



HAL
open science

Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée

Anthony Desert

► **To cite this version:**

Anthony Desert. Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14431 . tel-00949569

HAL Id: tel-00949569

<https://theses.hal.science/tel-00949569>

Submitted on 19 Feb 2014

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.



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Anthony DESERT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée

Soutenue le : 16 Décembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

Mme SAVE Maud,
M. RICHTER Ralf,

Chargée de Recherche, CNRS,
Directeur de Recherche, CIC biomaGUNE,

Rapporteurs

M. DELMAS Claude,
M. OBERDISSE Julian,
M. DUGUET Etienne,
M. TAVEAU Jean-Christophe,

Directeur de Recherche, CNRS,
Directeur de Recherche, CNRS,
Professeur, Université de Bordeaux 1,
Professeur, Université de Bordeaux 1,

Président
Examineurs

Remerciements

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, sous la direction d'Etienne Duguet, et au laboratoire de Chimie et Biologie des Membranes et des Nanoobjets, sous la direction de Jean-Christophe Taveau. Je tiens à remercier en premier lieu Messieurs les Directeurs Claude Delmas (ICMCB) et Erick Dufourc (CBMN) pour m'avoir accueilli au sein de ces deux laboratoires.

J'exprime toute ma gratitude à Maud Save et Ralf Richter d'avoir accepté de rapporter cette thèse, ainsi qu'à Julian Oberdisse pour avoir participé au jury de thèse et à Claude Delmas pour l'avoir présidé. Je les remercie sincèrement pour l'intérêt qu'ils ont manifesté envers ces travaux, notamment de par leurs remarques et interrogations perspicaces.

Je souhaite maintenant remercier chaleureusement mes directeurs de thèse – Etienne Duguet et Jean-Christophe Taveau – pour toute la confiance et la liberté qu'ils m'ont accordées ces trois années. Malgré leur emploi du temps souvent bien garni, ils ont su rester extrêmement disponibles, prêts à échanger et à m'aider (notamment pour la rédaction de ce manuscrit), et ce, toujours dans une ambiance bien sympathique (très souvent teintée d'un humour fort appréciable dont je suis allègrement preneur...).

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR « *Towards Colloidal Molecules* » regroupant cinq laboratoires partenaires aux disciplines dominantes différentes mais complémentaires. J'ai ainsi pu côtoyer des chercheurs passionnés d'horizons divers, participer à des réunions plus que vivantes (et toujours trop courtes !), et même passer quelques nuits folles à Grenoble... Un grand merci aux ToCoMistes : Serge Ravaine, Olivier Spalla, Antoine Thill, Elodie Bourgeat-Lami, Muriel Lansalot, Olivier Lambert, Jean-Christophe Taveau, Etienne Duguet, Isabelle Chaduc, Julien Parvole, Komla Ako et Sabine Manet.

Je remercie Thomas Kuntzel et Jérémy Morele – les deux stagiaires de l'IUT que j'ai eu le plaisir d'encadrer – pour tout le travail sérieux qu'ils ont pu fournir, contribuant ainsi grandement aux résultats de cette thèse.

Merci à Olivier Lambert et Alain Brisson pour leur accueil au sein de leur équipe du CBMN. Je tiens à saluer tous les membres de ces deux équipes « du B8 » pour leur sympathie et leur bonne humeur, notamment Pierre, Olivier, Grégoire, Boris, Sisareuth, Nicolas, Céline, Anthony, Yali, Benoit... et bien sûr le CM120 avec qui j'ai partagé de longs moments d'intimité...

J'ai eu la chance d'évoluer au sein de l'ICMCB, un institut qui présente de nombreux services nous facilitant le travail au quotidien comme l'accueil, la bibliothèque, les services de mission, de gestion, d'infrastructure... Merci à eux !

Je remercie l'ensemble des personnes du Groupe 5 que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces trois années, et notamment les permanents zone E : Lydia, Stéphane, Mona, Graziella, MHD, Guy, mais aussi les nombreux thésards, post-docs et stagiaires qui se sont succédés : Pascal, Thomas, Iona, Cyril... Egalement une petite pensée particulière à mes collègues de paillasse – entres autres Stéphane, Romain, Mathieu et Julien sur qui je pouvais toujours compter – et à mes derniers colloc de bureau – Norah, Aurélie et Hakim – à qui je souhaite bonne chance pour la suite de leur thèse.

Enfin une dernière phrase de remerciement pour ma famille, mes amis et LN, juste pour que certain(e)s ne boudent pas...

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
<i>Références</i>	5
<i>Chapitre I - Etat de l'art sur la synthèse de molécules colloïdales et en particulier celle des clusters silice/polystyrène</i>	7
A - Les molécules colloïdales et les différentes stratégies de préparation.....	9
A.1. Les voies de synthèse basées sur l'(hétéro)agrégation	11
A.2. Les voies de synthèse basées sur les phénomènes de séparation de phases.....	20
A.3. Les voies de synthèse basées sur la nucléation/croissance de surface.....	22
B - La préparation de clusters silice/polystyrène par polymérisation en émulsion ensemencée.....	28
B.1. De l'importance de contrôler la densité d'agent de couplage pour moduler l'affinité entre la silice et le polystyrène et la robustesse des clusters	29
B.2. Premier levier pour contrôler le nombre moyen de nodules de PS par germe de silice $N_{PS/Si}$: la modulation du nombre de germes par rapport à celui des nodules N_{PS}/N_{Si}	31
B.3. Second levier pour contrôler le nombre moyen de nodules de PS par germe de silice $N_{PS/Si}$: le diamètre des germes de silice D_{Si}	32
B.4. Vers la compréhension du mécanisme de formation des clusters	33
B.5. Un système <i>a priori</i> maîtrisé mais avec des limites qui restent à surmonter.....	34
C - Conclusion et perspectives pour la présente étude	35
<i>Références</i>	37

Chapitre II - Optimisation des voies de préparation des germes de silice et des particules de latex de polystyrène 41

A - Préparation des germes de silice.....	44
A.1. La silice colloïdale et ses voies de synthèse.....	44
<i>A.1.1. Généralités.....</i>	<i>44</i>
<i>A.1.2. La voie sol-gel.....</i>	<i>46</i>
<i>A.1.3. Des particules sphériques de silice de taille contrôlée</i>	<i>47</i>
<i>A.1.4. Mécanisme de nucléation-croissance des particules.....</i>	<i>49</i>
A.2. Vers des lots de germes de silice calibrés et monodisperses en taille par un procédé en deux étapes	51
A.2.1. Synthèse de pré-germes en milieu diphasique.....	51
<i>A.2.1.1. Principe et résultats préliminaires</i>	<i>51</i>
<i>A.2.1.2. Etude expérimentale et obtention des pré-germes</i>	<i>53</i>
A.2.2. Croissance en germes de taille contrôlée.....	55
<i>A.2.2.1. Les avantages d'une croissanceensemencée</i>	<i>55</i>
<i>A.2.2.2. Des pré-germes aux véritables germes de silice.....</i>	<i>56</i>
B - Synthèse de particules de latex de polystyrène par polymérisation en émulsion.....	59
B.1. Principe de la polymérisation en émulsion.....	59
<i>B.1.1. Définitions et historique.....</i>	<i>59</i>
<i>B.1.2. Principe général et notions de polymérisation radicalaire.....</i>	<i>60</i>
<i>B.1.3. Déroulement classique d'une polymérisation en émulsion.....</i>	<i>61</i>
<i>B.1.4. Nucléation et formation des particules</i>	<i>63</i>
<i>B.1.5. De nombreux modèles pertinents mais avec des limites certaines.....</i>	<i>65</i>
B.2. Préparation de particules de polystyrène et étude du système de tensioactif ...	67
B.2.1. Les systèmes de tensioactif non-ionique.....	69
<i>B.2.1.1. Des limites pressenties dans la littérature.....</i>	<i>69</i>
<i>B.2.1.2. Des limites confirmées expérimentalement avec le système NP30</i>	<i>70</i>
B.2.2. Mélange de tensioactifs non-ionique/ionique	72
<i>B.2.2.1. Des systèmes mixtes efficaces mais complexes</i>	<i>72</i>
<i>B.2.2.2. Etude expérimentale du système NP30/SDS.....</i>	<i>74</i>
C - Conclusion.....	81
Références	83

Chapitre III - Synthèse des clusters silice/PS : optimisation du protocole, contrôle des morphologies et tentatives de modélisation.....85

A - Une optimisation pas à pas du protocole avec 5 % de SDS 88

A.1. Modification de surface des germes de silice et maturation des nodules de PS 88

A.1.1. Le choix d'un greffage covalent de MMS par voie hydro-alcoolique 88

A.1.2. Etude du taux de greffage de MMS..... 90

A.2. Concentration en germes de silice et optimisation de la préparation d'hexapodes (pour $D_{Si} = 85$ nm)..... 93

A.2.1. Influence de la présence de germes de silice sur la formation des latex 93

A.2.2. Impact sur les morphologies préparées 95

A.2.3. Les limites d'une approche menée sur les facteurs $N_{PS/Si}$ et N_{PS}/N_{Si} 96

A.3. Diverses morphologies accessibles, mais un système pas totalement prévisible 99

A.3.1. Une large gamme de morphologies accessibles, et pour certaines avec un haut rendement ($N_{PS/Si} = 4, 6, 8, 9, 12$)..... 99

A.3.2. Etude des structures par cryo-tomographie électronique (cryo-TE) 103

A.3.2.1. La cryo-tomographie électronique (cryo-TE)..... 103

A.3.2.2. Les clusters silice/PS sont-ils des polyèdres réguliers ?..... 105

A.3.3. Comparaison des résultats à des modèles d'agrégation de sphères compactes..... 107

A.3.3.1. Principes des modèles 107

A.3.3.2. Une corrélation partielle avec les préparations de clusters silice/PS 109

A.4. Des avancées certaines grâce au système mixte de tensioactifs 95/5, mais un protocole qui n'est pas rigoureusement maîtrisé 113

B - Vers la compréhension et la modélisation des mécanismes de nucléation-croissance des nodules de PS 115

B.1. La formation des hexapodes suivie par cryo-TE 115

B.2. Les proportions en tensioactif NP30/SDS..... 118

B.2.1. Impact sur les valeurs de D_{PS} et N_{PS} , et comparaison avec le système sans silice..... 118

B.2.2. Influence sur les morphologies..... 120

B.2.3. Un système aux possibilités multiples 121

B.2.4. Discussions autour des phénomènes mis en jeu..... 122

B.3. Elaboration d'un modèle de croissance des nodules en surface des germes ... 122

B.3.1. Description du modèle et hypothèses 123

B.3.2. Trois scénarios testés et premiers résultats..... 125

B.3.2.1. Des domaines d'existence pour les morphologies 125

B.3.2.2. Comparaison avec les expériences à 5 % de SDS 127

C - Conclusion et perspectives..... 129

Références 130

Chapitre IV - Traitements post-synthèses des clusters silice/PS 131

A - Encapsulation des clusters silice/PS dans une coque de dioxyde de titane 134

A.1. Bref état de l'art sur la formation de couches de TiO₂ 134

A.2. Stratégie retenue et difficultés rencontrées 135

A.3. Résultats et discussion 137

A.4. Conclusions et perspectives 140

B - Encapsulation des clusters silice/PS dans une coque de silice 141

B.1. Encapsulation des clusters silice/PS originaux 141

B.2. Encapsulation des clusters silice/PS dont la surface des germes de silice a été « stérilisée » par le MPS 145

B.3. Encapsulation des clusters silice/PS dont la surface des nodules de PS a été rendue vitréophile par le MPS 146

B.3.1. Principe 146

B.3.2. Un procédé reproductible 146

B.3.3. Influence des paramètres 148

B.3.3.1. Ajout de PVP 149

B.3.3.2. Quantité de TEOS 149

B.3.3.3. Concentration en clusters silice/PS 150

B.3.3.4. Ajout du TEOS 151

B.3.3.5. Concentration en ammoniac 151

B.3.3.6. Teneur en eau 152

B.3.3.7. Discussion 153

B.4. Traitement en milieu diphasique eau/TEOS 154

C - Conclusion et perspectives 156

Références 157

Conclusion générale 159

Annexes 165

Annexe 1 : Protocoles de préparation des objets colloïdaux 167

Annexe 2 : Analyse des clichés MET 171

Annexe 3 : Récapitulatif des préparations de germes de silice réalisées 173

Annexe 4 : Préparation de clusters silice/PS à partir de silice commerciale 174

Annexe 5 : Statistiques sur les résultats de préparations de clusters silice/PS 176

Annexe 6 : Méthodes de préparation, d'observation et de traitement d'images pour l'obtention des tomogrammes par cryo-TE 177

Références 180

Introduction

Les colloïdes sont définis comme « des états de division de la matière impliquant que les molécules ou les particules dispersées dans un milieu, ont, au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 μm ». ¹ Dans ces systèmes, les tailles spécifiques réduites et le rapport surface/volume élevé permettent d'obtenir des propriétés uniques qui font l'objet de nombreuses recherches et applications dans les domaines de la physique, de la chimie et de la biologie.

Un des champs d'étude concerne les assemblages d'objets colloïdaux incluant leur élaboration, leur structure et leurs propriétés, notamment pour la fabrication de cristaux photoniques. Ces structures – de par leur périodicité – peuvent interdire la propagation de la lumière dans une certaine gamme de longueur d'onde (appelée « bande interdite photonique »). Avec de tels matériaux, la conception de dispositifs capables de stocker, filtrer et guider la lumière est envisagée pour des applications dans des domaines comme l'imagerie, l'information ou la communication.

La majorité des travaux expérimentaux traitant des assemblages de particules se limite encore aujourd'hui à ceux de colloïdes sphériques qui sont les briques élémentaires les plus couramment et aisément préparés, pour des raisons évidentes de minimisation de l'énergie de surface. Afin d'étudier des assemblages de structures plus complexes aux propriétés innovantes, les efforts de la communauté scientifique se concentrent aujourd'hui sur l'obtention de lots de particules de morphologie originale, homogènes en taille et en forme.

C'est dans cette optique qu'est né un projet de recherche financé par l'Agence Nationale pour la Recherche réunissant 5 laboratoires – l'ICMCB^a, le CBMN^b, le CRPP^c, le LCPP^d et le LIONS^e – et ayant pour principal objectif l'étude de l'assemblage d'objets de forme tétraédrique, qui pourrait ouvrir l'accès à des cristaux photoniques de structure de type diamant aux propriétés attendues remarquables (« bande interdite complète »²). Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre de ce projet en proposant de mettre au point des voies de préparation robustes de clusters hybrides silice/polystyrène (PS) de morphologie contrôlée, et en particulier de type tétraédrique.

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR - CNRS, Bordeaux)

^b Chimie et Biologie des Membranes et des Nanoobjets (UMR - CNRS, Bordeaux)

^c Centre de Recherche Paul Pascal (UPR - CNRS, Bordeaux)

^d Laboratoire de Chimie et de Procédés des Polymères (UMR - CNRS, Lyon)

^e Laboratoire Interdisciplinaire de l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (UMR - CNRS - CEA, Saclay)

Le premier chapitre dresse un état de l'art des différentes voies de préparation de particules de morphologie originale rangées dans la catégorie des « molécules colloïdales » (assemblages d'un nombre restreint d'objets sphériques rappelant les structures moléculaires). Les travaux menés par Stéphane Reculusa,³ Adeline Perro⁴ et David Nguyen,⁵ qui ont précédemment développé au sein des laboratoires bordelais un savoir faire sur la préparation de clusters silice/PS, y sont particulièrement décrits pour mieux mettre en lumière les objectifs et la stratégie de la présente étude (Figure 1).

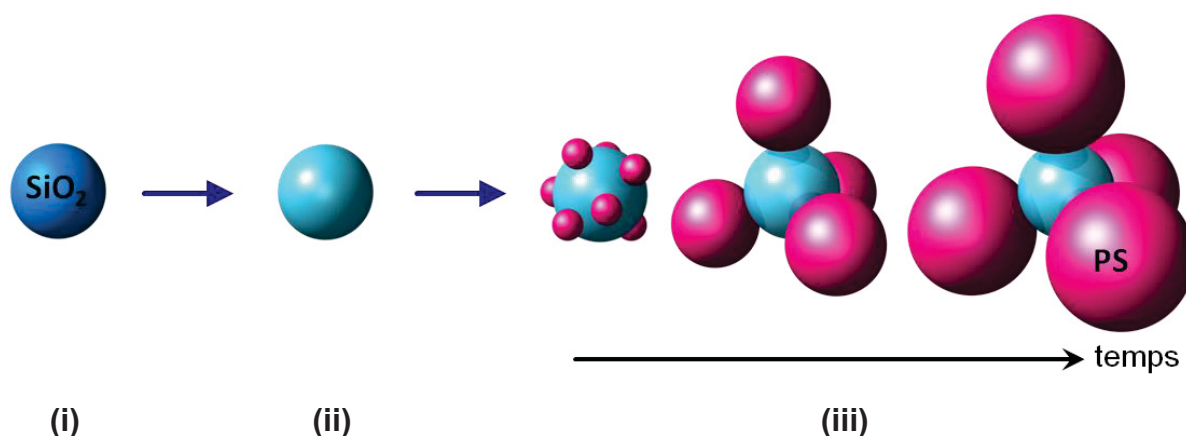


Figure 1 – Stratégie en trois étapes de préparation des clusters silice/PS : (i) synthèse de germes de silice sphériques par voie sol-gel, (ii) modification de surface des germes avec un agent de couplage et (iii) nucléation-croissance de nodules de PS par polymérisation en émulsion ensemencée. Ici est présenté l'exemple de l'élaboration d'un tétrapode : 4 nodules de PS pour un germe de silice central ($N_{PS/Si} = 4$).

Dans le chapitre II, sont proposées deux études d'optimisation de voie de préparation (i) de particules de silice par procédé sol-gel et (ii) de particules de latex de PS par polymérisation en émulsion, notamment en s'inspirant de travaux décrits dans la littérature.

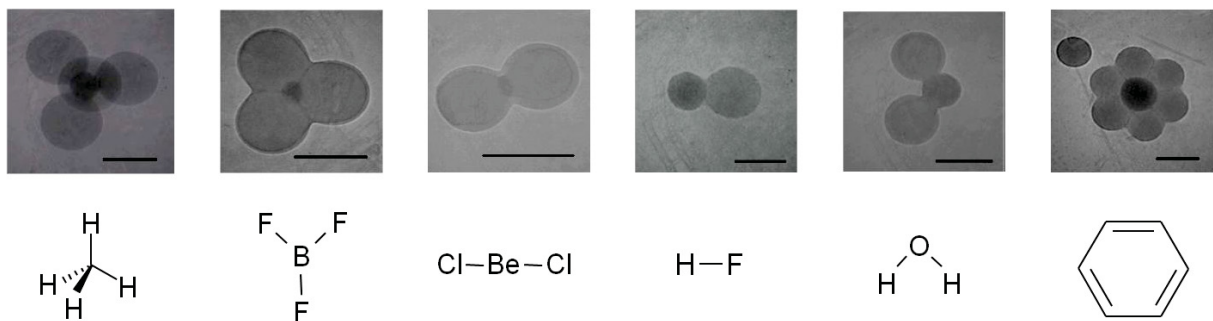
La préparation des clusters silice/PS fait l'objet des travaux présentés dans le chapitre III, elle est étudiée sous les angles de l'optimisation pas à pas des protocoles, de l'observation par cryo-tomographie électronique des particules, de la comparaison avec des modèles d'agrégation de sphères, d'expériences pour comprendre les mécanismes de croissance et de la proposition d'un modèle de formation des clusters silice/PS.

Le chapitre IV expose les résultats d'études préliminaires visant à améliorer les propriétés optiques ou mécaniques des clusters par des traitements *post-synthèses* et des dépôts de couches d'oxyde (TiO₂ et SiO₂).

Références

- 1 D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.*, 1972, **31**, 577-638.
- 2 K. M. Ho, C. T. Chan et C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**, 3152-3155.
- 3 S. Reculosa, Thèse, Bordeaux 1, 2004.
- 4 A. Perro, Thèse, Bordeaux 1, 2006.
- 5 D. Nguyen, Thèse, Bordeaux 1, 2008.

Chapitre I - Etat de l'art sur la synthèse de molécules colloïdales et en particulier celle des clusters silice/polystyrène



Clichés MET de molécules colloïdales observées lors des précédents travaux sur les clusters silice/PS (S. Reculosa, A. Perro et D. Nguyen). (barres d'échelle : 200 nm)

Bien que le concept de molécules colloïdales soit récent, de tels objets – tant à l'échelle nanométrique que micrométrique – sont décrits dans la littérature depuis longtemps. La première partie de ce chapitre est une description qui se veut rationnelle des différentes voies d'élaboration, décrivant à la fois des objets polymères, inorganiques ou hybrides. Elle se présente sous la forme d'une revue exhaustive récemment publiée sur le sujet dont je suis un des co-auteurs.^{0a} (Note : pour une vision complète du domaine, le lecteur est invité à consulter aussi les revues contemporaines de Saccana et Pine,^{0b} et de Stein *et coll.*,^{0c} qui décrivent globalement la même littérature par le prisme cette fois de l'auto-assemblage).

Nous y abordons en particulier la voie de la polymérisation en émulsion du styrène en présence de germes de silice qui est développée par des laboratoires de l'ICMCB et du CRPP depuis une dizaine d'années. Dans la seconde partie de ce chapitre, cette voie sera décrite en détails, notamment pour identifier les verrous qui restent à lever et ainsi mieux préciser les objectifs de la présente étude.

A - Les molécules colloïdales et les différentes stratégies de préparation

Cette section reprend *in extenso* la revue que nous avons récemment publiée.^{0a} Les références bibliographiques sont rassemblées en fin de chapitre. Les paragraphes décrivant des travaux antérieurs réalisés à Bordeaux (E. Duguet et S. Ravaine) sur les clusters silice/PS sont volontairement surlignés en jaune.

Cite this: *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 941–960

www.rsc.org/csr

CRITICAL REVIEW

Design and elaboration of colloidal molecules: an overview†

Etienne Duguet,*^a Anthony Désert,^a Adeline Perro†^{ab} and Serge Ravaine^b

Received 20th July 2010

DOI: 10.1039/c0cs00048e

The concept of colloidal molecules was first evoked by van Blaaderen in 2003 for describing small non-spherical colloids made of the aggregation of a small number of particles. He predicted original properties to the complex assemblies of such colloids, in particular in optics. This *critical review* deals with the different strategies reported for creating robust clusters of spherical particles which could mimic the space-filling models of simple conventional molecules. These routes concern either the controlled clustering of preformed colloids directed by coalescence, physical routes, chemical routes, or 2-D/3-D geometrical confinement, or strategies starting from a single colloid which is decorated by satellite colloids by taking advantage of controlled phase separation or nucleation and growth phenomena. These routes are compared from the viewpoint of the accessible shapes, their tunability and scalability (146 references).

Introduction

Both our current understanding on various physical phenomena and our capability to fabricate new functional materials have

been considerably enriched by the development of synthetic strategies capable of generating large quantities of colloidal entities with a good uniformity in terms of size. In particular, spherical colloids have been the most successful and the best-established example of a monodisperse system, as the minimisation of the interfacial free energy strongly drives an amorphous particle to adopt such a shape.^{1,2}

The availability of spherical colloids as monodisperse entities has enabled experiments to test and verify many theoretical models. Notable examples include the Mie theory that describes the optical scattering features of an individual spherical particle, and the Derjaguin–Landau–Verbeek–Overbeek (DLVO) model that deals with the interaction forces between spherical particles.

^a CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, F-33608 Pessac, France.

E-mail: duguet@icmcb-bordeaux.cnrs.fr; Fax: +33 540 002 761; Tel: +33 540 002 651

^b CNRS, Université de Bordeaux, CRPP, avenue du Dr Albert Schweitzer, F-33600 Pessac, France

† Part of the themed issue on hybrid materials.

‡ Present address: Université de Bordeaux, CNRS, Rhodia, LOF, 178 avenue du Dr Albert Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex, France and Université de Bordeaux, CNRS, ISM, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex, France.



Etienne Duguet

Etienne Duguet received his Physical-chemistry engineering diploma from the Graduate School of Chemistry and Physics of Bordeaux in 1989 (including an MSc in Polymer Chemistry and an MSc in Solid State Chemistry) and his PhD in Polymer Chemistry from the University of Bordeaux in 1992. He is currently full professor and his research at the Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux focuses on the synthesis of hybrid organic–

inorganic materials based on inorganic particles derivatised through molecular surface modification, polymer encapsulation, dissymetrisation and/or functionalisation for optical or medical applications.



Anthony Désert

Anthony Désert was born in 1985. He received his Physical-chemistry engineering diploma from the Graduate School of Chemistry and Physics of Bordeaux in 2008. He is currently carrying out a PhD at the University of Bordeaux on the elaboration of colloidal molecules through the controlled surface nucleation and growth route.

To some extent, colloidal spheres can be viewed as the mesoscopic counterparts of atoms (and ions). As stimulated by this analogy, many experimental studies have been carried out with spherical colloids as the model system to enrich our understanding on various physical phenomena that range from phase transition to particle-particle interactions.³

But spherically shaped particles are capable of ordering into a limited number of arrangements. Nowadays, colloids research groups are interested in creating more complex arrangements to see how such a change in microstructure influences macroscopic properties, especially optical properties.⁴

That is why Van Blaaderen recently introduced the elegant term of "colloidal molecules", taking into account that spherical colloids can be treated as if they were atoms, and that molecules form more complex materials than atoms do.^{5,6} So, clusters of spheres with shapes resembling space-filling models of simple molecules are expected to show complex behavior like low molecular weight compounds. This behavior could be not only dictated by the shape of the clusters, but also by the variety of interactions they could develop between them, especially in the situation the chemical composition of the constitutive colloids (or at least their surface chemistry) would be different.

Fabricating in a reproducible manner large amounts of colloidal molecules with a good size, composition, surface properties and shape uniformity is currently a huge challenge. Given the analogy between spherical colloids and atoms, a versatile approach to colloidal molecules should be based on the self-organisation of spherical colloids. Unfortunately, there exist some fundamental differences between atoms and spherical colloids that make such analogy more difficult to accomplish in reality. For atoms, the interactions between them (*e.g.* covalent bonding) are often highly directional and self-limited (saturation effect). For spherical colloids, the interactions are non-directional (in a sense, very similar to ionic bonding or metallic bonding). In consequence, when suspended in a liquid medium, spherical colloids tend to form discrete aggregates of small dimensions, which are poly-disperse in size and shape because of kinetic effects. To solve efficiently this task, new concepts are needed.

We propose to investigate the recent literature in order to compile and compare several strategies reported for creating robust clusters of spherical particles which could mimic the space-filling models of simple conventional molecules. It may be noticed that often the aim of the cited works was very different from the direct purpose of this review and therefore we restrict the discussion to the synthesis routes and the morphology control, whatever the physical, biological, or chemical properties and potential applications of these clusters.

As far as we know, this field has never been reviewed from such an angle, but only partially through the prism of shape-anisotropic colloids,⁷ patchy particles⁸ or specific routes or techniques, such as microfluidics,⁹ biomolecule-assisted self-assembly,¹⁰⁻¹² computer simulation¹³ and controlled clustering.¹⁴⁻¹⁷

For facilitating the discussion, we propose a classification of these colloidal molecules, using and extending the well-known formalism of Gillespie derived from the Valence Shell Electron Pair Repulsion or VSEPR model (Fig. 1).¹⁸

The majority of the reported synthetic routes may be classified in two main strategies. The first one consists in the controlled clustering of preformed colloids directed by coalescence, physical routes, chemical routes, or 2-D/3-D geometrical confinement. The second one starts from a single colloid which is decorated by satellite colloids by taking advantage of controlled phase separation or nucleation/growth phenomena.

Colloidal molecules through controlled clustering routes

Clustering assisted by depletion interaction

The depletion phenomenon occurs whenever two species of different sizes are suspended in a liquid in the right proportion. The larger colloids experience an induced "depletion" attraction due to an unbalanced osmotic pressure arising from the exclusion of the smaller colloids from the region between the larger ones. Already exploited for the formation of colloidal crystals,¹⁹ the depletion technique was very recently used to fabricate clusters made of 1 μm polystyrene (PS) spheres in the presence of 80 nm poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel



Adeline Perro

currently a postdoctoral associate working on heterogeneous catalysis.

Adeline Perro was born in 1979. She received her MSc and PhD in Chemical Engineering from the Graduate School of Chemistry and Physics of Bordeaux in 2003 and from the University of Bordeaux in 2006, respectively. She joined the Manoharan Lab at Harvard University as a postdoctoral fellow from 2007 to 2009, working on the self-assembly of complex colloids and then spent one year at the Laboratory of Organic Polymer Chemistry (France). She is



Serge Ravaine

Serge Ravaine received an engineer diploma from the Graduate School of Chemistry and Physics of Bordeaux in 1991 and a PhD in Physical Chemistry at the University of Bordeaux in 1995. He is currently full professor at the University of Bordeaux and his research interests at the Centre de Recherche Paul Pascal in Pessac (France) include the synthesis of hybrid colloidal particles and the fabrication of three-dimensional colloidal photonic crystals.

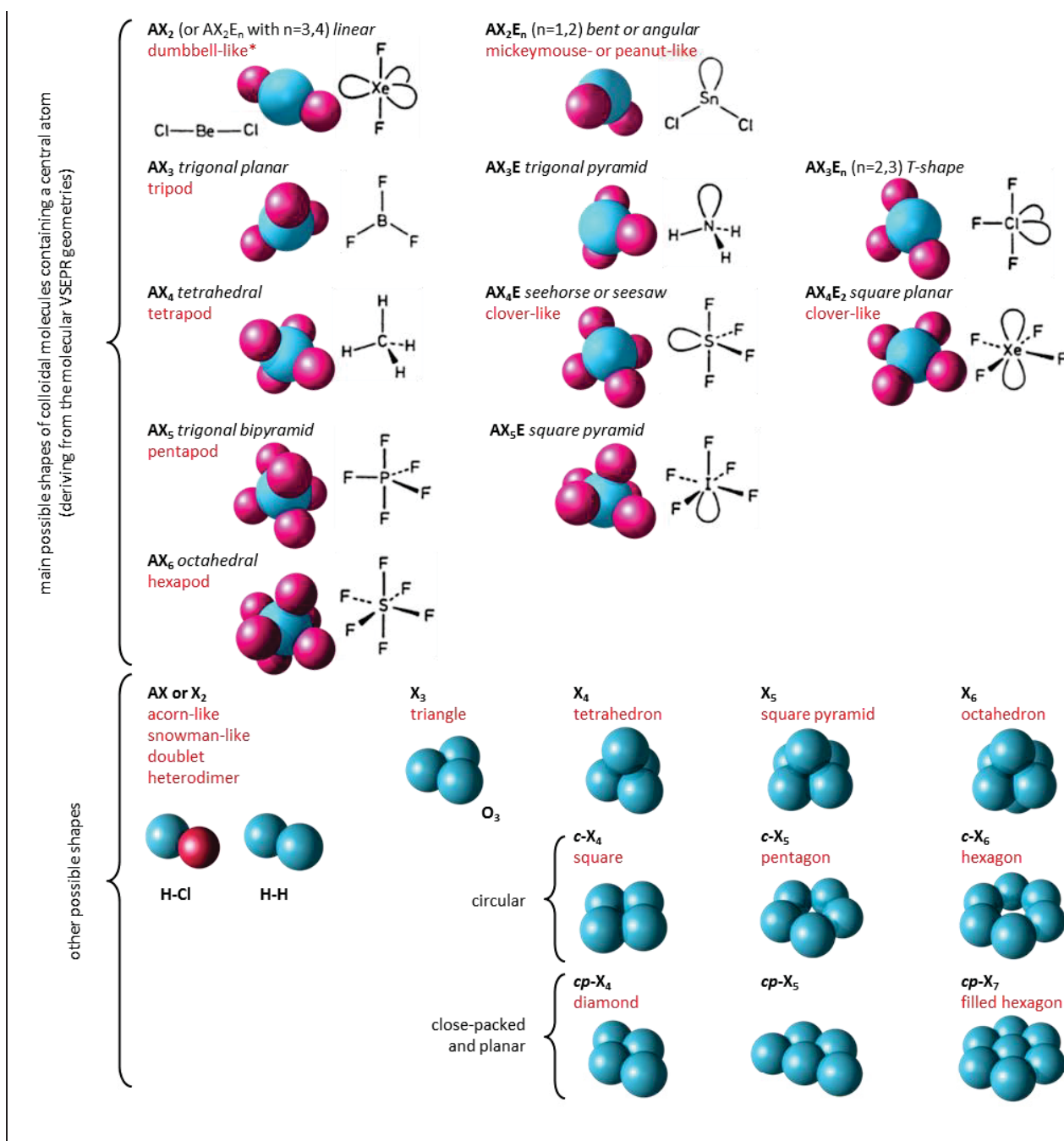


Fig. 1 Proposition of classification for colloidal molecules based on spheres and mimicking space-filling models of simple molecules (respective atomic radii are not systematically guaranteed). The usual terms found in the literature for describing such clusters are written in red. *According to the authors, the dumbbell analogy was also sometimes assigned to AX or X₂ morphologies.

particles.²⁰ The authors used lithography to make microwells with depth and diameter of 30 μm . These microwells were filled with the colloid dispersion whose concentration was adjusted in order to get an average number of PS particles of ten per microwell. Thanks to high-magnification optical micrography, dimers, trimers, tetramers in the form of tetrahedra and pentamers in the form of trigonal bipyramids were observed when the number of PS particles per microwell was 2, 3, 4 and 5, respectively (Fig. 2). Nevertheless, in the situations where 6 PS particles coexisted, octahedra and non-centrosymmetric clusters (trigonal bipyramids with a third

tetrahedron added to one of the faces) were observed with transitions between the two states on time scales of minutes. Although these two clusters have the same potential energies (12 contacts between the PS spheres), the non-centrosymmetric cluster occurs about 20 times more often than the octahedron, implying a free-energy difference attributed only to entropy.

Clustering assisted by capillary condensation

Capillary condensation, *i.e.* the phenomenon involving selective condensation of vapor below its saturation vapor pressure in

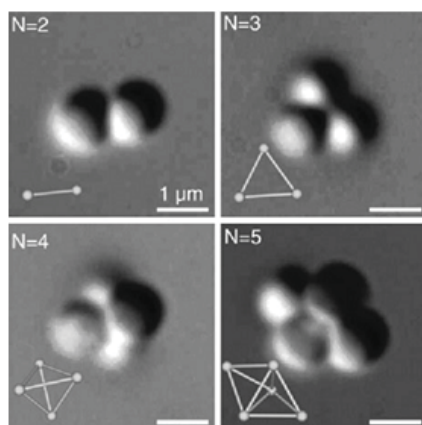


Fig. 2 High-magnification optical micrographs of colloidal clusters made of N particles and obtained by depletion attraction in micro-wells. Scale bars: 1 μm . Reprinted by permission from ref. 20 © 2010 American Association for the Advancement of Science.

cavities or between surface, was used as an effective means for selective deposition of material linking colloidal particles.²¹ By passing air containing dichloromethylvinylsilane vapor over PS spheres previously grouped into close-packed structures, composite clusters with shapes ranging from X_2 to $cp-X_7$ were synthesised (Fig. 3). In fact, capillary condensation of the gas commenced in the vicinity of the contacting points between colloids, gradually expanded to fill the void space, while the hydrolysis of the highly reactive Si-Cl bonds by moisture converted the condensate into a solid organosilicate. One should note that the resulting clusters exhibited a modulation of their surface functionality, which allowed their subsequent assembly *via* directional interactions. Since capillary condensation does not require spherical precursors to be in contact, unusual non-close-packed colloidal clusters were also produced.

Clustering assisted by van der Waals forces

It is well known that it is possible to induce agglomeration in a colloidal suspension by reducing the repulsive barrier between particles, owing to the constant collisions between them.^{13,22} One way to reduce the repulsive barrier consists of increasing the ionic strength of the colloidal suspension. For instance,

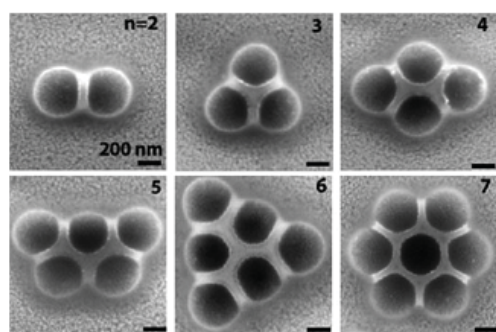


Fig. 3 SEM micrographs of PS/organosilicate colloidal clusters with varying the number of colloidal building blocks n . Adapted by permission from ref. 21 © 2009 American Chemical Society.

silica dumbbells were synthesised in the micrometre range *via* van der Waals forces through the addition of ammonia into a suspension of silica spheres under shear.^{23,24} Since relatively small amounts of clusters of three or more particles were also produced, the dimers could be arrested and fixed by introducing a small amount of tetraethylorthosilicate (TEOS) into the colloidal suspension. The addition of a larger amount of TEOS allowed variations on the resulting shape by reducing the aspect ratio.

A similar way was employed to produce colloidal homodoublets or heterodoublets from functionalised PS latex of same or different sizes, respectively²⁵ and from micrometre-scale metal particles.²⁶ In these cases, the aggregation process was initiated by adding an aqueous potassium chloride solution into the particle suspension and it was quenched by adding a large quantity of deionised water, which diluted the ionic strength. In the case of the polymer doublets, their mechanical stability was increased *via* a subsequent fusing step, either by heating the colloids above their glass transition temperature or through the addition of organic solvent and heat.

Clustering assisted by electrostatic interactions

Electrostatic attractive forces were also employed to favour the clustering of charged colloidal spheres. This strategy was developed with Janus-like particles, *i.e.* particles whose both hemispheres are different from a chemical viewpoint.²⁷⁻²⁹

It was shown that amphiphilic colloidal particles, hydrophobic on one hemisphere and charged on the other one, assembled in water into compact clusters when salt concentration was increased.^{30,31} The experimentally observed structures of the clusters (in particular trimers, tetramers, *etc.*) matched well with those predicted by Monte Carlo simulations, which indicated that the driving force of the cluster formation is the minimisation of free energy. Nevertheless, they rapidly interconverted and tended to create wormlike strings by clusters polymerisation.

Similarly, colloidal clusters with well-defined geometrical shapes depending on the number of constituent particles were produced by self-assembly of zwitterionic Janus spheres (Fig. 4).³² One should note that charge asymmetry on the elemental spherical particles was preserved in the surface charge asymmetry of the clusters into which they assembled, which implies that the clusters depicted in Fig. 4 might merge into larger ones, if only their concentration was higher.

