polymérisation continue après l'échantillonnage, condui-

	conv (%)	Rg (Debye) (Å)
JV283-1p3	43	37,8 ± 0,8
JV283-1p4	60	40,1 ± 0,8
JV283-1p5	79	39,1 ± 0,9
JV283-1p6	90	49,2 ± 0,7

TAB. 4.7: Résultats des modélisations des points cinétiques de la polymérisation JV283 ($Mn_{theo} = 100\ 000\text{g/mol}^{-1}$). Modèle de chaînes gaussiennes

sant à des valeur de conversion des différents échantillons très proches

Néanmoins, comme dans le cas de la polymérisation de masse molaire visée $40\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$, cette étude nous a permis de mettre en évidence la présence de chaînes de polymères greffées à la surface de nanoparticules en phase aqueuse.

Grâce à l'utilisation d'un modèle de chaînes gaussiennes, nous avons pu mettre en évidence une polymérisation amorcée depuis la surface de nanoparticules de silice en suspension dans de l'eau. La modélisation du signal diffusé nous a permis de déterminer la taille du coeur de silice et de la couronne de polymère à la surface des particules. L'utilisation d'un modèle de chaînes gaussiennes, nous a permis de déterminer le rayon de giration des chaînes de polymère à la surface des particules. Le modèle de chaînes gaussiennes n'est évidemment pas le plus adapté à notre système de chaînes greffées à la surface d'une particule, même s'il renseigne sur la taille de la couronne. Ce modèle ne permet qu'une caractérisation limitée de ces chaînes de polymère greffées. Compte-tenu de la très petite taille des particules de silice (quelques nm), nous avons cherché à caractériser nos objets à l'aide d'un modèle dit "d'étoile gaussienne". Il existe deux modèles conformationnels : le modèle de Zimm-Stockmayer-Benoît^{219,220} et le modèle de Daoud-Cotton.²²¹ Le modèle de Zimm-Stockmayer-Benoît, ou modèle d'étoile gaussienne, est le modèle le plus simple, pour lequel on suppose qu'il n'y a aucune interaction, en particulier répulsive, entre les différentes unités monomères appartenant à une même branche ou à deux branches distinctes. Ce modèle décrit la conformation moyenne d'une étoile. Le facteur de forme a été calculé par Benoît²²⁰ et, est de la forme :

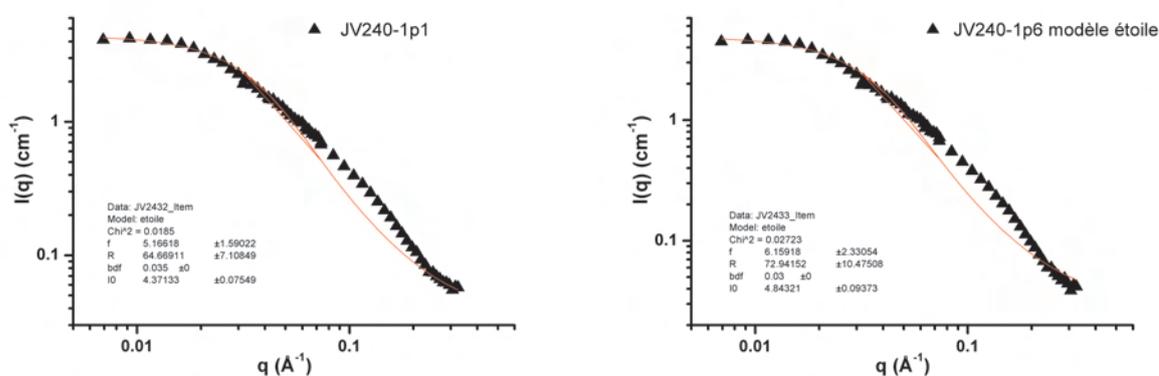
$$P(q) = \frac{2}{x^2} \left(\frac{f}{2}(f-1) \exp\left(-\frac{x}{f}\right) - f(f-2) \exp\left(-\frac{x}{f}\right) + x + \frac{f}{2}(f-3) \right) \quad (4.25)$$

Avec $x = (qR_g^L)^2 = (qR_g^B)^2 f = (qR_g^E)^2 \frac{f^2}{(3f-2)}$

où R_g^E représente le rayon de giration de l'étoile, f le nombre de branches, R_g^L le rayon de giration

d'une chaîne gaussienne de masse identique et R_g^B celui d'une branche.

Ce modèle est celui d'un cas idéal. Lorsque le nombre de branches augmente ($f > 6$), il est préférable d'utiliser le modèle conformationnel de Daoud-Cotton²²¹ qui tient compte des interactions répulsives entre branches. Cependant, le facteur de forme d'une étoile gaussienne est beaucoup plus simple à calculer et semble suffisant pour décrire nos objets. Grâce à ce modèle, il est possible de remonter, non seulement à la taille des chaînes de polymère, mais également au nombre de chaînes par particule. Cette donnée est par ailleurs difficilement accessible par d'autres techniques.



(a) modélisation du signal DNPA par un modèle d'étoile (b) modélisation du signal DNPA par un modèle d'étoile après soustraction du témoin

FIG. 4.32: Modélisation du signal des chaînes de polymère des points JV240-1p1 et JV240-1p6, avec un modèle d'étoile gaussienne

La modélisation des chaînes de polymère à la surface des particules sur les échantillons JV240-1p1 et 1p6 (M_n visé = 40 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 100 amorceurs par particule) par un modèle d'étoile confirme le rayon de giration des chaînes déterminé par le modèle de Debye (cf. figure 4.32). Néanmoins, le nombre de branches obtenu avec ce modèle (environ 5-6 selon le point cinétique) conduit à une efficacité d'amorçage très faible. Compte-tenu de la conversion obtenue lors de la polymérisation, et en prenant comme hypothèse une efficacité d'amorçage très faible, le rayon de giration des chaînes devrait être bien supérieur à celui observé. De plus, la comparaison des cinétiques de polymérisations à la surface des particules et modèles montre un amorçage comparable, amorçage connu pour être rapide en ATRP. Bien que le rayon de giration des chaînes de polymère soit comparable avec celui obtenu avec un modèle de Debye, la modélisation par une étoile gaussienne ne permet pas de décrire parfaitement nos objets. Ce résultat s'explique par le fait que le coeur de nos objets n'est pas un point et que l'agrégation rencontrée lors de la polymérisation ne conduit pas à un coeur dur mais à un coeur ayant grossi selon un modèle gaussien.

En conclusion, nous avons pu, par DNPA, caractériser et valider l'ensemble des étapes de synthèse de nos matériaux hybrides particules de silice/polymère. La méthode de synthèse des particules permet la préparation d'un *sol* de particules relativement monodisperses et de taille bien définie. L'étude par DNPA nous a permis d'évaluer la taille des particules nues à 30Å environ. De même, nous avons pu caractériser des particules greffées par un amorceur d'ATRP ou par une alcoxyamine. Le greffage de l'amorceur d'ATRP n'entraîne aucune modification de la stabilité des particules de silice, la taille des particules de silice greffées par un amorceur d'ATRP restant de 30Å. Le greffage de l'alcoxyamine entraîne une agrégation des particules, agrégation qui reste néanmoins limitée. En effet, la taille des particules de silice greffées par une alcoxyamine est alors de 73,5Å dans le domaine de Guinier. L'analyse des données avec un modèle de sphère dure donne une taille de 54,8Å. Nous avons ainsi pu estimer à 12 le nombre de particules par agrégation. Enfin, nous avons pu montrer pour la première fois, la présence d'une couronne de PDMAEMA à la surface des nanoparticules en suspension dans l'eau. Durant la polymérisation, on rencontre une légère agrégation des particules de silice. Cette agrégation apparaît dès le début de la polymérisation et varie peu d'un point cinétique à l'autre et d'une polymérisation à une autre. En effet, dans le domaine de Guinier, la taille des particules est estimée à 60Å, soit une agrégation de 6 particules par amas. L'ajout du monomère est à l'origine de cette agrégation. Cette analyse permet de juger de la très bonne reproductibilité de notre système. En utilisant la technique du matching, nous avons également pu caractériser la taille des chaînes de polymère. Nous avons ainsi pu montrer que ces chaînes greffées ont un rayon de giration d'environ 60Å. Cette analyse est la preuve de la présence de chaînes à la surface des particules, chaînes amorcées depuis la particule et sans recourir à l'ajout d'un amorceur libre.

CONCLUSIONS
&
PERSPECTIVES

Conclusion Générale et Perspectives

Lors de ce travail de thèse, nous avons réalisé une étude sur la synthèse de matériaux hybrides nanoparticules de silice/polymère en phase aqueuse. Cette étude multidisciplinaire a été menée au sein des Laboratoires "CBRL" (Chimie, Biologie et Radicaux libres, UMR CNRS 6517), devenu "LCP" (Laboratoire Chimie Provence, UMR CNRS 6264) depuis le 1^{er} Janvier 2008, à Marseille et "LLB" (Laboratoire Léon Brillouin, UMR CEA CNRS 12) au CEA-Saclay. Elle s'appuie sur la Polymérisation Radicalaire Contrôlée et sur la caractérisation des objets par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles.

Dans un premier temps, la synthèse des nanoparticules de silice en suspension dans l'eau a été effectuée en s'appuyant sur les travaux de Persello *et Coll.*. Cette méthode de synthèse nous a permis de préparer des nanoparticules de silice de tailles relativement bien définies. La caractérisation de ces particules par DNPA montre l'obtention de particules monodisperses de rayon 31Å *via* modèle de sphère dure et l'absence d'agrégation.

Dans un second temps, nous avons synthétisé des amorceurs d'ATRP et de NMP comportant une fonction alcoxysilane greffable à la surface de nanoparticules de silice. Ces précurseurs sont obtenus en deux étapes via la préparation d'un ester activé isolable, à base de NHS. Le greffage des amorceurs a été caractérisé par DNPA et par RMN solide ²⁹Si. Le greffage de l'amorceur d'ATRP **7** est quantitatif et n'entraîne aucune modification de la stabilité colloïdale des particules de silice et ceci jusqu'à une densité de greffage visée de 300 molécules/particule soit 2,6 molécules/nm². Par contre, le greffage de l'alcoxyamine **8** ne donne pas d'aussi bons résultats. En effet, l'efficacité de greffage, pour une densité visée de 100 molécules/particule, est aux alentours de 90%, mais entraîne une agrégation des particules. En effet, un rayon des particules greffées par **8** de 68Å a été déterminé dans le domaine de Guinier et de 54,8Å en utilisant un modèle de sphère dure. Par comparaison, le rayon des particules nues est de 35Å dans le domaine de Guinier et de 31Å avec un modèle de sphère dure. Le greffage de l'alcoxyamine **8** à la surface des particules entraîne donc une agrégation des particules. L'analyse de l'intensité diffusée montre également une contribution

de la couronne organique à hauteur de 7% environ, contribution que l'on ne retrouve pas lors de l'analyse des particules greffées par un amorceur d'ATRP. Cette différence est attribuée à des phénomènes d'hydratation de la couronne d'alcoxyamine greffée à la surface des particules ainsi qu'à une taille plus importante dans le cas d'une alcoxyamine.

La dernière étape de ce travail de thèse a été la polymérisation à la surface des nanoparticules de silice greffées, soit par l'amorceur d'ATRP **7**, soit par l'alcoxyamine **8**. Ces polymérisations ont été conduites dans les deux cas sans ajout d'amorceur libre. La polymérisation par NMP a été conduite à 40°C, pour une masse molaire visée de 40 000 g.mol⁻¹. Le suivi cinétique de la polymérisation nous a permis de montrer une conversion du monomère et donc la présence d'une couronne de polymère à la surface des particules. Néanmoins la polymérisation semble ne pas être contrôlée. De plus, la polymérisation s'accompagne de l'apparition d'un précipité. Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'étudier ces objets par DNPA.