Other interesting colloidal molecules were obtained from micrometre-sized PS latex particles whose surface had been anisotropically-functionalised by “particle lithography”.³³ The principle of the “particle lithography” consists first in letting positively charged PS particles adhere to a negatively charged substrate. Then, negatively charged poly(styrene sulfonate) macromolecules were introduced for covering the particle surface except in the “lithographed” region near the substrate where the polyelectrolyte could not reach. The mixing of such Janus-like spheres bearing a positively charged patch on their surface with negative particles led to the synthesis of heterodoublets with a high yield. More interestingly, trimers with a shape that looks like “colloidal water”, *i.e.* AX_2E_2 -type shape, were produced by the same way from

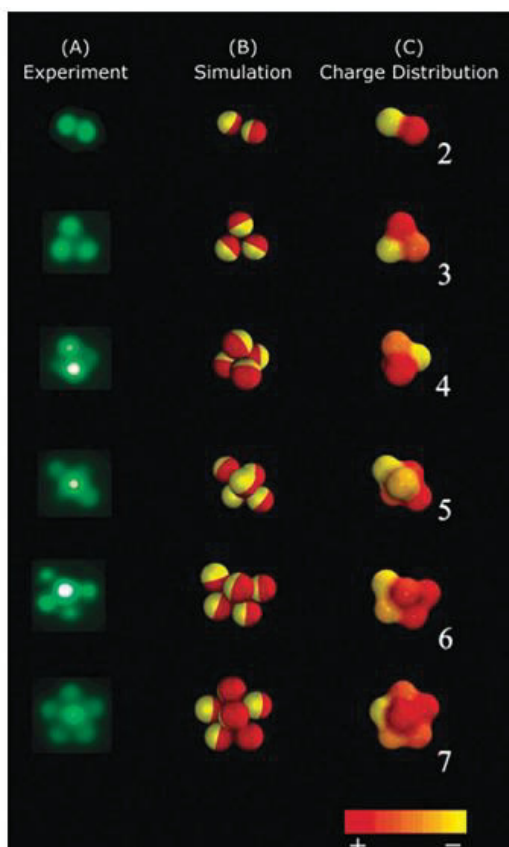


Fig. 4 Comparison of experimental epifluorescence images (A) and Monte Carlo computer simulations (B) of the self-assembled clusters of 1 μm particles with near-equal positive and negative charges on the two hemispheres (denoted by red and yellow colours). The charge distribution in these clusters is also computed; the colour goes smoothly from red to yellow depending on the inner product of the vector from the centre of mass of the cluster to each colloid and the axial vector (pointing to the positive side) of this colloid (column C). Reprinted by permission from ref. 32 © 2006 American Chemical Society.

spheres whose surface had been patterned with two patches oriented at roughly 90 degrees relative to their center.³⁴

Clustering assisted by structural forces

Since the seventies, it is known that there are some forces between particles immersed in a liquid crystal.³⁵ These structural forces are generated by the change of the free energy of the orientational field, when the separation between the objects changes. Taking advantage of these forces, dimers of droplets of inverted emulsions with normal anchoring in homogeneously aligned nematic phase were produced.³⁶ Diamond-like clusters were also obtained from quadrupolar colloidal particles dispersed in a nematic liquid crystal³⁷ while homodoublets were created by locally thermally quenching a thin layer of the nematic liquid crystal around selected colloidal precursors.³⁸

Clustering assisted by external fields

In this route, the driving force of the aggregation is a magnetic field which makes the precursor colloids dipolar. So, by

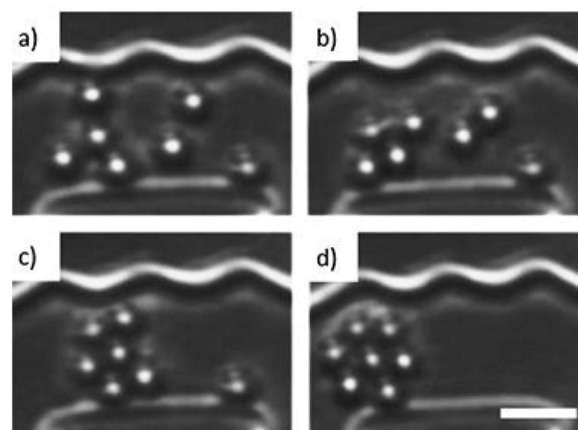


Fig. 5 (a–d) Self-assembly sequence of seven 4.5 μm magnetic particles in a channel structure in the presence of an external magnetic field rotating in the colloidal plane. Scale bar: 10 μm . Reprinted by permission from ref. 39 © 2006 American Institute of Physics.

applying magnetic fields within confining 2-D microfluidic channels and rotating in the colloidal plane, planar colloidal clusters were created (Fig. 5).^{39,40} In this specific case, the cluster formation is irreversible due to van der Waals forces and the assemblies did not disassemble in the subsequent presence of repulsive particle interactions.

Clustering assisted by coalescence

Raising the temperature of monomer-swollen crosslinked micron-sized polymer particles causes phase separation of the monomer from the polymer seed in the form of a liquid protrusion.⁴¹ It was shown recently that delaying the polymerisation of the protrusions on cross-linked PS spheres led to coalescence of the droplets upon collision, thereby creating colloidal molecules in a simple one-step synthesis (Fig. 6a).⁴² In fact, after the formation of a droplet on the colloid surface, the samples were allowed to stir for several days. During this period, colloidal molecules were formed by fusion of liquid protrusions, which was driven by minimisation of the surface energy between the protrusions and the water phase. The resulting colloids could be solidified in a subsequent polymerisation of their liquid part (Fig. 6c). In the case of cross-linked poly(methyl methacrylate) (PMMA) seed particles, protrusions were not observed upon heating, while the particles grew significantly. Colloidal molecules were produced nonetheless, due to merging of a wetting layer of monomer covering the whole seed surface (Fig. 6b). The number of seed particles per colloidal molecules could be modulated by varying the coalescence time. In the case of PS particles, the shape of the colloidal molecules could also be tuned *via* the size of the seeds, the hydrophilicity of their surface and the swelling ratio. With a high degree of swelling, liquid protrusions larger than the original seed particles could be produced.⁴³ Merging such large protrusions led to the production of water-like and ammonia-like colloidal molecules (Fig. 6d).

In the size range of 100 μm , supracolloidal structures with a well-defined shape were produced from monodisperse

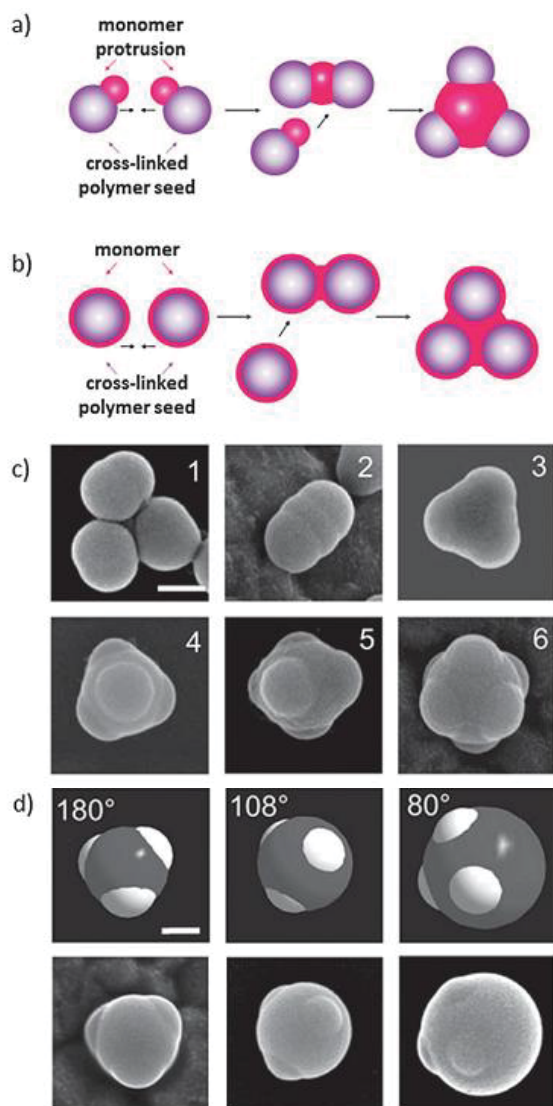


Fig. 6 Schematic representation of merging of (a) liquid protrusions or (b) wetting layers yielding colloidal molecules; (c) SEM images of colloidal molecules built from 1 to 6 seed particles created by merging of liquid protrusions; (d) colloidal molecules based on 3 seed particles: increasing the volume of the liquid protrusions with respect to the seed volume in the system decreased the bond angle between the seed particles and the centre. Scale bars: 200 nm. Reprinted by permission from ref. 42 © 2009 American Chemical Society and ref. 43 © 2009 Royal Society of Chemistry.

oil droplets generated by a microcapillary device and partially covered with hydrophobic silica nanoparticles.^{9,44} The synthetic route was based on a limited coalescence process, which stopped when the entire surface of the supraparticular structures was covered by a dense layer of nanoparticles. Interestingly, the possibility of fixing the position of droplets into a hexagonal array before coalescence and the ability to induce multiple fusion events allowed for the production of multiunit clusters displaying bonding angles of 60° and 120°. Furthermore, by using a photosensitive oil, the clusters could

be harvested without impairing their shape by UV-initiated polymerisation.

Clustering assisted by chemical bonding

Self-assembly of particles assisted by linkers is another promising strategy to build colloidal molecules. These linkers may be conventional molecular coupling agents⁴⁵ or complex biomolecules such as oligonucleotides.^{10,12}

Synthetic phenylacetylene-based scaffolds with two, three or four thioacetyl groups were successfully used for generating well-defined clusters of Au and Ag nanoparticles.^{46–48} These linkers are conformationally rigid molecules which were expected to keep coupled nanoparticles at a fixed distance (an important difference from the DNA-linked systems). It was demonstrated that the symmetry of the linker dictates the symmetry of the resulting clusters. Thus, dimers, trimers and tetramers (square and tetrahedron) with defined inter-particle distances were preferentially obtained according to the used molecular scaffold (Fig. 7). Size exclusion chromatography and centrifugation separation methods enable to collect enriched fractions of a particular morphology (up to 60–70%).

Oligonucleotides may be readily exploited for linking particles through a synthetically programmable route because of the base pairing interactions between complementary sequences.⁴⁹ DNA was mostly used to assemble nanoparticles like Au or Ag colloids. DNA-conjugation is generally performed by ligand exchange reaction between DNA chains carrying

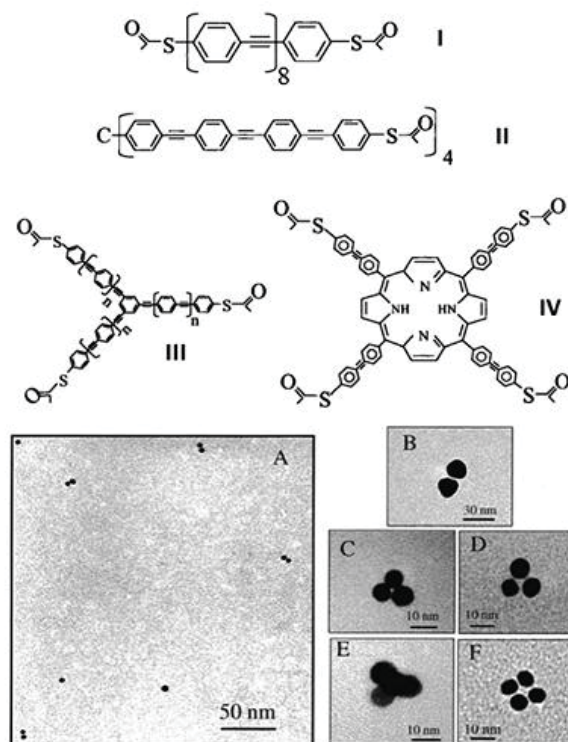


Fig. 7 TEM images of gold nanoparticle clusters formed using linkers I (A, B), III with $n = 1$ (C), and III with $n = 2$ (D), II (E) and IV (F). Reprinted by permission from ref. 48 © 2001 American Chemical Society.

thiol or amino groups and citrate- or phosphine-coated nanoparticles.

Three main strategies are typically used to self-assemble:

(i) the "scaffold" way where the hybridisation between complementary single-strand DNA (ssDNA) is first realised, then the nanoparticles assemble to the scaffolding through ligand bonding,^{50–52}

(ii) the "direct hybridisation" where nanoparticles are functionalised with ssDNA first, and then hybridised with complementary ssDNA-labelled nanoparticles to assemble designed architectures,⁵⁰

(iii) the complementary three-strand system where nanoparticles are separately functionalised with non-complementary ssDNA and allowed to interact with a bridge DNA which is complementary to both grafted ssDNA.^{53,54}

TEM measurements and agarose gel electrophoresis experiments confirmed that the first strategy is more efficient than the second one in generating the expected dimers and trimers nanostructures by using two and three complementary DNA sequences, respectively.⁵⁰

A way to control the self-assembly process consisted in realising a polymerase chain reaction (PCR) on the surface of gold nanoparticles.⁵⁵ So, the assembly was controlled by varying the density of the primer on the surface of gold nanoparticles and the number of PCR cycles generating a

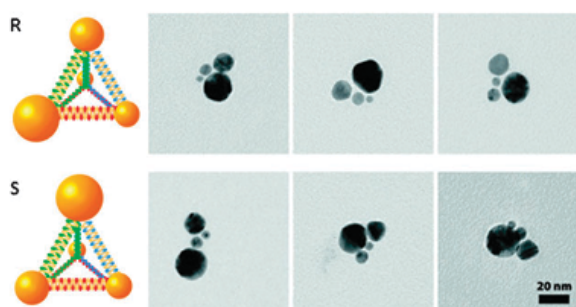


Fig. 10 Schematic representation and TEM images of chiral pyramids: top row, R configuration; bottom row, S configuration. Adapted by permission from ref. 57 © 2009 American Chemical Society.

of gold nanoparticles were obtained by using single-stranded and cyclic DNA templates (Fig. 11).⁵⁹ An interesting feature of this process is its reversibility with the possibility of removing specifically one colloid and replacing it by another one (Fig. 11d).

Aggregation directed by geometrical confinement

2-D templates. The use of templates with defined dimensions and complexities also provide the opportunities to program self-assembly of the components. Using lithographic techniques, 2-D templates may be generated and the achievement of minimum feature sizes of around 10 nm is anticipated in the next decade.

A first method used simultaneously geometrical confinement and attractive capillary forces through the dewetting of an aqueous dispersion of spherical PS particles previously confined within a fluidic cell composed of two glass substrates (Fig. 12).^{60–63} The surface of the bottom substrate had been previously patterned with a 2-D array of cylindrical holes. When the colloidal dispersion was allowed to dewet slowly

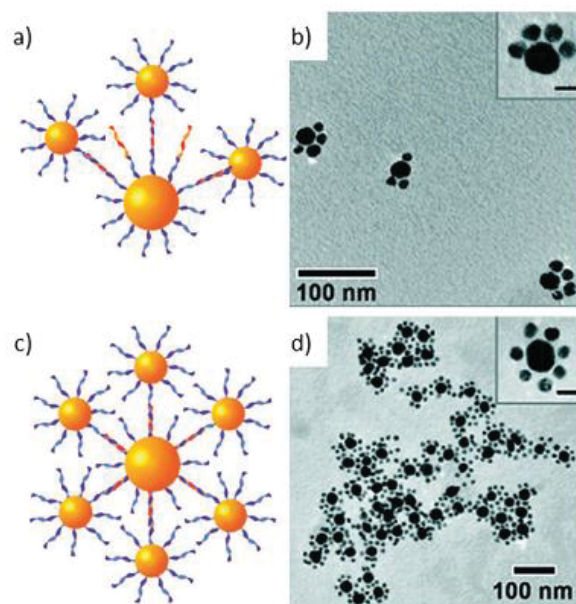


Fig. 8 Directional assembly of asymmetrically-functionalised gold nanoparticles into "cat paw" (a–b) and flower-like morphologies (c–d). Inset scale bar: 20 nm. Reprinted by permission from ref. 54 © 2006 American Chemical Society.

across the cell, the capillary force exerted on the rear edge of this liquid 'slug' dragged the spherical particles across the surface of the bottom substrate until they were physically trapped in the hole arrays. The maximum number of particles that could be retained in each hole was determined by the ratio of the depth (H) and diameter (D) of the template holes and the diameter (d) of the spherical particles. Single-layered dimers, trimers, squares, pentagons and hexagons were obtained at $H/d = 0.5$ and with $D/d = 2.00–2.15$, $2.15–2.41$, $2.41–2.70$, $2.70–3.00$ and $3.00–3.30$, respectively. In addition, double-layer clusters were produced by increasing the depth of the holes. At $H/d = 1.37–2.23$, dimers, tetrahedrons, and octahedrons were prepared. Once formed, the clusters could be welded into a permanent form *via* thermal treatment at a temperature slightly higher than the glass transition temperature (T_g) of the polymer and then released by dissolving the photoresist pattern in ethanol under sonication. The sequential dewetting of suspensions of different colloidal particles over the same template surface allowed the authors to create snowman-like assemblies (Fig. 12h–i). The first precursor particles were fixed in the holes by heating at a temperature slightly higher than their T_g and then a dispersion of the second type of precursor particles was introduced in the same cell. A second approach concerns the deposition of charged colloidal particles onto micro-patterned substrates bearing oppositely charged regions.^{64,65} Micro-contact printing with a polydimethylsiloxane stamp was used to create circular anionic or cationic regions onto glass substrates previously coated with a 20 nm gold film (Fig. 13a). After colloid adsorption from dilute aqueous colloidal suspensions onto the micropatterned substrates, the samples were rinsed with deionised water to remove non-adherent particles. As previously, the number of particles that could be positioned on each patterned region could be determined by the ratio of the diameter (D) of the circle feature and the diameter (d) of the

mixture of dimers, trimers, tetramers, *etc.*, with gradually increasing complexity. This process led to strong chirality of the clusters arising from the three-dimensional positioning of the colloids in space.

In order to get more easily the expected clusters with a limited number of colloids (*i.e.* by restricting the formation of extended assemblies) or to get non-centrosymmetric clusters, asymmetrically surface-modified particles (Janus-like particles) were developed. The asymmetric DNA-derivatisation of gold nanoparticles was performed according to the strategy based on the complementary three-strand system: 13 nm gold nanoparticles were firstly attached to larger magnetic spheres, which serve as geometric restriction template, followed successively by a reaction catalysed by DNA ligase, a magnetic separation and a thermal particle release.⁵⁴ Combining these asymmetric particles and the strategy of the complementary three-strand system, well-defined symmetric and asymmetric (cat paw-like) clusters were observed by TEM (Fig. 8).

Using the "direct hybridisation" strategy, dimer and trimer clusters,⁵¹ and hererodimer/trimer clusters⁵² were obtained from ssDNA-monofunctionalised 1.4 nm gold nanoparticles and mixtures of DNA-monofunctionalised 5 and 10 nm gold nanoparticles, respectively. Initially mono-ssDNA/Au nanoparticles were obtained by a simple statistic process (DNA/Au ratio: 1/1) and then an electrophoresis purification step was developed to increase yields.⁵⁶ Diverse ways to assemble ssDNA/Au nanoparticles were successfully tested and a large variety of clusters were observed (Fig. 9).⁵² More interestingly, the use of different sizes of NPs and a base pairing interaction combination enabled the creation of tetrahedral chiral clusters (Fig. 10).⁵⁷ Lastly, enzymatic ligation also created gold dimer and trimer clusters in which the nanoparticles were linked by single-stranded DNA, rather than by double-stranded DNA.⁵⁸

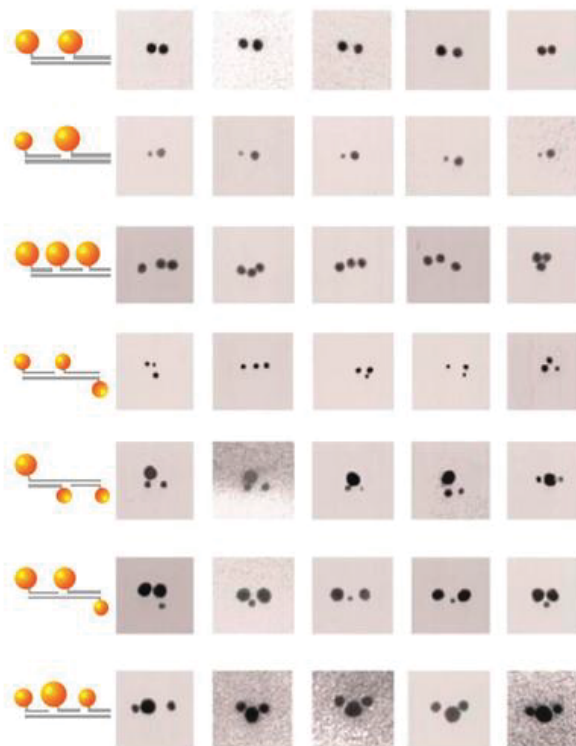


Fig. 9 Schematic illustrations of ssDNA/Au nanoparticles hybridisation and representative TEM images of obtained corresponding clusters. The size of nanocrystals is 5 or 10 nm. Adapted by permission from ref. 52 © 1999 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

According to a similar strategy based on colloids mono-functionalised with DNA, short chains, triangles and squares

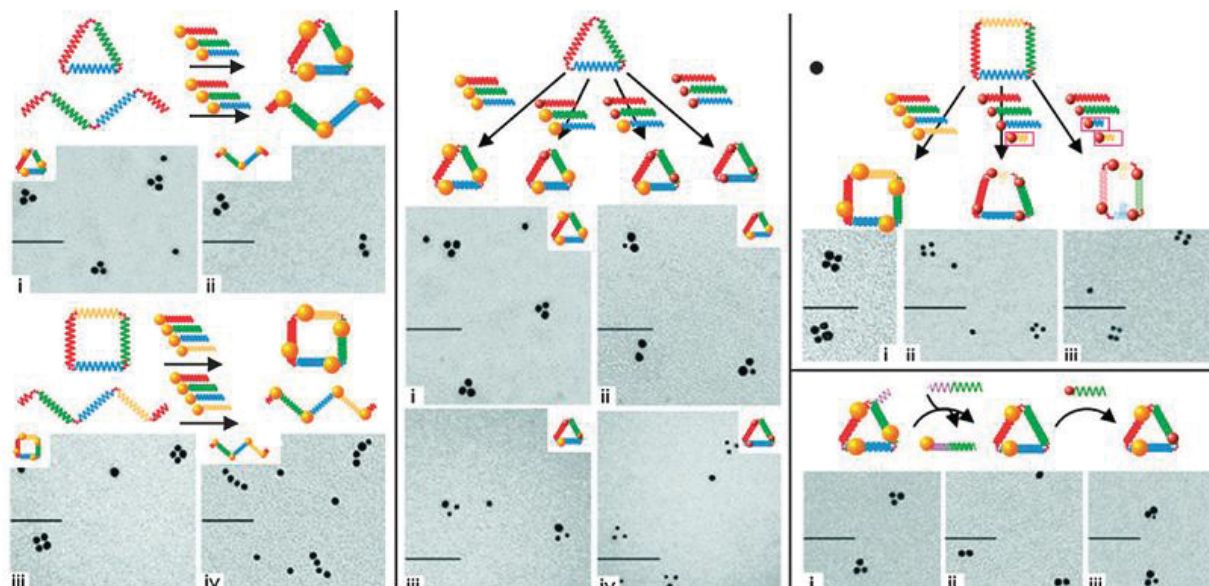


Fig. 11 Dynamic DNA templates for discrete gold nanoparticle assemblies and TEM images of the corresponding gold clusters. Scale bars: 50 nm. Adapted by permission from ref. 59 © 2007 American Chemical Society.

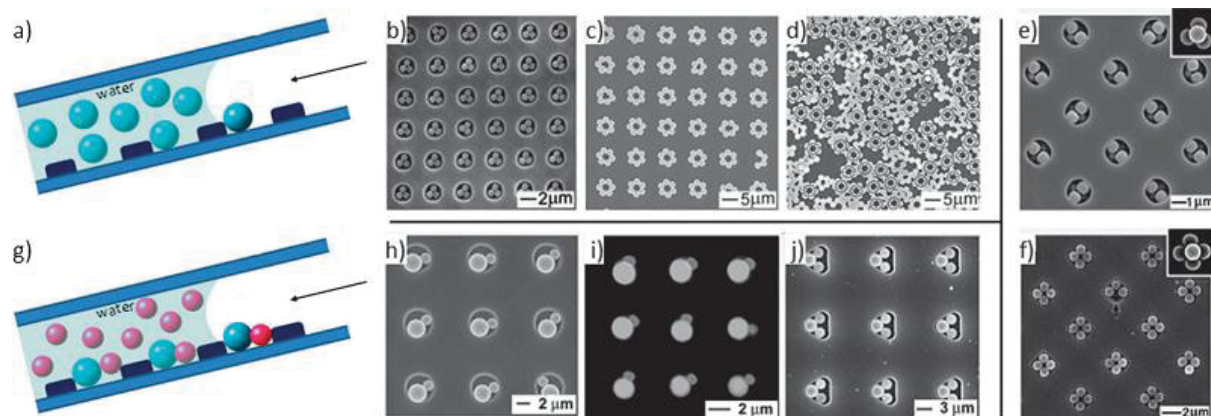


Fig. 12 (a) Schematic representation of the experimental cell and procedure for the one-stage dewetting of spherical colloids for the production of homoclusters such as (b) triangles, (c,d) hexagons, (e) tetrahedrons and (f) octahedrons; (g) schematic representation of the experimental cell and procedure for the two-stage dewetting of spherical colloids for the production of heteroclusters such as (h,i) snowman-like and (j) mickeymouse-like clusters. The spherical colloids are micron-sized PS particles and images were acquired by SEM. Adapted by permission from ref. 63 © 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

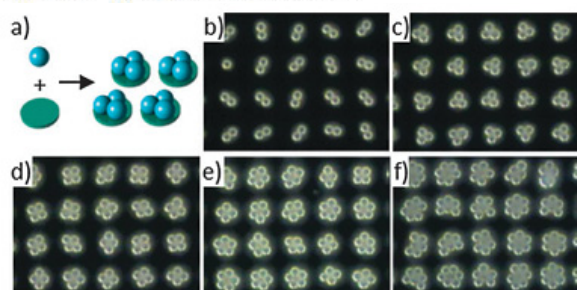


Fig. 13 (a) Schematic diagram illustrating the principle of controlling the number of colloidal particles on confined surface regions; (b–f) Optical micrographs of planar clusters obtained from 4.3 μm carboxylated PS latex particles in conditions where $D/d = 0.36\text{--}0.50, 0.89\text{--}1.17, 1.21\text{--}1.54, 1.48\text{--}1.95, 1.78\text{--}2.00$ and $2.09\text{--}2.72$, respectively. The pitch is 18 μm . Adapted by permission from ref. 65 © 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

spherical particles. Dimers and cyclic trimers, tetramers, pentamers and hexamers were produced (Fig. 13b–f).

A similar method, also based on electrostatic driven forces, was developed recently to generate colloidal clusters that contain a desired number of spherical particles. Heterogeneous surfaces bearing isolated adsorption sites were produced either by physisorption of positively charged latex particles onto mica substrates⁶⁶ or by deposition of a cationic polyelectrolyte onto an array of negatively charged 100 nm PS latex particles arranged onto a glass substrate.⁶⁷ Subsequently, an aqueous suspension of anionic latex particles was carefully poured onto the substrates and the negatively charged particles were let to adsorb onto the cationic sites. The production of clusters with a well-defined structure, *i.e.* composed of two, three, four or five particles, was demonstrated by microscope observation.

One limitation of the above mentioned approaches is that the preprocessing of substrates is necessary to form the template holes or the adsorption sites. Thus another method based on the evaporation of droplets of colloidal spheres attached to a solid substrate was studied theoretically⁶⁸ and

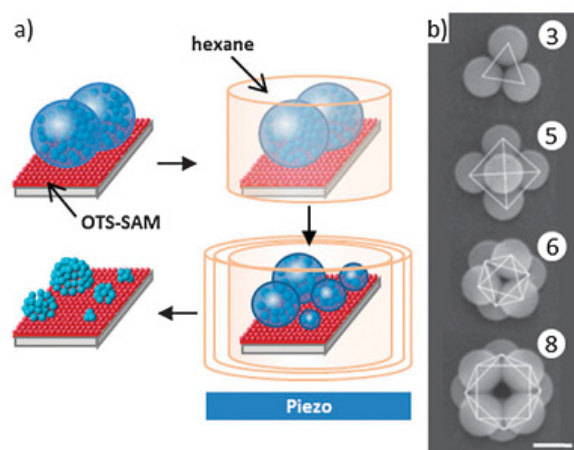


Fig. 14 (a) Schematic diagram illustrating the principle of fabrication of spherical clusters from emulsified droplets; (b) SEM micrographs of clusters obtained from 3 to 8 particles. Scale bar: 1 μm . Adapted by permission from ref. 69 © 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

experimentally.⁶⁹ In this latter case, aqueous droplets of silica particles were dropped onto a hydrophobic octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer (OTS-SAM), immersed in hexane and separated into many small emulsified droplets under ultrasonication (Fig. 14a). The water in the emulsified droplets was gradually extracted with hexane to reduce the droplet size and triangular, pyramidal, octahedral and decahedral clusters constructed from three, five, six, and eight particles, respectively, were obtained (Fig. 14b).

If these template-directed colloidal self-assembly strategies lead to well-defined clusters with satisfying morphology yield, the amount of clusters which may be prepared per batch is restricted due to the use of two-dimensional templates.

3-D templates. In order to fabricate large amounts of colloidal molecules, several research groups developed

synthetic routes based on the use of three-dimensional templates, such as microdroplets.

In a pioneering work, submicrometer latex spheres were aggregated in triangular, tetrahedral and octahedral morphologies by confinement in the droplets released by a suitable atomizer.⁷⁰ Dilute latex suspensions were used and, after nebulisation and liquid phase evaporation, the solid aggregates were recovered in a cylindrical confuge. Their deposit location was found to depend on their number of constitutive latex particles, and the experimental values of the aerodynamic sizes were in reasonable agreement with theoretical expectations.

In another clever approach, the confinement was performed within emulsion droplets: either oil-in-water or water-in-oil emulsions containing polymer microspheres and produced by an homogenizer⁷¹ or a soft microfluidic device,⁷² respectively. The subsequent controlled removal of the liquid from the droplets generated compressive forces that draw the particles together (Fig. 15). When the spheres touched one another on the surface of the droplets, removing more liquid caused the droplet to deform and generated capillary forces which collapsed the particles into a cluster.^{73,74} The structures of these clusters included familiar polyhedra such as tetrahedra and octahedra, and more unusual ones. The selection of a unique packing arises almost entirely from geometrical constraints during the drying.⁷⁵ In order to obtain some high yields of small aggregates over a wide range of conditions, the emulsification stage was improved by shearing a premix polydisperse emulsion between two concentric cylinders.⁷⁶ Thanks to these more monodisperse emulsions, larger amounts of silica colloidal clusters with a linear, triangular and tetrahedral morphology were obtained.

The use of emulsion droplets as confined geometries was straight after generalised to make colloidal molecules from a much wider range of colloidal precursors^{77,78} (Fig. 15) and to

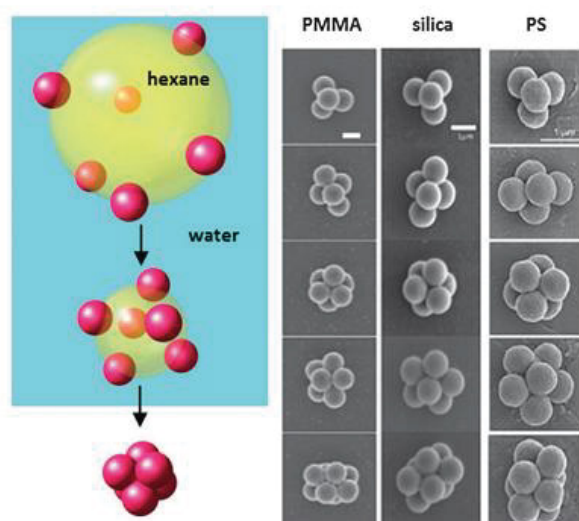


Fig. 15 Schematic representation of the fabrication of clusters by using emulsion droplets as 3-D templates and SEM micrographs of PMMA, silica and PS colloidal clusters obtained by this route. Scale bars: 1 μm . Adapted by permission from ref. 77 © 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

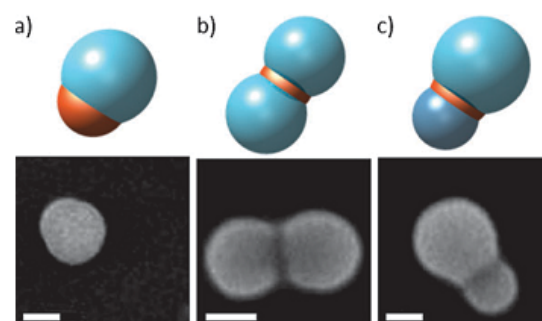


Fig. 16 Schematic representations and SEM micrographs of (a) a silica particle decorated by a magnetic cap of nanoparticles, (b) a dumbbell composed of two identical silica particles and a magnetic ring in between them, (c) a dumbbell composed of silica particles of different sizes and a magnetic ring. Scale bars: 1 μm . Adapted by permission from ref. 81 © 2008 Macmillan Publishers Limited.

produce binary clusters.^{79,80} For instance, distinct types of magnetic colloidal molecules were obtained from hydrophobic micron-sized silica particles and iron oxide nanoparticles.⁸¹ When only one silica particle was trapped in the emulsion droplets and when both its initial size and ferrofluid content were appropriately set, silica particles possessing a single characteristic magnetic 'cap' were obtained (Fig. 16a). When two particles were trapped within one emulsion droplet, doublets of silica particles with a solid magnetic ring located around the contact point between the two silica spheres were obtained (Fig. 16b–c).

Moreover, using a photocurable oil as the emulsion phase and an aqueous PS suspension as the continuous phase, the elaboration time of colloidal clusters was reduced down to a few seconds.⁸² Indeed, the emulsion drops were first broken

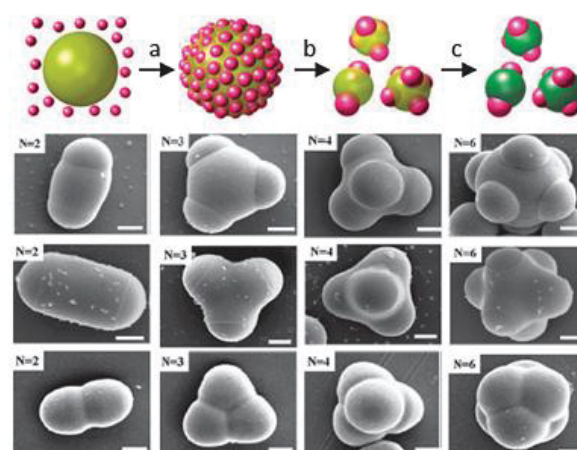


Fig. 17 (Top) Schematic representation of the fabrication of PS clusters. Step a: PS particles were adsorbed on the surface of UV-curable drops. Step b: the oil drops were broken into smaller ones by sonication. Step c: The small droplets with partially exposed particles were solidified by UV irradiation. (Bottom) SEM micrographs of colloidal clusters of PS particles with sulfate (top), amidine (middle) and carboxyl (bottom) groups obtained by this approach. Scale bars: 1 μm . Adapted by permission from ref. 82 © 2008 American Chemical Society.

into smaller ones under sonication and the subsequent UV exposure solidified the colloidal structures almost instantaneously (Fig. 17). Interestingly, changing the degree of swelling of the PS particles by the UV-curable monomer induced a modification of the morphologies of the clusters. Recently, the reduction of the droplet size of emulsions was further improved by the application of high-power ultrasonication.⁸³ Monodisperse submicrometer-sized oil droplets were obtained, allowing the fabrication of large fractions of clusters with sizes of only a few hundreds of nanometres.

Colloidal molecules can also be prepared, by taking advantage of complex flow fields enabled by microfluidics devices.^{84–86} Biphasic hydrophilic–hydrophobic particles were obtained starting from double emulsions generated from an inner oil core drop containing an hydrophobic methacrylate precursor solution and an outer aqueous shell containing an acrylamide precursor solution.⁸⁷ UV irradiation induced polymerisation and subsequent phase separation led to the formation of 50 μm snowman-like particles. Moreover, combining multiple flow microfluidic devices and photopolymerisation, snowman-like and dumbbell-like particles made of two different polymers were obtained with a narrow size distribution in the range of hundreds of micrometres.⁸⁸

Lastly, through the use of dedicated nanofluidic devices and by taking advantage of an original physical effect called capillary focusing (instability that breaks the periodicity of the droplet train formed at the step), it was recently reported the possibility of assembling directly within the device simple 1 μm droplets into clusters.⁸⁹ They contained from 2 to 6 droplets and, at the condition to be solidified, they could also be the precursors of colloidal molecules (X_2 - to X_6 -type) in the micrometric range. Nevertheless, with the experimental system used, it wasn't possible to obtain monodisperse populations of such clusters, which would probably require the addition of a functionality to the chip.

Colloidal molecules through controlled phase separation phenomena

Chemical reactions or crystallisation within core-shell inorganic particles

In this section, AX-type colloidal molecules may be obtained when preformed core–shell nanoparticles are forced into phase separation simultaneously or subsequently to a chemical reaction or an annealing stage.

A first example concerned the reaction of Ag–silica nanoparticles with molecular iodine I_2 , which is a strong oxidant in particular towards metallic silver.⁹⁰ The precursor core–shell particles were prepared from Ag nanoparticle dispersions and TEOS.⁹¹ In such conditions, the silica shell is known to be microporous, making chemical exchanges between Ag cores and iodine possible. A rapid evolution from the Ag–silica core-shell morphology to AgI–silica snowman-like morphology was observed (Fig. 18). A mechanism was proposed involving the temporary existence of a single AgI filament between the Ag core and the AgI growing particle.

By taking advantage of a lattice mismatching and selective annealing at low temperature, the synthesis of FePt–CdS

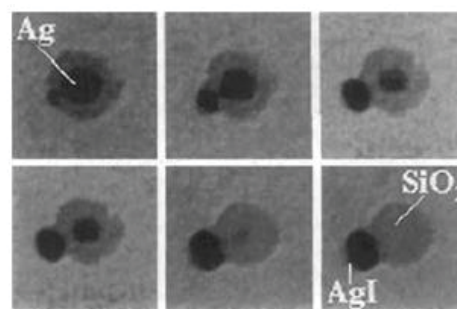


Fig. 18 TEM images of a single 30 nm Ag–silica particle as a function of the time after exposure to 2 mM I_2 . The final image was taken about 20 min after the first one. Reprinted by permission from ref. 90 © 1997 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

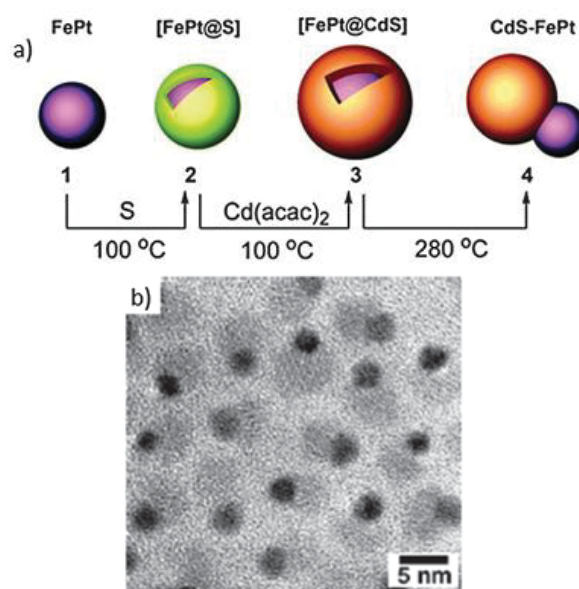


Fig. 19 (a) Schematic representation of the synthesis and (b) high-resolution TEM image of CdS–FePt snowman-like particles. Reprinted by permission from ref. 92 © 2004 American Chemical Society.

snowman-like particles was reported (Fig. 19b).⁹² Amorphous CdS was deposited in two steps on the surface of FePt nanoparticles to form metastable core-shell structures, in which CdS crystallised upon heating on the occasion of a third step (Fig. 19a). The spontaneous core/shell-to-snowman evolution was explained as the result of (i) the incompatibility of the FePt and CdS lattices and (ii) the surface tension when they are dispersed in dioctyl ether (dewetting phenomenon). Similar results were obtained from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cores.⁹³

As a last example, half raspberry-like or halfmoon-like particles obtained by evaporation of gold on one hemisphere of 600 nm silica beads were easily converted to snowman-like particles.⁹⁴ Providing that a preliminary Ti–W adhesion layer was deposited before the gold one, an annealing step in air at 700 $^\circ\text{C}$ for 3 h allowed the gold cap to dewet and form a gold microcrystal on top of each individual silica bead.

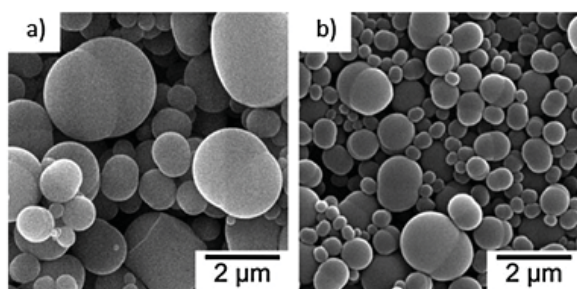


Fig. 20 SEM images of PS/PMMA (1/1, w/w) particles prepared by release of toluene from polymers/toluene (1/12, w/w) droplets dispersed in various concentrations of polyoxyethylene nonylphenylether surfactant aqueous solutions (wt% relative to water): (a) 0.067; (b) 0.33. Reprinted by permission from ref. 95 © 2007 American Chemical Society.

Polymer phase separation induced by solvent evaporation

Even if they were not strictly obtained from a precursor colloid, snowman-like PS/PMMA microparticles may be also prepared by evaporation of toluene from spherical PS/PMMA/toluene droplets dispersed in an aqueous solution of a non-ionic surfactant.⁹⁵ The subsequent morphology change into a snowman-like shape during toluene evaporation under thermodynamic equilibrium is attributed to (i) the low values of the interfacial tensions between the polymer phases and the aqueous phase (thanks to the presence of the surfactant), which explains the increase in the interfacial area between the droplets and the aqueous phase, and (ii) the increase in the interfacial tension between the PS and PMMA phases containing toluene with increasing polymer weight fraction. Moreover, the degree of protrusion of snowman-like particles increases with increasing molecular weight of the macromolecules.⁹⁶ More recently, it was shown that the phase separation phenomenon could be well predicted by the spreading coefficients analysis, providing a good theoretical morphology prediction and a practical preparation method.⁹⁷ Unfortunately, the samples of the as-prepared particles weren't monodisperse in size (Fig. 20), very probably because of the polydispersity of the precursor emulsions.

Phase separation phenomena in seeded emulsion polymerisation

Emulsion polymerisation is a heterophase process of great industrial importance allowing the elaboration of stable colloidal dispersions of latex polymer particles in water.⁹⁸ Generally the polymer particles have final diameters in the

range of 0.05–1 μm . One of the important features of emulsion polymerisation is also the ability to control particle morphology, *e.g.*, formation of core-shell particles and other equilibrium morphologies by successive additions of different monomers (growth-seeded polymerisation).

In particular several authors have studied the formation of snowman-like morphologies, as the consequence of phase separation phenomena during some growth-seeded polymerisation processes (Table 1).

The anisotropy was shown to arise from the immiscibility of the second stage polymer in cross-linked polymer networks, leading to the formation of a protrusion on one side of the seed latex particle. Theoretical explanations taking into account geometric as well as thermodynamic and kinetic considerations were proposed to predict the final particle morphology.^{103,107–109} They are based on a thermodynamic model giving the chemical potential of the monomers in the swollen particle as the sum of three components: (i) the monomer-polymer mixing force, promoting particle expansion and depending on the volume fraction of polymer in the swollen particle and the monomer-polymer interaction parameter, (ii) the polymer network elastic-retractile force (influenced by temperature and degree of cross-linking in the seeds) and (iii) the water-particle interfacial tension (related to the seed size) that restricts particle expansion. On the whole, the phase separation process was favoured by increasing either the monomer/polymer swelling ratio or the seed cross-link density or the seed size or the temperature or the cross-linker concentration in the mixture of swelling monomers, *etc.*

In some situations, when the seed polymer is more polar than the second stage polymer, *e.g.* PMMA and poly(*n*-butyl acrylate-*co*-styrene), and when the T_g of the second stage polymer is less than the polymerisation temperature, several protrusions may be simultaneously obtained, but without control of their number, their size and their positions on the central seed latex.¹⁰⁹

This seeded emulsion polymerisation route was recently revisited in order to prepare more complex latex microparticles combining polymers of different chemical compositions and/or more sophisticated shapes.^{110–112}

Indeed, snowman-like colloids not exclusively made of PS were recently designed combining PS, PMMA, poly(butyl methacrylate), *etc.* eventually copolymerised with functional monomer in order to tailor the surface properties of one of the nodules, *e.g.* making the whole colloid amphiphilic.¹¹⁰ Thermo-responsive dumbbell-like particles coated with poly(*N*-isopropylacrylamide) were also reported and could display a variable

Table 1 Some examples of snowman-like latex particles obtained through a second emulsion polymerisation performed in the presence of latex particles (seeds) obtained in a first stage

Seed latex	Satellite latex	Size (μm)	Ref.
cross-linked PS	PMMA or PS	2	99
cross-linked PS	cross-linked PS	5–10	100
PS	PMMA or poly(ethyl methacrylate)	0.3–0.4	101
poly(<i>n</i> -butyl acrylate)	PMMA	0.13	102
cross-linked PS	PS	10	103
cross-linked PS + hydrophilic layer of poly(vinyl acetate)	PS	0.5	104
cross-linked PS	PS	0.7	105
core-shell PS@poly(styrene- <i>co</i> -trimethoxysilylpropylacrylate)	PS	0.25; 0.50	106

morphology concerning both size (200 to 300 nm) and shape (aspect ratio *ca.* 1.6 to 1.4) by tuning the temperature between 37 and 15 °C.¹¹³ Lastly, acorn-like magnetic latex particles were obtained by styrene/divinylbenzene swelling and polymerisation of droplets containing γ -Fe₂O₃, oleic acid and octane.¹¹⁴

Concerning shape variations, cross-linking density gradients were used to overcome the effect of surface tension and provide reproducible directionality to phase separations. Starting from snowman-like particles (dimer particles), whose both polystyrene nodules were crosslinked at controlled densities, linear or triangular trimers were obtained.¹¹¹ Indeed, the third nodule was capable of growing linearly from the less crosslinked nodules or in perpendicular direction when the crosslinking densities of both nodules were similar (Fig. 21).

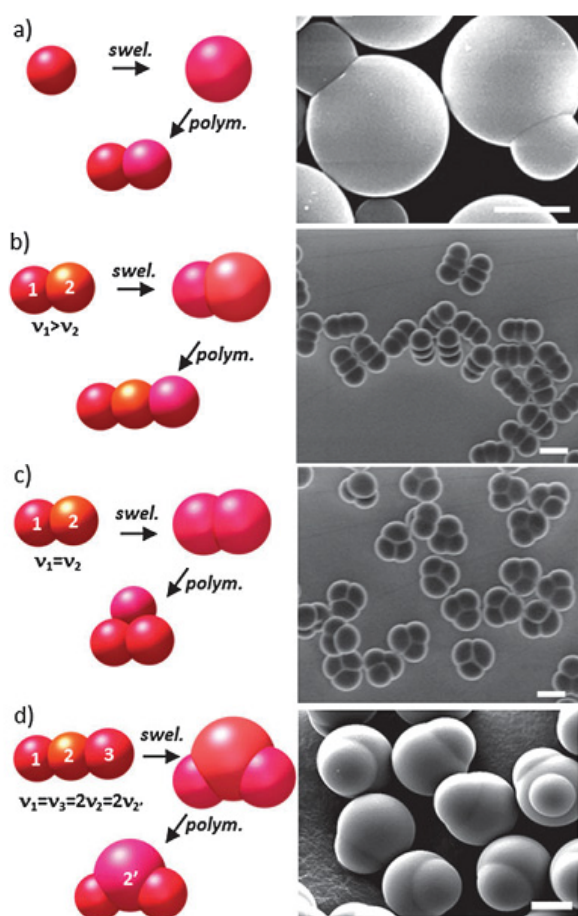


Fig. 21 (a) Schematic illustration of the fabrication and SEM image of snowman-like PS latex particles obtained by the dynamic swelling method and seeded-growth emulsion polymerisation. Adapted by permission from ref. 103 © 2003 Springer. (b–c) Schematic illustration of the fabrication and SEM images of dumbbell-like and triangular PS latex particles obtained from snowman-like seeds. The linear (a) or perpendicular (b) growth depended on the relative crosslinking densities ν of the spheres. Adapted by permission from ref. 111 © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (d) Schematic illustration of the fabrication and SEM image of water-like PS particles obtained through a similar route. Adapted by permission from ref. 112 © 2009 American Chemical Society. Scale bars: 5 μ m.

Diamond particles were made similarly to the triangle particles, but with 20% more total crosslinker. Combining three swelling/polymerisation stages, colloidal molecules with the symmetry of water molecules (AX₂E_n-type) were recently successfully obtained (Fig. 21d).¹¹² Interestingly, the bond angle may be also tuned by varying the swelling ratio in the final step.

Phase separation phenomena in seeded dispersion polymerisation

Dispersion polymerisation is a process working in organic media where the initiator and monomer are soluble and the polymer insoluble. At high monomer-to-polymer conversion, the diameter of the polymer particles is typically from several hundred nanometres to a few micrometres.¹¹⁵

There is one paper dealing with the use of seeded dispersion polymerisation for fabricating non-spherical latex particles.¹¹⁶ Micron-sized PS seeds were used for the polymerisation of n-butyl methacrylate in an ethanol–water (80/20, w/w) medium in the presence of poly(*N*-vinyl pyrrolidone). The resulting particles consisted of one or several poly(n-butyl methacrylate) protrusions; but the morphologies weren't truly controlled.

Processes based on controlled surface nucleation and growth

The last main strategy concerns the fabrication of AX_n-type colloidal molecules. It is based on the controlled nucleation and growth of the satellite colloids onto the surface of the central one, which plays the role of a preformed seed.

Epitaxial growth of inorganic nanocrystals

The main examples deal with nanosized crystals made of metals, non-metals, magnetic metal oxides or semi-conducting metal sulfides or selenides (Table 2).^{117–119} The majority of the reported works concerns the synthesis of heterodimers (AX-type colloidal molecules), but some of these routes could also be used for creating morphologies with $n \geq 2$. The biphasic colloids are obtained by the growth of the second crystal on the first one.

The success of such a seed-mediated growth relies critically on:

- (i) promoting heterogeneous nucleation while suppressing homogeneous nucleation. This may be achieved if the lattice spacings between both compounds are well-matched to ensure epitaxial growth of the second component. Further, the seed often participates in the reaction as catalyst, where charge transfer between the seed and the newly nucleated compound is involved. This lowers the energy for heterogeneous nucleation. As long as the reactant concentration, seed-to-precursor ratio, and heating profile are controlled so that the concentration of the precursor is below the homogeneous nucleation threshold throughout the synthesis process, biphasic colloids are formed,
- (ii) promoting nucleation and growth on specific crystal planes around the seed, and not uniformly distributed as in the synthesis of core/shell morphologies. This is achievable if the compounds possess limited miscibility or large interfacial energy, or when these crystal planes are more accessible or more reactive than the other ones.

Table 2 Some examples of inorganic–inorganic colloidal molecules obtained by controlled surface nucleation and growth

Seed central crystal	Satellite crystal(s)	n^a	Ref.
<i>Metal</i>	<i>Non-metal</i>		
Ag (100 nm)	Se (50 nm)	1; 2; 3	120
<i>Metal</i>	<i>Metal oxide</i>		
Au (2–8 nm)	Fe ₃ O ₄ (4–20 nm)	1; 2–5	121
Au (5 nm)	Fe ₃ O ₄ (10 nm)	2–3	122
Pt (2–8 nm)	Fe ₃ O ₄ (6–20 nm)	1	123
Ag (5 nm)	Fe ₃ O ₄ (10–12 nm)	1	124
AuAg (6 nm)	Fe ₃ O ₄ (10–12 nm)	1	124
Janus-like Au (2 nm) ^b	TiO ₂ (6 nm)	1	125
Janus-like Au (44 nm) ^b	SiO ₂ (60 nm) ^c	1	126
<i>Metal</i>	<i>Metal</i>		
FePt (6 nm)	Au (10 nm)	1	127
CoPt ₃ (4–9 nm)	Au (10 nm)	1	128
Pt (3; 5; 7 nm)	Au (7–12 nm)	1; 2; 3–4	129
<i>Metal</i>	<i>Metal sulfide</i>		
Au (3.8 nm)	PbS (8 nm)	2	122
FePt (4 nm)	CdS (10 nm)	1	130
cubic-shaped FePt (9 nm)	CdS (10 nm)	2–4	130
Cu (20–50 nm) ^d	Cu _{1.81} S (10 nm)	1; 3–6	131
<i>Metal chalcogenide</i>	<i>Metal</i>		
CoFe ₂ O ₄ (14 nm)	Ag (6 nm)	1	132
cubic-shaped Cu ₂ O (5 nm)	AuAg (1 nm)	8	133
CdSe (3.4 nm)	Au (2 nm)	1	133
PbTe (16 nm)	Au (15 nm)	1	134
hollow PbS (9 nm)	Au (7 nm)	1; 2–4	135

^a Satellite-to-central crystal number ratio. ^b In these works, the growth wasn't epitaxial and the selective deposition was driven by the partitioned surface functionalities on Au seeds through competitive ligand coordination. ^c This case is the single one where the satellite colloid is not crystallised. ^d In this work, the metal seed crystal was partially transformed into the semi-conductor satellite crystals.

The chemical processes depend on the nature of the second compound and the final morphologies may be controlled by experimental parameters such as solvent nature,

seed size and shape, concentration of the 2nd component precursor, etc.

For instance, snowman-like Au–Fe₃O₄ nanoparticles were easily synthesised using thermal decomposition of Fe(CO)₅ on the surface of gold seeds followed by oxidation in 1-octadecene solvent (Fig. 22a).¹²¹ HR-TEM images demonstrated Fe₃O₄ (111) planes grow onto the Au (111) planes. The size of the Fe₃O₄ crystals was controlled by adjusting the ratio between Fe(CO)₅ and Au seeds. Moreover, it was shown that the growth can be affected by the solvent polarity: several satellite crystals can simultaneously grow in a more polar solvent such as diphenyl ether. Indeed, once the Fe₃O₄ starts to nucleate on the Au seed, the free electrons from Au must compensate for the charge induced by the polarised plane at the interface. As the Au seed has only a very limited source of electrons, this compensation makes all other facets of the Au nanocrystal electron deficient and unsuitable for multi-nucleation, giving only the dumbbell structure. If the polarity of the solvent used for the synthesis is increased, the Au seed could compensate for the apparent electron density loss with charges from the solvent, allowing nucleation on multiple facets. Nevertheless, it may be observed the satellite crystals are regular nor in size and shape, neither in their positions on the seed surface.

Pt–Au colloids were synthesised thanks to the reduction of HAuCl₄ by oleylamine in 1-octadecene in the presence of Pt seeds.¹²⁹ In that situation, the number of satellite gold crystals was found to be proportional to the seed size, with snowmen for 3 nm, peanuts for 5 nm and clovers for 7 nm (Fig. 22b) and to be reduced when the solvent polarity was increased.

More complex morphologies can be obtained by fusing the preformed heterodimers.¹¹⁹ For instance, the heating of Au–Fe₃O₄ in the presence of elemental sulfur, which helps in the sintering of Au nanocrystals, led to a mixture of AX₂ and AX₃ quite regular morphologies (Fig. 22c).¹²² Moreover, one

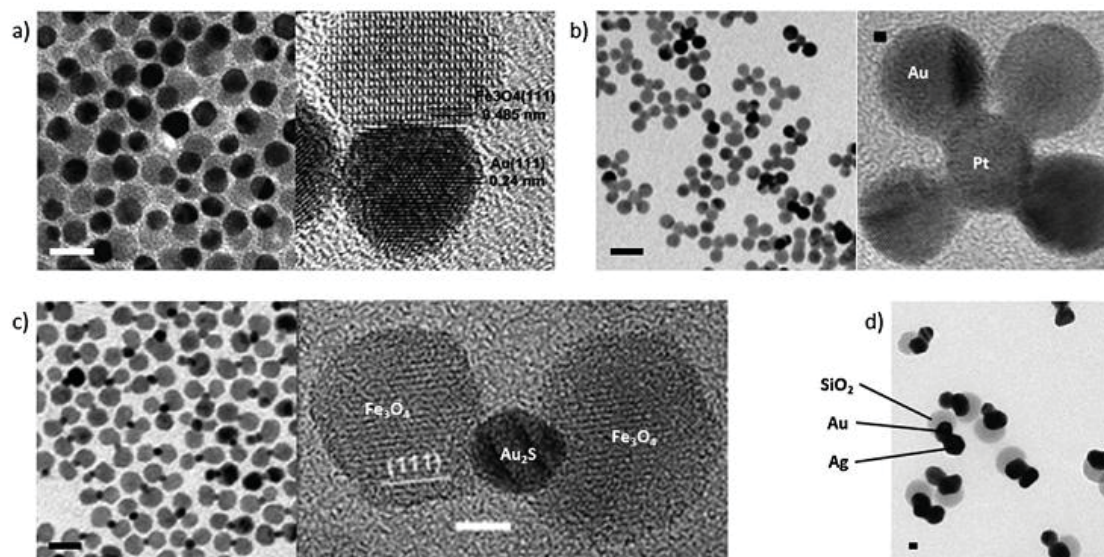


Fig. 22 TEM/HR-TEM images of (a) snowman-like Au–Fe₃O₄ nanoparticles. Reprinted by permission from ref. 121 © 2005 American Chemical Society; (b) clover-like Pt–Au nanoparticles. Reprinted by permission from ref. 129 © 2010 American Chemical Society; (c) dumbbell-like and tripods Au–Fe₃O₄ nanoparticles. Reprinted by permission from ref. 122 © 2006 American Chemical Society; (d) dumbbell-like Ag–Au–SiO₂ nanoparticles. Reprinted by permission from ref. 126 © 2010 American Chemical Society; Scale bar: 20 nm.

component of the heterodimers may become the seed for the nucleation/growth of a third phase, such as Ag on Au–SiO₂ leading to triphasic AX₂E_n colloidal molecules (Fig. 22d).¹²⁶

Polymer phase segregation induced through competitive ligand coordination

The strategy consisted in the adsorption/precipitation of an amphiphilic diblock copolymer PS-*b*-poly(acrylic acid) on the surface of Au nanoparticles in the context of the coordinative competition between a thiol-ended hydrophobic (LA) and a thiol-ended hydrophilic ligand (LB).¹³⁶ The presence of a LB island (*i.e.* patch) on the surface prevented the copolymer adsorption on this area and led to the formation of eccentric core/shell particles, which may be assimilated to snowman-like morphologies (Fig. 23a). The degree of protrusion might be controlled by the molar ratio LA:LB. Interestingly, when Au colloids were incubated with LB prior to addition of LA and

diblock copolymer, multipod-like particles were observed (Fig. 23b). The pod number wasn't strictly controlled with 1–2 for 15 nm Au and 3–5 for 40 nm Au.

Latex nucleation and growth on inorganic seeds

A last series of examples deals with the synthesis of hybrid colloidal molecules in the size range of few hundreds of nanometres through the controlled surface-nucleation of latex particles onto inorganic nanoparticles. In particular, a seeded-growth emulsion polymerisation process was shown to be capable of letting a controlled number of PS latex nodules grow onto the surface of silica seed particles.^{137,138}

The surface of these silica seeds needed to be previously treated by compatibilizers, *e.g.* methacryloxyalkyltrimethoxysilane (MMS) in low surface density or poly(ethylene oxide)-based macromonomer, in order to create reactive (co)polymerisable loci promoting the surface capture of the growing macromolecules and therefore the nucleation of the PS latex particles.¹³⁹ A large range of colloidal molecules were produced including snowman-like particles,¹³⁷ tetrapods (tetrahedrons) and hexapods (octahedrons)¹³⁸ by varying the concentration of the silica seeds and/or by varying their diameter (Fig. 24a). They were obtained in yields up to 70% with respect to silica seeds. When the compatibilizer was MMS (in the range 0.1–1 molecules per nm²), it was shown that the higher the silane surface density, the more encapsulating the PS nodules.

Original cryo-electron tomography experiments allowed to follow-up the nucleation and growth of the PS nodules and 3-D arrangements were reconstructed from samples collected at several polymerisation times.¹⁴⁰ Early samples displayed the presence of numerous small PS nodules bound to silica seeds in a random distribution. For longer polymerisation times, the number of PS nodules per silica seed decreased leading to the morphology as imposed by the seed size and concentration susceptible to conditions. The very regular shape of these colloidal molecules is supposed to be mainly controlled by the steric repulsion of the nodules during the growth stage. In that sense, such colloidal molecules are very close to the space-filling models of conventional molecules.

In some experimental conditions, original planar biphasic colloids were obtained by shaping these multipods on a planar substrate by taking advantage of the softness of the polystyrene nodules as long as the polymerisation remained uncompleted.¹⁴¹ Hence, triangles, squares, diamonds and hexagons were observed (Fig. 24b).

In a similar strategy, dispersion polymerisation of styrene was performed in the presence of MMS-derivatised silica seeds in order to get larger hybrid colloidal molecules (in the micrometre range).¹⁴² Dumbbell-like or snowman-like morphologies were easily prepared in a large range of sizes by taking advantage of the coalescence phenomenon which occurs between growing polymer nodules in pure alcoholic medium, at high monomer concentration and/or at high temperature. Multipods were also obtained by adding water in the dispersing medium, but their morphology appeared to be less easily controlled than by emulsion polymerisation.

Whatever the previous routes described in this section, the *n* satellite-to-central particle number ratio was statistically

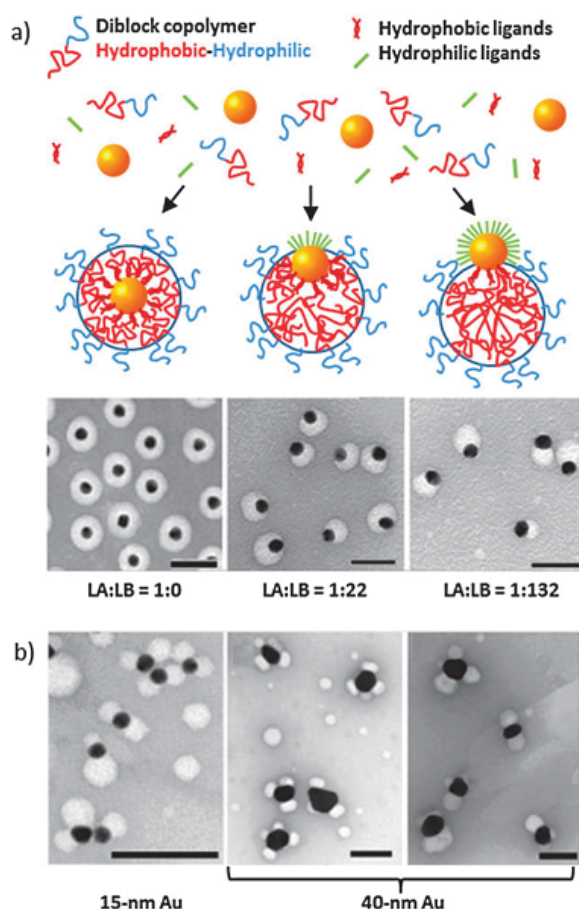


Fig. 23 (a) Schematic representation and TEM images of (PS-*b*-PAA)-Au colloidal clusters as obtained by segregative adsorption/precipitation in the context of a competitive coordination of hydrophobic (LA) and hydrophilic (LB) ligands; (b) TEM images of multipod-like colloids obtained in similar conditions by varying the order of reagents addition and Au colloid size. Top scale bars: 50 nm; bottom scale bars: 100 nm. Reprinted by permission from ref. 136 © 2008 American Chemical Society.

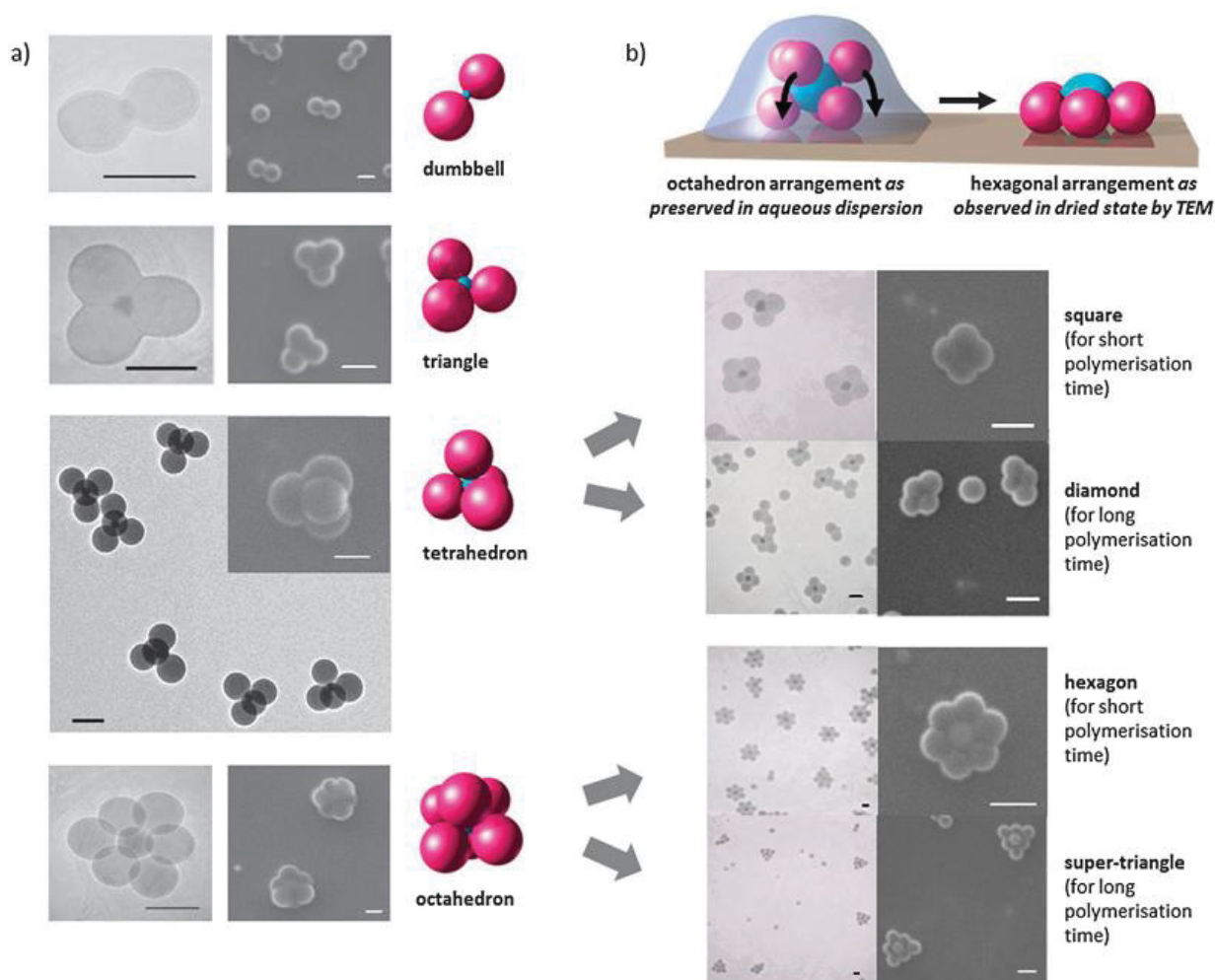


Fig. 24 (a) TEM and SEM images of PS-silica colloidal molecules obtained by latex surface nucleation and growth on silica seeds of different sizes (from 42 to 125 nm). Adapted by permission from ref. 138 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; (b) TEM and SEM images of planar PS-silica colloidal molecules as obtained after shaping on TEM grids. Adapted by permission from ref. 141 © 2009 Royal Society of Chemistry. Scale bars: 200 nm.

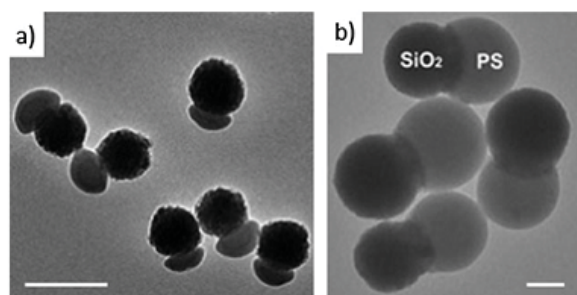


Fig. 25 (a) TEM images of mushroom-like silica-polystyrene colloids obtained by miniemulsion polymerisation of styrene in the presence of silica seeds partially surface-modified by *n*-octadecyltrimethoxysilane. Reprinted by permission from ref. 143 © 2008 American Chemical Society; (b) TEM images of silica-polystyrene colloids obtained by emulsion polymerisation of styrene in the presence of silica seeds partially surface-modified by 3-acryloxypropyltrimethoxysilane. Reproduced by permission from ref. 144 © 2009 Royal Society of Chemistry. Scale bar: 200 nm.

controlled and morphology mixtures were generally obtained, even if a predominant population existed. For a better control, some authors used Janus-like seeds whose the surface had been previously patterned in order to further the nucleation/growth on a specific area. So, silica-polystyrene colloids were obtained by miniemulsion or emulsion polymerisation of styrene in the presence of silica seeds previously dissymetrised by *n*-octadecyltrimethoxysilane (Fig. 25a)¹⁴³ or 3-acryloxypropyltrimethoxysilane by asymmetric wet-etching at the wax/water interface (Fig. 25b),¹⁴⁴ respectively. Unfortunately, any value of morphology yield was provided by the authors, making this demonstration incomplete, and only the AX-type morphology is accessible by this route.

Conclusion and prospects

All the routes reported in this review are not equal in front of important efficiency criteria such as versatility, tunability and scalability (Table 3).

Table 3 Comparison of the different synthetic routes investigated for the synthesis of colloidal clusters capable of mimicking the space-filling models of simple conventional molecules

Size-domain	Controlled clustering assisted by										Controlled surface nucleation and growth								
	Capillary condensation					van der Waals forces					Controlled phase separation								
	Depletion	Capillary condensation	Wads	Electrostatic interactions	Structural forces	External fields	Coalescence	Chemical bonding (except DNA)	Chemical bonding (DNA)	2-D geometrical confinement	3-D geometrical confinement	From core-shell inorganic particles	Induced by solvent evaporation (polymer)	In seeded emulsion polymerisation	In seeded dispersion polymerisation	Inorganic epitaxial growth	Competitive ligand coordination	Emulsion polymerisation	Dispersion polymerisation
100-999 µm	•																		
10-99 µm	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1-9 µm	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
100-999 nm	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
10-99 nm	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
1-9 nm																			
Main accessible shapes																			
AX ₂																			
AX ₂ E _n																			
AX ₃																			
AX ₃ E _n																			
AX ₄																			
AX ₄ E _n																			
AX ₅																			
AX ₅ E _n																			
AX ₆ E																			
AX ₆																			
AX _n /X ₂																			
X ₃																			
X ₄																			
c-X ₄																			
cp-X ₄																			
X ₅																			
c-X ₅																			
cp-X ₅																			
X ₆																			
c-X ₆																			
cp-X ₇																			
Relative size control of																			
Chemical composition variety																			
Robustness																			
Bond angle																			
Morphology yield																			
Scalability																			

^a ○ demonstrated; • possible.

It appears the most versatile routes, *i.e.* liable to lead to a great number of different shapes, are the controlled clustering strategies assisted by chemical bonding. Indeed, it may be expected that any specific ligand or scaffold could be tailor-made in order to get the desired cluster shape. Nevertheless, these routes are restricted to the smallest colloids for size-matching reasons and the cost of oligonucleotides acts as a brake upon scalability. Moreover, the morphology yield, *i.e.* the capability to obtain the desired shape as the main product, is very dependent on the synthetic route. Actually, many of them lead to complex mixtures of clusters of different shapes and the necessary sorting stages (*e.g.* centrifugation in density gradients⁷¹) are laborious and time-consuming. It may also be mentioned that in some reported works a selective approach to images was probably used. Lastly, concerning the scalability, it is obvious that the routes derived from industrial processes such as emulsion polymerisation should be preferred.

Concerning the synthesis of new complex colloids, several pathways could be further explored. For instance, the idea which consists in using preformed hybrid colloidal molecules with a controlled morphology and bearing surface functions susceptible to react together as reactants to create more sophisticated clusters has not been explored yet (Fig. 26). The study of the dynamics of such a chemical reaction by light-scattering and/or microscope observations should allow one to observe interesting intermediate configurations which may not be obtained by other conventional routes. Furthermore, colloidal isomers or enantiomers could be obtained by this way. These radically new ideas are likely to be richer and more rewarding than what emerged from the atom-colloid analogy and they are expected to have a major impact in research areas such as catalysis or sensors. Such a “colloidal chemistry” process further emphasizes the parallel between colloids with a designed morphology and conventional molecules as highlighted in Fig. 1.

The synthesis of colloidal molecules which could experience rocking and scissoring vibrations also constitutes a challenging goal. Very recently it was reported that a new type of AX₂- and AX₃-type clusters may be produced *via* depletion interaction from particles with complementary shapes.¹⁴⁵ The synthetic approach was based on the Fischer's lock-and-key principle, employing colloidal spheres as keys and monodisperse colloidal particles with a spherical cavity produced through two consecutive polymerisations of a monodisperse silicon oil emulsion of 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane as locks. A striking feature of these lock-and-key assemblies is that the bonds between particles are flexible. The absence of a chemical bond at the junction allows keys to rotate within the cavity of their locks (Fig. 27).

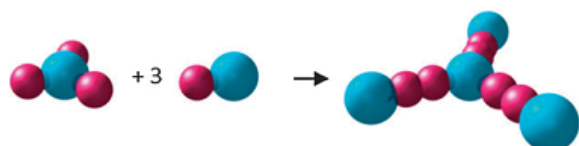


Fig. 26 Schematic representation of the “colloidal chemistry” concept.

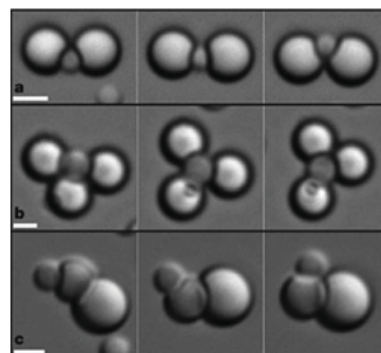


Fig. 27 Time-lapse optical microscopy images showing the flexibility of lock-and-key bonds in various assemblies, which are confined to two dimensions by being placed on a glass microscope slide. Scale bars: 2 μ m. Reprinted by permission from ref. 145 © 2010 Macmillan Publishers Limited.

The recent enormous efforts to produce colloidal molecules are mainly fueled by the aspiration to utilize these particles for various applications. For instance, it is now possible to seriously envisage the elaboration of new colloidal crystals with a full photonic band gap in the visible spectrum *via* a self-assembly route.¹⁴⁶ These crystals are believed to hold the key to the continued progress towards all-optical, integrated circuits that will play an important role in tomorrow's optical communication and computing systems. Indeed, some proposed schemes, based on theory and computer simulations, make use of colloidal clusters with a tetrahedral morphology as building blocks. All particles must be monodisperse and the production yield must be high, these two requirements having been achieved *via* several routes presented herein.

Acknowledgements

A. Perro and A. Désert were supported by a grant from *le Centre National de la Recherche Scientifique* and *l'Agence Nationale pour la Recherche* (contract # ANR-07-BLAN-0271), respectively.

B - La préparation de clusters silice/polystyrène par polymérisation en émulsion ensemencée

Cette section se lit en complément de la précédente (texte surligné en jaune). Elle résulte des travaux successifs de Stéphane Reculosa,¹⁴⁷ Adeline Perro¹⁴⁸ et David Nguyen¹⁴⁹. La voie de synthèse combine 3 étapes : la synthèse de germes calibrés de silice, la modification contrôlée de leur surface par un agent de couplage et la polymérisation ensemencée du styrène en présence de ces germes selon un procédé de polymérisation en émulsion (Figure I.28). Les formules chimiques des molécules utilisées pour l'étape de la modification chimique de la surface de la silice et pour le protocole de polymérisation sont données respectivement sur les Figures I.29 et I.30.