La polymérisation par ATRP à la surface des particules a été conduite à température ambiante pour des masses molaires visées de 40 000 et 100 000 g.mol⁻¹, sans ajout d'un amorceur libre. Les polymérisations modèles comme les polymérisations à la surface des particules, ne sont pas contrôlées lorsque la masse molaire visée est de 40 000 g.mol⁻¹. Lorsque la masse molaire visée est de 100 000 g.mol⁻¹, la polymérisation modèle, comme la polymérisation à la surface des particules, présentent une évolution linéaire du profil cinétique, suggérant un contrôle cinétique. Des problèmes de caractérisation par chromatographie (évolution anarchique du volume d'élution) ne nous permettent pas de conclure quant à la qualité du contrôle de la polymérisation. Le mauvais contrôle des polymérisations peut s'expliquer par un choix du système catalytique, peu adapté à la polymérisation du DMAEMA à pH 9. Cependant, les cinétiques des polymérisations modèles reproduisent fidèlement les cinétiques des polymérisations à la surface des particules. Afin d'améliorer la qualité des polymérisations, il serait intéressant de tester d'autres ligands, permettant un meilleur contrôle de la polymérisation du DMAEMA en phase aqueuse à pH 9.

L'analyse par DNPA des particules polymérisées par ATRP a permis de mettre en évidence et ce, de manière univoque, la présence de chaînes de polymère greffées à la surface des particules de silice en suspension dans l'eau. Grâce à la technique du "matching", nous avons pu caractériser indépendamment le coeur de silice et les chaînes greffées à la surface des particules. L'étape de polymérisation entraîne une légère agrégation des particules, agrégation contrôlée tout au long de la polymérisation et n'entraînant pas une déstabilisation du *sol*. La taille des chaînes greffées, déterminée à l'aide d'une fonction de Debye est de l'ordre de 50 Å. Des modèles plus sophistiqués

prenant en compte le nombre de chaînes à la surface des particules ont également été utilisés. Cependant, même si le rayon de giration des chaînes reste proche de celui déterminé par un modèle de Debye, le nombre de chaînes obtenu reste trop faible face aux conclusions tirées à partir de la comparaison des polymérisations modèles et à partir des particules. Les modèles envisagés ne permettent pas de prendre en compte la légère agrégation des particules lors de la polymérisation et le fait que notre coeur ne soit pas une sphère très compacte. Pour aller plus loin dans la description de notre système, il serait alors utile d'utiliser des modèles plus complexes prenant en compte la caractéristique de notre coeur.

En conclusion, la synthèse de matériaux hybrides particule de silice/chaînes de polymère en phase aqueuse est une tâche difficile pour plusieurs raisons : nécessité de synthétiser de nouveaux amorceurs greffables, greffage des amorceurs sans entraîner une destabilisation du *sol*, polymérisation en phase aqueuse à pH basique et à basse température. La polymérisation contrôlée par les nitroxydes à la surface des particules nécessite d'importantes investigations (changement de la structure du nitroxyde, connaissance des constantes cinétiques en phase aqueuse ...) pour permettre la synthèse de ces nanomatériaux. La polymérisation par ATRP se révèle à ce jour adaptée pour la synthèse de ces matériaux hybrides. Toutefois, afin de permettre un contrôle de la polymérisation, il conviendra de changer le système catalytique au profit d'un couple cuivre/ligand, plus efficace dans les conditions décrites dans ce manuscrit.

PARTIES EXPÉRIMENTALES

Partie expérimentale

Sommaire

4.1	Les neutrons	108
4.2	DNPA, introduction à la technique	108
4.2.1	Notion de contraste et variation de contraste	109
4.2.2	Facteur de forme	111
4.2.3	Facteur de structure	113
4.2.4	Intensité totale diffusée	113
4.3	Traitement du signal	114
4.4	Analyse des particules de silice par DNPA	115
4.4.1	Particules de silice nues	116
4.4.2	Particules greffées par un amorceur	122
4.4.3	Particules greffées par des chaînes de polymère	130

Techniques d'analyse

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Toutes les analyses spectroscopiques par RMN ont été effectuées en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) + 0,03 % tétraméthylsilane (TMS), fournis par EURISOTOP. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm et les constantes de couplage (J) en Hertz. Les multiplicités des signaux sont indiquées par s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), dt (doublet de triplet), et m (multiplet).

RMN ^1H

Les analyses par RMN ^1H ont été conduites sur les spectromètres BRUKER Avance DPX-200 (fréquence d'enregistrement : 200,00 MHz) et Avance DPX-300 (fréquence d'enregistrement : 300,00 MHz). Les déplacements chimiques δ sont donnés en fonction du pic du tétraméthylsilane (s, $\delta = 0,00$ ppm) dans le chloroforme deutéré.

RMN ^{13}C

Les analyses par RMN ^{13}C ont été conduites sur les spectromètres BRUKER Avance DPX-200 (fréquence d'enregistrement : 50,29 MHz) et Avance DPX-300 (fréquence d'enregistrement : 75,44 MHz). Les déplacements chimiques sont donnés en fonction du pic central du triplet du chloroforme deutéré (t, $\delta = 77,00$ ppm).

RMN ^{31}P

Les analyses par RMN ^{31}P ont été conduites sur les spectromètres BRUKER Avance DPX-200 (fréquence d'enregistrement : 200,00 MHz) et Avance DPX-300 (fréquence d'enregistrement : 300,00 MHz). Les déplacements chimiques δ sont étalonnés sur le spectromètre en fonction de la fréquence de l'acide orthophosphorique.

RMN ^{29}Si

Les analyses par RMN du solide ^{29}Si ont été conduites sur le spectromètre Bruker Avance DPX-400 (fréquence d'enregistrement : 400,00 MHz) avec une vitesse de rotation de 2,5 KHz. La sonde est une sonde de 4 mm.

Chromatographie liquide par perméation de gel (GPC)

GPC THF

La chromatographie par perméation de gel (GPC) THF a été réalisée sur des colonnes Waters Styragel HR-3, HR-4 et HR-5 (300 x 7,8 mm) maintenues dans un four à $40^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Les analyses ont été effectuées grâce à un échantillonneur automatique Waters 717, à une pompe Waters 717 HPLC pump munie d'un dégazeur et à un réfractomètre Waters 2414. L'éluant est le tétrahydrofurane de grade HPLC, filtré sur filtre PTFE 0,2 μm , avec un débit d'analyse de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le volume d'injection est de 20 μL . Le temps d'analyse est fixé à 25 minutes. Les échantillons sont préparés par dilution à 0,2 wt% dans l'éluant. Chaque analyse est effectuée après équilibrage des colonnes ($T_{\text{colonne}} = 40^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{détecteur RI}} = 40^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{colonne}} = 1700 \text{ psi}$, $\Delta\text{RI} = 0,001 \text{ mV}$, $\Delta\text{UV} = 0,0002$). La calibration a été effectuée à l'aide d'homopolystyrènes anioniques isomoléculaires de différentes masses, fournis par Polymer Laboratories (kit EasyCal Polymer Laboratories, Série A : $M_n = 1180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $4490 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $19720 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $96000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $377400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et série B : $M_n = 580 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $2360 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $9920 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $46500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $188700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

GPC aqueuse

La chromatographie par perméation de gel en phase aqueuse a été réalisée à l'aide d'une colonne TosOH (G4000 PWXL SEC 300 mm x 7,8 mm diamètre des pores 10 μm) maintenue à 25°C dans un four. Les analyses sont effectuées grâce à une pompe Waters 717 HLPC munie d'un dégazeur, le détecteur utilisé est un réfractomètre Waters 2414. L'éluant utilisé est de l'eau grade HPLC avec un buffer nitrate de sodium (0,1N NaNO_3 HCl pH 2,5), le débit d'analyse est de 0,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le volume injecté est de 100 μL d'une solution à $2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Chaque analyse a été effectuée après équilibrage des colonne. La calibration a été effectuée à l'aide d'homopoly(éthylène)glycol de différentes masses, fournis par Polymer Laboratories ($M_p = 1080 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $4020 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $6450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $11840 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $22450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et par PSS (Polymer-kit, $M_p = 26100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $44700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $62000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les analyses par RPE ont été conduites sur un spectromètre en bande X Bruker EMX. Les signaux sont traités à l'aide du logiciel WinEPR.

Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

Préparation des échantillons

Les échantillons de particules nues et greffées par un amorceur d'ATRP sont analysés sans autre forme de préparation qu'une dilution. La solution analysée étant donc à 100% hydrogénée, la cellule utilisée est alors une cellule de 2mm.

La technique de la variation de contraste a été utilisée par l'analyse des échantillons de particules polymérisées. En matching de la silice on a donc :

$$\rho(SiO_2) = \Phi_H \rho(H) + \Phi_D \rho(D) \quad (4.26)$$

En matching du polymère, on a alors :

$$\rho(PDMAEMA) = \Phi_H \rho(H) + \Phi_D \rho(D) \quad (4.27)$$

Avec

$$\rho = \frac{N_A \cdot d \cdot \sum a_i b_i}{M} \quad (4.28)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, M la masse molaire de la molécule considérée (g/mol^{-1}), d la densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), a_i le nombre de noyaux d'éléments de longueur de diffusion b_i dans l'objet et b_i les différentes longueurs de diffusion cohérentes des noyaux des éléments de l'espèce chimique.

On peut alors exprimer la fraction volumique en D_2O nécessaire pour matcher soit la silice en matching de la silice soit le polymère en matching du polymère.

$$\Phi_D = \frac{\rho_A - \Phi_H \rho(H)}{r h o_{(D)}} \quad (4.29)$$

Où A est la silice en matching de la silice et A est le PDMAEMA en matching du polymère.

Expression de l'intensité diffusée

L'intensité $I(q)$ (nombre de coups par unité de volume, comptés par le détecteur, divisé par l'angle au solide et par le temps de comptage) mesurée sur les spectromètres petits angles (PACE, PAXY et PAXE, du réacteur Orphée à Saclay) peut être écrite de la manière suivante :

$$I_x(q, \lambda) = A \cdot \Phi \cdot e_x \cdot T_x \Delta \Omega [V^{-1} \cdot d\sigma(q, \lambda) d\Omega]_x \quad (4.30)$$

où A est l'aire de la section de diffusion du faisceau incident ou de l'échantillon, et Φ le flux de neutrons incidents sur ce dernier. L'intensité incidente est donc $I_{incid} = (A\Phi)$.

L'angle solide de collection du détecteur considéré est :

$$\Delta\Omega = S/D^2$$

Où S est l'aire de ce dernier et D la distance entre l'échantillon et celui-ci. La transmission de l'échantillon $T(\lambda)$ est égale à :

$$T(\lambda) = \frac{I_{transmis}(\lambda)}{I_{incident}(\lambda)} = \exp[-\mu(\lambda).e] \quad (4.31)$$

Où e est l'épaisseur de l'échantillon et μ le coefficient d'atténuation apparent.

Soustraction du bruit de fond et normalisation à la transmission

Le spectre des bruits de fond électronique et ambiant, $I(\theta)_{BdF}$, est ensuite soustrait de chacune des courbes de diffusion. Pour pouvoir être comparés entre eux, les spectres résultants sont enfin divisés par les transmissions correspondantes. On obtient ainsi :

$$I_x^{(1)}(q, \lambda) = \frac{[I_x(q, \lambda) - I(\theta)_{bdf}]}{S.T_x} \quad (4.32)$$

Soustraction d'un "témoin"- normalisation

L'échantillon est contenu dans une cellule de mesure, il faut donc soustraire la diffusion de cette dernière de l'intensité totale. Tous les spectres sont ensuite ramenés à la même épaisseur d'échantillon. Ainsi, le traitement que nous avons appliqué aux intensités brutes est le suivant :

$$I_{traite}(q) = \frac{\left(\frac{I_{ech}(q)}{e_{ech}T_{ech}} - \frac{I_{temoin}(q)}{e_{temoin}T_{temoin}} \right)}{\left(\frac{I_H(q)}{e_H T_H} - \frac{I_{cell}(q)}{e_{cell} T_{cell}} \right)} \quad (4.33)$$

La valeur absolue $I(q)$, en cm^{-1} , est obtenue en multipliant $I_{traite}(q)$ par le facteur de normalisation F , qui est défini de la façon suivante :

$$F = \frac{\langle (I_H - I_{cellule\ vide}) \rangle}{0,1.d\Omega \left(\frac{\sum_{moniteur}^{transmission}}{\text{moniteur}} \right) .Att} \quad (4.34)$$

où $d\Omega$ est l'angle au solide et est défini par $d\Omega = 2\pi R dR / D^2$, avec R se rapportant au détecteur et pris en compte par le logiciel et $dR = 1$ cm (pour PACE, R est déjà dans la division).

Particules de silice

Synthèse de nanoparticules de silice

La solution de silicate de sodium à 27%w (18,5g) est diluée dans de l'eau milliQ (qsp 100g) jusqu'à une concentration de 5%w. Le pH de la solution est alors de 11,8 à température ambiante. Par ajout de résines échangeuses d'ions on porte le pH à 9. La solution est alors filtrée pour retirer les résines et laissée au repos pendant 24h. Au bout des 24h le pH de la solution est alors d'environ 10. Par un ajout de résines échangeuses d'ions on porte le pH à 9. La solution est alors filtrée pour retirer les résines échangeuses d'ions du milieu.

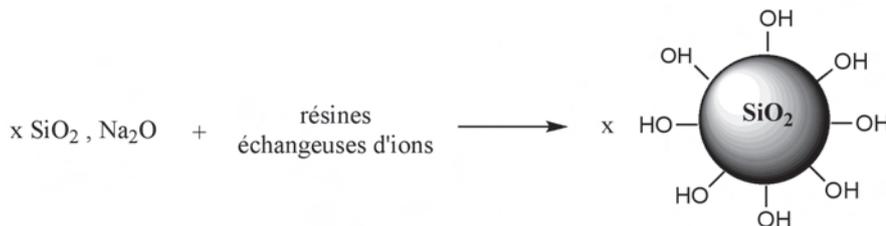


FIG. 4.33: Synthèse de particules de silice par hydrolyse condensation de silicates en présence de résines échangeuses d'ions

Mesure de la densité des particules de silice

La densité des particules est obtenue à partir des masses volumiques d'un sol et de l'eau milliQ utilisée dans les sols. Ces masses volumiques sont déterminées en utilisant un pycnomètre. La masse volumique du sol est donnée par l'équation 4.35 :

$$\rho_{sol} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}} = \frac{m_{part.} + m_{eau}}{V_{part.} + V_{eau}} \quad (4.35)$$

La masse du sol, m_{sol} , est mesurée dans le volume V du pycnomètre. Connaissant la fraction massique en particules de silice, on obtient la masse des particules (cf equation 4.37, $m_{part.}$, contenue dans le volume V du pycnomètre.

$$\%w_{Si} = \frac{m_{part.}}{m_{sol}} \quad (4.36)$$

d'où

$$m_{part.} = \%w_{Si} * m_{sol} \quad (4.37)$$

De même, le volume occupé par les particules est obtenu à partir du volume d'eau dans le pycnomètre. En effet :

$$V_{eau} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} \quad (4.38)$$

et

$$V_{sol} = V_{pycno} = V_{part.} + V_{eau} \quad (4.39)$$

d'où :

$$V_{part.} = V_{pycno} - V_{eau} \quad (4.40)$$

La densité des particules est ensuite calculée à partir de la masse des particules contenues dans le volume de l'essai et le volume occupé par ces particules.

$$\rho_{part.} = \frac{m_{part.}}{V_{part.}} \quad (4.41)$$

Le volume du pycnomètre utilisé est de 10,381 cm³ (donnée fournie par le constructeur). Le sol de particules utilisé pour la mesure a une fraction massique en particules de silice égale à 4,93%.

N° mesure	$m_{pycno+eau}$ (g)	m_{eau} (g)	N° mesure	$m_{pycno+sol}$ (g)	m_{sol} (g)
1	27,2565	10,3343	1	27,5594	10,6372
2	27,2633	10,3412	2	27,5607	10,6385
3	27,2579	10,3358	3	27,5591	10,6369

TAB. 4.8: mesure des densités du sol et de l'eau

$$\bar{m}_{eau} = 10,3371 \text{ g} \rightarrow \rho_{eau} = 0,995 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\bar{m}_{sol} = 10,6375 \text{ g} \rightarrow \rho_{sol} = 1,0247 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\text{D'où : } m_{part.} = 0,5244 \text{ g et } V_{part.} = 0,218 \text{ cm}^3$$

La densité des particules est donc : $d_{part.} = 2,4$.

Synthèse organique

Synthèse des amorceurs

Toutes les opérations de synthèse organique ont été réalisées sous atmosphère d'azote et dans des conditions anhydres. Les solvants organiques (toluène, tétrahydrofurane, pentane, sont fournis par SDS et ne nécessitent pas de purification particulière.

Addition radicalaire intermoléculaire, procédure générale

Dans un schlenk sec muni d'un rotaflo, l'alcoxyamine, l'oléfine activée et le solvant sont dégazés par barbotage d'azote pendant 15 minutes. Une fois fermé, le schlenk est chauffé à 100 °C pendant une heure et demie. Après refroidissement de la solution, le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient une huile jaune et visqueuse.

L'huile jaune est reprise avec du pentane et la solution est placée au congélateur jusqu'à précipitation d'un produit blanc correspondant au produit d'addition. La solution est filtrée et le produit blanc est séché sous vide. Le filtrat est évaporé sous pression réduite puis repris avec du pentane et placé au congélateur. L'opération est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de produit qui précipite. Dans le cas de l'addition 1,2 du BlocBuilder sur l'acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle le produit obtenu est sous la forme d'un poudre légèrement jaune. Dans le cas de la MAM-SG1, on obtient après purification une cire jaune.

Synthèse d'un ester activé

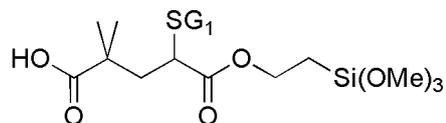
L'alcoxyamine BlocBuilder[®], ou l'amorceur, d'ATRP, et la N-hydroxysuccinimide sont dissous dans du THF. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 15 minutes. Une solution, également dégazée, de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide dans du THF est ensuite ajoutée. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation et à 0°C pendant 1,5 h. Le précipité de *N,N'*-dicyclohexylurée (DCU) est ensuite retiré par filtration. Le volume du filtrat est ensuite réduit sous pression réduite. Le filtrat est alors placé à -20°C pendant 2h afin de permettre la précipitation de la DCU résiduelle.

Dans le cas de la synthèse d'une alcoxyamine, après filtration du précipité, la solution est concentrée, puis ajoutée à du pentane froid. Ceci a pour effet de faire précipiter l'alcoxyamine. Après filtration le solide est alors lavé avec de l'eau afin d'éliminer les traces de *N*-hydroxysuccinimide. Dans le cas de la synthèse d'un amorceur d'ATRP, après filtration du précipité, le solvant est

éaporé sous vide jusqu'à obtention d'une poudre. Le solide obtenu est lavé à l'eau afin d'éliminer les traces de *N*-hydroxysuccinimide.

Amidification d'un ester activé

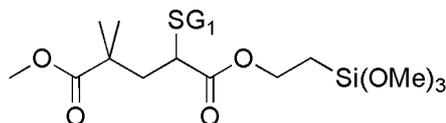
Le (3-aminopropyl)triéthoxysilane est ajouté à l'aide d'une seringue à une solution de l'ester activé dans du THF. L'ajout est réalisé à 0°C et sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1h. Après avoir retiré le précipité de *N*-hydroxysuccinimide par filtration, le filtrat est alors reconcentré sous pression réduite jusqu'à obtenir un volume restant d'environ 2 mL. Le filtrat est alors ajouté à de l'éther froid (30 mL) afin de précipiter les résidus de *N*-hydroxysuccinimide. Cette précipitation est effectuée deux fois de suite. Après évaporation du solvant sous vide, l'amorceur silylé est obtenu sous la forme d'une huile jaune.

Alcoxyamine 1

^{31}P NMR (121.59 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 24,6.

L'auto-condensation de l'alcoxyamine 1 lors de sa synthèse ne permet pas d'avoir un spectre RMN bien défini. il est donc pas possible dans ces conditions de donner les déplacements chimiques précis.

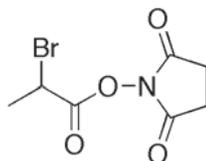
réactif	masse molaire g.mol^{-1}	nbre eq.	masse g
BlocBuilder	381	1,1	2,45
Acrylate silylé	234,3	1	1,5
Toluène			8

Alcoxyamine 2

^{31}P NMR (121.59 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 25,35 (dia majoritaire), 24,98.

L'auto-condensation de l'alcoxyamine 2 lors de sa synthèse ne permet pas d'avoir un spectre RMN bien défini. il est donc pas possible dans ces conditions de donner les déplacements chimiques précis.

réactif	masse molaire g.mol^{-1}	nbre eq.	masse g
MAM-SG1	381	1,1	2,79
Acrylate silylé	234,3	1	1,5
Toluène			8

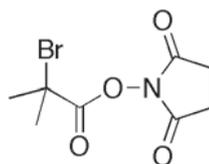
2-bromo-propionate de *N*-succinimidyle : 3

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 1,93-1,96 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 2,65 (s, 4H), 4,57-4,65 (q, $J = 7$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75,48 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 168,51 (s, $\underline{\text{C}}(\text{O})\text{O}$), 166,01 (s, $\underline{\text{C}}(\text{O})\text{N}$), 34,83 (s, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HBr}$), 25,56 (s, $\text{NC}(\text{O})\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 21,48 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHBr}$)

Rdt : >95%, pureté >95%

réactif	masse molaire g.mol ⁻¹	nbre eq.	masse g
acide 2-bromopropanoïque	153	1	2
NHS	115,1	1,2	1,80
DCC	206,8	1,1	2,97
THF			130

2-bromo-isobutyrate de *N*-succinimidyle : 4

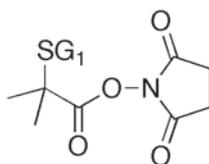
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 2,08 (s, 6H), 2,86 (s, 4H).

^{13}C NMR (75,48 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 168,59 (s, $\underline{\text{C}}(\text{O})\text{O}$), 167,42 (s, $\underline{\text{C}}(\text{O})\text{N}$), 50,16 (s, $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{Br}$), 30,63 (s, $\text{NC}(\text{O})$), 25,56 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{CBr}$)

Rdt : >95%, pureté >95%

réactif	masse molaire g.mol ⁻¹	nbre eq.	masse g
acide 2-bromo-2-methylpropanoïque	167	1	2
NHS	115,1	1,2	1,65
DCC	206,8	1,1	2,72
THF			120

2-méthyl-2-[N-tert-butyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]-N-propionyloxy succinimide : 5



^{31}P NMR (121.59 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 25,84.

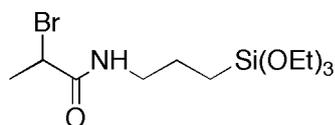
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 1,17-1,33 (m, 24H), 1,82 (s, 3H), 1,88 (s, 3H), 2,82 (s, 4H), 3,31 (d, $J(\text{H,P}) = 27$ Hz, 1H), 3,95-4,35 (m, 4H).