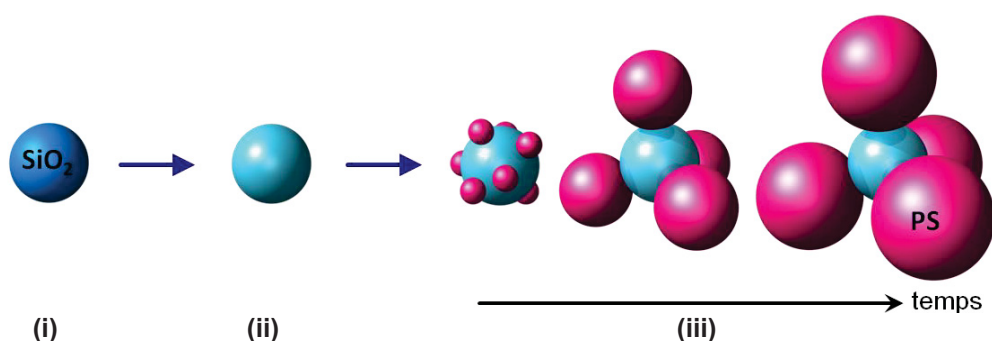


Figure I.28 – Stratégie en trois étapes de préparation des clusters silice / polystyrène (PS) : (i) synthèse de germes de silice sphériques par voie sol-gel, (ii) modification de surface des germes avec un agent de couplage et (iii) nucléation-croissance de nodules de PS par polymérisation en émulsion ensemencée. Ici est présenté l'exemple de l'élaboration d'un tétrapode ($N_{PS/Si} = 4$), mais toute la force du procédé réside dans la possibilité de contrôler ce nombre de nodules par germe $N_{PS/Si}$.

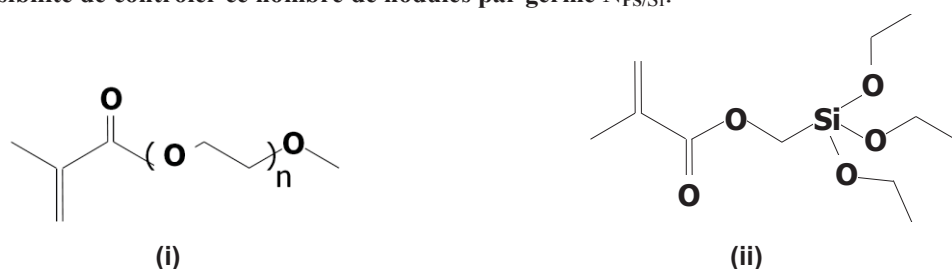


Figure I.29 – Formules chimiques des agents de couplage utilisés pour l'étape de modification chimique de la silice : (i) polyoxyéthylène monométhyléther méthacrylate (POE-Ma, $n \approx 23$) et (ii) méthacryloxy-méthyltriéthoxysilane (MMS).

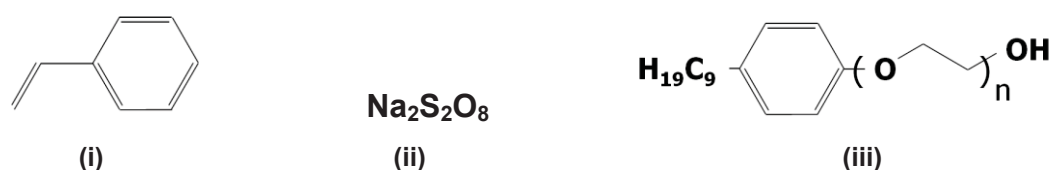


Figure I.30 – Formules chimiques des espèces utilisées pour l'étape de polymérisation en émulsion : (i) styrène (monomère), (ii) persulfate de sodium (amorceur) et (iii) éther de polyoxyéthylène et de nonylphényle NP30 avec $n \approx 30$ (tensioactif).

Les principales forces, subtilités et limites de ce procédé sont décrites dans les paragraphes suivants.

B.1. De l'importance de contrôler la densité d'agent de couplage pour moduler l'affinité entre la silice et le polystyrène et la robustesse des clusters

Il est bien connu que pour encapsuler des particules minérales – dont la surface est généralement naturellement hydrophile – dans des coques ou des matrices de polymères organiques – très souvent hydrophobes – il est nécessaire de modifier la surface des particules par des (macro)molécules dites « agents compatibilisants ».¹³⁹ Leur rôle est d'abaisser l'énergie de surface pour permettre un bon mouillage par les polymères et, dans la situation où elles permettent d'établir des liens covalents entre la surface des particules et la coque/matrice, elles prennent le nom « d'agents de couplage ».

Les travaux précédents^{147,148,149} ont montré que dans les conditions de notre étude, elles peuvent être de deux types : des oligomères de polyoxyéthylène porteurs d'une fonction méthacrylate (appelés macromonomères par la suite) capables de s'adsorber sur la silice en développant des liaisons hydrogène avec les groupements silanol (Figure I.29i) et des trialkoxysilanes porteurs d'une fonction méthacrylate à l'extrémité d'un bras espaceur hydrocarboné de 1 ou 3 carbones (exemple du MMS en Figure I.29ii).

L'intérêt des macromonomères est la simplicité d'utilisation, puisqu'il suffit de les mettre en contact avec la silice dans le milieu de polymérisation quelques heures avant d'ajouter les autres espèces. Il a néanmoins été montré que généralement ils ne contribuent pas suffisamment à la robustesse des clusters obtenus et que ceux-ci sont souvent observés sous une forme effondrée en MET (Figure I.24b).¹⁴¹

Les alkoxy-silanes sont greffés en milieu hydro-alcoolique en fin de synthèse des germes de silice et présentent l'avantage du contrôle précis de la densité de greffage par celui de la quantité introduite. C'est un taux de greffage dit « nominal » qui est employé, car non vérifié *a posteriori* par un dosage quelconque et calculé à partir d'une surface développée de germes supposés non-poreux, parfaitement sphériques et de surface parfaitement lisse. Des tentatives pour relier le taux de greffage nominal et le taux de greffage réel se sont avérées laborieuses (dosage par spectroscopie UV ou par analyse thermogravimétrique en regard de surfaces spécifiques déterminées par BET) et au final peu concluantes.¹⁴⁸ Ainsi, le taux de greffage nominal ne doit pas être considéré comme une grandeur absolue, mais relative et notamment efficace pour comparer des lots de silice modifiée dans des conditions semblables.

Le taux de greffage nominal – noté d_{MMS} (exprimé en nombre de fonctions méthacrylate par unité de surface) – est un paramètre déterminant pour le contrôle des morphologies. David Nguyen l'a par exemple fait varier de 0,1 à 10 fct/nm^2 sur des lots de silice de 125 nm de diamètre (Figure I.31).¹⁴⁹ Il a montré que – pour les valeurs les plus élevées (10 fct/nm^2) – les germes de silice sont complètement encapsulés pour donner des morphologies dites « cœur-écorce ». Pour $d_{\text{MMS}} = 5 \text{ fct}/\text{nm}^2$, les germes ne sont que partiellement encapsulés dans un nodule de latex (morphologies « cœur-écorce décentré »). Pour $d_{\text{MMS}} \leq 3 \text{ fct}/\text{nm}^2$, les nodules qui germent et grossissent à la surface des germes de silice ne sont plus assez mouillants pour encapsuler ceux-ci, conduisant aux molécules colloïdales recherchées. Mais en-deçà de 1 fct/nm^2 , les nodules ne sont plus suffisamment ancrés à la surface et s'effondrent sur la grille MET au moment de sa préparation pour donner des morphologies planes : « super-triangles » en l'occurrence puisque le nombre moyen de nodules attendus dans ces conditions est de 6. Il faut noter que des phénomènes d'effondrement ont été observés même pour des taux de greffage nominaux importants, mais toujours pour des taux de conversion du monomère en polymère faibles. En effet, à faible conversion, les nodules sont chargés de monomère qui n'a pas encore réagi ; ils sont donc mous et malléables et par conséquent plus sensibles à des sollicitations d'ordre mécanique.

De façon plus générale, nous pouvons retenir que la modulation du taux de greffage nominal de l'alkoxysilane permet de contrôler – certes avec une précision plutôt grossière – l'angle de contact du nodule PS sur le germe de silice.

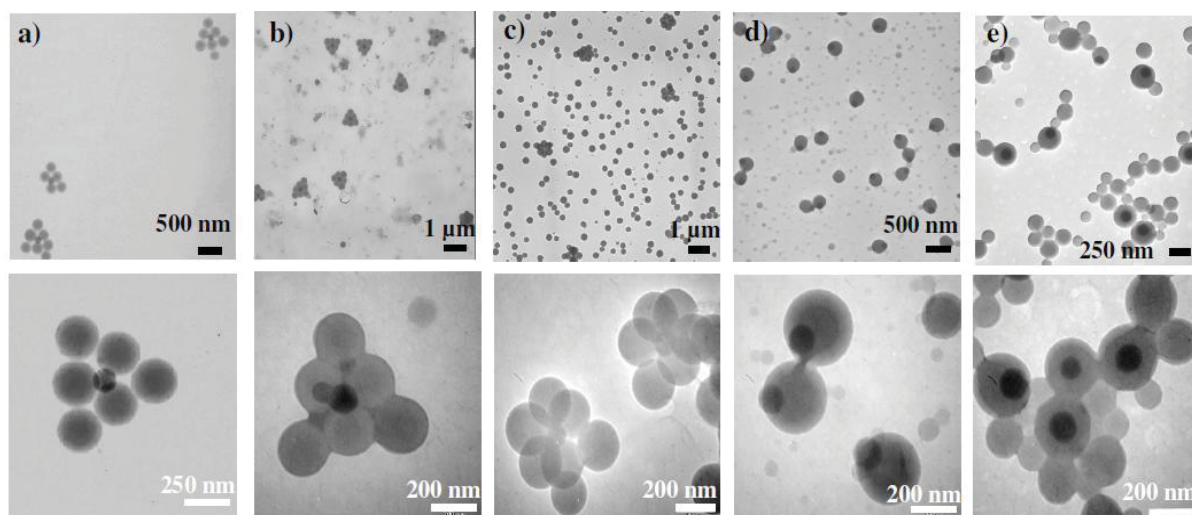


Figure I.31 – Clichés MET de clusters silice/PS obtenus à différents taux de greffage en MMS en surface des germes de silice : $d_{\text{MMS}} =$ (a) 0,1 ; (b) 1 ; (c) 3 ; (d) 5 et (e) 10 fct/nm^2 ($D_{\text{Si}} = 125 \text{ nm}$; $[\text{silice}] = 2 \text{ g/L}$; $[\text{styrène}] = 100 \text{ g/L}$; $[\text{NP30}] = 3 \text{ g/L}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 70^\circ\text{C}$). D'après la référence ¹⁴⁹.

B.2. Premier levier pour contrôler le nombre moyen de nodules de PS par germe de silice $N_{PS/Si}$: la modulation du nombre de germes par rapport à celui des nodules N_{PS}/N_{Si}

Il s'agit de la piste suivie par Stéphane Reculusa.¹⁴⁷ Elle consiste à faire l'hypothèse que toutes les particules de PS (N_{PS}) qui apparaissent au cours de la polymérisation en émulsion sont systématiquement greffées à la surface des germes de silice (introduits en nombre N_{Si}) et qu'en conséquence $N_{PS/Si} = N_{PS}/N_{Si}$ ($N_{PS/Si}$ étant le nombre moyen de nodules par germe de silice). Ces concentrations en nombre N_{PS} et N_{Si} ont été, et le seront dans ce manuscrit aussi, déterminées en considérant les concentrations massiques (mesurées par extrait sec) et le volume des particules assimilées à des sphères parfaites (en prenant les diamètres D_{PS} et D_{Si} estimés par analyse des clichés MET) par la relation suivante :

$$N_X = \frac{6 \cdot C_X}{\pi \cdot D_X^3 \cdot \rho_X \cdot 10^{-21}} \quad (\text{I.1})$$

Avec : X = PS pour les particules de latex ou X = Si pour les germes de silice
 N_X le nombre de particules (part/L)
 C_X la concentration massique (g/L)
 ρ_X la masse volumique du matériau ($\rho_{Si} = 2,2$ g/mL ; $\rho_{PS} = 1,01$ g/mL)
 D_X le diamètre moyen des particules (nm)

Stéphane Reculusa a ainsi montré – dans le cas de l'utilisation du macromonomère comme agent de compatibilisant – qu'en ajustant $N_{PS}/N_{Si} \approx 1$ il est possible d'obtenir une majorité d'« haltères » (ou particules dissymétriques) et ce pour des gammes de tailles de silice variant de 50 à 150 nm.¹⁵⁰ Par ailleurs, en ajustant $N_{PS}/N_{Si} \approx 250$ pour des germes de silice de 300 à 1000 nm, il a obtenu des clusters de type « framboise ». Il faut néanmoins signaler deux paramètres supplémentaires interdépendants qui compliquent un peu la mise en pratique et la généralisation de cette méthode :

- un effet stabilisant de la silice vis-à-vis des particules de PS. En effet, plus la quantité de germes de silice augmente, plus le nombre de particules de PS augmente, montrant que – au-delà du tensioactif NP30 – la silice contribue aussi à la stabilisation colloïdale des particules de latex. Adeline Perro a montré qu'il existe une dépendance linéaire de N_{PS} avec la surface développée par les germes de silice (étude menée avec et sans adsorption de macromonomère).¹⁴⁸ Pour corriger ce phénomène, il faut en général reproduire plusieurs fois l'expérience en déterminant le rapport réel N_{PS}/N_{Si} par analyse statistique des clichés MET, et en corrigeant la quantité de germes à

introduire dans l'expérience suivante pour finalement converger vers la valeur attendue N_{PS}/N_{Si} ,

- la taille des germes de silice. Dans les conditions de polymérisation étudiée, il est évident que, d'une part, seuls des lots de germes de diamètre important permettent d'accommoder un grand nombre de nodules, et, d'autre part, la préparation de morphologies « haltères » à partir de germes volumineux est irréaliste, car elle nécessiterait des concentrations massiques de silice trop élevées.

B.3. Second levier pour contrôler le nombre moyen de nodules de PS par germe de silice $N_{PS/Si}$: le diamètre des germes de silice D_{Si}

Dans sa démarche, Adeline Perro est passée du principe précédent qui pose que « toute particule de PS créée doit être systématiquement greffée sur un germe de silice » à celui où « le nombre de nodules susceptibles de se fixer sur un germe dépend du rapport de taille entre le germe et les nodules ». Elle a donc mené ses expériences dans des conditions de défaut en germes de silice conduisant à la coexistence de particules de latex libres avec les clusters. En utilisant le MMS comme agent de couplage, elle a ainsi mis en évidence une large gamme de morphologies (Figure I.32).¹³⁸ Note : les mêmes valeurs de $N_{PS/Si}$ (de 2 à 6, puis 8 et 10) ont pu être obtenues avec l'adsorption de macromonomère sur les germes, cependant des morphologies planes ont été observées.¹⁴¹ Ces résultats ont été corrélés avec succès avec ceux d'un modèle d'assemblage de sphères parfaites démontrant alors toute la pertinence d'ajuster les diamètres des germes pour contrôler les structures des clusters.¹³⁸ Le modèle consiste à minimiser l'énergie de l'assemblage en considérant un premier terme traduisant l'attraction des nodules satellites par le germe central et un second pour la répulsion entre les nodules satellites (Equation I.2). Il a permis de calculer le diamètre D_{Si} des germes selon le rapport $N_{PS/Si}$ attendu (Equation I.3).

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^n m_i |y_i|^2 - \sum_i^n \sum_{j<i} y_{ij} \quad (\text{I.2})$$

$$D_{Si} = K \left(\frac{2N_{PS/Si}}{3} - \frac{1}{2N_{PS/Si}} \right) \quad (\text{I.3})$$

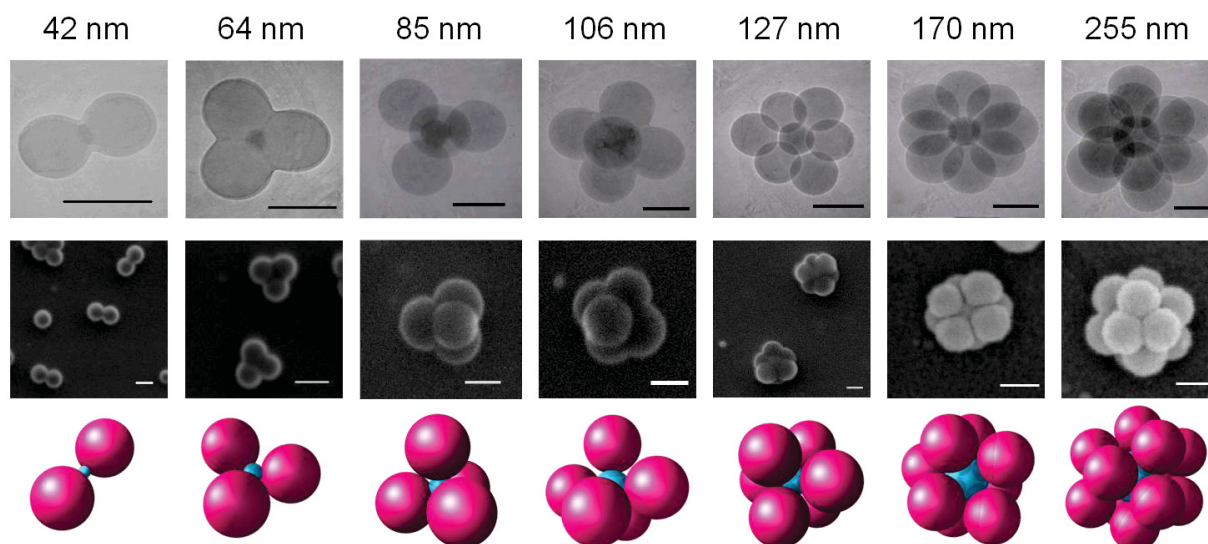


Figure I.32 – Clichés MET (en haut) et MEB (au milieu) et modèles (en bas) de clusters silice/PS préparés avec des germes de silice de différents diamètres D_{Si} (première ligne). (Concentration en germes ajustée telle que $N_{PS} > N_{Si}$; $d_{MMS} = 1 \text{ fct/nm}^2$; [styrène] = 100 g/L ; [NP30] = 3 g/L ; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 70^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ min}$; taux de conversion = 20 - 30 %). Barres d'échelle : 200 nm. D'après la référence¹³⁸.

B.4. Vers la compréhension du mécanisme de formation des clusters

Si le mécanisme de formation des clusters a été pressenti et discuté lors des deux premières études, il a pu être approché concrètement lors des travaux de David Nguyen en observant par cryo-tomographie électronique (cryo-TE) les objets aux premiers instants de la réaction de polymérisation (Figure I.33).¹⁴⁰ La cryo-TE (décrite plus en détails au chapitre III) permet d'apprécier en trois dimensions les clusters figés dans un état proche de celui en suspension (les nodules restent gonflés de monomère sans se décrocher des germes).

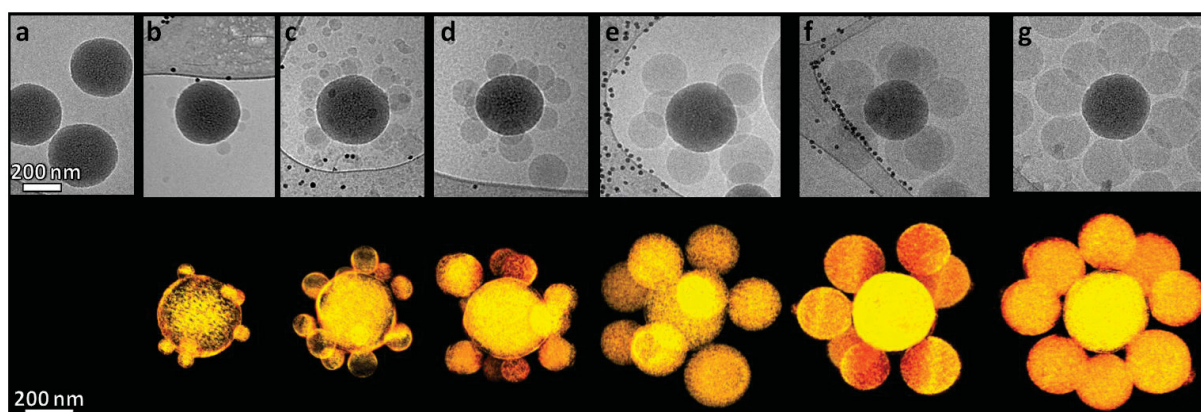


Figure I.33 – Suivi cinétique d'une préparation de clusters silice/PS de type octopode ($N_{PS/Si} = 8$). Clichés de cryo-MET (en haut) et reconstruction 3D de cryo-TE (en bas) des objets avant réaction (a) puis à un instant $t = 5, 10, 20, 30, 40$ et 50 min (b à g), avec $t = 0$ correspondant au moment de l'ajout de l'amorceur dans le milieu de la polymérisation en émulsion ensemencée ($D_{Si} = 170 \text{ nm}$; $d_{MMS} = 0,1 \text{ fct/nm}^2$; [silice] = 2,2 g/L ; [styrène] = 100 g/L ; [NP30] = 3 g/L ; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 70^\circ\text{C}$). D'après la référence¹⁴⁰.

Cette étude a montré que dans les premiers instants, le nombre de nodules en croissance est beaucoup plus élevé que celui des nodules qui subsisteront accrochés. Ce nombre réduit au cours du temps en raison de (i) phénomènes de coagulation – plutôt aux temps courts lorsque les nuclei ne sont pas encore très stables – et de (ii) l'expulsion de certains nodules sous les contraintes stériques induites par leurs voisins.

B.5. Un système *a priori* maîtrisé mais avec des limites qui restent à surmonter

Les travaux de Stéphane Reculosa et Adeline Perro, en explorant le système et en montrant qu'un contrôle des morphologies était possible, ont posé les bases d'une voie de préparation de clusters silice/PS originaux, qui restait néanmoins à améliorer sur certains points :

- les rendements en morphologie (notés τ), c'est-à-dire la proportion des clusters de morphologie majoritaire par rapport aux autres morphologies présentes dans la préparation, n'ont jamais fait l'objet d'estimations statistiques poussées. Sur la base d'échantillons limités, ils ont été estimés à 80 % pour les particules dissymétriques, et chutent rapidement dès que $N_{PS/Si}$ augmente,
- le protocole de polymérisation utilisé est particulièrement paresseux avec une conversion en monomère (notée σ) finale limitée à 70 % et péniblement atteinte au bout de 10 h. Ainsi, la plupart des morphologies qui ont été observées au bout de une ou deux heure(s), correspondent à $\sigma = 20 - 30$ % ce qui signifie que les nodules restent gonflés de monomère – donc plus instables – et qu'il faut éliminer tout le monomère qui n'a pas réagi avant de caractériser ou d'utiliser les clusters.

En plus de permettre une meilleure compréhension du système, les derniers travaux menés par David Nguyen ont tenté de pallier ces limites en jouant sur les paramètres de polymérisation en émulsionensemencée, à savoir : la température et les concentrations en amorceur et en tensioactif. Si la vitesse de polymérisation et le taux de conversion ont pu être accrus, l'optimisation des paramètres en raisonnant sur le rapport N_{PS}/N_{Si} afin d'augmenter les rendements en morphologie est apparue plus laborieuse. Une préparation a tout de même mené à 90 % de tétrapodes (avec $D_{Si} = 85$ nm) mais des problèmes de reproductibilité et d'agrégation ont été déplorés.

C - Conclusion et perspectives pour la présente étude

Le schéma de la Figure I.34 résume l'importance des 4 paramètres expérimentaux qui permettent de contrôler la morphologie des clusters de silice : le taux de conversion du monomère, le rapport N_{PS}/N_{Si} , le diamètre moyen des germes et le taux de greffage nominal de l'agent de couplage alkoxy silane.

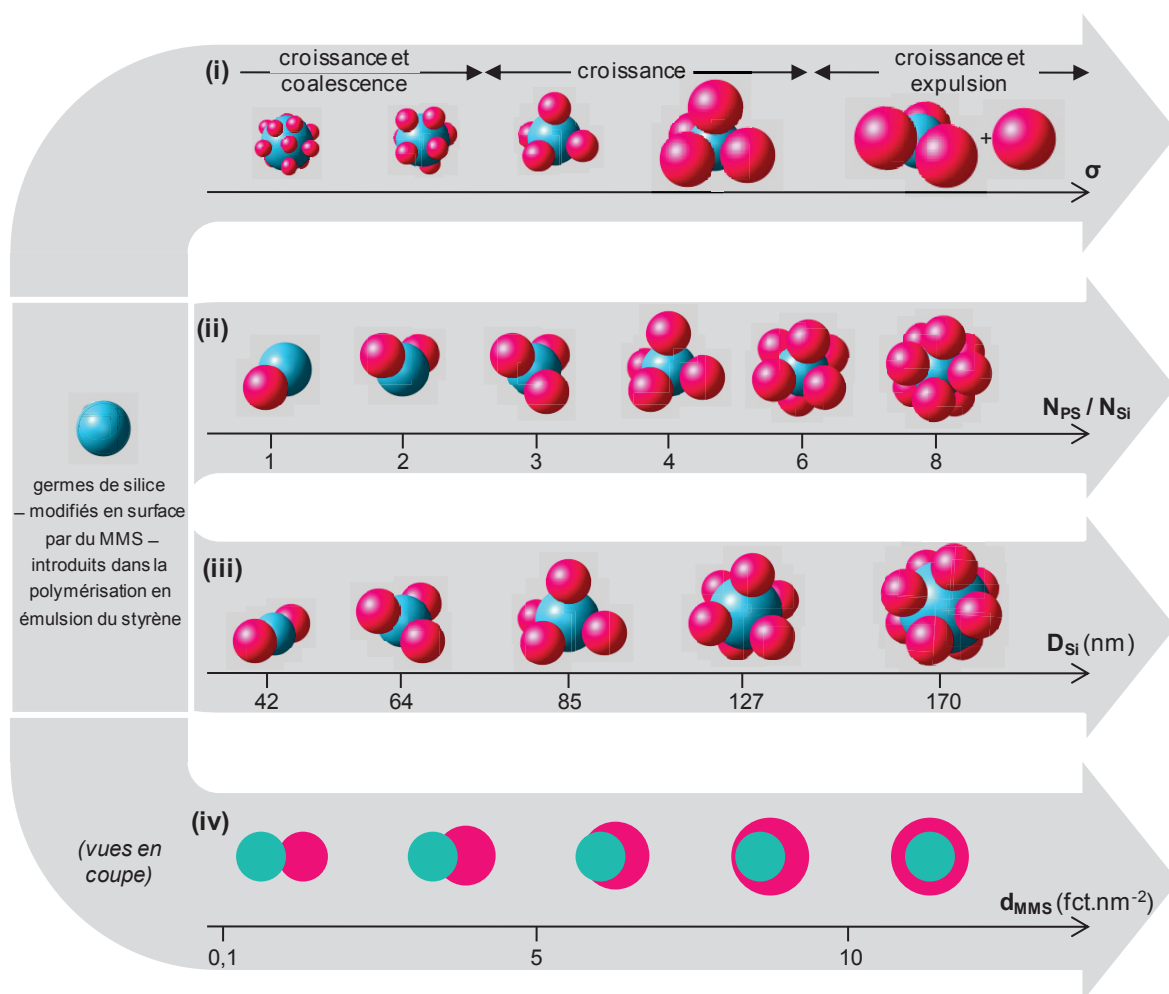


Figure I.34 – Schéma de l'influence globale des principaux paramètres expérimentaux sur les morphologies des clusters silice/PS : (i) le taux de conversion du styrène en PS, (ii) le rapport en nombre des particules de latex et de silice en présence, (iii) la taille des germes inorganiques et (iv) la densité de greffage en MMS à la surface des germes.

Les objectifs généraux de la présente étude consistent à pallier les limites citées précédemment à la méthode de préparation des clusters. Ils sont au nombre de quatre :

- le contrôle des morphologies avec de hauts rendements (avec un objectif de 80-90 % pour des structures autres que les « haltères »),
- le contrôle de la régularité et de l'homogénéité en taille et en forme des clusters,
- l'amélioration de la tenue mécanique des clusters,

- l'amélioration de la reproductibilité de la voie de préparation.

D'un point de vue opérationnel, il est décidé :

- d'optimiser le protocole de préparation par voie sol-gel des germes de silice pour mieux contrôler leur diamètre moyen et réduire leur distribution en taille. En effet, $N_{PS/Si}$ dépendant de D_{Si} , il semble pertinent d'espérer atteindre de meilleurs rendements en une morphologie donnée avec des distributions étroites en taille des germes. L'objectif est d'atteindre des indices de polydispersité PDI inférieurs à 1,01 (contre $PDI > 1,03$ jusqu'alors), notamment pour des germes de 85 nm de diamètre (taille menant à des tétrapodes lors des travaux précédents),
- de poursuivre l'optimisation du protocole de polymérisation pour atteindre des conversions totales en monomère au bout de 4 h. Le rôle du tensioactif et l'ajout d'un co-tensioactif sont mis à l'étude.

Références

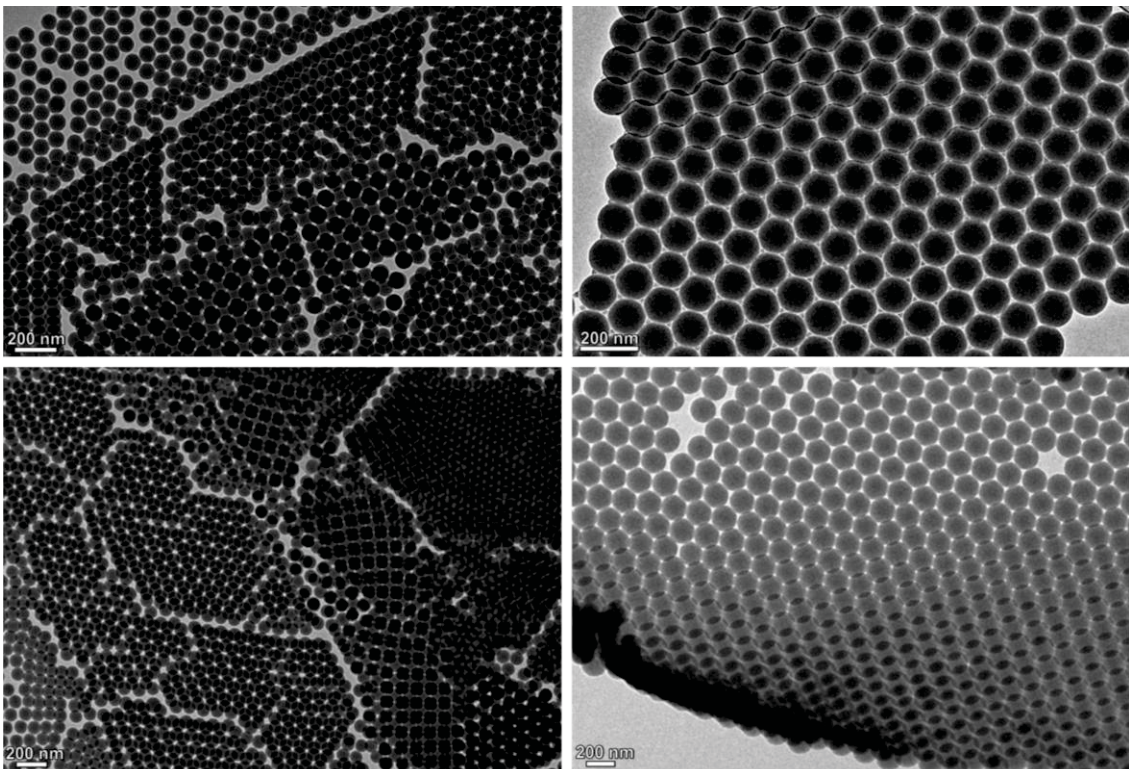
- 0a E. Duguet, A. Désert, A. Perro, et S. Ravaine, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 941-960.
- 0b S. Saccana et D.J. Pine, *Curr. Op. Colloid Interface Sci.*, 2011, **16**, 96-105.
- 0c F. Li, D.P. Josephson et A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 360-388.
- 1 Y. Xia, B. Gates, Y. Yin et Y. Lu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 693.
- 2 U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate et Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1907.
- 3 D.G. Grier, *MRS Bull.*, 1998, **23**, 21.
- 4 S.C. Glotzer et M.J. Solomon, *Nature Mater.*, 2007, 557.
- 5 A. Van Blaaderen, *Science*, 2003, **301**, 470.
- 6 A. Van Blaaderen, *Nature*, 2006, **439**, 545.
- 7 S.M. Yang, S.H. Kim, J.M. Lima et G.R. Yi, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2177.
- 8 A.B. Pawar et I. Kretzschmar, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 150.
- 9 H.C. Shum, A.R. Abate, D. Lee, A.R. Studart, B. Wang, C.H. Chen, J. Thiele, R.K. Shah, A. Krummel et D.A. Weitz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 108.
- 10 C.M. Niemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4128.
- 11 F. Westerlund et T. Bjørnholm, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2009, **14**, 126.
- 12 C. Yi, D. Liu et M. Yang, *Curr. Nanosci.*, 2009, **5**, 75.
- 13 S.C. Glotzer, M.J. Solomon et N.A. Kotov, *AIChE J.*, 2004, **50**, 2978
- 14 E.W. Edwards, D. Wang et H. Möhwald, *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, **208**, 439.
- 15 O.D. Velev et S. Gupta, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1.
- 16 D. Velegol, H.A. Jerri, J.J. McDermott et N. Chaturvedi, *AIChE J.*, 2010, **56**, 564.
- 17 Z. Mao, H. Xu et D. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 1053.
- 18 R.J. Gillespie et R.S. Nyholm, *Quart. Rev.*, 1957, **11**, 339.
- 19 A.D. Dinsmore, A.G. Yodh et D.J. Pine, *Phys. Rev. E*, 1995, **52**, 4045.
- 20 G. Meng, N. Arkus, M.P. Brenner et V.N. Manoharan, *Science*, 2010, **327**, 560.
- 21 F. Li et A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9920.
- 22 J.M. Lopez-Lopez, A. Schmitt, A. Moncho-Jorda et R. Hidalgo-Alvarez, *Soft Matter*, 2006, **2**, 1025.
- 23 P.M. Johnson, C.M. van Kats et A. Van Blaaderen, *Langmuir*, 2005, **21**, 11510.
- 24 M. Ibisate, Z. Zou et Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 1627.
- 25 A.M. Yake, R.A. Panella, C.E. Snyder et D. Velegol, *Langmuir*, 2006, **22**, 9135.
- 26 J. McDermott et D. Velegol, *Langmuir*, 2008, **24**, 4335.
- 27 A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami et E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3745.
- 28 A. Walther et A.H.E. Müller, *Soft Matter*, 2008, **4**, 663.
- 29 F. Wurm et A.F. M. Kilbinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 8412.
- 30 L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten et S. Granick, *Langmuir*, 2008, **24**, 621.
- 31 S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K.S. Schweizer et S. Granick, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1060.
- 32 L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten et S. Granick, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2510.
- 33 C.E. Snyder, A.M. Yake, J.D. Feick et D. Velegol, *Langmuir*, 2005, **21**, 4813.
- 34 C.E. Snyder, M. Ong et D. Velegol, *Soft Matter*, 2009, **5**, 1263.
- 35 P. Cladis, M. Kleman et P. Pieranski, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. B*, 1971, **273**, 275.
- 36 P. Poulin et D.A. Weitz, *Phys. Rev. E*, 1998, **57**, 626.
- 37 M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman et I. Mušević, *Phys. Rev. E*, 2008, **77**, 031705.
- 38 M. Ravnik, M. Škarabot, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman et I. Mušević, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 247801.
- 39 S. Bleil, D.W.M. Marr et C. Bechinger, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 263515.
- 40 T. Sawetzki, S. Rahmouni, C. Bechinger et D.W.M. Marr, *PNAS*, 2008, **105**, 20141.
- 41 H.R. Sheu, M.S. El-Aasser et J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1990, **28**, 629.