^{13}C NMR (75,48 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 16,12 (d, $J(\text{C,P}) = 6,7$ Hz, POCH_2CH_3), 16,51 (d, $J(\text{C,P}) = 5,7$ Hz, POCH_2CH_3), 21,83 (s, CH_3CO), 25,53 (s, $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{N}$), 28,09 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$), 29,25 (s, CH_3CO), 30,01 (d, $J=6,0$ Hz, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 29,63 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$), 35,96 (d, $J(\text{C,P}) = 6,4$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CHP}$), 58,71 (d, $J(\text{C,P}) = 7,6$ Hz, POCH_2CH_3), 61,80 (d, $J(\text{C,P}) = 6,0$ Hz, POCH_2CH_3), 62,55 (s, $\text{N-C}(\text{CH}_3)_3$), 69,81 (d, $J(\text{C,P}) = 137,3$ Hz, CHP), 83,58 (s, $\text{NO-C}(\text{CH}_3)_2$), 168,76 (s, $\text{C}(\text{O})\text{-N-C}(\text{O})$), 170,17 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C-C}(\text{O})\text{O}$).

Analyse élémentaire $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}$: C : 52,71 ; H : 8,21 ; N : 5,85. Valeurs expérimentales : C : 53,50 ; H : 8,52 ; N : 5,85.

Rdt : 72%, pureté >95%

réactif	masse molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	nbre eq.	masse g
BlocBuilder	381	1	2
NHS	115,1	1,2	0,73
DCC	206,8	1,1	1,2
THF			50

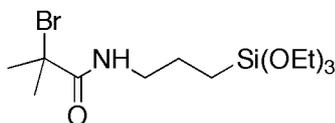
2-bromo-N-(3-(triéthoxysilyl)propyl)propanamide : 6

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 0,61-0,66 (m, 2H), 1,20-1,24 (t, $J = 7$ Hz, 9H), 1,62-1,72 (dt, $J = 7$ Hz, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,85-1,88 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 3,24-3,31 (m, 2H), 3,78-3,85 (q, $J = 6,8$ Hz, 6H), 4,35-4,42 (q, $J = 7$ Hz, 1H), 6,60 (s, 1H).

^{13}C NMR (75,48 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 6, (s, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$), 18,10 (s, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 22,46 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 22,86 (s, CH_3CHBr), 42,16 (s, CHBr), 44,90 (s, NHCH_2CH_2), 58,27 (s, SiOCH_2), 169, 18 (s, $\text{C}(\text{O})\text{O}$).

Rdt : 65%, pureté 94%

réactif	masse molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	nbre eq.	masse g
3	250	1	2
(3-Aminopropyl)triéthoxysilane	221,4	1,1	1,95
THF			80

2-bromo-2-méthyl-N-(3-(triéthoxysilyl)propyl)propanamide : 7

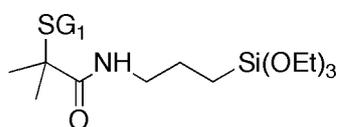
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 0,48-0,54 (m, 2H), 1,07-1,12 (t, $J = 7$ Hz, 9H), 1,48-1,58 (dt, $J = 7$ Hz, $J = 7$ Hz, 2H), 1,82 (s, 6H), 3,11-3,17 (m, 2H), 3,65-3,73 (q, $J = 7$ Hz, 6H), 6,83 (s, 1H).

^{13}C NMR (75,48 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 7,42 (s, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$), 18,10 (s, OCH_2CH_3), 22,46 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 22,86 (s, CH_3CHBr), 42,16 (s, CHBr), 44,90 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 58,27 (s, SiOCH_2), 169, 18 (s, $\text{C}(\text{O})\text{O}$).

Rdt : 78%, pureté >95%

réactif	masse molaire g.mol ⁻¹	nbre eq.	masse g
<u>4</u>	264,1	1	2
(3-Aminopropyl)triéthoxysilane	221,4	1,1	1,84
THF			76

2-méthyl-2-[N-tert-butyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]-N-(3-triéthoxysilylpropyl) propionamide : 8



³¹P NMR (121,59 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 27,82.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 0,58 (m, 2H), 1,05 (s, 9H), 1,12-1,19 (m, 18H), 1,23-1,33 (m, 6H), 1,52 (s, 3H), 1,62 (m, 5H), 2,99 (m, 1H), 3,32 (m, 2H), 3,75 (q, J = 6 Hz, 6H), 3,92-4,27 (m, 4H).

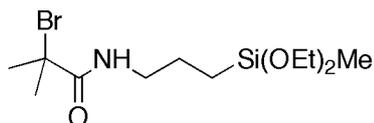
¹³C NMR (75,48 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,95 (s, CH₂-SiO), 16,32 (d, POCH₂CH₃), 16,70 (d, POCH₂CH₃), 18,38 (s, SiOCH₂CH₃), 23,02 (s, NHCH₂CH₂CH₂Si), 25,07 (s, CH₃CO), 26,73 (s, CH₃CO), 29,43 (s, (CH₃)₃CN), 29,78 (d, J=5.5 Hz, CHC(CH₃)₃), 36,29 (d, (CH₃)₃C-CHP), 42,05 (s, CONH-CH₂-), 58,40 (s, SiOCH₂), 59,98 (d, POCH₂CH₃), 61,66 (d, POCH₂CH₃), 62,67 (s, N-C(CH₃)), 70,50 (d, J= 133,75 Hz, CHP), 85,93 (s, NO-C(CH₃)₂-), 176,45 (s, (CH₃)₂C-C(O)NH).

Rdt : 74%, pureté >95%

réactif	masse molaire g.mol ⁻¹	nbre eq.	masse g
<u>5</u>	478,5	1	2
(3-Aminopropyl)triéthoxysilane	221,4	1,1	1,02
THF			42

2-bromo-2-méthyl-N-(3-(diéthoxy(méthyl)silyl)propyl)propanamide : 9

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 0,1 (s, 3H), 0,56-0,62 (m, 2H), 1,16-1,21 (t, J = 7 Hz, 6H), 1,54-1,61 (dt, J = 7 Hz, J = 7 Hz, 2H), 1,92 (s, 6H), 3,19-3,26 (m, 2H), 3,70-3,77 (q, J = 7 Hz, 4H), 6,83 (s, 1H).

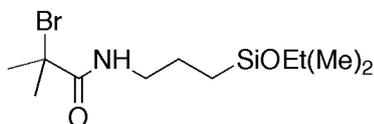


^{13}C NMR (75,48 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : -5,06 (s, SiCH_3), 10,94 (s, $\text{CH}_2\text{-SiO}$), 18,27 (s, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 22,64 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 32,47 (s, $(\text{CH}_3)_2$), 42,68 (s, C(O)NHCH_2), 58,40 (s, SiOCH_2), 63,08 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}$), 171,72 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C-C(O)NH}$).

Rdt : 75%, pureté >95%

réactif	masse molaire g.mol ⁻¹	nbre eq.	masse g
<u>4</u>	264,1	1	2
3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane	191,3	1,1	1,59
THF			76

2-bromo-2-méthyl-*N*-(3-(éthoxydiméthylsilyl)propyl)propanamide : 10



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 0,12 (m, 9H), 0,58-0,63 (m, 2H), 1,16-1,21 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 1,52-1,64 (dt, $J = 7$ Hz, $J = 7$ Hz, 2H), 1,96 (s, 6H), 3,22-3,28 (m, 2H), 3,63-3,70 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6,85 (s, 1H).

Rdt : 75%, pureté >95%

réactif	masse molaire g.mol ⁻¹	nbre eq.	masse g
<u>4</u>	264,1	1	2
3-(Éthoxydiméthylsilyl)propylamine	161,3	1,1	1,34
THF			76

Greffage d'un amorceur à la surface de particules de silice

Mode Opérateur

Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, on dégaze le *sol* de particules de silice. En parallèle, on prépare une solution dégazée de l'amorceur à greffer dans un minimum de DMF. La solution d'amorceur est ensuite ajoutée goutte à goutte au *sol* de particules de silice. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Au bout de ces 2 heures, le *sol* de particules greffées est utilisé en polymérisation.

Les quantités utilisées sont calculées de la manière suivante :

Soit 20g de *sol* de particules à 2% en poids. La densité des particules est de 2,4. La concentration en silice est donc de 0,83% en volume. Le rayon des particules est de 3nm. Le volume d'une particule en m^3 est donc de :

$$V_{particule} = \frac{4\pi r^3}{3} = 1,13 \cdot 10^{-25} m^3 \quad (4.42)$$

Le volume totale en silice est :

$$\frac{\Phi_V Si m_{sol} \cdot 10^{-6}}{100} = 1,67 \cdot 10^{-7} m^3 \quad (4.43)$$

Le nombre de particules est donné par le rapport des deux volumes soit ici $1,47 \cdot 10^{18}$ particules dans le *sol*. La quantité d'amorceur nécessaire à une densité de A est donnée par la relation :

$$m_{am} = A \cdot M_{Am} \cdot \frac{nbre_p}{N_A} \quad (4.44)$$

où m_{am} est la masse d'amorceur M_{am} sa masse molaire, $nbre_p$ le nombre de particules dans le *sol* et N_A le nombre d'Avogadro.

Détermination du taux de greffage par RMN ^{29}Si

Le taux de greffage est déterminé par une analyse quantitative RMN solide du silicium. Connaissant les quantités de particules de silice et d'amorceur utilisées lors du greffage, on peut calculer les nombres de moles des différents éléments. La masse molaire des particules est prise égale à 60,1 $g \cdot mol^{-1}$. Pour les amorceurs on retire à la masse molaire de la molécule les groupements -OEt pour tenir compte de la réaction de condensation de l'amorceur à la surface des particules. Par exemple, pour l'amorceur **7**, on prendra non pas $\sim Si(OEt)_3$ mais $\sim Si(O)_3$ ce qui donne une

masse molaire de 283 g.mol^{-1} . De même, pour l'amorceur **9**, on prendra $\sim Si(O)_3Me$ à la place de $\sim Si(OEt)_2Me$, soit une masse molaire de 282 g.mol^{-1} . Connaissant ces quantités, on peut alors calculer quel doit être le rapport des intégrales entre la particule de silice ($\delta \approx -100\text{ppm}$) et l'intégrale de la fonction alcoxyasilane apportée par l'amorceur. La comparaison de cette intégrale théorique avec l'intégrale mesurée permet de calculer la densité de greffage obtenue.

Par exemple pour le greffage de l'amorceur **7** on a :

$$0,4\text{g Silice} \Leftrightarrow 6,66.10^{-3} \text{ mol}$$

$$0,1803\text{g } \underline{\mathbf{7}} \Leftrightarrow 6,36.10^{-4}\text{mol.}$$

100% de greffage :

$$100 \frac{6,36.10^{-4}}{6,66.10^{-3}} = 9,55$$

L'intégrale expérimentale est de 9,5. Le greffage de l'amorceur **7** est donc quantitatif.

Polymérisation

Détermination de la conversion par gravimétrie

Les conversions ont été déterminées par gravimétrie. Pour ce faire les échantillons prélevés au cours d'une polymérisation sont mis dans une coupelle en aluminium dont on connaît la masse à vide. Les échantillons sont pesés avant et après séchage. A $t=0$, un échantillon est prélevé, cet échantillon permet de calculer le taux de solide (sels métalliques par exemple dans le cas d'une ATRP).

La conversion est donnée par la relation suivante :

$$conv = \frac{m_{poly}^t}{m_{mono}^t + m_{poly}^t} \quad (4.45)$$

Où m_{poly}^t est la masse de polymère à l'instant t et m_{mono}^t la masse de monomère à l'instant t .

La conversion est alors calculée de la manière suivante :

- Dans le cas d'une polymérisation modèle

$$conv = \frac{(m_{seche}/m_{liq}) - \Phi_{solide}}{\Phi_{mono}} \quad (4.46)$$

- Dans le cas d'une polymérisation sur particules

$$conv = \frac{m_{seche} - m_{Si}}{m_{liq} \Phi_{monomere}} \quad (4.47)$$

Polymérisation modèle

ATRP

L'amorceur, le monomère et l'eau sont introduits dans un ballon tricol de 100mL, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une sonde de température. Le milieu est maintenu sous agitation et dégazé par barbotage d'argon pendant 20 minutes. Dans un second ballon, on dégaze pendant 20 minutes une solution contenant la 2,2'-bipyridine et le CuBr dans un minimum de DMF. La polymérisation commence lorsque la solution contenant le système catalytique est introduite dans le milieu de polymérisation. La température est alors maintenue à 25°C pendant tout le temps de la polymérisation. Les prélèvements du milieu réactionnel sont effectués à intervalles réguliers, la réaction est arrêtée par un fort barbotage d'air comprimé, jusqu'à disparition de la couleur brune foncée au profit d'une coloration bleue du prélèvement.

NMP

Le monomère et l'eau sont introduits dans un ballon tricol de 100mL, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une sonde de température. Le milieu est maintenu sous agitation et dégazé par barbotage d'argon pendant 20 min. Dans un second ballon, on dégaze pendant 20 minutes une solution maintenue à 0°C, de l'alcoxyamine dans un minimum de DMF. La polymérisation commence lorsque la solution contenant l'alcoxyamine est introduite dans le milieu de polymérisation. La température est alors maintenue à 25°C pendant tout le temps de la polymérisation. Les prélèvements du milieu réactionnel sont effectués à intervalles réguliers, la réaction est arrêtée par un fort barbotage d'air comprimé.

Polymérisation à la surface de nanoparticules de silice

ATRP

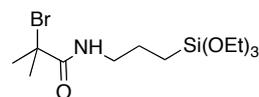
Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation mécanique, le *sol* de particules greffées est dégazé par barbotage d'argon pendant 20 minutes à température ambiante. Dans un second ballon on dégaze pendant 20 minutes une solution contenant la a 2,2'-bipyridine et le CuBr dans un minimum de DMF. Dans un dernier ballon, on dézage par barbotage d'argon le monomère. Au bout de ces 20 minutes le monomère est ajouté à l'aide d'une canule dans le ballon contenant le *sol*. Tout de suite après on canule la solution contenant le cuivre ligandé. La polymérisation commence alors. Les prélèvements du milieu réactionnel sont effectués à intervalles réguliers, la réaction est arrêtée par un fort barbotage d'air comprimé, jusqu'à disparition de la couleur brune foncée au profit d'une coloration bleue du prélèvement.

NMP

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation mécanique, le *sol* de particules greffées est dégazé par barbotage d'argon pendant 20 minutes. Dans un second ballon, on dégaze l'amorceur. Le monomère dégazé est ensuite ajouté à l'aide d'une canule dans le ballon contenant le *sol* de particules. La polymérisation commence lorsque le ballon est alors plongé dans un bain d'huile maintenu à 40°C. Les prélèvements du milieu réactionnel sont effectués à intervalles réguliers, la réaction est arrêtée par un fort barbotage d'air comprimé.

solution de particules: JV280 (5%w) diluée à 2%w
Précurseur: JV274 sans hydrolyse avant greffage

JV283	quantité sol Si	115	g		densité	2,4
	%w Si	2				
	%v Si	0,833333333			N _A	6,02E+23
	r _{particules}	3	nm			
	r _{particules}	3,00E-09	m			
	V _{particulaire}	1,13E-25	m ³			
	V _{particules}	9,58E-07	m ³			
	nbre particules	8,47E+18				

**JV283-1**

greffage visé (am/particule)	100
M _{amorceur} g.mol ⁻¹	370,36
m _{amorceur} (mq)	521,30

Préparation solution de l'amorceur dans du DMF (10%w)

		*1,1	mréelle		
m _{am}	0,5213	0,5734	0,5902	%am	0,105
m DMF	4,55	5	5,0453		
JV283-1	m _{alm attendue} 0,5213	m _{sol DMF} 4,9777	m _{réelle} 4,9888	m _{alm réelle} 0,5225	densité réelle 100

Calcul masse de MADAME +5% ADAME selon Mn théo pour 100mL de sol

	m _{am}				
	pour 100mL	100000	MADAME	ADAME	m _{MADAME réelle} m _{ADAME réelle}
JV283-1	0,4543	122,67	116,54	6,13	116,53 6,2

Polymérisation du MADAME/ADAME à la surface des particules à 21°C

			*2		
CuBr/L/Am	m _{CuBr}	0,1760	0,3519	M	143,45
1 2 1	m _{bpv}	0,3832	0,7663	M	156,18
	m _{DMF}	3,0000	6,0000		
	Σ	3,5591	7,1183		

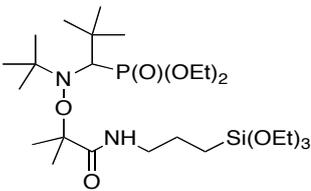
m_{ini} =

	t ₌₀	
	t (min)	T°C
JV283-1p1	5	
JV283-1p2	15	
JV283-1p3	30	
JV283-1p4	50	
JV283-1p5	70	
JV283-1p6	90	

FIG. 4.34: Exemple des quantités engagées lors d'une polymérisation par ATRP à la surface des particules : Polymérisation JV283

solution de particules: JV262 à 2%w
Précurseur: MAMA-NH-Si sans hydrolyse avant greffage Polym sans isopropanol

JV276	quantité sol Si	30	g		densité	2,4
	%w Si	2				
	%v Si	0,833333333			N_A	6,02E+23
	$r_{particules}$	3	nm			
	$r_{particules}$	3,00E-09	m			
	$V_{particulaire}$	1,13E-25	m^3			
	$V_{particules}$	2,50E-07	m^3			
	nbre particules	2,21E+18				



JV276-1			
greffage visé	100		
(am/particule)			
$M_{amorceur}$	584,8		
g.mol-1			
$m_{amorceur}$	214,73	n (mol)	3,67E-04
(mq)			

Préparation solution de l'alcox dans du DMF

		*1,1	mréelle		
m_{alcox}	0,21	0,2362	0,2321	%w alcox =	0,09
m DMF	2,000	2,2	2,2282		

greffage pdt 2h à 40°C

	$m_{alcox\ attendue}$	$m_{sol\ DMF}$	$m_{réelle}$	$m_{alcox\ réelle}$	densité réelle
JV276-1	0,2147	2,2762	2,3028	0,2172	101

Calcul masse de MADAME selon Mn théo pour 25mL de sol

	m_{alcox}	40000
	pour 25mL	
JV276-1	0,1810	12,38

Polymérisation du MADAME à la surface des particules à 40°C

t (min)

FIG. 4.35: Exemple des quantités engagées lors d'une polymérisation par NMP à la surface des particules : Polymérisation JV276

Table des figures

1	Synthèse Matériaux hybrides particule de silice/polymère	xx
1.1	Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques	4
1.2	Quelques exemples d'assemblage de matériaux hybrides et leurs possibles applications (figure extraite de l'article de Shenhar ⁶)	5
1.3	propriétés et applications de particules de silice greffées par du poly(2-méthacryloyloxyéthyle phosphorylcholine)	6
1.4	Extraction de molécules cibles à l'aide de nanoparticules hybrides	7
1.5	Utilisation de nanoparticules greffées pour la synthèse de système catalytique d'ATRP	7
1.6	Mécanisme d'hydrolyse-condensation conduisant à la formation de particules de silice	8
1.7	Synthèse de particules de silice par acidification/condensation de silicates alcalins .	10
1.8	Différentes méthodes de greffage de chaînes de polymères à la surface d'un support	11
1.9	Quelques exemples illustrant la technique du "grafting to"	12
1.10	Représentation des caractères vivant et contrôlé d'une polymérisation	15
1.11	Exemples d'iniferters décrit par Otsu	16
1.12	Mécanisme proposé par Otsu décrivant la polymérisation radicalaire "vivante" . . .	16
1.13	Mécanisme de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	17
1.14	Exemples de quelques nitroxydes utilisés en NMP	18
1.15	Exemples d'alcoxyamines à base de SG1	18
1.16	Mécanisme de la polymérisation par transfert d'atome (ATRP)	19
1.17	Principaux ligands azotés utilisés en ATRP	20
1.18	Evolution de la constante de décomposition selon la structure de l'amorceur	21
1.19	Mécanisme de la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT)	22
1.20	Relation entre efficacité des agents de transfert et monomères à polymériser	23

1.21	Capacité de différents fragments à être un groupement partant.	24
1.22	Monomères polymérisables par NMP et ATRP	26
1.23	$\log(k_p^{app})$ vs $E_{1/2}$ pour le système OEGMA/H ₂ O (trait plein) et pour système en masse ou dans du MeCN(trait discontinu)	27
1.24	Résultats de la recherche sur SciFinder Scholar sur la représentation des différents système de PRC (exprimés en %), pour la polymérisation en solution (■) ou depuis la surface de particules (■)	29
1.25	Représentation schématique du concept proposé par Prucker et Rühle	29
1.26	Réactions de migration. Comparaison des mécanismes pour ATRP, NMP ou par RAFT depuis une surface	30
1.27	Réaction de transformation d'un amorceur d'ATRP greffé sur une surface en un agent de transfert via une réaction d'ATRA	31
1.28	Polymérisation par RAFT depuis la surface d'un wafer de silicium	32
1.29	Synthèse d'un agent de transfert portant une fonction alcoxysilane terminale.	32
1.30	Stratégies possibles de greffage d'un agent de contrôle de RAFT sur particules	34
1.31	Greffage d'une alcoxyamine dérivée du TEMPO à la surface d'un wafer de silicium.	34
1.32	Alcoxyamine portant une fonction acide phosphonique.	35
1.33	Fonctionnalisation de la surface de particules de silice par un sel de bromure d'oxoaminium et polymérisation.	35
1.34	Polymérisation contrôlée par le TEMPO depuis une couche de poly(anhydride maléique obtenu par polymérisation pulsée par plasma	36
1.35	Représentation schématique de la synthèse de nanocapsules creuses à partir de particules de silice greffées.	37
1.36	Synthèse et greffage d'une alcoxyamine. Deux voies possibles	38
1.37	Application de l'addition intermoléculaire 1,2 pour la synthèse d'une alcoxyamine greffable.	39
1.38	Illustration du dépôt via Langmuir-Blodgett et polymérisation par ATRP	39
1.39	Adsorption d'un polyélectrolyte à la surface de particules chargées et polymérisation en phase aqueuse.	44
1.40	Polymérisation par ARGET sur un wafer de silicium en milieu non dégazé	45
1.41	Combinaison des polymérisation par NMP et ATRP à la surface de nanoparticules de silice.	46