- 42 D.J. Kraft, W.S. Vlug, C.M. van Kats, A. van Blaaderen, A. Imhof et W.K. Kegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1182.
- 43 D.J. Kraft, J. Groenewold et W.K. Kegel, *Soft Matter*, 2009, **5**, 3823.
- 44 A.R. Studart, H. C. Shum, D. A. Weitz, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 3914.
- 45 G. Schmid et U. Simon, *Chem. Commun.*, 2005, 697-710.
- 46 D.L. Feldheim, L.C. Brousseau, J.P. Novak et S.M. Marinakos, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 447.
- 47 J.P. Novak et D.L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3979.
- 48 D.L. Feldheim, J.P. Novak, C. Nickerson et S. Franzen, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 5758.
- 49 C.A. Mirkin et J. J. Storhoff, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1849.
- 50 H. Yao, C. Yi, C. Tzang, J. Zhu et M. Yang, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 015102 (7pp).
- 51 A.P. Alivisatos, K.P. Johnsson, X. Peng, T.E. Wilson, C.J. Loweth, M.P. Bruchez et P.G. Schultz, *Nature*, 1996, **382**, 609.
- 52 C.J. Loweth, W.B. Caldwell, X. Peng, A.P. Alivisatos et P.G. Schultz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 1808.
- 53 C.A. Mirkin, R.C. Mucic, J.J. Storhoff et R.L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12674.
- 54 X. Xu, N.L. Rosi, Y. Wang, F. Huo et C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9286.
- 55 W. Chen, A. Bian, A. Agarwal, L. Liu, H. Shen, L. Wang, C. Xu et N.A. Kotov, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2153.
- 56 D. Zanchet, C.M. Micheel, W.J. Parak, D. Gerion, S.C. Williams et A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 11758.
- 57 A.J. Mastroianni, S.A. Claridge et A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8455.
- 58 S.A. Claridge, A.J. Mastroianni, Y.B. Au, H.W. Liang, C.M. Micheel, J.M.J. Fréchet et A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9598.
- 59 F.A. Aldaye et H.F. Sleiman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4130.
- 60 Y. Yin, Y. Lu et Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 771.
- 61 Y. Yin et Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 267.
- 62 Y. Yin, Y. Lu, B. Gates et Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8718.
- 63 Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu et J. McLellan, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 907.
- 64 J. Aizenberg, P.V. Braun et P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 2997.
- 65 I. Lee, H. Zheng, M.F. Rubner et P.T. Hammond, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 572.
- 66 Z. Adamczyk, K. Jaszczolt, B. Siwek et P. Weronki, *Langmuir*, 2005, **21**, 8952.
- 67 H. Y. Koo, D. K. Yi, S. J. Yoo et D. Y. Kim, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 274.
- 68 M. Schnall-Levin, E. Lauga et M.P. Brenner, *Langmuir*, 2006, **22**, 4547.
- 69 Y. Masuda, T. Itoh et K. Koumoto, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 841.
- 70 W. Stöber, A. Berner et R. Blaschke, *J. Coll. Int. Sci.*, 1969, **29**, 710.
- 71 V.N. Manoharan, M.T. Elsesser et D.J. Pine, *Science*, 2003, **301**, 483.
- 72 G.R. Yi, T. Thorsen, V.N. Manoharan, M.J. Hwang, S.J. Jeon, D.J. Pine, S.R. Quake et S.M. Yang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1300.
- 73 V.N. Manoharan et D. J. Pine, *MRS Bull.*, 2004, 91.
- 74 V.N. Manoharan, *Solid State Commun.*, 2006, **139**, 557.
- 75 E. Lauga et M.P. Brenner, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 238301.
- 76 D. Zerrouki, B. Rotenberg, S. Abramson, J. Baudry, C. Goubault, F. Leal-Calderon, D.J. Pine et J. Bibette, *Langmuir*, 2006, **22**, 57.
- 77 G.R. Yi, V.N. Manoharan, E. Michel, M.T. Elsesser, S.M. Yang et D.J. Pine, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1204.
- 78 Y.S. Cho, G.R. Yi, S.H. Kim, D.J. Pine et S.M. Yang, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5006.
- 79 Y.S. Cho, G.R. Yi, J.M. Lim, S.H. Kim, V.N. Manoharan, D.J. Pine et S.M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15968.
- 80 Y.S. Cho, G.R. Yi, S.H. Kim, S.J. Jeon, M.T. Elsesser, H.K. Yu, S.M. Yang et D.J. Pine, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3183.
- 81 D. Zerrouki, J. Baudry, D.J. Pine, P. Chaikin et J. Bibette, *Nature*, 2008, **455**, 380.
- 82 S.H. Kim, G.R. Yi, K.H. Kim et S.M. Yang, *Langmuir*, 2008, **24**, 2365.
- 83 C.S. Wagner, Y. Lu et A. Wittemann, *Langmuir*, 2008, **24**, 12126.
- 84 R.K. Shah, H.C. Shum, A.C. Rowat, D. Lee, J.J. Agresti, A.S. Utada, L.Y. Chu, J.W. Kim, A. Fernandez-Nieves, C.J. Martinez et D.A. Weitz, *Mater. Today*, 2008, **11**, 18.

- 85 D. Dendukuri et P.S. Doyle, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1.
- 86 S. Marre et K.F. Jensen, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1183.
- 87 C.H. Chen, R.K. Shah, A.R. Abate et D.A. Weitz, *Langmuir*, 2009, **25**, 4320.
- 88 Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu et E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9408.
- 89 F. Malloggi, N. Pannacci, R. Attia, F. Monti, P. Mary, H. Willaime, P. Tabelaing, B. Cabane et P. Poncet, *Langmuir*, 2010, **26**, 2369.
- 90 M. Giersig, T. Ung, L. M. Liz-Marzan et P. Mulvaney, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 570.
- 91 L.M. Liz-Marsan, M. Giersig et P. Mulvaney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 731.
- 92 H. Gu, R. Zheng, X. Zhang et B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5664.
- 93 K.W. Kwon et M. Shim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10269.
- 94 Y. Lu, H. Xiong, X. Jiang, Y. Xia, M. Prentiss et G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12724.
- 95 N. Saito, R. Nakatsuru, Y. Kagari et M. Okubo, *Langmuir*, 2007, **23**, 11506.
- 96 T. Tanaka, R. Nakatsuru, Y. Kagari, N. Saito et M. Okubo, *Langmuir*, 2008, **24**, 12267.
- 97 X. Ge, M. Wang, X. Ji, X. Ge et H. Liu, *Colloid Polym. Sci.*, 2009, **287**, 819.
- 98 J.M. Asua, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 1025.
- 99 A.T. Skjeltorp, J. Ugelstad et T. Ellingsen, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1986, **113**, 577.
- 100 H. R. Sheu, M. S. El-Aasser et J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1990, **28**, 653.
- 101 Y.C. Chen, V. Dimonie et M.S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **42**, 1049.
- 102 A. Pfau, R. Sander et S. Kirsch, *Langmuir*, 2002, **18**, 2880.
- 103 H. Minami, Z. Wang, T. Yamashita et M. Okubo, *Colloid Polym. Sci.*, 2003, **281**, 246.
- 104 E.B. Mock, H. De Bruyn, B.S. Hawkett, R.G. Gilbert et C.F. Zukoski, *Langmuir*, 2006, **22**, 4037.
- 105 X. Hu, H. Liu, X. Ge, S. Yang et X. Ge, *Chem. Lett.*, 2009, **38**, 854.
- 106 J.G. Park, J.D. Forster et E.R. Dufresne, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5960.
- 107 Y.G.J. Durant et J. Guillot, *Colloid. Polym. Sci.*, 1993, **271**, 607.
- 108 D.C. Sundberg et Y.G. Durant, *Polym. React. Eng.*, 2003, **11**, 379.
- 109 J.M. Stubbs et D.C. Sundberg, *Prog. Org. Coat.*, 2008, **61**, 156.
- 110 J.W. Kim, R.J. Larsen et D.A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14374.
- 111 J.W. Kim, R.J. Larsen et D.A. Weitz, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2005.
- 112 J.G. Park, J.D. Forster et E.R. Dufresne, *Langmuir*, 2009, **25**, 8903.
- 113 M. Hoffmann, M. Siebenbürger, L. Harnau, M. Hund, C. Hanske, Y. Lu, C.S. Wagner, M. Drechsler et M. Ballauff, *Soft Matter*, 2010, **6**, 1125.
- 114 F. Montagne, O. Mondain-Monval, C. Pichot et A. Elaïssari, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 2642.
- 115 K.E.J. Barrett in *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, London, 1975.
- 116 M. Okubo, T. Fujibayashi, M. Yamada et H. Minami, *Colloid Polym. Sci.*, 2005, **283**, 1041.
- 117 P.D. Cozzoli, T. Pellegrino et L. Manna, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 1195.
- 118 H. Zeng et S. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 391.
- 119 C. Wang, C. Xu, H. Zeng et S. Sun, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3045.
- 120 X. Gao, L. Yu, R.I. MacCusprie et H. Matsui, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 426.
- 121 H. Yu, M. Chen, P.M. Rice, S.X. Wang, R.L. White et S. Sun, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 379.
- 122 W. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T.Y. Ohulchanskyy, Y. Ding, Z.L. Wang, M. Swihart et P.N. Prasad, *Nano Lett.*, 2006, **4**, 875.
- 123 C. Wang, H. Daimon et S. Sun, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1493.
- 124 C. Wang, H. Yin, S. Dai et S. Sun, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3277.
- 125 S. Pradhan, D. Ghosh et S. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 2060.
- 126 T. Chen, G. Chen, S. Xing, T. Wu et H. Chen, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3826.
- 127 J. Choi, Y. Jun, S. Yeon, H.C. Kim, J.S. Shin et J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15982.
- 128 T. Pellegrino, A. Fiore, E. Carlino, C. Giannini, P.D. Cozzoli, G. Ciccarella, M. Respaud, L. Palmirotta, R. Cingolani et L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6690.
- 129 C. Wang, W. Tian, Y. Ding, Y. Ma, Z.L. Wang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, H. Daimon et S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6524.

- 130 S. He, H. Zhang, S. Delikanli, Y. Qin, M.T. Swihart et H. Zeng, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 87.
- 131 Y. Liu et A.R. Hight Walker, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4264.
- 132 Y. Li, Q. Zhang, A.V. Nurmikko et S. Sun, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1689.
- 133 J. Zeng, J. Huang, C. Liu, C.H. Wu, Y. Lin, X. Wang, S. Zhang, J. Hou et Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1936.
- 134 I.R. Franchini, G. Bertoni, A. Falqui, C. Giannini, L.W. Wang et L. Manna, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1357.
- 135 S. Huang, J. Huang, J. Yang, J.J. Peng, Q. Zhang, F. Peng, H. Wang et H. Yu, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 5920.
- 136 T. Chen, M. Yang, X. Wang, L.H. Tan et H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11858.
- 137 A. Perro, S. Reculosa, F. Pereira, M. H. Delville, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami et S. Ravaine, *Chem. Commun.*, 2005, 5542.
- 138 A. Perro, E. Duguet, O. Lambert, J. C. Taveau, E. Bourgeat-Lami et S. Ravaine, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 361.
- 139 E. Bourgeat-Lami et E. Duguet, in *Functional Organic Coating* edited by S.K. Ghosh (Wiley-VCH, Weinheim, 2006) chap. 4, pp. 85-152.
- 140 J.C. Taveau, D. Nguyen, A. Perro, S. Ravaine, E. Duguet et O. Lambert, *Soft Matter*, 2008, **4**, 311.
- 141 A. Perro, D. Nguyen, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, O. Lambert, J.C. Taveau et E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 4225.
- 142 D. Nguyen, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami et E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9392-9400.
- 143 W. Qiang, Y. Wang, P. He, H. Xu, H. Gu et D. Shi, *Langmuir*, 2008, **24**, 606.
- 144 B. Liu, C. Zhang, J. Liu, X. Qu et Z. Yang, *Chem. Comm.*, 2009, 3871.
- 145 S. Sacanna, W.T.M. Irvine, P.M. Chaikin et D.J. Pine, *Nature*, 2010, **464**, 575.
- 146 K.M. Ho, C.T. Chan et C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**, 3152.
- 147 S. Reculosa, Thèse, Université Bordeaux 1, 2004.
- 148 A. Perro, Thèse, Université Bordeaux 1, 2006.
- 149 D. Nguyen, Thèse, Université Bordeaux 1, 2008.
- 150 E. Duguet, S. Reculosa, A. Perro, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami et C. Mingotaud, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2005, **847**, EE1.1.

*Chapitre II - Optimisation des voies de
préparation des germes de silice et des
particules de latex de polystyrène*



Clichés MET de germes de silice (à gauche) et de particules de polystyrène (à droite).

Dans le but d'améliorer les procédés présentés dans cette partie, l'accent est mis sur trois axes majeurs. Ces objectifs – intimement liés les uns aux autres – auront sans doute un impact direct sur les futures préparations de clusters silice/PS.

- Le contrôle de la taille des particules.

Les diamètres des particules de silice (D_{Si}) et de polystyrène (D_{PS}) sont des valeurs moyennes en nombre (D_n) déterminées par analyse des clichés de microscopie électronique en transmission (MET, *cf.* Annexe 2). Ces valeurs de diamètre permettent également d'estimer la concentration en nombre de particules (N_{Si} et N_{PS}) après mesure de la concentration massique des suspensions (*cf.* Annexe 2).

- Une distribution étroite en taille des objets.

Elle est caractérisée par l'indice de polydispersité (PDI), qui est le rapport entre le diamètre moyen en masse (D_w) et le diamètre moyen en nombre (D_n , voir Equation II.1 et Annexe 2). Dans beaucoup d'études, un PDI inférieur à 1,05 est déjà le témoin d'une population d'objets relativement homogène en taille. Cependant, dans cette étude, nous nous fixerons comme objectif d'atteindre des PDI inférieurs à 1,01, fixant ainsi la limite en-deçà de laquelle nous considérerons des lots comme monodisperses en taille.

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} = \frac{\sum n_i \sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i \sum n_i d_i^3} \quad (\text{II.1})$$

- Une bonne reproductibilité.

Gage évident de la robustesse des procédés, elle sera vérifiée et estimée en répétant les protocoles.

Ce chapitre sera organisé en deux parties :

- la synthèse des germes de silice : nous proposerons une méthode de synthèse optimisée sur la base de notre savoir-faire antérieur et de travaux récemment publiés.
- l'optimisation du protocole de polymérisation du styrène pour atteindre les objectifs de reproductibilité, de contrôle de la polydispersité en taille et de conversion complète du monomère dans un délai raisonnable de quelques heures.

A - Préparation des germes de silice

A.1. La silice colloïdale et ses voies de synthèse

A.1.1. Généralités

Le dioxyde de silicium, de formule SiO_2 et appelé communément silice, est constitué des deux éléments les plus abondants de la croûte terrestre, ce qui en fait naturellement une des matières les plus étudiées et les plus exploitées par notre société. Constituée de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés entre eux par les sommets, la silice peut être cristalline – la forme la plus répandue étant le quartz – ou amorphe. De part son abondance naturelle et ses nombreuses variétés aux diverses propriétés remarquables, la silice trouve de nombreuses applications industrielles et est omniprésente dans notre quotidien. Une fois extraite de la roche, en majorité des gisements de sables siliceux, la silice est plus ou moins purifiée et transformée selon les propriétés à exalter pour les applications visées.

Chimiquement inerte, relativement dure, avec un point de fusion élevé, translucide à transparent : toutes ces propriétés de base en ont fait depuis toujours le candidat idéal à la fabrication des verres, qui demeure encore aujourd'hui l'application industrielle prépondérante de la silice. La silice est également largement exploitée comme matière première à la production de ferrosilicium, utilisé en métallurgie, et à celle du silicium, utilisé par l'industrie chimique et de plus en plus par celle de l'électronique.

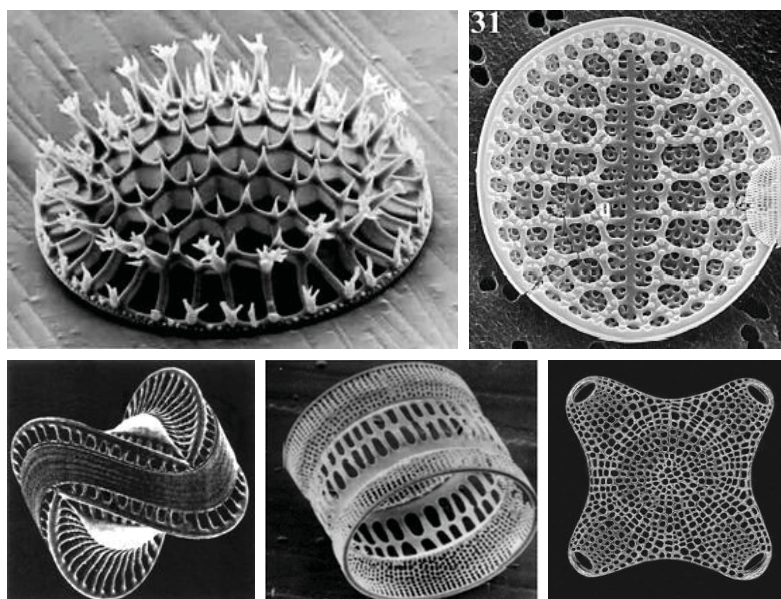


Figure II.1 – Exemples de frustules de diatomées c'est-à-dire de silice biogénique nanostructurée.¹

Plus marginale mais tout aussi remarquable, l'utilisation de la diatomite mérite une attention toute particulière. Cette roche sédimentaire biogénique est formée de frustules (carapaces ou squelettes) de microalgues unicellulaires fossilisées – les diatomées – d'où le nom de la roche. Composée d'environ 90 % de SiO_2 , cette roche possède non seulement les propriétés communes à toutes les silices dues à sa composition chimique (dureté, inertie chimique), mais également des propriétés dues à sa structure remarquable. En effet, constituée d'une multitude de squelettes micrométriques eux-mêmes nanostructurés (Figure II.1), la diatomite possède une structure extrêmement complexe lui procurant une porosité et une surface spécifique exceptionnelles. C'est pourquoi, elle est utilisée pour la filtration de diverses substances, de l'eau des piscines aux vins en passant par certaines huiles. Sa grande surface spécifique et ses capacités d'absorption lui permettent de jouer le rôle de bon support de catalyse ou de chromatographie. Elle entre également dans la formulation de certains revêtements en tant que charge minérale, des dentifrices en tant qu'abrasif doux ou encore de la dynamite comme stabilisant de la nitroglycérine !

Il apparaît clairement à travers l'exemple des diatomées que la morphologie de la matière – de l'échelle nanométrique jusqu'à celle de l'objet – est un facteur primordial vis-à-vis des propriétés espérées. C'est pourquoi, afin de contrôler parfaitement les structures et donc les propriétés, la synthèse de silice artificielle se développe de plus en plus dans l'industrie.

Dérivant toujours de silice naturelle purifiée, la silice synthétique est obtenue à partir de divers procédés et c'est ainsi que se distinguent : la silice précipitée, le gel de silice, la silice pyrogénée ou les "fumées de silice" (produit dérivé de la production de silicium). Toutes ces voies de synthèse permettent de contrôler la taille des particules et des grains (agrégats de particules), la porosité et la surface spécifique.

Ainsi par exemple la silice précipitée, de loin la plus répandue, peut se retrouver dans les formulations de peintures ou de dentifrices comme la diatomite, mais également et surtout dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique comme renfort aux élastomères ou encore dans l'agroalimentaire comme support de vitamine, acidifiant ou autre.

Parmi les procédés de synthèse, la voie sol-gel offre sans nul doute le meilleur contrôle sur la morphologie de la silice, et ce, dès l'échelle nanométrique.² En effet, partant de simples précurseurs moléculaires et avec des réactions chimiques aisément contrôlées, il est possible d'élaborer des matériaux aux structures optimisées pour les applications visées.

En plus du panel impressionnant de structures accessibles, toujours en perpétuelle expansion, le procédé sol-gel permet également de travailler avec une large gamme de matériaux, comme les oxydes de titane, d'aluminium ou autre, ou encore d'introduire aisément des espèces organiques pour aboutir à des matériaux hybrides.

Autre point majeur – tout comme les diatomées synthétisant leur frustule – la voie sol-gel fait appel à une chimie douce, c'est-à-dire une chimie se déroulant dans des conditions proches des températures et pressions ambiantes, réduisant ainsi les coûts et les contraintes techniques. Tous ces atouts ont fait du procédé sol-gel une voie de synthèse et de préparation des matériaux incontournable dans l'industrie, notamment pour les films minces ou les matériaux poreux.

A.1.2. La voie sol-gel

La voie sol-gel est apparue au milieu du XIX^{ème} siècle avec la découverte d'Ebelmen³ qui remarqua que l'éther silicique se transformait progressivement en silice sous l'action d'une atmosphère humide. La formation de la silice – c'est-à-dire d'un réseau de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ – à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alkoxydes $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R désigne un groupe alkyl ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), se fait par combinaison de deux réactions : l'hydrolyse et la condensation (Figure II.2).

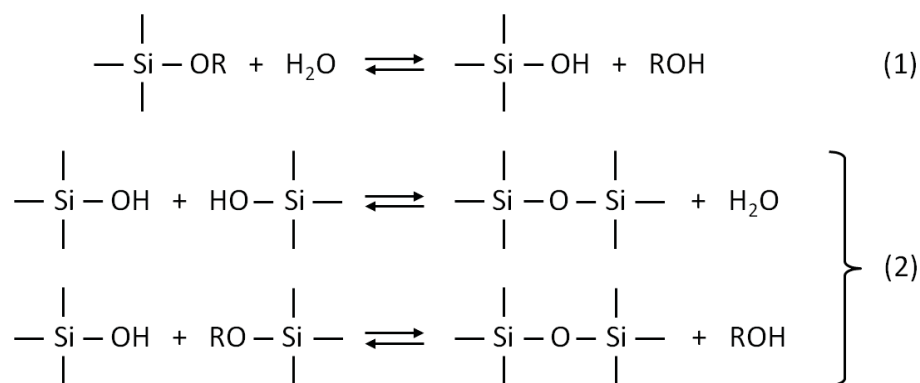


Figure II.2 – Réaction (1) d'hydrolyse et (2) de condensation d'un alkoxyasilane.

L'hydrolyse des alkoxyasilanes conduit à des intermédiaires hydroxylés – l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ dans le cas d'une hydrolyse totale – et à l'alcool correspond ROH . Ensuite, la polycondensation des groupements Si-OH entre eux, libérant de l'eau et conduisant à des liaisons siloxane Si-O-Si , amène à la formation d'oligomères, puis à des macromolécules ramifiées, jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel. La compétition entre ces deux réactions conditionne les phénomènes de croissance et de densification du réseau. En jouant

sur les conditions expérimentales, telles que la nature du radical alkyl R, le catalyseur ou le milieu (pH, solvant...), il est possible de contrôler cette hydrolyse-condensation et les charges superficielles des particules, et ainsi l'état final de la silice obtenue.

Le silicium étant à la fois peu électrophile et inapte à accroître – ne serait-ce que momentanément – son nombre de coordination, l'hydrolyse des alkoxyxilanes nécessite l'usage d'un catalyseur. Le choix du catalyseur est alors ici crucial : une catalyse acide conduit plutôt à la formation d'un gel de silice et une catalyse basique à l'obtention d'une suspension colloïdale de particules.

En effet, en milieu acide l'hydrolyse conduit à des espèces protonées qui, lors de la condensation, réagissent préférentiellement sur les sites les plus basiques, c'est-à-dire les moins substitués. C'est pourquoi il y a formation d'une multitude d'oligomères puis de chaînes peu ramifiées, aboutissant au final à la formation d'un gel formé d'un réseau peu dense et gonflé de solvant. *A contrario*, la catalyse basique favorise la formation d'espèces déprotonées qui attaquent les sites les plus acides, c'est-à-dire les plus substitués. La formation de réseau dense ramifié est donc favorisée dans ce cas. De plus, en milieu suffisamment basique, la stabilité colloïdale des particules ainsi formées est assurée par les répulsions électrostatiques puisque la silice, avec son point isoélectrique situé à pH = 2, possède une surface chargée négativement.

A.1.3. Des particules sphériques de silice de taille contrôlée

S'inspirant des travaux de Kolbe⁴, Stöber, Fink et Bohn⁵ ont été les premiers en 1968 à proposer une voie de synthèse conduisant à des particules sphériques de silice de taille contrôlée (~ 100 nm à ~ 2 µm) et relativement homogènes en taille (PDI < 1,05).

Le procédé – qui porte aujourd'hui le nom de « procédé Stöber » – consiste en la réaction d'hydrolyse-condensation d'alkoxyxilane en milieu hydro-alcoolique rendu basique avec de l'ammoniaque. Dans cette première étude, plusieurs alcools et alkoxyxilanes avec des concentrations en eau et ammoniaque variables ont été testés. L'influence de ces paramètres a depuis été maintes fois analysée en détails.^{6,7} L'emploi du tétraéthoxyxilane (TEOS) comme précurseur et celui de l'éthanol comme solvant, commodes d'usage et disponibles commercialement, sont souvent privilégiés par les auteurs. D'autres paramètres comme la force ionique du milieu^{8,9,10} ou la température¹¹ ont également été soigneusement étudiés. Ce dernier paramètre a d'ailleurs été une des variables exploitées pour les préparations de germes de silice lors des études antérieures sur les clusters silice/PS (Tableau II.1).^{12,13} Etant donné

les nombreux paramètres mis en jeu et leur interdépendance, des approches statistiques ont été judicieusement menées dans certains travaux.^{8,14,15,16} Même s'il existe parfois des divergences entre les résultats de ces études, il peut être admis qu'avec des concentrations en TEOS inférieures à 0,5 M, en eau inférieures à 20 M et en ammoniacque comprises entre 0,5 et 3 M, il est possible de produire des lots de particules de silice sphériques et relativement monodisperses ($PDI < 1,05$), avec un diamètre compris entre 100 et 700 nm.

Tableau II.1 – Influence de la température sur la taille et la polydispersité en taille des particules de silice obtenues par une méthode de type Stöber ($[NH_3] = 0,9 \text{ M}$; $[H_2O] = 2,2 \text{ M}$; $[TEOS] = 0,13 \text{ M}$).¹³

T (°C)	20	40	60
Dn	202	92	63
PDI	1,044	1,049	1,048

Si tous ces efforts d'optimisation du procédé permettent d'obtenir des objets sphériques dans une gamme de taille relativement large, la distribution en taille n'apparaît pas si étroite ; rares sont les cas où $PDI < 1,02$, en particulier pour les particules inférieures à 100 nm. La distribution en taille est généralement d'autant plus large que les particules préparées sont petites.¹⁷ De plus, les résultats étant extrêmement sensibles aux conditions expérimentales, la reproductibilité des expériences laisse souvent à désirer (*cf.* Figure II.3 présentant deux tests préliminaires).

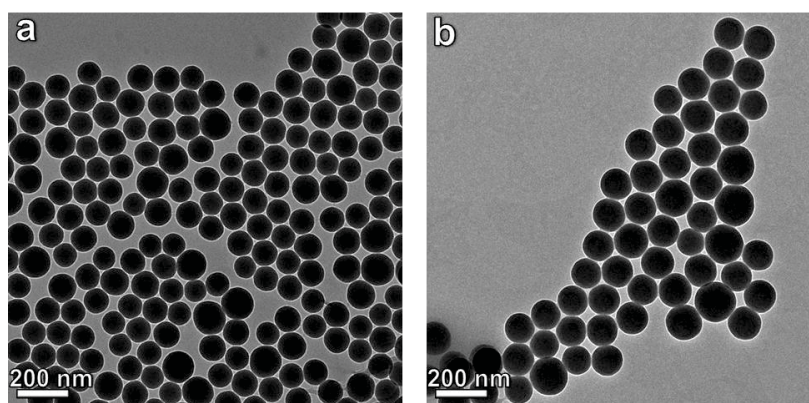


Figure II.3 – Clichés MET de deux lots de silice obtenus selon le même protocole : $[NH_3] = 1,15 \text{ M}$; $[H_2O] = 5,35 \text{ M}$; $[TEOS] = 0,25 \text{ M}$; $T = 80^\circ\text{C}$. (a) $D_{Si} = 105 \text{ nm}$ et $PDI = 1,032$; (b) $D_{Si} = 129 \text{ nm}$ et $PDI = 1,034$.

A.1.4. Mécanisme de nucléation-croissance des particules

Dans l'objectif de prédire et d'optimiser les résultats des synthèses en termes de taille et de monodispersité, les efforts se concentrent de plus en plus sur la compréhension des phénomènes mis en jeu durant la préparation de ces silices colloïdales, sur la rationalisation de toutes ces études – parfois aux résultats contre-intuitifs et contradictoires – et sur l'émergence d'un modèle décrivant fidèlement les mécanismes. Plusieurs mécanismes de formation et de croissance des particules de silice ont été proposés ; deux d'entre eux sont régulièrement cités parallèlement, mettant ainsi en évidence leur caractère contradictoire.

Matsoukas et Gulari, se basant sur l'étude cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation mises en jeu, ont proposé un modèle « particule-monomère ». ^{18,19} S'inspirant de la CNT (*classical nucleation theory*) avancée par LaMer dès 1950, ²⁰ ils ont décrit la nucléation comme un phénomène ponctuel résultant de la réaction du monomère arrivé à sursaturation. La particule naît de la condensation de molécules de TEOS hydrolysées et croît ensuite par addition de ce monomère. En suivant la réaction d'hydrolyse du TEOS par spectroscopie Raman et la croissance des particules par diffusion de la lumière, ils ont montré que la réaction d'hydrolyse est lente et limitante et que la croissance se fait par condensation du monomère en surface des particules.

Bogush et Zukoski ont défendu quant à eux le modèle « particule-cluster » suggérant la présence de petites particules de quelques nanomètres de diamètre instables d'un point de vue colloïdal (clusters ou encore « sous-particules ») et s'agréant pour donner des particules plus grosses et plus stables. ^{7,10} Ces colloïdes stables continuent à croître, non pas par addition de monomère, mais par agrégation des petits clusters à leur surface qui sont continuellement formés pendant la réaction. Ils ont démontré qu'une simple approche cinétique des réactions chimiques – avec la formation de particules primaires stables grossissant par ajout de monomère – ne pouvait expliquer leurs résultats expérimentaux obtenus notamment en variant la force ionique du milieu ; seul un mécanisme de croissance par agrégation de sous-particules instables leur semblait approprié.

A la vue des divergences assez marquées entre ces deux modèles, il pourrait sembler facile de vérifier expérimentalement lequel des deux est le plus pertinent. Au travers de nombreuses études, tantôt avec des arguments pour l'un, tantôt pour l'autre, et souvent proposant un mécanisme intermédiaire inspiré des deux, il apparaît que la question reste encore ouverte.

Ainsi, des travaux menés par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)⁶ et par spectroscopie RMN⁹ ont suggéré la présence de particules nanométriques en début de synthèse puis de leur agrégation pour donner des particules stables plus grosses, mais sans pour autant pouvoir préciser leur nature et leur origine.

Bailey et Mecartney, par une étude menée par cryo-MET, ont mis en évidence ces sous-particules.²¹ Dans une approche davantage polymériste, ils ont décrit ces sous-particules comme des micro-gels peu denses faiblement ramifiés, grossissant par ajout de monomère, le TEOS hydrolysé en partie seulement. Arrivés à une taille limite de solubilisation, ces micro-gels se densifient alors par polycondensation intraparticulaire et précipitent pour donner des particules de silice stables. Ces particules grossissent ensuite par adsorption et condensation à leur surface de micro-gels qui sont continuellement formés durant la synthèse.

Les travaux de Boukari et Harris, par spectroscopie RMN et SAXS, sont allés dans le même sens, du moins pour les premiers instants de la réaction.^{22,23,24,25} Ils ont mis en évidence un temps de latence avant l'apparition des premières particules denses détectables par SAXS pendant lequel se forment en continu les espèces partiellement hydrolysées et des objets de structure polymère peu dense (*mass-fractals*). Ces objets, après densification de leur structure, forment les véritables colloïdes stables, mais aucune diminution de taille traduisant cette transition n'a été observée. Dans la suite de la réaction, la croissance de ces particules se fait principalement par addition de monomère, expliquant d'après les auteurs davantage la surface relativement lisse de celles-ci.

Aujourd'hui encore – plus de quarante ans après la première étude de Stöber – certains points restent source de débat et aucun modèle réellement complet et quantitatif n'a émergé. La trop forte dépendance de la méthode Stöber vis-à-vis des conditions expérimentales, expliquant les limites observées au niveau des résultats expérimentaux et la difficulté à modéliser fidèlement les mécanismes, a poussé certains groupes à s'intéresser à d'autres voies de synthèse. Des procédés en émulsion ont été signalés comme une bonne piste pour la synthèse de petites particules homogènes en taille.^{26,27,28} Cependant l'emploi de tensioactif, susceptible de modifier la surface des particules et nécessitant des étapes de lavage après synthèse, reste le handicap majeur de cette approche.

A.2. Vers des lots de germes de silice calibrés et monodisperses en taille par un procédé en deux étapes

A.2.1. Synthèse de pré-germes en milieu diphasique

A.2.1.1. Principe et résultats préliminaires

Récemment, une nouvelle méthode, prônant l'usage d'acides aminés comme catalyseurs basiques et d'un milieu diphasique sans alcool, a émergé en donnant des résultats assez remarquables. Cette nouvelle voie sol-gel se rapproche davantage de ce que peut faire la nature en termes de biominéralisation et s'inspire de la science sur les matériaux bio-inspirés qui connaît depuis quelques années un développement considérable,²⁹ les diatomées et autres organismes ayant encore une longueur d'avance de taille sur la communauté scientifique concernant la nanostructuration.

Dans la même année 2006, deux groupes, l'un visant davantage des applications à caractère biologique,³⁰ l'autre plutôt des assemblages ordonnés formant des cristaux colloïdaux,³¹ ont étudié un premier système : un mélange diphasique d'une solution aqueuse de lysine et d'une solution de TEOS, conduisant à des lots de particules de silice relativement monodisperses de 5 à 25 nm de diamètre.

Depuis, plusieurs travaux – comme ceux de Hartlen *et coll.* – ont été menés afin d'expliquer les mécanismes et d'élargir la gamme de taille, notamment avec des croissances successives des particules, en jouant sur la concentration de l'acide aminé qui peut être de la lysine ou de l'arginine (Figure II.4), la quantité de TEOS, la vitesse d'agitation du mélange ou encore l'ajout d'un solvant dans la phase organique diluant le TEOS.^{32,33,34}

Comme pour le procédé Stöber, l'hydrolyse du TEOS est l'étape limitante, cependant, des différences majeures dans les conditions expérimentales permettent un meilleur contrôle de la formation des particules. Tout d'abord, l'introduction de l'acide aminé en faible quantité dans la solution aqueuse (5 - 35 mM) permet d'avoir des conditions basiques relativement douces (pH=9-10) – contrairement à celles d'un milieu ammoniacal (pH=11-12) – réduisant de ce fait la vitesse d'hydrolyse. De plus, le milieu étant diphasique, le TEOS ne peut s'hydrolyser qu'à l'interface entre la solution aqueuse et la phase organique. Ces contraintes supplémentaires abaissent considérablement la vitesse d'augmentation de la concentration en monomère dans la solution aqueuse et imposent une arrivée lente à sursaturation générant une nucléation contrôlée. Après l'étape de nucléation, le pH – maintenu vers 9 - 10 par l'acide aminé³⁵ – limite la solubilité de la silice et favorise la condensation des espèces. Ainsi, le

TEOS, toujours hydrolysé progressivement et diffusant de manière limitée dans la solution aqueuse, se condense directement sur les particules de silice qui grossissent alors selon un mécanisme d'addition de monomère bien maîtrisé.

Il a été suggéré, qu'en plus de son rôle de catalyseur, l'acide aminé pouvait également stabiliser les particules formées en s'adsorbant à leur surface, limitant alors les phénomènes d'agrégation parfois observés en solution hydro-alcoolique.³¹

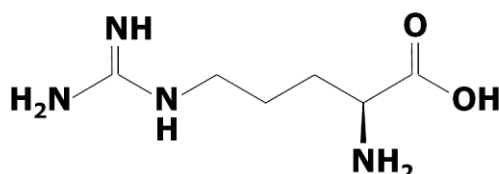


Figure II.4 – Formule chimique de la L-Arginine.

Tous ces phénomènes rendent le système robuste pour la préparation de particules petites et sous la forme de lots monodisperses en taille, et également idéal pour le développement de modèles de nucléation-croissance. Ainsi, une première étude, menée principalement par SAXS et appuyée par spectroscopie RMN et MET, a montré qu'un modèle basé sur la CNT et les considérations de LaMer était capable de prédire la taille et la concentration des particules selon la quantité de TEOS introduite.³⁶ En revanche, ce modèle n'a pas réussi à traduire la distribution en taille des colloïdes, alors surestimée par rapport à celle des résultats expérimentaux.

A l'égard des exigences du projet vis-à-vis de la monodispersité des lots de particules et de la reproductibilité de la méthode, les résultats avancés par Hartlen *et coll.* nous ont poussés à préférer cette méthode à celle de Stöber.³⁴ Leur procédé permet en effet de produire des lots de particules de 15 à 200 nm – avec des étapes de croissancesensemencées (décrites ultérieurement) – homogènes en taille (PDI < 1,02). En gardant le même protocole, 40 tests ont donné des particules de 24 nm, et cela avec un écart-type de seulement 3 nm traduisant la répétabilité de leur méthode. Contrairement aux autres groupes travaillant en émulsion plus ou moins grossière selon la vitesse d'agitation – ce qui permet de moduler la surface d'interface contrôlant la vitesse d'hydrolyse et donc de jouer sur la nucléation – les auteurs ont opté pour une faible interface entre la solution aqueuse et le TEOS. Autre originalité de ces travaux, le TEOS était plus ou moins dilué avec du cyclohexane afin de diminuer davantage sa vitesse d'hydrolyse et de diffusion.

A.2.1.2. Etude expérimentale et obtention des pré-germes

Une série d'expériences s'inspirant des travaux cités précédemment,³⁴ à 60°C avec de l'arginine – mais sans ajout de cyclohexane qui nécessite une étape de lavage – est réalisée en jouant uniquement sur la quantité de TEOS (protocole 1).

Protocole 1 : synthèse des pré-germes de silice

Un volume de 100 mL d'une solution aqueuse à 6 mM de L-Arginine (99 %, Sigma-Aldrich) est introduit dans un vial double paroi de 150 mL thermostaté à 60°C surmonté d'un réfrigérant (Figure II.5). Quand la température est stabilisée à 60°C, un volume V_{TEOS} de TEOS (99 %, Sigma-Aldrich) est ajouté au milieu. La solution est agitée modérément pour permettre l'homogénéisation de la phase aqueuse sans pour autant perturber la phase organique de TEOS qui se maintient au-dessus de l'eau sans former de gouttelette. Typiquement, l'agitation magnétique se fait à 150 tr/min avec un barreau aimanté cylindrique de 3 cm de longueur créant un léger vortex. La réaction est poursuivie jusqu'à consommation complète du TEOS annoncée par la disparition de la phase organique et vérifiée ensuite par détermination de la concentration massique (environ 2 jours de synthèse pour 10 mL de TEOS).

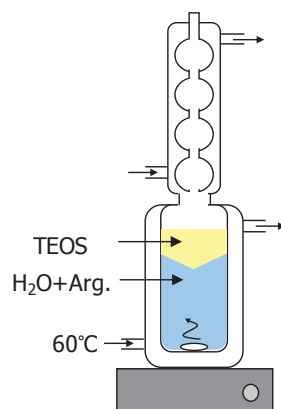


Figure II.5 – Schéma du montage d'une préparation de pré-germes selon le protocole 1.

Les extraits secs réalisés en fin de réaction montrent que la conversion du TEOS est totale, la concentration massique déterminée étant même généralement légèrement supérieure à celle attendue (+10 % en moyenne), résultant vraisemblablement d'une évaporation partielle du solvant lors de la réaction.