1.42	Principe d'une expérience de diffusion.	49
2.1	Synthèse de particules de silice par hydrolyse condensation de silicates en présence de résines échangeuses d'ions	54
2.2	Spectres de DNPA des particules de silice pour différentes synthèses	56
2.3	Greffage d'un amorceur azoïque à la surface d'un wafer de silicium	58
2.4	Greffage d'une alcoxyamine à la surface d'un wafer de silicium	58
2.5	Alcoxyamine utilisée par Laruelle <i>et Coll.</i> , composées de 3 fonctions : fonction amorçante pour la NMP (I), fonction permettant le dégreffage (II), fonction permettant le greffage à la surface des particules (III)	58
2.6	Utilisation de la réactivité des chlorosilanes pour le greffage d'un amorceur d'ATRP	59
2.7	Greffage d'une alcoxyamine à la surface d'un wafer de silicium	59
2.8	Greffage d'une alcoxyamine à la surface d'un wafer de silicium	59
2.9	Hydrosilylation d'un alcène via un catalyseur de Karstedt	60
2.10	Hydrosilylation d'un alcène via un catalyseur de Speier	60
2.11	Greffage en deux étapes de l'amorceur via une fonction thiol.	61
2.12	Amines et acrylates silylées permettant la synthèse d'amorceurs de PRC greffables sur des particules	62
2.13	Structures cibles des amorceurs de PRC	62
2.14	Synthèse d'un ester activé via la N-hydroxysuccinimide	63
2.15	Synthèse d'un précurseur silylé par amidification d'un ester activé	63
2.16	Principe de l'addition intermoléculaire de type 1,2	64
2.17	Alcoxyamine dérivée du SG1, le BlocBuilder [®]	65
2.18	Spectre RMN ¹ H de l'alcoxyamine obtenue par addition 1,2 de la BlocBuilder [®] sur l'acrylate silylé	65
2.19	Spectre RMN ¹³ C de l'alcoxyamine obtenue par addition 1,2 de la BlocBuilder [®] sur l'acrylate silylé	65
2.20	Alcoxyamines obtenues par addition 1,2 du BlocBuilder (1) ou de la MAM-SG1 (2) sur l'acrylate silylé	66
2.21	méthylation du BlocBuilder en MAM-SG1. Utilisation du triméthylsilyldiazométhane	66
2.22	Spectre RMN ¹ H de l'alcoxyamine obtenue par addition 1,2 de la MAM-SG1 sur l'acrylate silylé	67

2.23	Spectre RMN ^{13}C de l'alcoxyamine obtenue par addition 1,2 de la MAM-SG1 sur l'acrylate silylé	67
2.24	Spectres RMN ^{29}Si des produits de départs et de l'alcoxyamine 2	68
2.25	Stratégie de synthèse de l'alcoxyamine 8	69
2.26	Décomposition d'une alcoxyamine	70
2.27	Structures étudiées pour le greffage à la surface de nanoparticules	75
2.28	Contribution au signal RMN des différentes sections d'un rotor de 4 mm. Figure extraite de l'article de Ziarelli <i>et Coll.</i> ¹⁹⁷	76
2.29	Photographie de particules greffées à différentes densité de greffage.	77
2.30	Amorceurs d'ATRP silylés préparés par amidification d'un ester activé	78
2.31	Influence de l'hydrolyse de la fonction alcoxysilane sur le greffage	79
2.32	Spectres RMN quantitative ^{29}Si de particules greffées par les précurseurs 7 , 9 et 10 , densité de greffage visée = 200 amorceurs/particule	81
3.1	2-(diméthylamino)éthyle méthacrylate	86
3.2	Réaction de transestérification (ou hydrolyse) du DMAEMA	87
3.3	Evolution des concentrations en espèces R-Y, R \bullet , Y \bullet en fonction du temps	89
3.4	Réactions de terminaison intra- et interparticules	90
3.5	Structures des amorceurs étudiés pour la modélisation de la polymérisation à la surface des particules	93
3.6	Influence de la structure de l'amorceur sur la cinétique de polymérisation. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. \diamond : polymérisation amorcée 7 , \blacksquare : polymérisation amorcée par l' α -bromoisobutyrate de méthyle	93
3.7	Influence de la dilution sur la cinétique de polymérisation. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. \star : Concentration en monomère de 20%, \diamond : Concentration en monomère de 33%	94
3.8	Influence du M_n théorique sur la cinétique de polymérisation. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps \blacktriangledown : M_n theorique visée = 100 000 g/mol, \circ : M_n théorique visée = 4 000 g/mol	95
3.9	Evolution des traces GPC THF d'une polymérisation du DMAEMA par ATRP. M_n théo = 40 kg/mol	97

3.10	Comparaison de deux polymérisations conduites à la surface de particules de silice. Mn théo visé = 40 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps	98
3.11	Comparaison de deux polymérisations conduites à la surface de particules de silice. Mn théo visé = 100 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps	98
3.12	Comparaison d'une polymérisation en solution et sur particules Mn théo visé = 40 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. ■ : polymérisation à la surface des particules, ◇ : polymérisation modèle	99
3.13	Comparaison d'une polymérisation en solution et sur particules Mn théo visé = 100 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps. ▼ : polymérisation à la surface des particules, ○ : polymérisation modèle	99
3.14	Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps	100
3.15	Evolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion de la polymérisation du DMAEMA amorcée avec <u>8</u> à 40°C	100
3.16	Comparaison de l'évolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps pour des polymérisations du DMAEMA amorcées avec les alcoxyamines <u>8</u> et <u>5</u> . . .	102
3.17	Evolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion de la polymérisation du DMAEMA amorcée avec <u>5</u> à température ambiante	102
3.18	Polymérisation par NMP depuis des particules de silice. Disparition du trouble lors du mélange du <i>sol</i> avec le monomère	103
3.19	Comparaison d'une polymérisation par NMP en solution et sur particules Mn théo visé = 40 kg/mol. Evolution de la conversion et du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps	103
4.1	Schéma d'une expérience de DNPA	108
4.2	Exemple de l'utilisation de la variation de contraste	111
4.3	Dimension fractale d'un objet et pente	113
4.4	Représentation schématique de l'intensité totale d'un signal de Diffusion de Neu- trons aux Petits Angles.	114
4.5	Signal de diffusion de la silice à différentes fractions volumiques	116
4.6	Evolution de q_{pic} en fonction de la fraction volumique en silice	117

4.7	Représentation d'un cube contenant une particule	117
4.8	Représentation de Guinier de particules de silice à 0,2% _v	118
4.9	Détermination du rayon des particules dans le domaine de Guinier, influence du S(q) ($\phi_v = 0,8\%$)	119
4.10	Modélisation du facteur de forme sur des particules de silice à 0,2% _v dans de l'eau	119
4.11	Influence du S(q) sur la détermination du rayon de particules ($\phi_v = 0,8\%$)	120
4.12	Modélisation du facteur de forme sur des particules de silice à 0,2% _v dans de l'eau en tenant compte de la polydispersité des particules	121
4.13	Amorceurs greffés à la surface des particules : amorceur d'ATRP 7 et alcoxyamine 8	123
4.14	Comparaison des intensités diffusées entre particules nues et particules greffées par l'amorceur d'ATRP 7	124
4.15	Evolution de q_{pic} en fonction de la fraction volumique en silice, particules de silice greffées par l'amorceur d'ATRP 7 , à deux densités de greffage	125
4.16	Comparaison des intensités diffusées par des particules nues et par des particules greffées par 8	126
4.17	Détermination par l'approximation de Guinier de la taille des particules greffées par 8	126
4.18	Particules de silice greffées par 8	127
4.19	Représentation d'une couronne organique hydratée et d'un agrégat de particules et pouvant expliquer le résultat de DNPA sur les particules greffées par une alcoxyamine	128
4.20	Signaux de particules de silice greffées par l'alcoxyamine 8 en matching de la par- ticule et en matching de l'alcoxyamine	128
4.21	Comparaison des conversions mesurées juste après la polymérisation et après 1 mois. Polymérisation JV283	131
4.22	Comparaison des signaux diffusés par les particules greffées par l'amorceur et du coeur de silice pour deux points cinétiques d'une polymérisation	132
4.23	Caractérisation du coeur de silice pour des points cinétiques JV240-1p1 et 1p6 dans le domaine de Guinier.	133
4.24	Modélisation de l'intensité diffusée des points cinétiques JV240-1p1 et 1p6. Modèle de sphère dure.	133
4.25	Comparaison des signaux des particules greffées en suspension dans l'eau et en suspension dans un mélange eau/DMAEMA	134

4.26	Modélisation de l'intensité diffusée des points cinétiques JV247-1p1 et 1p3 et 1p5. Modèle de sphère dure.	135
4.27	Intensité diffusée en matching de la silice par les chaînes de polymère greffées à la surface des particules	136
4.28	Modélisation du signal de la couronne de polymère des points cinétiques JV240-1p1 et JV240-1p6 avec un modèle de chaînes gaussiennes	136
4.29	Modélisation du signal de la couronne de polymère du point cinétique JV247-1p6 .	137
4.30	Intensité diffusée par les différents points cinétiques de la polymérisation JV283 . .	138
4.31	Modélisation du signal de la couronne de polymère JV283-1p3 et JV283-1p5 avec un modèle de chaînes gaussiennes	138
4.32	Modélisation du signal des chaînes de polymère des points JV240-1p1 et JV240-1p6, avec un modèle d'étoile gaussienne	140
4.33	Synthèse de particules de silice par hydrolyse condensation de silicates en présence de résines échangeuses d'ions	157
4.34	Exemple des quantités engagées lors d'une polymérisation par ATRP à la surface des particules : Polymérisation JV283	172
4.35	Exemple des quantités engagées lors d'une polymérisation par NMP à la surface des particules : Polymérisation JV276	173

Liste des tableaux

1.1	Monomères hydrosolubles, polymérisables par voie radicalaire	25
1.2	Comparaison des 3 principales techniques de PRC	28
1.3	Récapitulatif des monomères polymérisés par ATRP depuis une surface	43
2.1	Exemples de densités de différentes silices	55
2.2	Détermination du rayon en fonction de q_{pic} pour des <i>sol</i> à 2% _w en particules de silice	56
2.3	Résultats des synthèses des précurseurs silylés	64
2.4	Déplacement chimique de précurseurs de silice organique et de leurs dérivés (δ en ppm)	66
2.5	Comparaison des énergies d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtenues avec une simple et une double intégrale du signal de RPE	71
2.6	Constantes de décomposition d'alcoxyamines mesurées dans l'eau et dans le <i>t</i> BuBz	72
2.7	Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés	73
2.8	Mesure de l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans différents solvants	74
2.9	Efficacité du greffage en fonction de la densité visée et de la nature de l'amorceur greffé	76
2.10	Détermination du taux de greffage par RMN ^{29}Si et TGA	78
3.1	Récapitulatif des conditions de polymérisation à la surface des particules de silice .	97
4.1	Longueurs de diffusion cohérentes de différents éléments chimiques	110
4.2	Comparaison des rayons obtenus selon les différentes méthodes de calcul	122
4.3	Récapitulatif des différentes conditions de greffages analysées par DNPA	123
4.4	Comparaison des résultats	129
4.5	Récapitulatif des échantillons de particules polymérisées étudiées par DNPA	130
4.6	Récapitulatif des valeurs des rayons des particules déterminés par DNPA	135

4.7	Résultats des modélisations des points cinétiques de la polymérisation JV283 ($Mn_{theo} = 100\,000\text{g/mol}^{-1}$). Modèle de chaînes gaussiennes	139
4.8	mesure des densités du sol et de l'eau	158

Bibliographie

- [1] El Harrak, A. *Nanoparticules Hybrides Silice/Polymère : Synthèses, Analyses DNPA. Applications au Renforcement Mécanique des Polymères*, Thesis, Université de Paris XI, 2005.
- [2] Persello, J. "Silica Sol, Composition containing the same, method for treating said silica sol and uses thereof", 2000.
- [3] Trindade, T.; O'Brian, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843-3858.
- [4] Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18-52.
- [5] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- [6] Shenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M. *Adv. mater.* **2005**, *17*, 657-669.
- [7] Li, D.; Zhao, B. *Langmuir* **2006**, *23*, 2208-2217.
- [8] Smith, J. E.; Wang, L.; Tan, W. *@TrAC, Trends anal. chem.* **2006**, *25*, 848-855.
- [9] Ma, Q.; Remsen, E. E.; Kowalewski, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4627-4628.
- [10] McDonald, C. J.; Bouck, K. J.; Chaput, A. B. *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 1593-1605.
- [11] Park, M.-K.; Xia, C.; Advincula, R. *et al. Langmuir* **2001**, *17*, 7670-7674.
- [12] Morinaga, T.; Ohkura, M.; Ohno, K. *et al. Macromolecules* **2006**, *40*, 1159-1164.
- [13] Fu, G. D.; Shang, Z.; Hong, L. *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 7867-7871.
- [14] Vestal, C. R.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14312-14313.
- [15] Fournier, D.; Pascual, S.; Montembault, V. *et al. J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5316-5328.
- [16] Fournier, D.; Pascual, S.; Montembault, V. *et al. J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 522-530.
- [17] Coad, B. R.; Kizhakkedathu, J. N.; Haynes, C. A. *et al. Langmuir* **2007**, *23*, 11791-11803.
- [18] Hemström, P.; Szumski, M.; Irgum, K. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7098-7103.
- [19] Huang, X.; Wirth, M. J. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4577-4580.

- [20] Park, S. K. ; Kim, K. D. ; Kim, H. T. *Colloids surf., A Physicochem. eng. asp.* **2002**, *197*, 7-17.
- [21] Corriu, R. J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376-1398.
- [22] Iler, R. K., Ed. ; *The Chemistry of Silica* ; Wiley : New York, 1955.
- [23] Stöber, W. ; Fink, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [24] Tan, C. G. ; Bowen, B. D. ; Epstein, N. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 290-293.
- [25] Lindberg, R. ; Sundholm, G. ; Pettersen, B. *et al. Colloids surf., A Physicochem. eng. asp.* **1997**, *123-124*, 549-560.
- [26] Giesche, H. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, *14*, 205-214.
- [27] Vioux, A. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2292-2299.
- [28] Bug, A. L. R. ; Cates, M. E. ; Safran, S. A. *et al. J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1824-1833.
- [29] Zhao, B. ; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677-710.
- [30] Fleer, G. J. ; Cohen-Stuart, M. A. ; Scheutjens, J. M. H. M. *et al. Polymers at Interfaces* ; Chapman & Hall : London, 1993.
- [31] Ben Ouada, H. ; Hommel, H. ; Legrand, A. P. *et al. J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *122*, 441-449.
- [32] Bridger, K. ; Vincent, B. *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 1017-1021.
- [33] Tsubokawa, N. ; Kuroda, A. ; Sone, Y. *J. Polym. Sci.* **1989**, *27*, 1701-1712.
- [34] Koutsos, V. ; Van der Vegte, E. W. ; Pelletier, E. *et al. Macromolecules* **1997**, *30*, 4719-4726.
- [35] Koutsos, V. ; Van der Vegte, E. W. ; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1233-1236.
- [36] Mansky, P. ; Liu, Y. ; Huang, E. *et al. Science* **1997**, *275*, 1458-1460.
- [37] Prucker, O. ; Naumann, C. A. ; Rühle, J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766-8770.
- [38] Krenkler, K. P. ; Laible, R. ; Hamann, K. *Angew. Makromol. Chem.* **1976**, *53*, 101-123.
- [39] Ebata, K. ; Furukawa, K. ; Matsumoto, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7367-7368.
- [40] Swarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
- [41] Darling, T. R. ; Davis, T. P. ; Fryd, M. *et al. J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1706-1708.
- [42] Matyjaszewski, K. ; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization* ; Wiley : 2002.

- [43] Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127-132.
- [44] Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Makromol Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 133-140.
- [45] Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581-3610.
- [46] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. "Polymerization Process and Polymers Produced Thereby", 1986.
- [47] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M. *et al. Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- [48] Moad, G.; Anderson, A. G.; Ercole, F. *et al. ACS symposium series* **1998**, *685*, 332-360.
- [49] Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Zeghdaoui, A. *et al. Polymer Preprints* **1997**, *213*, 651-652.
- [50] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- [51] Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.-F.; Chauvin, F. *et al. Macromolecules* **2001**, *34*, 8866-8871.
- [52] Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P. *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 363-370.
- [53] Couvreur, L.; Lefay, C.; Belleney, J. *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 8260-8267.
- [54] Diaz, T.; Fischer, A.; Jonquière, A. *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 2235-2241.
- [55] Bertin, D.; Gigmes, D.; Le Mercier, C. *et al. J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4925-4930.
- [56] Chauvin, F.; Dufils, P.-E.; Gigmes, D. *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 5238-5250.
- [57] Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L. *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 8274-8282.
- [58] Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A. *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 3108-3114.
- [59] Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185-11186.
- [60] Hawker, C. J.; Barclay, G. C.; Orellana, A. *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 5245-5254.
- [61] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [62] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- [63] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [64] Kharasch, M.; Jensen, E.; Urry, W. *Science* **1945**, *102*, 128.
- [65] Gossage, R. A.; Van de Kul, L. A.; Van Koten, G. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 423-431.
- [66] Minisci, F. *Rad. Add. Olefins* **1975**, *8*, 165-171.
- [67] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [68] Kabachii, Y. A.; Kochev, S. Y.; Bronstein, L. M. *et al. Polym. Bull.* **2003**, *50*, 271-278.

- [69] Brandts, J.; Van de Geijn, P.; Van Faasen, E. *et al. Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *584*, 246 - 253.
- [70] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420-2424.
- [71] Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J. *et al. Macromolecules* **1997**, *30*, 8161-8164.
- [72] Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 538.
- [73] Braunecker, W. A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9402-9404.
- [74] Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A. *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 3665-3668.
- [75] Wang, B.; Zhuang, Y.; Luo, X. *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 9684-9686.
- [76] Granel, C.; Dubois, P.; Jérôme, R. *et al. Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- [77] Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M. *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 6756-6761.
- [78] Lecomte, P.; Drapier, P.; Dubois, P. *et al. Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
- [79] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.
- [80] Gillies, M. B.; Matyjaszewski, K.; Norrby, P.-O. *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 8551-8559.
- [81] Chambard, G.; Klumperman, B.; German, A. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3420-3425.
- [82] Gromada, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6167-6173.
- [83] Shen, Y.; Tang, H.; Ding, S. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1053-1078.
- [84] Kasko, A. M.; Heintz, A. M.; Pugh, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 256-271.
- [85] Matyjaszewski, K.; Pintauer, T.; Gaynor, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1476-1478.
- [86] Kickelbick, G.; Paik, H.-J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2941-2947.
- [87] Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 39-45.
- [88] Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E. *et al.* "Polymerization with living characteristics", 1998.
- [89] Corpart, P.; Charmot, D.; Zard, S. *et al.* "Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerization from dithiocarbamate compounds", 1999.
- [90] Qui, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 2083-2134.
- [91] Nowakowska, M.; Zapotoczny, S.; Karewicz, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7345-7348.
- [92] Keoshkerian, B.; Georges, M. K.; Boils-Boissier, D. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6381-6382.
- [93] Bouix, M.; Gouzi, J.; Charleux, B. *et al. Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, *19*, 209.

- [94] Bian, K. ; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 695-701.
- [95] Forrester, A. R. ; Hepburn, S. P. ; McConnachie, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2213-2219.
- [96] Wang, X. S. ; Jackson, R. ; Armes, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 255-257.
- [97] Zhang, X. ; Xia, J. ; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5167-5169.
- [98] Zeng, F. ; Shen, Y. ; Zhu, S. *et al. J. Polymer. Sci., Part A : Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3821-3827.
- [99] Coullerez, G. ; Malmstrom, E. ; Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10355-10360.
- [100] Coullerez, G. ; Carlmark, A. ; Malmstrom, E. E. *et al. J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7129-7131.
- [101] Prucker, O. ; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 592-601.
- [102] Prucker, O. ; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 602-613.
- [103] Tsujii, Y. ; Ejaz, M. ; Sato, K. *et al. Macromolecules* **2001**, *34*, 8872-8878.
- [104] Pitts, B. W. ; Rowe, M. D. ; Boyes, S. G. *Polymer Preprints* **2005**, *46*, 89-90.
- [105] Rowe, M. D. ; Pitts, B. W. ; Lowe, A. B. *et al. Polymer Preprints* **2005**, *46*, 106-107.
- [106] Baum, M. ; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 610-615.
- [107] Michael, G. ; Ferch, H. "Schriftenreihe Pigmente : Grundlagen von AEROSIL®(Technical Bulletin 11)", Technical Report, 1998.
- [108] Li, C. ; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5929-5936.
- [109] Zhao, Y. ; Perrier, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8603-8608.
- [110] Perrier, S. ; Takolpuckdee, P. ; Mars, C. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6770-6774.
- [111] Husseman, M. ; Malmström, E. E. ; McNamara, M. *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.
- [112] Matsuno, R. ; Yamamoto, K. ; Otsuka, H. *et al. Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3-5.
- [113] Devaux, C. ; Cousin, F. ; Beyou, E. *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 4296-4300.
- [114] Devaux, C. ; Chapel, J. P. ; Chaumont, P. *Eur. phys. j., E Soft matter* **2002**, *7*, 345-352.
- [115] Bonilla-Cruz, J. ; Lara-Ceniceros, T. ; Saldivar-Guerra, E. *et al. Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 1397-1403.
- [116] Chen, Z. ; Cai, J. ; Zhang, L. *et al. J. Polym. Sci : Part B* **2004**, *43*, 1332-1343.

- [117] Teare, D. O. H. ; Schofield, W. C. E. ; Garrod, R. P. *et al. Langmuir* **2005**, *23*, 10818-10824.
- [118] Blomberg, S. ; Ostberg, S. ; Harth, E. *et al. J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1309-1320.
- [119] Parvole, J. ; Billon, L. ; Montfort, J.-P. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1111-1116.
- [120] Parvole, J. ; Laruelle, G. ; Guimon, C. *et al. Macromol. Rapid Comm.* **2003**, *24*, 1074-1078.
- [121] Kasseh, A. ; Ait-Kadi, A. ; Pierson, J. F. *Polymer* **2003**, *44*, 1367-1375.
- [122] Parvole, J. ; Laruelle, G. ; Billon, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 372-382.
- [123] Bartholome, C. ; Beyou, E. ; Bourgeat-Lami, E. *et al. Polymer* **2005**, *46*, 8502-8510.
- [124] Bartholome, C. ; Beyou, E. ; Bourgeat-Lami, E. *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 1099-1106.
- [125] Inoubli, R. ; Dagneou, S. ; Delville, M.-H. *et al. Soft Matter* **2007**, *3*, 1014-1024.
- [126] Chauvin, F. ; Couturier, J.-L. ; Dufils, P.-E. *et al. Crowded Phosphonylated Alkoxyamines with Low Dissociation Temperatures : A Milestone in Nitroxide-Mediated Polymerization. In Controlled/Living Radical Polymerization. From Synthesis to Materials*, Vol. 944 ; Matyjaszewski, K., Ed. ; ACS Symposium Series : 2006.
- [127] Dufils, P.-E. ; Chagneux, N. ; Gignes, D. *et al. Polymer* **2007**, *48*, 5219-5225.
- [128] Ejaz, M. ; Yamago, S. ; Ohno, K. *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 5934-5936.
- [129] Ohno, K. ; Koh, K.-M. ; Tsujii, Y. *et al. Macromolecules* **2002**, *35*, 8989-8993.
- [130] Gu, B. ; Sen, A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8913-8916.
- [131] Vestal, C. R. ; Zhang, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14312-14313.
- [132] Yang, Q. ; Wang, L. ; Xiang, W.-D. *et al. J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3451-3459.
- [133] Kickelbick, G. ; Holzinger, D. ; Brick, C. *et al. Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4382-4389.
- [134] Matyjaszewski, K. ; Kajiwara, A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 548-550.
- [135] Von Werne, T. ; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497-7505.
- [136] Matyjaszewski, K. ; Miller, P. J. ; Shukla, N. *et al. Macromolecules* **1999**, *32*, 8716-8724.
- [137] El Harrak, A. ; Carrot, G. ; Oberdisse, J. *et al. Macromolecules* **2004**, *37*, 6376-6384.
- [138] El Harrak, A. ; Carrot, G. ; Oberdisse, J. *et al. Polymer* **2005**, *46*, 1095-1104.
- [139] Granville, A. M. ; Boyes, S. G. ; Akgun, B. *et al. Macromolecules* **2005**, .
- [140] Boyes, S. G. ; Granville, A. M. ; Baum, M. *et al. Surf. sci.* **2004**, *570*, 1-12.