Plus le volume de TEOS est important plus la taille des colloïdes est importante, alors que leur nombre reste quasi-constant autour d'une valeur moyenne $N_{\text{Si}} = 10,2 \pm 1,5 \cdot 10^{17}$ part/L (cf. Figure II.6). Ainsi le système apparaît extrêmement simple : quel que soit le volume de TEOS, le nombre de nuclei générés est le même, la taille finale D_{Si} des particules ne dépendant alors que de V_{TEOS} selon la relation II.2. Sans considérer les phénomènes

d'évaporation du solvant, avec les valeurs V_{TEOS} et D_{Si} expérimentales, le nombre de particules formées peut être estimé à $N_{Si} = 9,1 \cdot 10^{17}$ part/L (courbe bleue de la Figure II.6).

$$D_{Si} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{TEOS} \cdot \rho_{TEOS} \cdot M_{SiO_2}}{\pi \cdot N_{Si} \cdot \rho_{SiO_2} \cdot M_{TEOS}}} \quad (II.2)$$

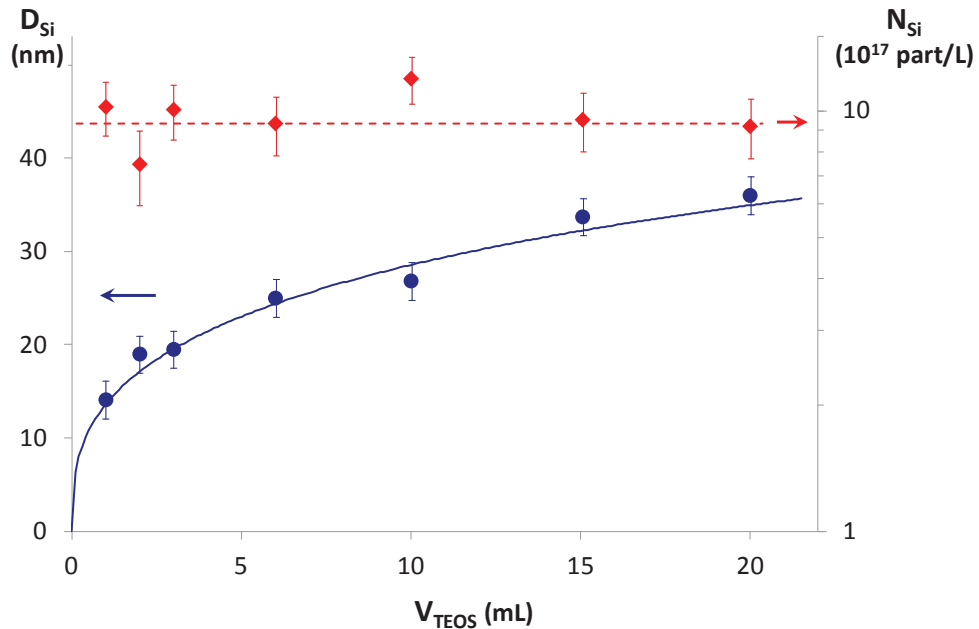


Figure II.6 – Evolution du diamètre D_{Si} (bleu) et de la concentration en nombre N_{Si} (rouge) de pré-germes de silice selon le volume de TEOS introduit (protocole 1). Barres d'erreur déterminées à partir de trois synthèses avec $V_{TEOS} = 10$ mL. Courbe bleue obtenue avec l'Equation II.2) et $N_{Si} = 9,1 \cdot 10^{17}$ part/L. La courbe en pointillés est un guide à l'œil (il en sera ainsi dans l'ensemble du manuscrit).

Avec l'emploi d'un vial et d'une agitation faible, l'aire de l'interface entre la phase aqueuse et le TEOS est relativement faible (quelques cm^2) et reste la même pour toutes les expériences malgré le changement de volume de TEOS. La nucléation – limitée par cette surface – est alors contrôlée et génère un nombre identique de nuclei. Une expérience supplémentaire, avec $V_{TEOS} = 3$ mL et les autres paramètres gardés identiques, est réalisée cette fois-ci avec un système vivement agité (formation d'une émulsion grossière). Par rapport aux expériences menées en vial, près de deux fois plus de particules sont formées, ceci illustrant bien l'influence cruciale de l'aire de contact entre les deux phases.

Même si la robustesse de la méthode de préparation apparaît déjà clairement à travers ces résultats, la reproductibilité du procédé est vérifiée sur trois synthèses identiques effectuées avec 10 mL de TEOS. L'écart maximal trouvé entre les différents diamètres des particules obtenues est de 2 nm, valeur qui est représentée sur la Figure II.6 par les barres d'erreur.

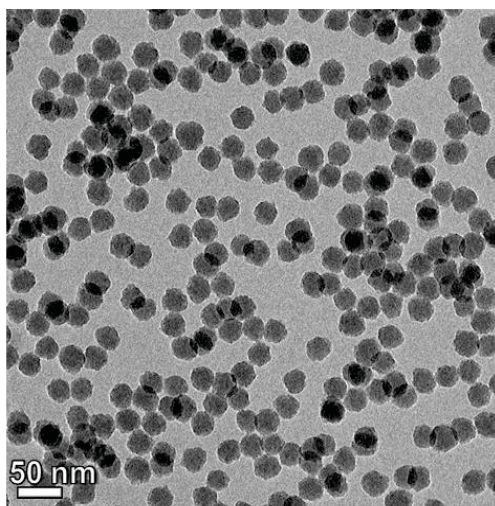


Figure II.7 – Cliché MET de pré-germes obtenus selon le protocole 1 avec $V_{TEOS} = 10 \text{ mL}$: $D_{Si} = 26,5 \text{ nm}$ et $PDI = 1,02$.

En plus de ces résultats en termes de contrôle de taille et de reproductibilité, le procédé donne accès à la préparation de lots de particules de silice relativement monodisperses malgré des diamètres faibles. Typiquement, une synthèse avec 10 mL de TEOS aboutit à des colloïdes de 26-28 nm avec un PDI de 1,02 (Figure II.7), valeur déjà difficile à atteindre avec des particules de silice de type Stöber d'une centaine de nanomètres. Même si la polydispersité est d'autant plus importante que les particules sont petites, le PDI n'excède pas 1,05 sur l'ensemble des synthèses réalisées (*cf.* Tableau II.2 et Annexe 3). Les particules, si elles présentent une rugosité certaine, s'apparentent toujours globalement à des objets sphériques. L'obtention de tels pré-germes est la première étape essentielle de la préparation des véritables germes de silice de taille calibrée.

A.2.2. Croissance en germes de taille contrôlée

A.2.2.1. Les avantages d'une croissance ensemencée

La stratégie d'une « seconde croissance » de particules de silice déjà formées est depuis longtemps reconnue comme fiable et robuste pour préparer des colloïdes de diamètre ciblé.³⁷ La taille désirée finale D_f des particules, de diamètre initial connu D_i , introduits en concentration N_{Si} conservée constante lors de la croissance, ne dépend que de la quantité de réactif V_{TEOS} selon la relation suivante où M et ρ représentent respectivement les masses molaires et les masses volumiques :

$$V_{TEOS} = \frac{M_{TEOS} \cdot \rho_{SiO_2}}{M_{SiO_2} \cdot \rho_{TEOS}} N_{Si} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot (D_f^3 - D_i^3) \quad (\text{II.2})$$

Pour éviter une nucléation homogène (ou nucléation dite « secondaire ») il faut se placer dans des conditions telles que le TEOS soit consommé entièrement par la croissance des particules, notamment en limitant sa concentration et en lui offrant suffisamment de surface réactive avec une quantité adéquate d'objets à faire croître. Dans des préparations ensemencées de type Stöber, ces conditions ont été plusieurs fois étudiées de près, non seulement pour en déterminer les limites et optimiser les systèmes, mais aussi pour apporter des éléments de réponse sur les mécanismes de formation et de croissance des particules de silice.^{9,38,39}

Ce type de procédé était couramment employé dans les travaux antérieurs pour préparer des germes de silice de taille contrôlée pouvant atteindre jusqu'à quelques micromètres. Les protocoles mis au point se basaient sur un ajout lent et continu du TEOS pour éviter une nucléation homogène.⁴⁰

La principale limite de la méthode réside dans la qualité des objets initiaux. Même si la distribution en taille diminue avec la croissance, des lots de particules polydisperses au début du procédé ne peuvent aboutir au final à des populations d'objets homogènes en taille. C'est pourquoi il est difficile d'envisager la préparation de lots de particules relativement petites monodisperses à partir de lots initiaux issus d'un procédé Stöber de distribution trop large ($D_{Si} < 100$ nm typiquement). A titre d'exemple, lors de tests préliminaires, en partant de particules de silice de type Stöber de 50 ou 70 nm environ ($PDI > 1,03$), la population finale d'objets de 85 nm présente une distribution en taille améliorée ($PDI \approx 1,02$) mais encore trop large vis-à-vis des objectifs fixés.

A.2.2.2. Des pré-germes aux véritables germes de silice

Aujourd'hui, grâce à la nouvelle voie de synthèse en milieu diphasique de pré-germes, la synthèse de lots de particules de taille inférieures à 100 nm et monodisperses est rendue possible. Les croissances peuvent être envisagées dans des conditions de type Stöber, mais aussi en adaptant les synthèses en milieu diphasique avec un acide aminé. Hartlen *et coll.* ont testé les deux approches,³⁴ alors que d'autres auteurs ont récemment réalisé des croissances dans des conditions intermédiaires avec des milieux mixtes eau/éthanol avec de l'arginine.³³

Des essais préliminaires de croissance en milieu diphasique, selon le protocole proposé dans la littérature, ne donnent pas les résultats escomptés : les particules finales sont peu sphériques et un problème de nucléation homogène est mis en évidence.

Ainsi, compte tenu du savoir-faire développé lors des thèses précédentes, il est décidé d'adopter le protocole de croissance ensemencée qui a déjà fait ses preuves. La stratégie établie est donc l'utilisation d'un milieu hydro-alcoolique contenant l'ammoniaque et les pré-germes dans lequel le TEOS est introduit lentement de façon continue (protocole 2).

Protocole 2 : préparation des germes de silice par croissance ensemencée

Typiquement, dans un flacon d'un litre équipé d'un bulleur, sous agitation magnétique, sont introduits 455 mL d'éthanol (99 %), 35 mL d'ammoniaque (28 - 30 %, J.T. Baker) correspondant à $[NH_3] \approx 1 M$, puis 10 mL de suspension aqueuse de pré-germes ($[H_2O] \approx 3,6 M$). Le volume V_{TEOS} de TEOS calculé et sa vitesse d'ajout fixée à 0,5 mL/h sont contrôlés par un pousse seringue automatique (avec ce protocole il faut par exemple 31 mL de TEOS pour faire croître des pré-germes de 26 nm à 85 nm).

Les résultats obtenus – pour diverses conditions expérimentales – sont reportés en partie dans le Tableau II.2 et en détails en Annexe 3. La distribution en taille des particules est en accord avec les objectifs fixés, le PDI étant toujours inférieur à 1,01, même pour des particules relativement petites d'une cinquantaine de nanomètres (Figure II.8).

Pour la plupart des préparations, la taille finale des objets est proche de celle désirée (erreur de quelques nanomètres). Un écart moyen de 5 % est estimé sur l'ensemble des croissances réalisées. Les légères divergences proviennent essentiellement des incertitudes de mesure sur les valeurs de D_i et de N_{Si} des pré-germes. Dans le cas où les diamètres moyens obtenus sont inférieurs à ceux attendus, une nouvelle croissance est systématiquement entreprise.

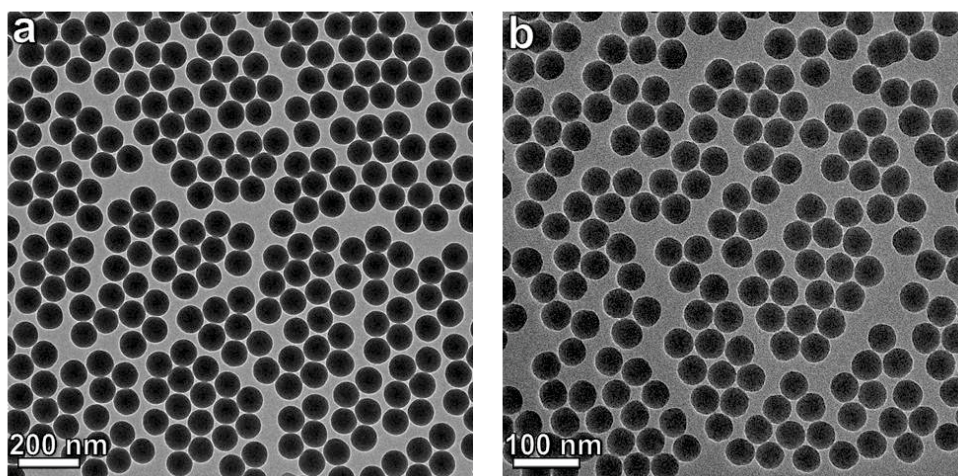


Figure II.8 – Clichés MET de germes de silice obtenues par croissance ensemencée selon le protocole 2. (a) $D_{Si} = 84,9$ nm, PDI = 1,002 (Référence 4 du Tableau II.2) ; (b) $D_{Si} = 44,2$ nm PDI = 1,003 (Référence 1 du Tableau II.2).

Tableau II.2 – Résultats de synthèses de pré-germes selon le protocole 1 et de leur croissance par voie ensemencée selon le protocole 2.

Synthèse des pré-germes (étape 1)			Croissance en germes (étape 2)				Nouvelle croissance (étape 3 facultative)			
Référence du lot	D (nm)	PDI	TEOS/SiO ₂ (en masse)	diamètre attendu D (nm)	diamètre obtenu D (nm)	PDI	TEOS/SiO ₂ (en masse)	diamètre attendu D (nm)	diamètre obtenu D (nm)	PDI
1	17,3	1,04	38,8	40	44,2	1,003				
1	17,3	1,04	80,1	50	53,9	1,003				
2	19	1,04	80,7	55	65,5	1,004	0,8	70	68,6	1,003
2	19	1,04	80,7	55	65,5	1,004	5,4	85	85,9	1,002
2	19	1,04	80,7	55	65,5	1,004	13	110	110,2	1,002
2	19	1,04	80,7	55	65,5	1,004	38	150	145,6	1,002
3	19,5	1,02	284	85	80,1	1,002	0,7	85	85,3	1,002
4	27,5	1,02	98,9	85	84,4	1,002				
4	27,5	1,02	98,9	85	81	1,002	0,5	85	84,9	1,002
5	28,6	1,02	9,9	45	44,4	1,004				
5	28,6	1,02	28,2	60	55,3	1,003				
5	28,6	1,02	35,9	65	64,5	1,004				
5	28,6	1,02	60,4	75	74,5	1,005				
5	28,6	1,02	87,4	85	84	1,002				
5	28,6	1,02	144,8	100	95,5	1,002				
6	36	1,01	141,8	125	123,4	1,003				

Même si le temps de préparation demande à être réduit, la voie mise au point ici est satisfaisante vis-à-vis des objectifs en termes de contrôle de taille, de monodispersité en taille et de reproductibilité.

B - Synthèse de particules de latex de polystyrène par polymérisation en émulsion

B.1. Principe de la polymérisation en émulsion

B.1.1. Définitions et historique

Les suspensions colloïdales de polymère, communément appelées latex,⁴¹ consommées à hauteur de plus de 20 millions de tonnes par an, sont incontournables dans le monde industriel et entrent dans les procédés de fabrication de nombreux produits du quotidien comme des pneumatiques, des peintures, des vêtements et chaussures, des tuyaux et gaines, des joints et élastiques, des adhésifs...

Ils existent de nombreux latex naturels qui sont issus de sécrétions de suc laiteux par certaines plantes, les euphorbiacées comme l'hévéa. Bien connus des civilisations précolombiennes, ils étaient déjà exploités pour diverses applications : des préparations médicinales, des revêtements imperméabilisants, des toiles et bottes, et même des balles élastiques pouvant rebondir. Avec l'ère industrielle du XIX^{ème} siècle, et notamment avec le développement de l'automobile et de la bicyclette, le caoutchouc naturel est propulsé au rang de véritable matière première indispensable. Aujourd'hui la production annuelle de caoutchouc naturel est d'environ 10 millions de tonnes, le latex étant majoritairement récolté en Asie du sud-est où des plantations d'hévéas se sont développées.

Le développement de latex synthétiques – représentant aujourd'hui un peu plus de la moitié de la production totale – a commencé naturellement dès le début du XX^{ème} siècle avec l'étude des latex naturels et de leur composition, et avec la demande grandissante en ce type de matériau. Les premiers essais portent sur la polymérisation en masse de l'isoprène, principale unité monomère présente dans la composition du caoutchouc naturel. Même si la recherche de nouveaux procédés avec l'utilisation de divers monomères et réactifs n'a jamais cessé de se développer, les principales avancées dans le domaine ont été faites dans les périodes de guerre. En effet, lors de la première guerre mondiale en Allemagne mais surtout lors de la seconde aux Etats Unis et en Allemagne, les industries – notamment militaires – étant privées du latex naturel, se sont tournées vers la production de latex synthétiques.

C'est dans ce contexte que le procédé de polymérisation en émulsion s'est imposé comme la voie principale pour la fabrication de latex. Cette méthode offre à la fois un bon contrôle de la polymérisation (cinétique, masse molaire) et des propriétés des particules

(morphologie, taille, stabilité...), une large gamme de polymères accessibles (et possibilité de copolymérisation), tout en étant un procédé peu contraignant techniquement et productif à l'échelle industrielle.

B.1.2. Principe général et notions de polymérisation radicalaire

La polymérisation en émulsion est un procédé de polymérisation en milieu hétérogène où le monomère est peu soluble dans la phase continue, le plus souvent aqueuse. Le milieu est alors une émulsion formée de gouttelettes de monomère dispersées dans l'eau et généralement stabilisée par l'emploi de tensioactif. Lorsqu'elles sont introduites au dessus de leur concentration micellaire critique (CMC), les molécules de tensioactif forment de petits assemblages sphériques appelés micelles. La grande majorité du monomère est localisée dans les gouttelettes, mais celui-ci se trouve également en faible quantité solubilisé dans la phase aqueuse et gonfle – de façon plus ou moins importante – les micelles de tensioactif. La polymérisation est initiée grâce à l'ajout d'un amorceur soluble dans la phase continue (Figure II.11a). Les particules sont obtenues par polymérisation radicalaire associée à un processus de nucléation-croissance reposant sur la diffusion dans la phase continue du monomère provenant des gouttelettes servant ainsi de « réservoirs ».

La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne dont les espèces actives sont des radicaux libres.⁴² Elle est décrite par trois étapes se déroulant simultanément tout au long du procédé de polymérisation en émulsion (Figure II.9).

La première est l'amorçage et se fait en deux réactions : (i) formation des radicaux primaires R^\bullet grâce à la dissociation de l'amorceur A par voie thermique, photochimique ou oxydo-réductrice et (ii) addition de ces radicaux primaires sur la double liaison du monomère M , formant ainsi les centres actifs $R-M_1^\bullet$.

Ensuite, lors de l'étape de propagation, ces centres actifs grandissent par additions successives d'unités monomères pour devenir des oligo-radicaux, puis des macromolécules en croissance $R-M_n^\bullet$.

La rencontre entre deux centres actifs aboutit à une réaction de terminaison, par recombinaison ou par dismutation, stoppant alors la croissance des deux chaînes de polymère.

Des réactions de transfert de chaîne, avec divers agents X présents dans le milieu (monomère, autre chaîne polymère, solvant, tensioactif...), peuvent aussi participer au mécanisme réactionnel.

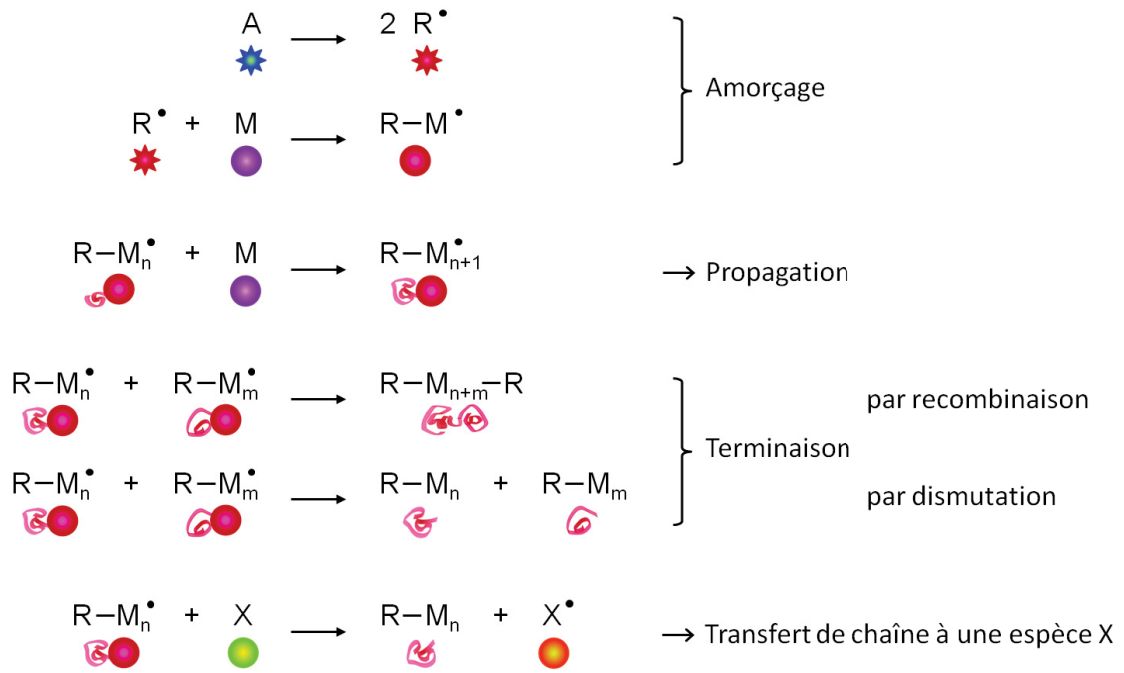


Figure II.9 – Equations bilans des principales étapes en polymérisation radicalaire.

B.1.3. Déroulement classique d'une polymérisation en émulsion

Au lendemain de la 2^{nde} guerre mondiale, Harkins^{43,44,45} suivi par Smith et Ewart^{46,47} ont été les pionniers dans les travaux de compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la formation des particules de polymère. Ces travaux fondateurs servent encore aujourd'hui de référence pour de nombreuses études et sont à l'origine de la description conventionnelle en trois étapes d'une polymérisation en émulsion (Figures II.10 et II.11).

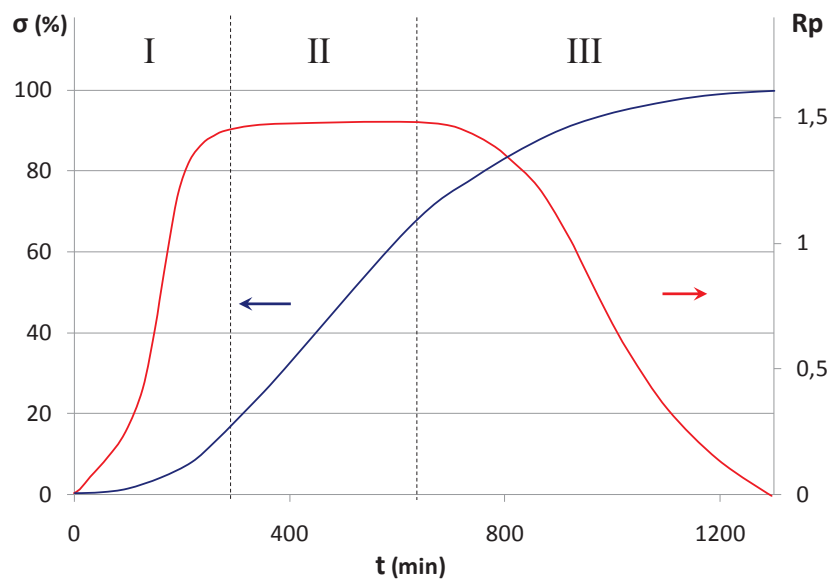


Figure II.10 – Profil type du taux de conversion σ et de la vitesse de polymérisation R_p .

Etape I – La nucléation des particules (Figure II.11b) : cruciale pour la suite du processus, elle joue sur le nombre de particules et leur distribution en taille qui sera d'autant plus large que cette étape sera longue (généralement entre 0 et 10 - 20 % de conversion). L'amorceur étant hydrosoluble, et une petite fraction du monomère étant présente en phase aqueuse, l'amorçage de la polymérisation a lieu dans la phase continue. Les centres actifs ainsi générés, devenant des oligo-radicaux de plus en plus longs par propagation avec le monomère solubilisé, forment les premières particules instables. Ces nuclei naissent et grossissent – par différents mécanismes décrits plus loin – en augmentant la vitesse de polymérisation. La nucléation s'achève, alors que la vitesse de réaction se stabilise, avec l'obtention de particules suffisamment nombreuses et colloïdalement stables pour passer à l'étape suivante.

Etape II – La période stationnaire (Figure II.11c) : le régime de croissance des particules stabilisées est caractérisé par une vitesse de polymérisation quasi constante et par un nombre en colloïdes n'évoluant plus. La polymérisation a lieu presque exclusivement au sein des particules gonflées de monomère qui peuvent alors être considérées comme des mini-réacteurs indépendants les uns des autres. L'approvisionnement en réactifs est assuré par la diffusion en phase aqueuse du monomère depuis les gouttelettes vers les particules en croissance. L'épuisement et la disparition de ces gouttelettes-réservoirs – souvent entre 40 % et 60 % de conversion – signalent la fin de cette étape.

Etape III – La fin de la polymérisation (Figure II.11d) se déroule au sein des particules entre les chaînes de polymère en croissance et le monomère. La diminution de la quantité d'unités monomères gonflant les colloïdes provoque une chute de la vitesse de polymérisation. Le taux de conversion final – ou encore la quantité de monomère résiduel dans les particules – dépend alors de paramètres tels que la température réactionnelle vis-à-vis de celle de transition vitreuse (T_g) du polymère, la solubilité du monomère dans son polymère ou encore les réactivités des espèces radicalaires (temps de demi-vie de l'amorceur, terminaison...). Il peut toutefois arriver qu'un effet de gel se produise sous l'effet de l'augmentation de la viscosité au sein des particules qui inhibe les réactions de terminaison des chaînes en croissance, ce qui a pour conséquence une augmentation soudaine de la vitesse de polymérisation.

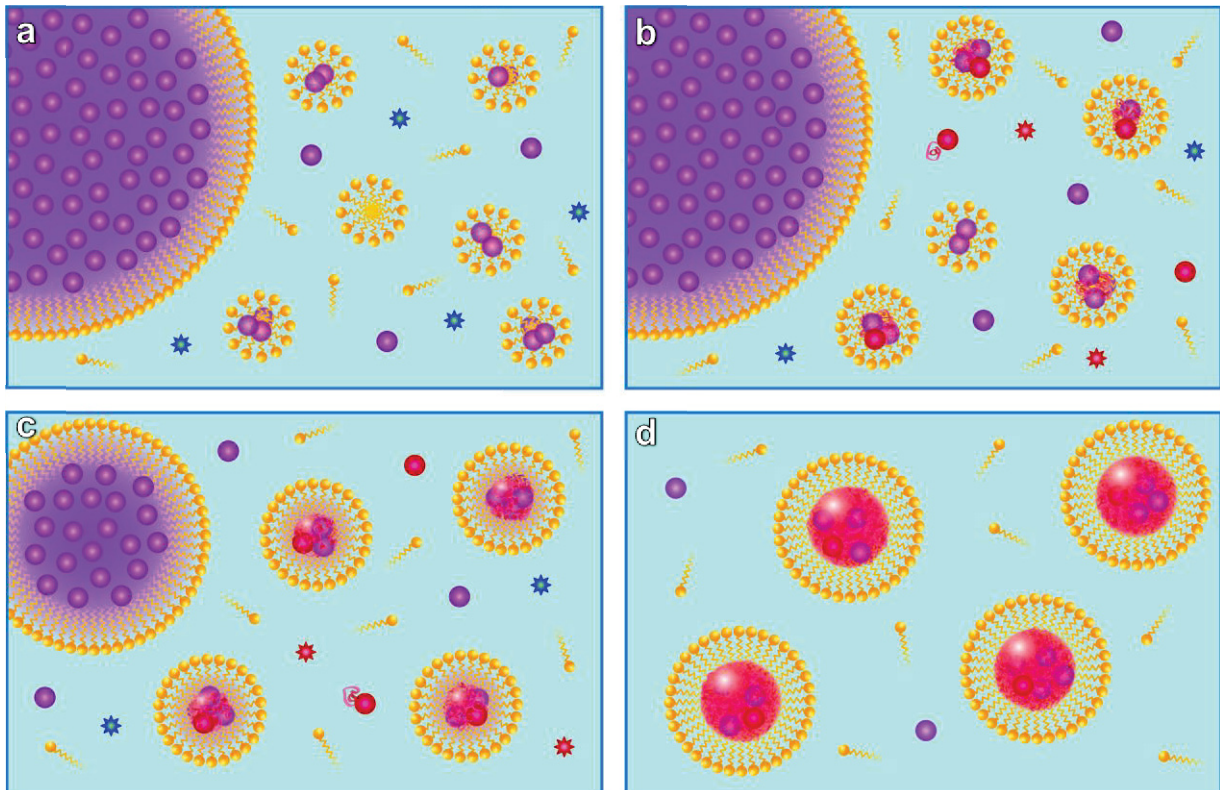





Figure II.11 – Schéma du déroulement classique d'une polymérisation en émulsion avec une nucléation micellaire : (a) dispersion initiale, (b) phase I de nucléation, (c) phase II stationnaire et (d) phase III.

Espèces initialement introduites :

-  Amorceur
-  Monomère
-  Tensioactif

Espèces réactionnelles intermédiaires ou finales :

-  Radical libre
-  et  Centres actifs
-  Chaîne polymère

B.1.4. Nucléation et formation des particules

Durant l'étape I de nucléation, les oligo-radicaux en croissance deviennent de plus en plus hydrophobes en phase aqueuse et deux possibilités s'offrent à ces espèces pour former les nuclei.

(i) La nucléation homogène.

Les centres actifs continuent de croître en phase aqueuse avec le monomère solubilisé, et ce jusqu'à atteindre un degré de polymérisation critique j_{crit} . Alors trop longs et trop hydrophobes, les oligo-radicaux précipitent sur eux-mêmes et flocculent entre eux pour donner les premières particules. Ces nuclei poursuivent leur croissance par propagation en se gonflant de monomère et en captant d'autres oligo-radicaux. La stabilité de ces particules est assurée par l'adsorption de tensioactif et/ou par l'accumulation de charges (provenant des fragments

d'amorceur) à leur surface. La nucléation homogène, reposant sur des réactions de propagation en phase aqueuse, a d'abord été pensée pour des monomères relativement solubles, comme l'acétate de vinyle lors des premiers travaux de Priest.⁴⁸ Le mécanisme a été ensuite complété et étendu pour divers systèmes par Fitch et Tsai⁴⁹ puis par Hansen et Ugelstad^{50,51,52} (aujourd'hui à l'origine du « modèle HUFT »). Pour la polymérisation du styrène, peu soluble dans l'eau (4,3 mM à 50°C)⁵³, la précipitation des oligo-radicaux est relativement rapide ($j_{\text{crit}} = 4-5$).

(ii) La nucléation micellaire (aussi appelée hétérogène).

Le mécanisme a d'abord été avancé dans les travaux de Harkins,^{43,44,45} étudié quantitativement par Smith et Ewart^{46,47} puis repris et complété par Gardon.^{54,55} Lorsque la concentration en tensioactif l'autorise ($[TA] > \text{CMC}$), les micelles présentes – des objets petits (5 - 20 nm) et extrêmement nombreux ($10^{19} - 10^{21}$ part/L) – capturent rapidement les oligo-radicaux et ce de manière irréversible lorsque ceux-ci atteignent une taille critique z_{crit} (qui est d'autant plus petite que le couple monomère/polymère est insoluble dans l'eau). Les micelles, avec le monomère qui les gonfle et les oligo-radicaux qui y pénètrent, peuvent alors devenir des nuclei. Toutes les micelles n'évoluent pas en particules, la grande majorité d'entre elles participent à l'approvisionnement des nuclei : en monomère d'une part pour la croissance des chaînes, et en tensioactif d'autre part pour stabiliser les objets de plus en plus gros. La nucléation cesse naturellement avec la disparition des micelles, seulement 1 sur 100 ou 1000 étant convertie en particule.

Les modèles développés pour ces deux mécanismes de nucléation idéaux n'expliquent souvent pas les distributions en taille des objets formés. En se basant davantage sur ces considérations Gilbert a proposé un mécanisme de nucléation coagulative pour la polymérisation du styrène.^{56,57} Cette approche repose sur l'apparition, par un des deux mécanismes précédents – homogène ou micellaire – d'objets primitifs de petite taille (quelques nanomètres). De par cette taille réduite, grossissant très lentement par polymérisation et colloïdalement instables, ils s'agrègent entre eux pour former des particules plus matures. Ces dernières peuvent quant à elles se gonfler de monomère et croître plus rapidement par polymérisation. Cependant, comme l'a rappelé récemment le même auteur, il est assez laborieux de modéliser ce genre de phénomènes avec fidélité et d'avoir des données expérimentales précises (distribution en taille difficile à caractériser proprement pendant la phase de nucléation).⁵⁸

De plus, d'autres travaux ont montré le rôle crucial du tensioactif qui rend le système encore plus complexe.⁵⁹ Ainsi, selon la quantité en stabilisant et sa nature, la croissance des objets peut être trop rapide vis-à-vis des phénomènes d'échange et d'adsorption des molécules de tensioactif. Les surfaces n'étant pas recouvertes de façon optimale, les particules sont susceptibles de s'agréger.

Un dernier phénomène peut également se produire : la nucléation au sein des gouttelettes de monomère. Dans la plupart des cas, cet événement est très rare compte tenu de la surface développée des gouttelettes négligeable par rapport à celles des autres objets beaucoup plus nombreux. Un centre actif sera capté par une micelle ou un nucleus en croissance avant même qu'il ne puisse rencontrer une gouttelette. Il est tout de même connu que – dans certaines conditions, avec des gouttelettes plus petites – la nucléation au sein de celles-ci peut devenir un mécanisme non négligeable voire prépondérant.⁶⁰ Au passage, ce type de nucléation est volontairement recherché et favorisé dans les systèmes de polymérisation en miniémulsion.⁶¹

B.1.5. De nombreux modèles pertinents mais avec des limites certaines

L'intervalle I de nucléation est difficile à caractériser directement par des observations et des mesures expérimentales, les phénomènes étant relativement complexes et rapides. Pour mieux définir cette étape, il est souvent plus judicieux d'étudier en détail l'intervalle II, d'où l'émergence de nombreux modèles de croissance mêlant des aspects cinétiques réactionnels et thermodynamiques. D'ailleurs, certaines études ainsi que des procédés industriels préfèrent mettre en place des polymérisations en émulsion ensemencées qui permettent de s'affranchir de l'étape de nucléation (rappelant les procédés de croissance ensemencée pour les germes de silice vus précédemment en section I.A).

Basés sur une croissance par ajout de monomère et sur l'expression de la vitesse de polymérisation R_p (Equation II.3 ci-dessous), les travaux pionniers de Smith et Ewart ont souvent été pris comme référence.⁴⁶

$$R_p = k_p \cdot [M]_p \cdot \bar{n} \cdot N_p / N_A \quad (\text{II.3})$$

Avec : k_p la constante de vitesse de propagation
 $[M]_p$ la concentration en monomère au sein des particules
 \bar{n} le nombre moyen de radicaux par particule
 N_p le nombre total de particules
 N_A le nombre d'Avogadro.

Ces auteurs ont ainsi par exemple décrit une approche dite de « pseudomasse » : avec des réactions de terminaison rares qui autorisent la coexistence de plusieurs radicaux au sein d'une même particule ($\bar{n} > 1$). Cette hypothèse est souvent admise pour des systèmes en fin de polymérisation, avec des particules relativement grosses, avec des polymères visqueux ou réticulés, avec parfois des effets de gel.

Un autre cas proposé par Smith et Ewart interdit la présence simultanée de deux radicaux au sein d'un objet, l'entrée de l'un conduisant aussitôt à une réaction de terminaison avec celui déjà présent. Avec cette théorie dite « 0 - 1 » (aucun radical ou au plus un), un cas idéal peut voir sa valeur de \bar{n} se rapprocher de 0,5. Cette hypothèse a d'ailleurs été vérifiée par Smith pour la première fois dans le cas de la polymérisation du styrène.⁴⁷ Une expression du nombre de particules est également établie, celui-ci évoluant proportionnellement à $[A]^{0,4}$ et $[TA]^{0,6}$, $[A]$ étant la concentration en amorceur et $[TA]$ celle du tensioactif. Cette dépendance – facilement vérifiable expérimentalement – est souvent prise comme la preuve d'une nucléation micellaire qui est à la base de ce modèle.

Cependant, en raisonnant sur un mécanisme de nucléation de type plutôt homogène, Roe a construit exactement la même relation.⁶² Ses travaux sont simplement une extension des théories de Smith et Ewart pour les cas où le tensioactif est introduit en quantité inférieure à sa CMC, celui-ci s'adsorbant sur les nuclei pour les stabiliser.

Il apparaît clairement, au travers de cet exemple, que la limite entre les deux types de nucléation n'est pas si évidente et qu'elle n'est pas définie par une simple relation. En effet, la nuance est faible entre un oligo-radical se réfugiant dans une micelle gonflée de monomère pour poursuivre sa croissance et une espèce radicalaire de plus en plus grosse en phase aqueuse, précipitant sur elle-même en se gonflant de monomère et s'entourant de tensioactif pour se stabiliser. Dans les deux cas, l'objet résultant est un nucleus gonflé de monomère avec suffisamment de tensioactif à sa surface pour assurer sa stabilité colloïdale. Cette frontière étroite rend difficile la construction de modèles fidèles généralisés à tous les cas de polymérisation en émulsion.

De plus, les modèles sont construits autour de nombreuses hypothèses et approximations, propres à chaque système. Il est en effet difficile de tenir compte de tous les phénomènes et paramètres complexes et nombreux comme par exemple :⁵⁸

- des nucléations tardives et/ou des phases de coagulation, engendrant une variation non négligeable du nombre de particules,

- la distribution en taille des particules, le système s'éloignant parfois fortement d'une population homogène en taille,
- des multiples possibilités d'interaction des radicaux avec les nombreux objets et espèces présents dans la dispersion,
- des paramètres qui peuvent évoluer au cours de la polymérisation comme la longueur des chaînes polymère, la concentration en sel ou en tensioactif libre...,
- l'efficacité réelle du tensioactif à stabiliser les particules en croissance et ses interactions avec les différentes espèces présentes.

Beaucoup de travaux se concentrent aujourd'hui sur les mécanismes d'entrée et de sortie des radicaux des particules, qui peuvent être de plusieurs types, par exemple par collision,^{63,64} par diffusion^{50,65} ou par propagation.⁶⁶ Ces événements et leur cinétique sont cruciaux pour le déroulement du processus mais là encore de nombreux paramètres entrent en jeu.