- [141] Granville, A. M.; Boyes, S. G.; Akgun, B. *et al. Macromolecules* **2004**, *37*, 2790-2796.
- [142] Zheng, G.; Stöver, H. D. H. *macromolecules* **2002**, *35*, 6828-6834.
- [143] Oberdisse, J.; El Harrak, A.; Carrot, G. *et al. Polymer* **2005**, *46*, 6695-6705.
- [144] Bao, Z.; Bruening, M. L.; Baker, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9056-9060.
- [145] Vo, C.-D.; Schmid, A.; Armes, S. *Langmuir* **2007**, *23*, 408-143.
- [146] Lei, Z.; Bi, S. *Materials Letters* **2007**, *61*, 3531-3534.
- [147] Friebe, A.; Ulbricht, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 10316-10322.
- [148] Kizhakkedathu, J. N.; Kumar, K. R.; Goodman, D. *et al. Polymer* **2004**, *45*, 7471-7489.
- [149] Chen, C.-P.; Ko, B.-T.; Lin, S.-L. *et al. Polymer* **2006**, *47*, 6630-6635.
- [150] Feng, W.; Brash, J.; Zhu, S. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2931-2942.
- [151] Liu, P.; Liu, Y.; Su, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2255-2260.
- [152] Xu, C.; Wu, T.; Mei, Y. *et al. Langmuir* **2005**, *21*, 11136-11140.
- [153] Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y. *et al. macromolecules* **2000**, *33*, 5602-5607.
- [154] Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y. *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 5608-5612.
- [155] Xu, F. J.; Cai, Q. J.; Kang, E. T. *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 1051-1054.
- [156] Ohno, K.; Morinaga, T.; Koh, K. *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 2137-3142.
- [157] Zhang, M.; Liu, L.; Zhao, H. *et al. J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 85-91.
- [158] Chen, X.; Armes, S. P. *Adv. mater.* **2003**, *15*, 1558-1562.
- [159] Chen, X.; P., R. D.; Perruchot, C. *et al. J. colloid interface sci.* **2003**, *257*, 56-64.
- [160] Chen, C.-Y.; Armes, S. P. *Langmuir* **2004**, *20*, 587-595.
- [161] Yu, W. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Langmuir* **2004**, *20*, 8294-8300.
- [162] Perruchot, C.; Khan, A.; Kamitsi, A. *et al. Langmuir* **2001**, *17*, 4479-4481.
- [163] Wang, Y.-P.; Pei, X.-W.; He, X.-Y. *et al. Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1326-1332.
- [164] Wang, Y.-P.; Pei, X.-W.; Yuan, K. *Mater. lett.* **2005**, *59*, 520-523.
- [165] Matyjaszewski, K.; Dong, H.; Jakubowski, W. *et al. ASAP-Langmuir* **2007**, .
- [166] Yoon, K. R.; Chi, Y. S.; Lee, K.-B. *et al. J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2910-2914.
- [167] Yoon, K. R.; Lee, K.-B.; Chi, Y. S. *et al. Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2063-2066.
- [168] Carrot, G.; Rutot-Houzé, D.; Pottier, A. *et al. macromolecules* **2002**, *35*, 8400-8404.

- [169] Lapinte, V.; Montembault, V.; Houdayer, A. *et al. J. mol. catal., A Chem* **2007**, *275*, 219-225.
- [170] Zirbs, R.; Binder, W.; Gahleitner, M. *et al. Macromol. Symp.* **2007**, *254*, 93-96.
- [171] Zhou, Q.; Wang, S.; Fan, X. *et al. Langmuir* **2002**, *18*, 3324-3331.
- [172] Bernaerts, K. V.; Du Prez, F. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 671-722.
- [173] Li, D.; Sheng, X.; Zhao, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6248-6256.
- [174] Di, J.; Sogah, D. Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5052-5057.
- [175] Lee, B. S.; Lee, J. K.; Kim, W.-J. *et al. Biomacromolecules* **2007**, *8*, 744-749.
- [176] Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 2084-2089.
- [177] Kelley, T. W.; A., S. P.; Jonhson, K. D. *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 4297.
- [178] Huang, J.; Murata, H.; Koepsel, R. R. *et al. Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1396-1399.
- [179] Zhao, B.; Brittain, W. J.; Zhou, W. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2407-2408.
- [180] Zhao, B.; Brittain, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3557-3558.
- [181] Mori, H.; Böker, A.; Krausch, G. *et al. macromolecules* **2001**, *34*, 6871-6882.
- [182] Di, J.; Sogah, D. Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1020-1028.
- [183] Mori, H.; Chan Seng, D.; Zhang, M. *et al. Langmuir* **2002**, *18*, 3682-3693.
- [184] Carrot, G.; El Harrak, A.; Jestin, J. *et al. Soft Matter* **2006**, *2*, 1043-1047.
- [185] Laruelle, G.; Parvole, J.; Billon, L. *Polymer* **2004**, *45*, 5013-5020.
- [186] Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T. *et al. Macromolecules* **2003**, *36*, 5094-5104.
- [187] Beyou, E.; Humbert, J.; Chaumont, P. *e-Polymers* **2003**, 1-9.
- [188] Unsal, E.; Elmas, B.; Caglayan, B. *et al. Anal. Chem.* **2006**, *78*, 5868-5875.
- [189] Sun, Y.; Ding, X.; Zheng, Z. *et al. Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 762-772.
- [190] Mulvihill, M. J.; Rupert, B. J.; Hochbaum, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16040-16041.
- [191] Ladmiral, V.; Monaghan, L.; Mantovani, G. *et al. Polymer* **2005**, *46*, 8536-8545.
- [192] Dufils, P.-E. *Synthese de Polymères à Architecture Complexe*, Thesis, Université de Provence, 2005.
- [193] CROPS, L. "travaux non publiés", 2007.

- [194] Marque, S. ; Le Mercier, C. ; Tordo, P. *et al. Macromolecules* **2000**, *33*, 4403-4410.
- [195] Moad, G. ; Rizzardo, E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722-8728.
- [196] Bertin, D. ; Gigmes, D. ; Marque, S. *et al. e-Polymers* **2003**, *2*, 1-9.
- [197] Ziarelli, F. ; Caldarelli, S. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2006**, *29*, 214-218.
- [198] Cho, S. H. ; jhon, M. S. ; Yuk, S. H. *et al. J. Polym. Sci : Part B : Polym Phys* **1996**, *35*, 595-598.
- [199] Huang, J. ; Murata, H. ; Koepsel, R. R. *et al. Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1396-1399.
- [200] Ma, M. ; Zhu, S. *Colloid Polym Sci* **1999**, *277*, 115-122.
- [201] Ma, M. ; Zhu, S. *Colloid Polym Sci* **1999**, *277*, 123-129.
- [202] Lee, S. B. ; Russel, A. J. ; Matyjaszewski, K. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1386-1393.
- [203] Bian, K. ; Cunningham, M. *J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* **2005**, *44*, 414-426.
- [204] Bian, K. ; Cunningham, M. *Polymer* **2006**, *47*, 5744-5753.
- [205] Bories-Azeau, X. ; Armes, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 10241-10243.
- [206] Van de Weterring, P. ; Zuidam, N. J. ; Van Steenberghe, M. J. *et al. Macromolecules* **1998**, *31*, 8063-8068.
- [207] Kajiwara, A. ; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 319-321.
- [208] Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6133-6141.
- [209] Charleux, B. ; Nicolas, J. ; Guerret, O. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485-5492.
- [210] Bertin, D. ; Gigmes, D. ; Marque, S. R. A. *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 2638-2650.
- [211] Fischer, H. ; Kramer, A. ; Marque, S. R. A. *et al. Macromolecules* **2005**, *38*, 9974-9984.
- [212] Beaudoin, E. ; Bertin, D. ; Gigmes, D. *et al. Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *7*, 1755-1768.
- [213] Braunecker, W. A. ; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
- [214] Sahnoun, M. ; Charreyre, M.-T. ; Veron, L. *et al. J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3551-3565.
- [215] Nicolay, R. ; Marx, L. ; Hémerly, P. *et al. Macromolecules* **2007**, *40*, 6067-6075.
- [216] Cotton, J. *J. Phys. IV France* **1999**, *9*, 23-49.
- [217] Debye, P. *J. Phys. Chem.* **1947**, *51*, 18-32.
- [218] Lindner, P. ; T., Z. Neutrons, X-Ray and Light Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter. In ; Series, N.-H., Ed. ; 2002.

[219] Zimm, B. H. ; Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301-1314.

[220] Benoit, H. *Journal of Polymer Science* **1953**, *11*, 507-510.

[221] Daoud, M. ; Cotton, J. *J. PHYS. France* **1982**, *43*, 531-538.

Matériaux hybrides Polymères-particules de silice : Synthèse et caractérisation.

Résumé : Grâce à leurs propriétés exceptionnelles, les nanomatériaux hybrides occupent une place de plus en plus importante dans notre vie quotidienne et couvrent des secteurs d'activité très variés tels que la construction, le biomédical ou la cosmétique. La très grande majorité des travaux portant sur la synthèse de ces matériaux hybrides est conduite en solvant organique. Afin d'élargir le champ d'application de ces objets et de manière à répondre aux exigences environnementales actuelles, nous avons choisi d'étudier la synthèse de particules hybrides (silice/polymère) en phase aqueuse et sans amorceur libre. Cette étude a également pour vocation d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors d'une réaction de polymérisation effectuée depuis la surface des particules de silice. Nous avons, dans un premier temps, synthétisé des nanoparticules de silice greffées par des amorceurs de Polymérisation Radicalaire Contrôlée. Ces particules ont été caractérisées par RMN et par Diffusion de Neutrons, afin de déterminer de manière précise et univoque, le greffage des amorceurs à la surface des particules. Ensuite nous avons conduit la polymérisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle à la surface des particules, sans ajout d'amorceur libre. Malgré une légère agrégation des particules lors de la polymérisation, l'analyse par DNPA des particules montre clairement la présence d'une couronne de polymères à la surface des particules en phase aqueuse. A notre connaissance, il s'agit du premier exemple d'une polymérisation amorcée depuis la surface de nano-particules de silice en phase aqueuse.

Mots-clés : Nanomatériaux hybrides silice / polymère, grafting from, polymérisation radicalaire contrôlée, diffusion de neutrons aux petits angles.

Silica Particles / polymers hybrid Materials : Synthesis and characterization.

Abstract : Hybrid nanomaterials have a more and more important place in our daily life ; one can find their use in various domains as building, biomedical or beauty product. A large part of studies devoted to the synthesis of these materials are performed in organic solvents. In order to open the range of their applications and to respect the environmental concerns, we decided to study the synthesis of hybride materials (silica/polymer) in an aqueous media and without free initiator. The purpose of our study was also to shed some light on the mechanism aspect of a polymerization reaction carried out from silica nanoparticles. First, we synthetised silica nanoparticles, grafted by Controlled Radical Polymerization initiators. This step was characterized by NMR and SANS, to determine the grafting rate of initiators on the particles surface and also the agregation ratio. Then, the polymerization of dimethylaminoethyl methacrylate was performed from the particle surfaces, without adding free initiator. Despite aggregation phenomena during the polymerization reaction, SANS analysis showed clearly that polymer grafted silica particles exhibit a polymer shell. To our knowledge, this result represents the first example of polymer covalently grafted silica particles obtained in aqueous solution.

Keywords : Hybrid nanomaterials silica / polymers, grafting from, controlled radical polymerization, small angle neutron scattering.