Même si aujourd'hui encore tous les phénomènes ne sont pas compris, la multiplication de modèles pertinents, prenant en compte de plus en plus de paramètres et d'événements décisifs du système, contribuent progressivement à une meilleure compréhension de la polymérisation en émulsion.

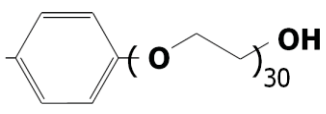
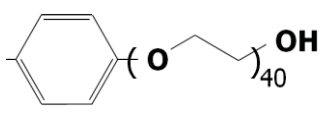
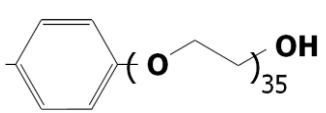
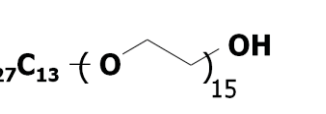
Voyons maintenant si – en étudiant le système de tensioactif – la voie de préparation de particules de latex de polystyrène utilisée dans les travaux antérieurs^{12,13,67} peut être optimisée en termes de taux de conversion, de distribution en taille des objets et de reproductibilité.

B.2. Préparation de particules de polystyrène et étude du système de tensioactif

Une polymérisation en émulsion est caractérisée par les réactifs, au minimum un monomère et un amorceur, mais également par le tensioactif (et éventuellement le co-tensioactif) qui joue un rôle déterminant dans les mécanismes de nucléation-croissance et la stabilité des particules. Il existe deux grandes familles de stabilisants : les tensioactifs ioniques conférant aux objets une stabilité colloïdale de nature électrostatique, et les tensioactifs non-ioniques qui eux stabilisent les particules par répulsion stérique. Ces derniers sont connus et utilisés en industrie, non seulement pour leurs propriétés stabilisantes, mais aussi pour leur capacité à rendre les dispersions moins sensibles aux variations de force ionique ou de pH.

La majorité des tensioactifs non-ioniques sont des espèces constituées d'une chaîne aliphatique au caractère hydrophobe et d'une chaîne de polyoxyéthylène (POE) hydrosoluble, la longueur de ces chaînes définissant leur caractère amphiphile et la valeur de leur balance hydrophile-lipophile (HLB). Ce dernier paramètre est évalué simplement en considérant les solubilités dans l'eau des parties hydrophiles et hydrophobes qui composent les molécules. Les tensioactifs non-ioniques sont considérés comme hydrophiles (HLB > 10), mais leur affinité pour l'eau n'est pas comparable à celle des stabilisants ioniques (comme le SDS avec HLB ≈ 40). Le Tableau II.3 présente les tensioactifs non-ioniques utilisés dans les travaux de la littérature discutés dans cette partie, le NP30 utilisé pour la préparation des clusters silice/PS et le dodécylsulfate de sodium (SDS) qui est le tensioactif anionique le plus fréquemment rencontré.

Tableau II.3 – Tensioactifs non-ioniques utilisés dans la littérature discutée dans ce manuscrit ainsi que le NP30 utilisé pour la préparation de clusters silice/PS et le SDS qui est le tensioactif anionique le plus fréquemment rencontré dans la littérature. Pour les tensioactifs non-ioniques, les données restent approximatives puisque les produits usuels présentent une distribution parfois large du nombre d'unités d'oxyde d'éthylène et peuvent alors dépendre du fournisseur, voire du lot considéré.

Nom usuel	Formule chimique (Nombre moyen d'unités OE)	M (g/mol)	CMC (mM, à 25°C)	HLB
NP30	H_{19}C_9 	1542	0,1	17,1
NP40	H_{19}C_9 	1982	0,29 ⁶⁸	17,8
Triton X405	H_{17}C_8 	1748	0,8 ⁶⁹	17,6
Emulphogène BC-840	$\text{H}_{27}\text{C}_{13}$ 	861	-	15,4
SDS (dodécylsulfate de sodium)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	288	6	40

B.2.1. Les systèmes de tensioactif non-ionique

B.2.1.1. Des limites pressenties dans la littérature

La polymérisation en émulsion du styrène pour produire les clusters silice/PS, utilisée depuis 2002 dans les travaux antérieurs^{12,13,67} est basée sur un système, aux conditions expérimentales assez classiques (*cf.* protocole 3), avec un éther de polyoxyéthylène et de nonylphényle (NP30) comme tensioactif non-ionique. Deux études ont mené à des résultats et interprétations divergentes. Dans une première étude la relation de Smith et Ewart semblait être vérifiée, le nombre de particules N_{PS} évoluant proportionnellement avec $[A]^{0,47}$ et $[TA]^{0,61}$. Il a alors été conclu que la polymérisation suivait un déroulement classique avec une nucléation micellaire.¹³ Un travail plus récent a suggéré une nucléation homogène coagulative malgré une concentration en NP30 supérieure à sa CMC. Une diminution de N_{PS} en début de réaction (jusqu'à $\sigma = 20\%$) a en effet été observée, et – contrairement à l'étude précédente – N_{PS} a été trouvé proportionnel à $[A]^{0,67}$, éloignant alors le système d'un cas idéal et micellaire.⁶⁷

Cette dernière conclusion a déjà été avancée dans la littérature pour un même type de tensioactif – du NP40 introduit en concentration inférieure à 4 mM – et peut s'expliquer par la répartition du tensioactif au sein de l'émulsion.⁷⁰ Le tensioactif, initialement dissout dans la phase aqueuse, présente des chaînes POE solvatées par l'eau (liaisons hydrogène). Cependant ces chaînes peuvent se déshydrater, notamment sous l'effet de la température. Au dessus d'une température critique dite « point de trouble », le tensioactif devient moins soluble dans l'eau et se retrouve sous forme d'agrégats (et non de micelles). Il devient aussi naturellement plus lipophile et peut donc se solubiliser davantage dans des phases organiques. Les températures de point de trouble pour les espèces similaires au NP30, comprenant entre 30 et 50 unités OE, sont comprises entre 65°C et 75°C (72°C pour le NP40).^{70,71} Avec une température de milieu réactionnel de 70°C, le tensioactif est localisé majoritairement au sein des gouttelettes de monomère, et en faible proportion en phase aqueuse plutôt sous forme d'agrégats. Le nombre de micelles dans l'eau est alors insuffisant pour engendrer une nucléation de type micellaire. Une nucléation homogène, relativement longue, avec coagulation des particules en croissance, expliquerait alors la formation de particules de grande taille et relativement peu nombreuses. Dans ce type de système avec de grosses particules dès le début de la réaction, un effet de gel précoce et une approche pseudo masse pour la cinétique ont été avancés.⁷⁰

Une étude a montré que la polymérisation en émulsion du styrène avec le Triton X405 (Tableau II.3) pouvait conduire à la formation d'un latex à deux populations de particules lorsque ce tensioactif était introduit à des concentrations comprises entre 4 et 80 mM.⁷² Selon les auteurs, une première population de particules proviendrait d'une nucléation homogène coagulative, comme déjà expliqué précédemment. Les résultats de cette nucléation ont d'ailleurs été comparés à ceux d'une polymérisation réalisée sans tensioactif. Localisé initialement à 90 % dans les gouttelettes de monomère, le tensioactif est ensuite progressivement libéré dans la phase aqueuse. La CMC étant dépassée, les micelles ainsi générées provoquent une seconde nucléation, cette fois-ci micellaire. Plus la quantité de tensioactif est importante, plus cette nucléation est observée conséquente et plus elle arrive tôt lors de la polymérisation, jusqu'à devenir la nucléation majoritaire donnant une population unique de particules à $[TA] = 80 \text{ mM}$. Par une étude supplémentaire en copolymérisation du styrène avec l'acrylate de butyle, les mêmes auteurs ont confirmé ces résultats avec l'obtention d'une population unique de particules à faible et forte concentrations en tensioactif, et d'une bipopulation de particules pour les concentrations intermédiaires.⁷³

Dans une autre étude, la formation d'un latex de PS avec une distribution bimodale de la taille des objets a également été observée avec l'usage d'Emulphogene BC-840 comme tensioactif (Tableau II.3).^{74,75} D'après les auteurs, la seconde nucléation, décrite comme assez brève, ne peut être expliquée par une augmentation progressive de la concentration en phase aqueuse du tensioactif libéré des gouttelettes, mais résulterait d'un changement du type d'émulsion au cours de la polymérisation. La dispersion originelle serait en fait une émulsion inverse, le monomère étant la phase continue contenant la majorité du tensioactif, et donnerait lieu à une première nucléation. Après une consommation d'environ 40 % du monomère, l'émulsion s'inverserait engendrant alors une seconde nucléation. Les travaux ont montré une forte dépendance des résultats, en termes de cinétique et de distribution de taille des particules, à la température, à la concentration en tensioactif et à la quantité de monomère, paramètres permettant de se déplacer dans le diagramme de phase du système.

B.2.1.2. Des limites confirmées expérimentalement avec le système NP30

Une série d'essais dans les conditions des anciens travaux^{12,13,67} (protocole 3) met en évidence le manque de robustesse du procédé. La polymérisation est relativement lente avec une conversion totale atteinte dans le meilleur des cas au bout de 10h de réaction (Figure II.14), conversion totale qui n'est d'ailleurs pas systématiquement observée (les études

antérieures ne dépassaient pas toujours 70 - 75 % de conversion). L'obtention de particules relativement grosses avec des diamètres généralement supérieurs à $D_{PS} = 250$ nm rappellent les résultats antérieurs. Cependant, même si à faibles taux de conversion se forme une seule population monodisperse de particules, dans la majorité des cas une nucléation tardive vient perturber le système, et ce à des taux de conversion avancés variables (Figure II.12).

Protocole 3 : polymérisation en émulsion du styrène avec du NP30

Dans un ballon tricol de 250 mL, équipé d'une ancre d'agitation et d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, sont introduits 50 mL d'une solution aqueuse de NP30 (Synperonic® Sigma-Aldrich) de concentration 3 g/L (49 mL d'eau ultrapure et 1 mL d'une solution mère à 150 g/L). La solution est dégazée sous flux d'azote pendant 1 h. Puis, 5 g de styrène (99 %, Sigma-Aldrich) sont ajoutés à l'aide d'une seringue sous vive agitation (~ 250 tr/min). Après un dégazage de 15 min, le flux d'azote est réduit (une légère surpression est conservée), l'agitation est fixée à 170 tr/min et le mélange est porté à 70°C avec un bain d'huile. Lorsque la température est stabilisée (environ 30 min), 1 mL d'une solution aqueuse contenant 25 mg de persulfate de sodium (99 %, Sigma-Aldrich) préalablement dégazée est ajouté au mélange. La conversion du styrène est vérifiée par extrait sec avec deux échantillons de 1 mL placés à 95°C).

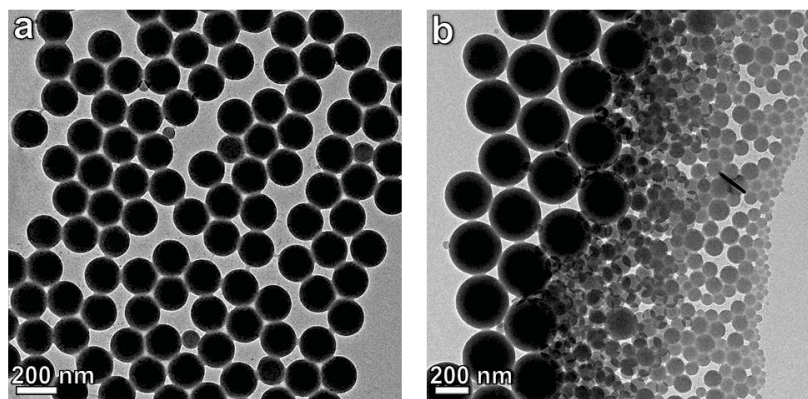


Figure II.12 – Clichés MET de particules de latex de polystyrène obtenues selon le protocole 3 à taux de conversion $\sigma =$ (a) 12 et (b) 50 % ($t = 2$ et 6 h, respectivement).

Ces essais de polymérisation en émulsion avec le NP30 confirment les limites annoncées dans la littérature. De plus, le manque de reproductibilité et la difficulté à décrire sans ambiguïté le comportement d'un système à tensioactif non-ionique rendent délicat la mise au point de conditions d'obtention d'une population unique d'objets. Ainsi nous décidons de modifier le système de tensioactif afin d'optimiser le procédé et préparer à conversion totale des lots de particules de latex homogènes en taille.

B.2.2. Mélange de tensioactifs non-ionique/ionique

B.2.2.1. Des systèmes mixtes efficaces mais complexes

Depuis les années 50, les tensioactifs non-ioniques ont souvent été associés à des stabilisants ioniques (notamment dans l'industrie).⁷⁶ Cela permet en effet de tirer profit des avantages de chacune des deux espèces de tensioactif en combinant les répulsions stérique et électrostatique. Ainsi, le tensioactif ionique, apportant des charges et une stabilité électrostatique au système, permet de contrôler l'étape de nucléation. Le tensioactif non-ionique, comme déjà mentionné auparavant, stabilise davantage la dispersion vis-à-vis de certains facteurs (température, sels ou autres agents chimiques...) et rend également accessible la préparation de particules plus grosses. De plus, l'obtention de lots de particules homogènes en taille, reportée dès la fin des années 60 avec les travaux de Woods,⁷⁷ renforce l'intérêt de la communauté scientifique et des industriels pour de tels systèmes.

Dans de nombreux systèmes de tensioactif non-ionique, il a été montré que l'ajout d'un tensioactif ionique (généralement le SDS, anionique) – même en quantité relativement faible – permettait la formation de particules plus petites et nombreuses.^{77,78,79} Si la compréhension dans les détails de ce résultat reste délicate, une première approche communément admise consiste à considérer l'efficacité relative des deux tensioactifs : l'emploi d'un tensioactif non-ionique, pas suffisamment stabilisant, n'empêche pas la coagulation des particules en croissance, et aboutit à de gros objets peu nombreux ; l'ajout d'un tensioactif ionique, connu pour être un bon stabilisant de nature électrostatique, réduit ces phénomènes de coalescence et favorise la nucléation et l'obtention de particules plus petites en plus grand nombre.

Deux groupes d'auteurs ont exploré ce genre de système mixte de tensioactif pour la polymérisation en émulsion du styrène en décrivant plus précisément son comportement, notamment en déterminant des valeurs de CMC pour leur mélange de tensioactifs.

Chern et son équipe ont étudié un mélange NP40/SDS.^{68,80,81} En gardant une concentration totale en tensioactif constante (6,4 mM), les auteurs ont montré que l'ajout d'une petite quantité de SDS (de 0 à 20 % en masse par rapport au NP40) permettait d'augmenter le nombre de particules formées (de $N_{PS} = 4,6 \cdot 10^{16}$ à $N_{PS} = 7,3 \cdot 10^{17}$ part/L), puis avec des proportions supérieures à 20 % en SDS le système n'évoluait que très peu en termes de résultats finaux (N_{PS} et D_{PS}). L'association du NP40 et du SDS – aux effets synergiques

évoqués par les auteurs – a permis de créer des systèmes plus efficaces que ceux employant les tensioactifs seuls, en termes de cinétique de polymérisation, de stabilisation des particules en croissance et de reproductibilité. Dans leurs conditions, un système optimal en ces termes a d'ailleurs été souligné pour 20 % de SDS.

Les mêmes auteurs ont comparé le comportement de leur système NP40/SDS (pour différentes proportions de chaque) avec celui prédit par les théories de Smith et Ewart. Ainsi, pour des taux en SDS supérieurs à 70 %, les relations établies par Smith et Ewart ont été vérifiées : la nucléation peut être considérée de nature micellaire comme pour un système SDS seul. A 60 et 50 % un léger écart a été noté, puis en dessous de 50 % un comportement bien différent du cas idéal décrit par Smith et Ewart a été mis en évidence. Avec cette approche, les auteurs ont porté naturellement une attention particulière au rôle des micelles. C'est pourquoi ils ont mené une étude sur les valeurs de CMC pour différents mélanges NP40/SDS (à 25°C et 80°C), travaux qui ont mis en évidence le caractère non-idéal du système, avec la formation de micelles mixtes même à des concentrations relativement basses comparées aux CMC des tensioactifs seuls.⁶⁸ Ainsi, selon eux, ces micelles mixtes – plus nombreuses que les micelles de tensioactif pur (voire plus efficaces à capter les radicaux) – pourraient contribuer à une nucléation micellaire efficace. Cependant, cette hypothèse n'a pu être vérifiée par manque de description de ces micelles mixtes (structure, composition et taille difficile à déterminer). De plus, un facteur important déjà mentionné auparavant a été négligé dans ces travaux : la répartition du tensioactif non-ionique au sein de la dispersion qui remet en cause les raisonnements effectués sur le rôle des micelles (notamment un comportement du système NP40 pur qui est décrit en considérant un grand nombre de micelles, une valeur a même été estimée par les auteurs).

En considérant la solubilité du tensioactif non-ionique dans le monomère, Colombié *et coll.* ont étudié un autre couple de tensioactifs non-ionique/ionique voisin : le Triton X405 associé au SDS.^{69,82,83} Ces auteurs ont eux aussi montré que l'ajout de SDS permettait de former davantage de particules et que le mélange de tensioactifs avait un comportement non idéal, cependant ils ont étudié l'existence des micelles et les valeurs de CMC en tenant compte de la présence de monomère. Ainsi, pour le système Triton X405 seul (à 6,4 mM), en montrant que seulement 7 % du tensioactif étaient localisés dans la phase aqueuse, les auteurs ont décrit une faible nucléation homogène, suivie d'une seconde nucléation, comme déjà discutée précédemment pour ce genre de système. Dans les mêmes conditions mais avec l'ajout de 1 mM de SDS, la présence de micelles a aussi été écartée puisque la concentration

en tensioactif a été estimée trop faible (seulement 9 % du Triton X405 en phase aqueuse). Les auteurs ont alors décrit pour ce système une nucléation homogène (largement plus efficace que celle observée sans ajout de SDS mais pas autant qu'une nucléation micellaire avec le système SDS seul), suivie d'une croissance des particules avec de légers phénomènes de coagulation et une vitesse de polymérisation quasi-constante jusqu'à environ 60 % de conversion où enfin un effet de gel a été observé. En revanche, pour 5 mM de SDS, la formation de micelles mixtes engendrant une nucléation micellaire a été pressentie par les auteurs pour expliquer les cinétiques et les résultats observés. A cette concentration en SDS, la proportion de Triton X405 dans la phase aqueuse a pu dépasser 20 %, confirmant une influence certaine du SDS sur la répartition du Triton X405. Les auteurs ont également montré que la quantité de tensioactif adsorbée à la surface des particules était plus importante pour les mélanges Triton X405/SDS (adsorption coopérative), pouvant alors contribuer à la stabilité des particules formées.

Cependant, les travaux se sont heurtés là aussi à la complexité de ce genre de système : il n'est en effet pas aisé de définir la distribution exacte des tensioactifs (notamment pour l'espèce non-ionique) qu'ils soient libres en phase aqueuse, formant des complexes ou des micelles mixtes, adsorbés en surface avec plusieurs conformations possibles, ou encore piégés dans les gouttelettes de monomère.^{69,84} Tout ceci est gouverné par la nature et les concentrations des tensioactifs, mais aussi par le monomère et sa conversion, ou encore par la température. Pourtant, cette localisation des deux stabilisants semble bien être la clé afin de comprendre en détail les systèmes mixtes non-ionique/ionique. Malgré ces limites rencontrées par les différents auteurs, l'efficacité certaine de ce genre de système par rapport au tensioactif utilisé seul nous pousse à associer le SDS au NP30 pour améliorer notre méthode de préparation de latex de polystyrène.

B.2.2.2. Etude expérimentale du système NP30/SDS

Expérimentalement, le protocole utilisé reste très proche de celui décrit précédemment pour le système avec le NP30, la seule différence étant l'ajout supplémentaire de SDS (*cf.* protocole 4). La concentration massique totale en tensioactif reste égale à 3 g/L, concentration de référence utilisée dans le protocole 3. Les deux tensioactifs peuvent être introduits en différentes proportions et plusieurs systèmes NP30/SDS peuvent alors être définis. Ainsi, par exemple, un système 95/5 est en fait un mélange constitué à 95 % en masse de NP30 (2,85 g/L) et à 5 % de SDS (0,15 g/L).

Protocole 4 : polymérisation en émulsion du styrène avec un mélange NP30/SDS

Pour des proportions massiques $X/(1-X)$ en tensioactifs NP30/SDS, la solution aqueuse initialement introduite dans le ballon tricol est constituée de :

- $V_{NP30} = X \text{ mL}$ d'une solution mère de NP30 à 150 g/L,
- $V_{SDS} = 7,5 \times (1-X) \text{ mL}$ d'une solution mère de SDS (99 %, Sigma-Aldrich) à 20 g/L,
- et d'un volume d'eau ultrapure tel que le volume total soit de 50 mL.

Le protocole est ensuite similaire au protocole 3.

Tableau II.4 – Comparaison du système étudié avec ceux de la littérature selon les principaux paramètres utilisés pour la polymérisation en émulsion du styrène. Pour notre système et celui de Chern *et coll.* la concentration du tensioactif non-ionique de référence est celle utilisée lorsqu'il n'y a pas d'ajout de SDS.

Paramètres	Notre système	Chern <i>et coll.</i> ^{68,80,81}	Colombié <i>et coll.</i> ^{69,82,83}
Température (°C)	70	80	70
Concentration en styrène (g/L)	100	176,5	289
Amorceur et concentration (mM)	Na ₂ S ₂ O ₈ 2	Na ₂ S ₂ O ₈ 6,4	K ₂ S ₂ O ₈ 5
TA non-ionique et concentration de référence (mM)	NP30 1,95 (20×CMC)	NP40 6 (20,7×CMC)	Triton X405 6,4 (8×CMC)

Nos résultats ainsi que leurs interprétations pourront être comparés avec ceux rapportés par les deux groupes d'auteurs cités précédemment, même si une comparaison quantitative ne pourra être menée compte tenu de certaines différences relevées entre les systèmes (Tableau II.4).

De manière générale, plus le SDS est introduit en grande quantité, plus les particules sont petites et nombreuses (Figure II.13). Il est à noter qu'entre 1 % et 20 % de SDS, le diamètre des objets diminue de façon quasi-linéaire et passe de 222 nm à 95 nm.

A des taux plus élevés en SDS (supérieurs à 50 % environ), les valeurs se stabilisent, avec $N_{PS} = 5,8 \cdot 10^{17}$ part/L et $D_{PS} = 65$ nm en moyenne, et sont similaires à celles du système SDS seul. Cette tendance rappelle celles décrites dans la littérature, notamment dans les travaux de Chern *et coll.*⁸⁰ Ainsi, à partir de 50 % de SDS, notre système pourrait se rapprocher des théories décrites par Smith et Ewart avec un comportement proche de celui d'un système SDS seul. Cette hypothèse est confortée par l'étude de Colombié *et coll.* qui a suggéré la présence de micelles à 5 mM de SDS (concentration atteinte pour 50 % de SDS dans notre cas).⁸³

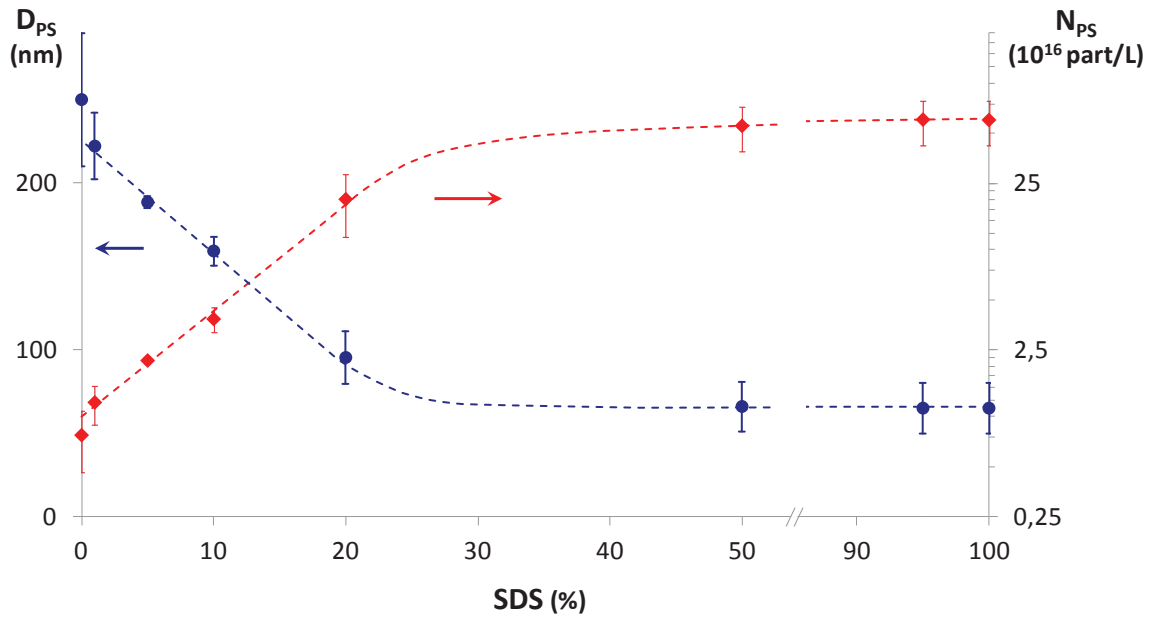


Figure II.13 – Evolution de la taille des particules de latex et de leur concentration en fonction du taux de SDS selon le protocole 4. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type trouvé sur plusieurs expériences (cf. Tableau II.5).

Comme le montre la courbe de suivi cinétique de la réaction de polymérisation (Figure II.14), le système 95/5 atteint rapidement un haut taux de conversion ($\sigma > 90\%$ à $t = 4$ h) contrairement au système NP30 seul ($\sigma < 50\%$ à $t = 5$ h). Cette cinétique relativement élevée est expliquée par un nombre plus important de particules avec l'ajout de SDS. En effet, la consommation de monomère est en général d'autant plus rapide que le nombre d'objets en croissance est grand.

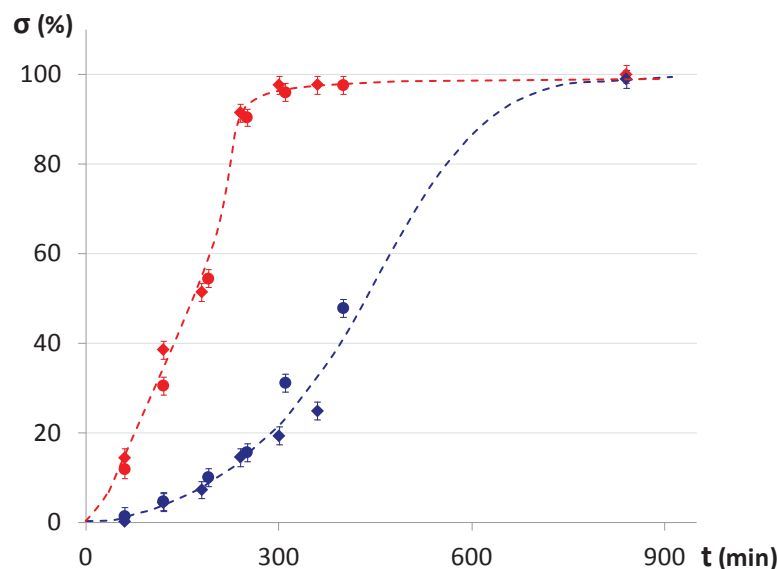


Figure II.14 – Cinétique de polymérisation du styrène du système 95/5 selon le protocole 4 (deux expériences, en rouge) et du système NP30 seul selon le protocole 3 (deux expériences, en bleu).

A l'instar des travaux de Colombié *et coll.*,⁸³ un suivi plus précis de la cinétique du système NP30/SDS (avec différentes proportions) pourrait sans doute mettre en évidence certains phénomènes et permettre d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu. Remarquons tout de même qu'à l'allure de la courbe de la Figure II.14, une vitesse de polymérisation quasi-constante suivie d'un effet de gel ne sont pas à exclure. La description du système de Colombié *et coll.* à 1 mM de SDS pourrait alors être adaptée à notre système (pour 95/5 mais aussi 90/10 qui correspond à $[SDS] = 1 \text{ mM}$) : une nucléation toujours homogène mais bien plus efficace qu'avec le NP30 seul, suivie de phénomènes de coagulation limités.

Outre une augmentation du nombre de particules avec la proportion en SDS et une polymérisation plus rapide, le système NP30/SDS offre également davantage de reproductibilité. En effet, alors que certaines polymérisations avec du NP30 seul ne peuvent être menées jusqu'à conversion totale (c'est d'ailleurs le cas pour une des expériences présentées sur la Figure II.14), avec l'ajout de SDS, même à hauteur de 1 %, la conversion totale est atteinte systématiquement. La robustesse de ce système NP30/SDS se traduit également avec la qualité des latex obtenus, notamment en termes de distribution en taille.

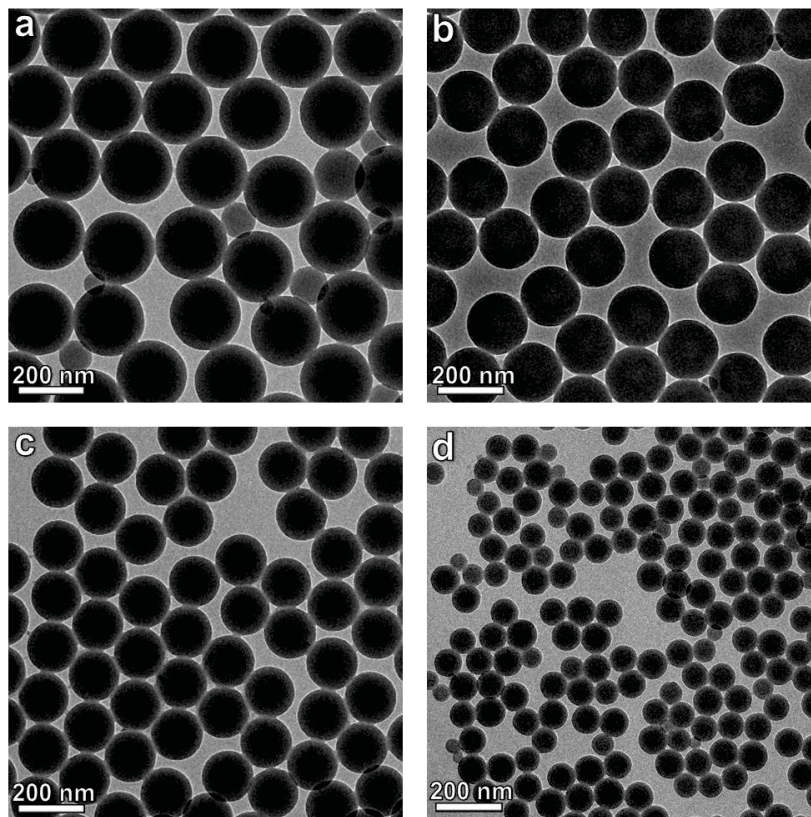


Figure II.15 – Clichés MET des particules de latex obtenues selon le protocole 4 à différents taux de SDS : (a) 1, (b) 5, (c) 10 et (d) 20 %.

Comme l'illustrent les clichés MET (Figure II.15) et les valeurs de PDI (Tableau II.5), l'ajout de SDS – du moins à hauteur de 5 et 10 % – permet l'obtention d'une population de particules homogène en taille, avec la suppression quasi totale de la nucléation tardive observée avec le système NP30 seul.

Tableau II.5 – Caractéristiques des latex obtenus à différents taux de SDS selon le protocole 4. Valeurs moyennes obtenues sur 3 ou 4 expériences identiques, l'écart-type mesurant alors la reproductibilité.

Taux en SDS	N_{PS} ($\cdot 10^{16}$ part/L)	D_{PS} (nm)	PDI
1 %	$1,2 \pm 0,3$	222 ± 20 *	1,11
5 %	$2,2 \pm 0,1$	188 ± 4	< 1,001
10 %	$3,8 \pm 0,7$	159 ± 9	< 1,001
20 %	$20,1 \pm 8,1$	95 ± 16	1,008

*diamètre moyen des particules de la population majoritaire.

A 1 % de SDS, une seconde population est encore visible, ce qui ne permet pas d'avoir une valeur de PDI satisfaisante. Cette nucléation tardive est accompagnée d'un défaut de reproductibilité (avec un écart-type de 20 nm sur D_{PS}), même si ces deux points ne sont pas comparables aux résultats aléatoires d'une polymérisation sans SDS.

Si quelques rares petites particules peuvent être observées pour 5 % de SDS, elles n'ont aucun impact sur la valeur du PDI qui est bien inférieure à l'objectif fixé de 1,01. Ce système 95/5 apparaît d'ailleurs comme le plus robuste avec un contrôle relativement précis de la taille des particules ($185 \leq D_{PS} \leq 193$ nm) et rappelle le cas 80/20 optimal mentionné dans les travaux de Chern *et coll.* sur le mélange NP40/SDS.⁸⁰

Avec le système 90/10, sur l'ensemble des expériences et des nombreux clichés MET correspondants, aucune nucléation tardive n'est à déplorer et la distribution en taille est aussi étroite qu'à 5 % de SDS. Cependant les résultats sont un peu moins reproductibles avec une taille D_{PS} qui varie entre 150 et 168 nm (il faut donc relativiser la corrélation entre la reproductibilité et l'existence d'une seconde population).

Pour 20 % de SDS (mais également au-delà de cette valeur), les lots de particules de PS redeviennent plus polydispersés en taille : la distribution s'étale vers les faibles diamètres (mais pas de seconde population distincte, écartant alors l'existence d'une nucléation tardive). De plus, ces polymérisations ne montrent pas une reproductibilité exemplaire. Nous pourrions attribuer ces limites à une nucléation qui devient prépondérante par rapport à la période de croissance des particules (des nuclei seraient encore générés alors que la croissance de nombreux objets serait déjà bien avancée).

Pour expliquer l'amélioration des distributions en taille avec l'ajout de SDS par rapport au système de tensioactif non-ionique, Chern *et coll.* ont mentionné la limitation des phénomènes de coagulation écourtant alors la période de nucléation.⁸¹ Cependant les distributions en taille annoncées dans ces travaux restent relativement larges ($PDI > 1,02$ dans tous les cas) et aucune allusion à une quelconque nucléation tardive – pourtant présente dans le cas du NP40 seul – n'a été faite par les auteurs.

Dans les travaux de Colombié *et coll.*, la nucléation secondaire (observée vers 45 % de conversion avec l'utilisation du Triton X405 seul) a été évitée avec l'addition de 1 mM de SDS.⁸³ Les auteurs ont montré de manière quantitative qu'avec l'augmentation du nombre de particules, la surface développée par le polystyrène était suffisante pour accueillir la totalité du tensioactif non-ionique expulsé des gouttelettes de monomère, celui-ci ne pouvant alors pas participer à une nouvelle nucléation. De plus, leurs travaux ont mis en évidence une adsorption coopérative des deux tensioactifs qui renforce cet argument.⁶⁹ Suivant cette approche, dans notre cas à 1 % de SDS, le NP30 sortant des gouttelettes de styrène saturerait la surface de PS disponible puis, se retrouvant en excès, provoquerait une nucléation secondaire (comme pour le NP30 seul). Au contraire, à partir de 5 % de SDS, le NP30 se consacrerait uniquement à la stabilité des nombreuses particules qui offrent une surface développée conséquente non saturée en tensioactif (gain de $500 \text{ m}^2/\text{L}$ environ entre les systèmes 99/1 et 95/5). A l'instar des travaux de Colombié *et coll.*, une étude à part entière afin de déterminer les surfaces pouvant être recouvertes par le tensioactif pourrait confirmer ces hypothèses. Cependant, une estimation des aires moléculaires occupées par le NP30 ou le SDS adsorbés sur une surface de PS reste délicate : les valeurs dépendent non seulement (i) des nombreux phénomènes associatifs des deux tensioactifs soulignés dans les travaux de Colombié *et coll.*⁶⁹ (plusieurs conformations possibles des molécules adsorbées, effet coopératif, répartition différente du NP30 selon la concentration en SDS...) mais aussi (ii) de la dynamique du système (vitesse de croissance des objets et phénomènes d'échange et d'adsorption du tensioactif, qui n'ont d'ailleurs pas été pris en compte dans l'étude de Colombié *et coll.*).

La principale limite du système NP30/SDS réside dans la légère dispersion des résultats pour des proportions données en tensioactifs, nous forçant à relativiser le contrôle de D_{PS} et N_{PS} par la quantité de SDS qui n'apparaît pas tout à fait strict : deux lots de latex préparés dans des proportions en SDS légèrement différentes peuvent tout de même présenter des valeurs D_{PS} et N_{PS} voisines (comme 1 % et 5 % qui peuvent aboutir respectivement à

$D_{PS} = 202$ et 192 nm). Ces défauts de reproductibilité (toutefois mineurs pour 5 % de SDS) pourraient être expliqués par un paramètre jusqu'ici non mentionné et pas toujours rigoureusement contrôlé en pratique : le temps de préparation de la polymérisation (d'émulsification, de dégazage et de chauffage) qui pourrait en effet jouer un rôle important sur la répartition initiale du tensioactif au sein de la dispersion, un facteur crucial pour notre système NP30/SDS. Ce point a d'ailleurs été souligné par certains auteurs pour expliquer des résultats divergents⁸⁵ et pourrait faire l'objet d'une future étude d'optimisation plus poussée (qui apporterait sans doute également des éléments de réponse supplémentaires sur le comportement du système).

C - Conclusion

Les travaux réalisés sur la synthèse des germes de silice ont permis d'atteindre les objectifs fixés en proposant une voie en deux étapes :

- la production de lots de pré-germes petits ($D_{Si} < 40$ nm) et relativement homogènes en taille ($PDI < 1,05$) est rendue accessible avec l'exploration d'une nouvelle voie de synthèse dans un milieu diphasique eau-TEOS en présence d'arginine comme catalyseur. L'origine de ce succès réside sans aucun doute dans le contrôle du mécanisme de nucléation-croissance, pas encore totalement maîtrisé et compris dans le cas de la voie Stöber,

- la croissance de ces pré-germes, dans un milieu classique de type Stöber où est lentement ajouté en continu le TEOS, aboutit à la préparation de suspensions de germes de silice sphériques de taille calibrée (5 % d'écart en moyenne avec le diamètre ciblé) et monodisperses en taille ($PDI < 1,005$).

Si cette voie de préparation apparaît robuste, elle présente des temps de synthèse relativement longs qui pourraient faire l'objet d'une amélioration par une étude plus poussée des paramètres expérimentaux (notamment la vitesse d'agitation pour la synthèse des pré-germes et la vitesse d'ajout du TEOS lors de leur croissance en germes).

Les caractères à la fois paresseux et non reproductibles des polymérisations en émulsion du styrène, où le NP30 est utilisé comme seul stabilisant, nous ont poussé à étudier le système mixte de tensioactifs non-ionique/anionique, NP30/SDS. Dans ce système complexe, tous les mécanismes et phénomènes ne sont pas encore décrits sans ambiguïté dans la littérature. Même si les résultats présentés ici peuvent se rapprocher de ceux obtenus par certains auteurs et semblent parfois conforter certaines de leurs interprétations, l'étude n'a pas la prétention d'apporter des éléments de réponse déterminants sur les mécanismes. Elle a permis en revanche de mettre au point une voie de préparation de particules de latex présentant de nombreuses avancées par rapport au système NP30 seul :

- le taux de SDS introduit permet de moduler les valeurs D_{PS} et N_{PS} en réduisant les phénomènes de coagulation et en renforçant la nucléation,

- grâce au SDS, même en faible proportion, le système arrive systématiquement à atteindre une conversion totale relativement rapidement (moins de 8 h dans tous les cas),

- les lots de particules de latex sont homogènes en taille ($PDI < 1,01$), même si une nucléation secondaire subsiste dans certains cas (pour 99/1),

- la reproductibilité de la méthode a été mise à l'épreuve, mettant en évidence la robustesse du système dans le cas du mélange NP30/SDS de composition 95/5.

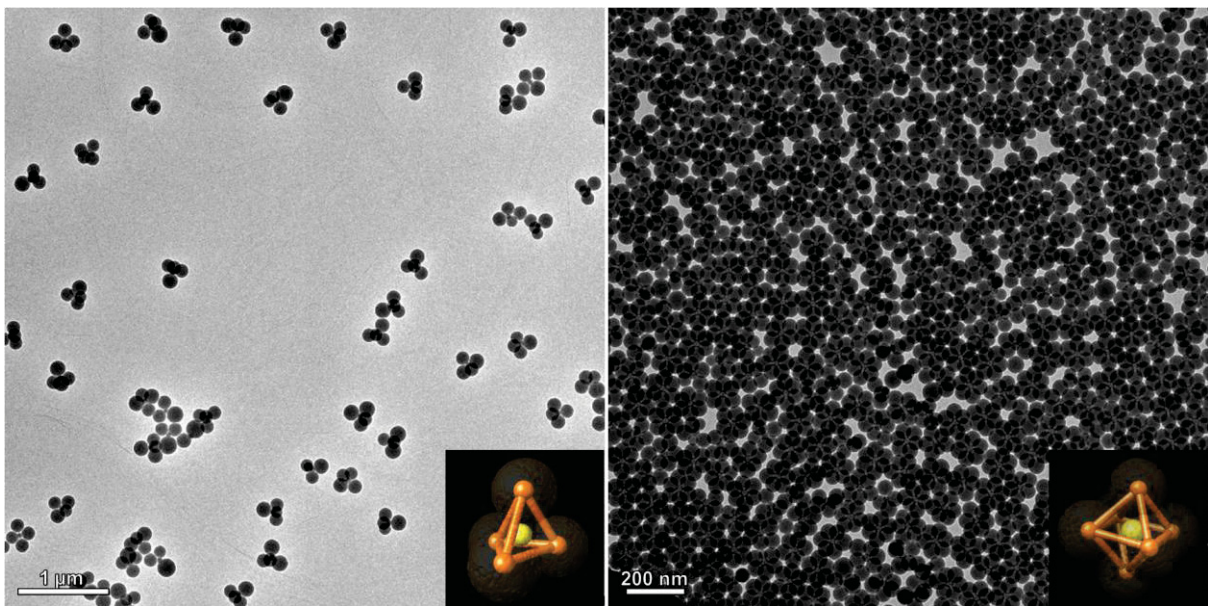
De plus, ce dernier système génère une quantité d'objets qui reste raisonnable pour une adaptation à une polymérisation ensemencée par la silice. Une concentration trop élevée en particules de polystyrène obligerait en effet à introduire également une grande quantité de germes inorganiques et risquerait d'engendrer des problèmes de stabilité colloïdale. Ainsi, la polymérisation en émulsion du styrène ensemencée par les germes de silice calibrés dans ce système 95/5 fera l'objet des premiers travaux visant à préparer des clusters silice-PS de morphologie contrôlée.

Références

- 1 J. Livage, *L'actualité chimique*, 2011, 64-69.
- 2 C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press., 1990.
- 3 J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, 1846, 129.
- 4 G. Kolbe, Friedrich-Schiller-Universität, 1956.
- 5 W. Stöber, A. Fink et E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62-69.
- 6 A. K. Van Helden, J. W. Jansen et A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **81**, 54-368.
- 7 G. H. Bogush et C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **142**, 19-34.
- 8 R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom et S. E. Friberg, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1997, **123-124**, 549-560.
- 9 A. Van Blaaderen, J. Van Geest et A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **154**, 481-501.
- 10 G. H. Bogush et C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **142**, 1-18.
- 11 C. Tan, B. Bowen et N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **118**, 290-293.
- 12 S. Reculosa, thèse, Bordeaux 1, 2004.
- 13 A. Perro, thèse, Bordeaux 1, 2006.
- 14 H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **14**, 189-204.
- 15 S. K. Park, K. D. Kim et H. T. Kim, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, **197**, 7-17.
- 16 L. C.-K. Liao et Y.-T. Chen, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, **286**, 138-143.
- 17 S. Wong, V. Kitaev et G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 15589-15598.
- 18 T. Matsoukas et E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **124**, 252-261.
- 19 T. Matsoukas et E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **132**, 13-21.
- 20 V. K. LaMer et R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4847-4854.
- 21 J. K. Bailey et M. L. Mecartney, *Colloids Surf.*, 1992, **63**, 151-161.
- 22 H. Boukari, J. S. Lin et M. T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **194**, 311-318.
- 23 H. Boukari, J. S. Lin et M. T. Harris, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2376-2384.
- 24 H. Boukari, G. G. Long et M. T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **229**, 129-139.
- 25 D. L. Green, J. S. Lin, Y.-F. Lam, M. Z.-C. Hu, D. W. Schaefer et M. T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **266**, 346-358.
- 26 F. J. Arriagada et K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **211**, 210-220.
- 27 P. Riello, M. Mattiazzi, J. S. Pedersen et A. Benedetti, *Langmuir*, 2008, **24**, 5225-5228.
- 28 X. Fu et S. Qutubuddin, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2001, **179**, 65-70.
- 29 P. J. Lopez, C. Gautier, J. Livage, et T. Coradin, *Current Nanoscience*, 2005, **1**, 73-83.
- 30 T. M. Davis, M. A. Snyder, J. E. Krohn et M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5814-5816.
- 31 T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo et T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13664-13665.
- 32 T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi et T. Okubo, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 3719-3729.
- 33 T. Yokoi, R. Watanabe, E. Kobayashi, Y. Otsuka, A. Shimojima, T. Okubo et T. Tatsumi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **360**, 1-7.
- 34 K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos et V. Kitaev, *Langmuir*, 2008, **24**, 1714-1720.
- 35 R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Wiley, New York, 1979.
- 36 S. Fouilloux, A. Désert, O. Taché, O. Spalla, J. Daillant et A. Thill, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **346**, 79-86.
- 37 H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **14**, 205-214.
- 38 S.-L. Chen, P. Dong, G.-H. Yang et J.-J. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **180**, 237-241.
- 39 K. Chou et C. Chen, *Ceramics Inter.*, 2008, **34**, 1623-1627.
- 40 K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville et M. H. Delville, *Langmuir*, 2005, **21**, 1516-1523.
- 41 J. C. Daniel et C. Pichot, *Les latex synthétiques: Elaboration, propriétés, applications*, Lavoisier Paris, 2006.
- 42 G. G. Odian, *Principles of polymerization*, John Wiley and Sons, 2004.

- 43 W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 381.
44 W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1428-1444.
45 W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.*, 1950, **5**, 217-251.
46 W. V. Smith et R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 592.
47 W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3695-3702.
48 W. J. Priest, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 1077-1082.
49 R. M. Fitch et C. Tsai, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Letters*, 1970, **8**, 703-710.
50 F. K. Hansen et J. Ugelstad, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1978, **16**, 1953-1979.
51 F. K. Hansen et J. Ugelstad, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1979, **17**, 3047-3067.
52 F. K. Hansen et J. Ugelstad, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1979, **17**, 3033-3045.
53 W. H. Lane, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1946, **18**, 295-296.
54 J. L. Gardon, *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.*, 1968, **6**, 623-641.
55 J. L. Gardon, *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.*, 1968, **6**, 643-664.
56 G. Lichti, R. G. Gilbert et D. H. Napper, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1983, **21**, 269-291.
57 P. J. Feeney, D. H. Napper et R. G. Gilbert, *Macromolecules*, 1984, **17**, 2520-2529.
58 S. C. Thickett et R. G. Gilbert, *Polymer*, 2007, **48**, 6965-6991.
59 A. S. Dunn, *Polymer International*, 1993, **30**, 547-550.
60 J. Ugelstad, M. S. El-Aasser et J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. : Polym. Letters Ed.*, 1973, **11**, 503-513.
61 K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun*, 2001, **22**, 896-936.
62 C. P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, 1968, **60**, 20-33.
63 J. L. Gardon, *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.*, 1968, **6**, 2859-2879.
64 R. M. Fitch et C. H. Tsai, *RM Fitch, Editor, Polymer colloids*, Plenum Press, New York, 1971.
65 J. Ugelstad et F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technol.*, 1976, **49**, 536.
66 I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper et R. G. Gilbert, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1629-1640.
67 D. Nguyen, thèse, Bordeaux 1, 2008.
68 L.-J. Chen, S.-Y. Lin, C.-S. Chern et S.-C. Wu, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1997, **122**, 161-168.
69 D. Colombié, K. Landfester, E. D. Sudol et M. S. El-Aasser, *Langmuir*, 2000, **16**, 7905-7913.
70 S. Lin, I. Capek, T. Hsu et C. Chern, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 1999, **37**, 4422-4431.
71 L. I. Osipow, *Surface chemistry: theory and industrial applications*, R. E. Krieger Pub. Co., 1977.
72 E. Özdeğer, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser et A. Klein, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 1997, **35**, 3813-3825.
73 E. Özdeğer, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser et A. Klein, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 1997, **35**, 3837-3846.
74 I. Piirma et M. Chang, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1982, **20**, 489-498.
75 I. Piirma et T. S. Maw, *Polymer Bulletin*, 1984, **11**, 497-504.
76 A. F. Helin, J. M. Gyenge, D. A. Beadell, J. H. Boyd, R. L. Mayhew et R. C. Hyatt, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1330-1336.
77 M. E. Woods, J. S. Dodge, I. M. Krieger et P. E. Pierce, *J. Paint Technol.*, 1968, **40**, 541-548.
78 H. Ono, E. Jidai et A. Fujii, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2020-2024.
79 H.-H. Chu et I. Piirma, *Polymer Bulletin*, 1989, **21**, 301-308.
80 C.-S. Chern, S.-Y. Lin, L.-J. Chen et S.-C. Wu, *Polymer*, 1997, **38**, 1977-1984.
81 C.-S. Chern, S. Y. Lin, S. C. Chang, J. Y. Lin et Y. F. Lin, *Polymer*, 1998, **39**, 2281-2289.
82 D. Colombié, E. D. Sudol et M. S. El-Aasser, *Macromolecules*, 2000, **33**, 4347-4353.
83 D. Colombié, E. D. Sudol et M. S. El-Aasser, *Macromolecules*, 2000, **33**, 7283-7291.
84 B. Cabane, *J. Phys. Chem*, 1977, **81**, 1639-1645.
85 I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2002, **99**, 77-162.

*Chapitre III - Synthèse des clusters silice/PS :
optimisation du protocole, contrôle des
morphologies et tentatives de modélisation*



Clichés MET de tétrapodes (à gauche) et d'hexapodes (à droite) avec leur structure tridimensionnelle déterminée par cryo-tomographie électronique (en médaillon).

Cette partie traite de la préparation des clusters silice/PS, c'est-à-dire de la polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par les germes de silice. Comme déjà énoncées dans le premier chapitre et dans la continuité des travaux réalisés précédemment, les avancées attendues portent essentiellement sur les rendements en morphologie des objets (noté τ) et leur distribution en taille, sur le taux de conversion final du styrène et la robustesse de la méthode.

Comme pour le chapitre II, les valeurs de D_{PS} – et donc de N_{PS} – sont déterminées par analyse de clichés MET, avec cependant des incertitudes estimées légèrement supérieures (*cf.* Annexe 2). Ces clichés permettent également d'évaluer les rendements en morphologie τ , en effectuant des statistiques sur les différentes populations de clusters. Si ces valeurs sont tout de même à prendre avec précaution, leur estimation fait l'objet d'une attention particulière pour être la plus représentative possible (de la prise des clichés aux statistiques qui peuvent reposer sur plus de 1000 objets pour certains lots).

Le chapitre se divise en deux parties :

(i) Une exploration et une optimisation de la préparation des clusters dans les proportions 95/5 en tensioactifs NP30/SDS (système le plus reproductible d'après l'étude du chapitre II) seront menées autour de la fonctionnalisation des germes de silice, de leur concentration et de leur taille. L'observation de certains clusters par cryo-tomographie électronique (cryo-TE) permettra également d'alimenter les discussions sur les structures formées.

(ii) Une approche davantage orientée sur les mécanismes de formation des clusters viendra éclaircir certains résultats. Un suivi cinétique par cryo-TE, des variations du taux de SDS et l'élaboration d'un modèle de croissance des nodules seront proposés afin d'apporter des éléments de réponse.

A - Une optimisation pas à pas du protocole avec 5 % de SDS

A.1. Modification de surface des germes de silice et maturation des nodules de PS

Vis-à-vis des travaux antérieurs réalisés avec le NP30 comme unique tensioactif,^{1,2,3} le système mixte NP30/SDS est susceptible d'apporter des modifications au niveau du taux de conversion. De plus, la présence de SDS pourrait aussi jouer un rôle sur les interactions entre les espèces (notamment silice/polystyrène). Afin de contrôler la formation de nodules de PS relativement bien ancrés à la surface des germes, il apparaît important d'adapter dans un premier temps la modification de surface de la silice à notre nouveau système mixte de tensioactifs.

A.1.1. Le choix d'un greffage covalent de MMS par voie hydro-alcoolique

Comme évoqué dans le chapitre I, plusieurs stratégies de modification de surface de la silice ont déjà été suivies pour réaliser des clusters silice/PS. Cependant une différence d'envergure est apparue entre les deux méthodes aux cours des travaux. Le greffage d'un alkoxy silane (Figure III.1), lié alors de manière covalente à la surface de la silice, permet en général de préparer des structures plus robustes que celles obtenues par l'adsorption d'un macromonomère (liaisons hydrogène). C'est pourquoi il est ici décidé de suivre la voie du greffage d'un alkoxy silane, le MMS en l'occurrence qui a déjà fait l'objet de nombreuses expériences avec le système NP30.

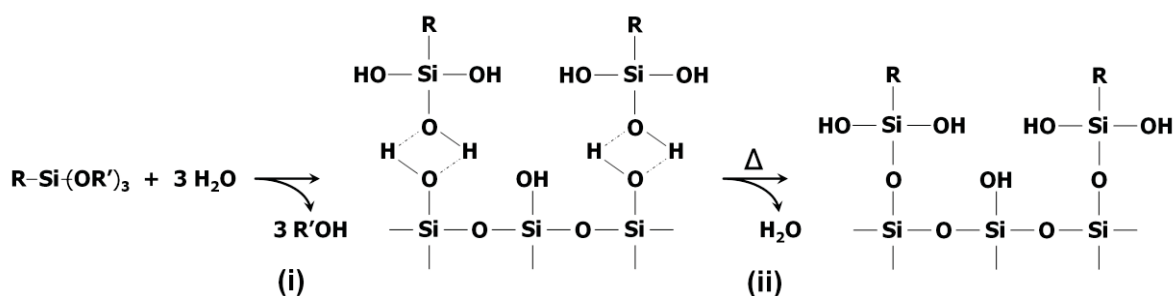


Figure III.1 – Mécanisme simplifié (i) d'hydrolyse et (ii) de condensation d'un alkoxy silane lors son greffage à la surface de la silice.

Là encore deux options s'offrent à nous pour l'étape de silanisation : une voie hydro-alcoolique ou une réaction en milieu aqueux.

Dans les études précédentes, la première a systématiquement été suivie car cette étape faisait directement suite à celle de la synthèse par voie Stöber. En effet, les germes se trouvant dans leur milieu de préparation, composé d'éthanol, d'eau et d'ammoniaque, il est alors

commode d'ajouter directement l'alkoxysilane dans ce mélange. Une période de 3 heures à température ambiante permet dans un premier temps l'adsorption de l'alkoxysilane sur la silice, puis une montée à 90°C entraîne l'ancrage définitif des molécules. Après réaction, le changement de milieu dispersant, afin d'avoir une suspension aqueuse pour l'étape de polymérisation ensemencée, fait également office d'étape de purification en éliminant les espèces provenant de l'alkoxysilane non greffées à la surface de la silice. Ce procédé, mis au point et pratiqué depuis les premiers travaux sur le sujet, est aujourd'hui bien connu et maîtrisé. Il nous servira de protocole de référence (protocole 5).

Il n'en demeure pas moins que le greffage en milieu aqueux d'un alkoxysilane est une piste intéressante pour des germes déjà dispersés dans l'eau – comme par exemple des particules issues d'une synthèse de type Hartlen – ou encore des suspensions commerciales telle que la silice Klebosol[®]. Cette dernière, avec une silanisation directement dans son milieu aqueux, fait l'objet d'une étude présentée en Annexe 4. Certains arguments en faveur d'un procédé de modification de surface en solution aqueuse y sont discutés, notamment un gain de temps de préparation non négligeable.

La détermination rigoureuse d'un taux de greffage effectif, en considérant la porosité de la surface des germes de silice et la réaction de silanisation, pourrait faire l'objet d'une étude à part entière. Des expériences de dosage des silanols en surface de la silice, avant puis après silanisation, seraient par exemple une bonne technique de mesure. Cependant, nous nous contenterons ici de parler de taux de greffage nominal, c'est-à-dire calculé sur la base de la quantité de MMS introduite et supposant un rendement complet de la réaction de greffage.

Protocole 5 : fonctionnalisation de la surface des germes de silice.

Un volume V_{Si} de la dispersion de germes de silice – dans leur milieu hydro-alcoolique après croissance selon le protocole 2 – de taille D_{Si} et de concentration massique C_{Si} (déterminées par analyse de clichés MET et extrait sec, respectivement) est introduit dans un ballon sous agitation magnétique équipé d'un chauffe-ballon et surmonté d'un réfrigérant. Pour un taux de greffage d_{MMS} , un volume V_{MMS} – calculé par la relation (III.1) – est ajouté à l'aide d'une microseringue au mélange qui est laissé à température ambiante pendant 3 h, puis chauffé à 90°C pendant 1 h. L'ammoniaque et une partie du solvant sont ensuite éliminés à l'évaporateur rotatif. La suspension est enfin dialysée avec de l'eau ultrapure jusqu'à obtention d'un milieu aqueux de pH neutre (vérification par conductimétrie et/ou mesure de pH). La concentration massique est une nouvelle fois déterminée par extrait sec.

$$V_{MMS} = \frac{6 \cdot d_{MMS} \cdot M_{MMS} \cdot V_{Si} \cdot C_{Si}}{N_A \cdot \rho_{MMS} \cdot \rho_{SiO_2} \cdot D_{Si}} \quad (III.3)$$

A.1.2. Etude du taux de greffage de MMS

Une gamme de densités de greffage d_{MMS} est réalisée selon le protocole 5 sur des germes de silice de 85 nm de diamètre. Ces différents lots de silice sont ensuite testés en polymérisation ensemencée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec 5 % de SDS et une concentration en germes $N_{\text{Si}} = 7,3 \cdot 10^{15}$ part/L (voir protocole 6 ci-après). La Figure III.2 présente trois exemples représentatifs d'objets obtenus avec $d_{\text{MMS}} = 0,2 ; 0,5 ; 1,5$ fct/nm².

Protocole 6 : polymérisation en émulsion du styrène ensemencée par les germes.

Le protocole est rigoureusement le même que le protocole 4, la solution aqueuse initiale de 50 mL étant en plus composée d'un volume V_{Si} d'une suspension de germes de silice fonctionnalisés et purifiés selon le protocole 5. Le taux de conversion du styrène (σ) est vérifié par extrait sec après 5 h de réaction.

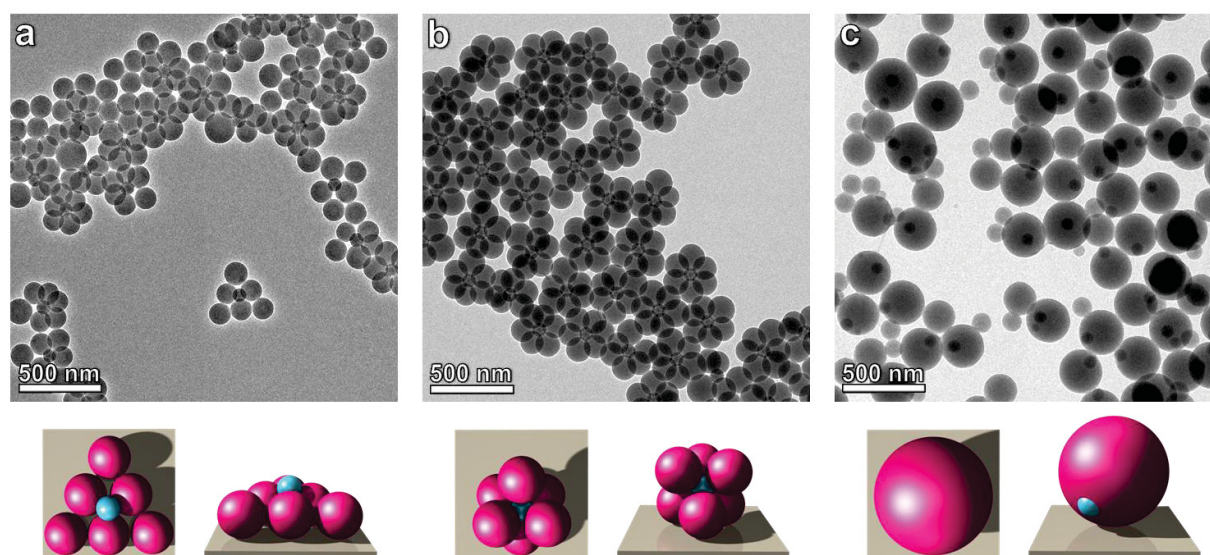


Figure III.2 – Clichés MET et modèles 3D de clusters silice/PS préparés selon le protocole 6 à 5 % de SDS, avec $D_{\text{Si}} = 85$ nm à des taux de greffage en MMS : $d_{\text{MMS}} =$ (a) 0,2 ; (b) 0,5 ; (c) 1,5 fct/nm².

Avec $d_{\text{MMS}} = 1,5$ fct/nm² la population majoritaire d'objets formés correspond à des particules de latex, de l'ordre de 250 nm de diamètre, renfermant un germe de silice. L'interprétation des clichés MET dépendant de l'orientation des objets sur la grille, il est difficile d'estimer la nature exacte de l'encapsulation, si elle est totale ou incomplète. Cependant, sur certains objets, le germe de silice semble émerger de la particule de latex, laissant supposer une encapsulation partielle. La préparation présente également des objets plus gros renfermant plusieurs germes inorganiques ou encore des particules libres de polystyrène plus petites. Il est clair que ce taux de greffage est trop élevé pour obtenir des clusters aux morphologies attendues : au cours de la polymérisation, les nodules en croissance

– mouillant excessivement la surface de la silice rendue relativement organophile – finissent par coalescer et former une enveloppe de PS encapsulant les germes.

Avec des modifications de surface moins marquées, comme $d_{\text{MMS}} = 0,2$ ou $0,5 \text{ fct/nm}^2$, des clusters sont obtenus, en l'occurrence ici des hexapodes avec 6 nodules. Les rendements en morphologie et la régularité des structures, qui sont assez comparables entre les deux lots d'objets, sont satisfaisants et seront discutés ultérieurement. Ici la différence observée entre les deux préparations réside dans la solidité des clusters, dépendant à la fois du nombre de liaisons chimiques et de l'aire de contact entre les germes et leurs nodules. Ainsi, avec la densité en MMS la plus faible, un nombre conséquent d'hexapodes perdent un ou plusieurs de leurs nodules lors de la préparation de la grille MET. Les nodules décrochés restent à proximité de la structure, formant ainsi des super-triangles caractéristiques lorsque leur nombre est de trois. En revanche, avec $d_{\text{MMS}} = 0,5 \text{ fct/nm}^2$, rares sont les clusters qui présentent des nodules de PS décrochés. C'est pourquoi, ce taux de greffage semble approprié à la préparation de structures hybrides robustes avec le système NP30/SDS.

Ces résultats sont tout à fait conformes à ceux déjà décrits dans les travaux antérieurs et évoqués en chapitre I. Une densité de greffage trop élevée peut mener jusqu'à l'encapsulation des germes de silice, alors que lorsqu'elle est trop faible les structures sont plus fragiles. Cependant, il existe un certain décalage dans les valeurs annoncées de densité de greffage nominale. Ainsi, les travaux d'Adeline Perro² et de David Nguyen³ montraient que le taux de greffage approprié pour obtenir les clusters tridimensionnels était respectivement de 1 et 3 fct/nm^2 . Dans des travaux menés avec un greffage de 3-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane (MPS) et avec un système de tensioactif où seul le SDS est employé, une gamme de valeurs comprises entre $0,12$ et $1,2 \text{ fct/nm}^2$ a été définie comme appropriée pour former les clusters.⁴ Deux raisons peuvent expliquer ces légères divergences sur les valeurs annoncées.

(i) La première a déjà été évoquée avec la discussion sur la tenue mécanique des clusters SiO_2/PS qui est régie par deux facteurs : la modification de surface, mais aussi l'avancement de la réaction de polymérisation. Or avec le système NP30, les morphologies étaient toujours observées à des conversions inférieures à 75 %, la valeur maximale, et parfois même à seulement 20 - 30 %.^{2,3} Ici avec 5 % de SDS, comme d'ailleurs lors de l'étude citée avec le SDS seul,⁴ les objets sont obtenus à conversion totale ($\sigma > 85 - 90 \%$). C'est pourquoi pour de tels systèmes le taux de greffage en alcoxysilane n'a pas besoin d'être aussi élevé.

(ii) L'autre cause de ces différences de valeurs de densité de greffage reste la manière assez arbitraire et incertaine avec laquelle elles sont déterminées. En effet, outre la tenue mécanique des clusters, les phénomènes d'affaissement des structures dépendent aussi fortement des conditions de séchage sur le substrat. Or, lors d'une préparation d'une grille MET, ces conditions ne sont absolument pas contrôlées et reproductibles (nature et quantité du milieu dispersant utilisé pour la dilution, température et humidité ambiante...). Il est alors délicat de comparer les préparations entre elles avec une simple observation au MET, les forces capillaires appliquées étant sans doute variables d'un échantillon à un autre.

Afin de pouvoir tenir une comparaison rigoureuse, un véritable test de tenue mécanique serait nécessaire, sur la base de cycles de passage aux ultra-sons et de centrifugation, par exemple.

Au-delà de sa contribution à la stabilité mécanique des assemblages, la conversion quasi-complète des polymérisations menées avec le système NP30/SDS permet de limiter le taux de styrène résiduel, ce qui est un atout pour la stabilité chimique et colloïdale de la préparation lors de son stockage ou d'éventuelles utilisations post-synthèses. C'est également un gain de temps non négligeable : il faut au plus 4 h de réaction pour atteindre un taux de conversion du styrène d'environ 90 %.

Pour la suite des travaux décrits dans ce manuscrit, sauf cas contraire indiqué, toutes les préparations de clusters silice/PS – avec les résultats et interprétations qui s'y rattachent – sont menées avec un taux de greffage $d_{\text{MMS}} = 0,5 \text{ fct/nm}^2$ jusqu'à une conversion finale du styrène d'environ 90 %.

A.2. Concentration en germes de silice et optimisation de la préparation d'hexapodes (pour $D_{Si} = 85$ nm)

Avec le taux de greffage, la concentration en germes de silice N_{Si} est un paramètre crucial pour la préparation des clusters hybrides. Elle permet en effet de jouer sur le rapport N_{PS}/N_{Si} qui correspond au nombre global de particules de polystyrène générées rapporté au nombre de germes de silice introduits. D'après les travaux antérieurs,^{1,2,3} ce facteur a une influence sur les morphologies formées et le nombre de nodules de PS observés par particule de silice $N_{PS/Si}$ (cf. chapitre I). Mais avant d'en arriver là, vérifions dans un premier temps son impact sur le système de polymérisation en émulsion et sur les caractéristiques des particules de latex produites (N_{PS} et D_{PS}).

A.2.1. Influence de la présence de germes de silice sur la formation des latex

Il a déjà été montré que la silice a un effet stabilisateur vis-à-vis du système de polymérisation. Plus la quantité de germes inorganiques est élevée, plus il y a de particules de polystyrène générées, qui sont alors plus petites. La valeur de N_{PS} est donc, d'une part, supérieure à celle déterminée lors des polymérisations sans silice, et d'autre part, susceptible d'évoluer avec la valeur de N_{Si} . Ajuster la concentration en silice afin de cibler un rapport N_{PS}/N_{Si} donné n'apparaît alors pas si aisé.

Bien sûr, les bons paramètres pourraient être maîtrisés pas à pas en répétant plusieurs expériences consécutives. Il suffirait de réajuster à chaque fois la quantité N_{Si} en fonction des nouvelles valeurs de N_{PS} estimées. Le rapport N_{PS}/N_{Si} serait ainsi approché au fur et à mesure des expériences.

Avec le système NP30, une étude quantitative avait été menée avec différentes concentrations en silice non fonctionnalisée ou modifiée par l'adsorption d'un macromonomère.² Elle montrait une dépendance linéaire croissante du nombre de particules de latex N_{PS} avec la surface développée par les germes de silice. Cette étude permettait alors d'ajuster la concentration en silice et le rapport N_{PS}/N_{Si} pour les expériences concernant les clusters silice/PS.

Avec 5 % de SDS et des germes inorganiques de 85 nm, l'influence globale reste la même : la silice favorise la formation de particules de latex qui sont plus petites et plus nombreuses (Figure III.3). Cependant, il est difficile de parler d'une dépendance strictement linéaire de N_{PS} avec la surface développée S_{Si} (ou avec N_{Si} puisqu'ici le diamètre est constant et fixé à 85 nm), remettant alors en question une prédiction possible de cette valeur. De plus, l'existence d'objets contenant plusieurs germes inorganiques (décrits par la suite) pourrait témoigner d'un certain taux d'agrégation des particules de silice. Les valeurs de S_{Si} et N_{Si} avancées pourraient donc être surestimées par rapport aux valeurs apparentes. Davantage prononcé pour les fortes concentrations en germes, ce phénomène expliquerait alors les légères atténuations des pentes des courbes.

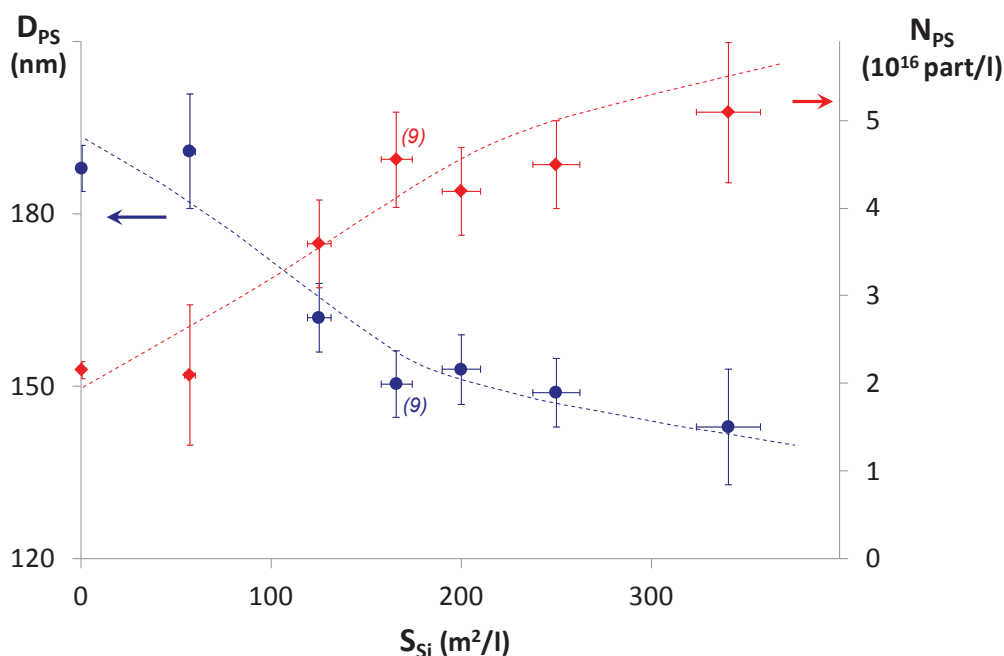


Figure III.3 – Evolution de la taille D_{PS} et de la concentration N_{PS} des particules de polystyrène obtenues lors de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS, en fonction de la surface développée S_{Si} par les germes de silice de diamètre $D_{Si} = 85$ nm.^a

L'effet stabilisateur des germes inorganiques ayant été vérifié, tout en restant néanmoins difficile à anticiper quantitativement, voyons maintenant l'influence de la concentration en silice sur les morphologies formées.

^a Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'expériences répétées qui permettent ainsi de calculer des valeurs moyennes et des écarts-types représentant la reproductibilité (barres d'erreur) ; cf. annexe 4 pour les détails. Il en sera ainsi, sur l'ensemble des figures de ce chapitre, pour chaque point ou diagramme (des populations de clusters) précédé d'un tel chiffre entre parenthèses. De plus, les courbes en pointillés ne sont que des guides à l'œil.

A.2.2. Impact sur les morphologies préparées

Reprenons la série d'expériences avec les germes de 85 nm (Figure III.3), et plus particulièrement trois d'entre elles : les deux points extrêmes à $N_{Si} = 2,5$ et $15 \cdot 10^{15}$ part/L et un protocole intermédiaire avec $N_{Si} = 7,3 \cdot 10^{15}$ part/L (Figure III.4). Dans chacun des cas, la population majoritaire observée est celle des hexapodes, et aucun cluster à plus de 6 nodules n'est observé. Pour chaque préparation, une analyse statistique des différentes populations d'objets à partir de clichés MET permet de déterminer la composition des lots préparés.

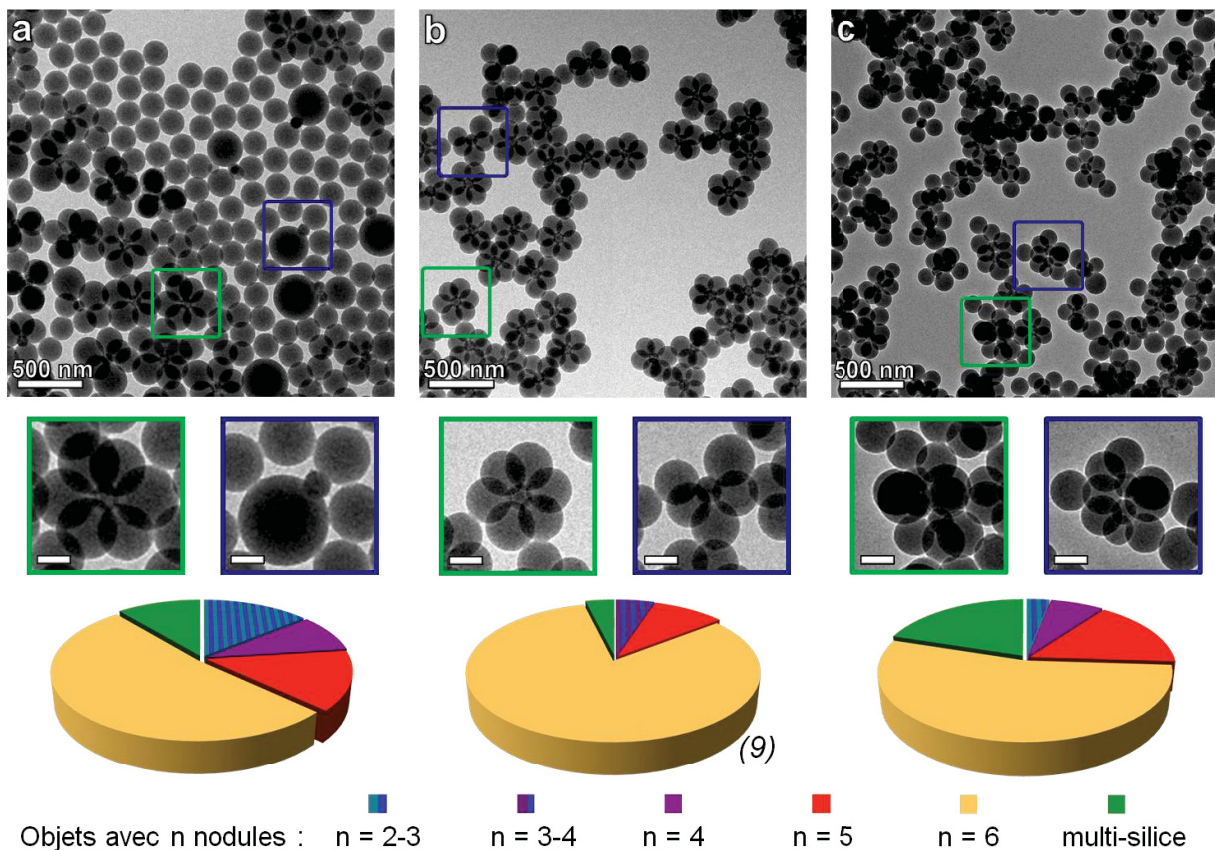


Figure III.4 – Clichés MET et statistiques des populations de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS, avec $D_{Si} = 85$ nm, à des concentrations en silice : $N_{Si} =$ (a) 2,5 ; (b) 7,3 ; (c) $15 \cdot 10^{15}$ part/L. (barres d'échelle des agrandissements : 100 nm)

Avec le système intermédiaire (Figure III.4b), 82 % des objets formés sont des hexapodes, relativement réguliers avec des nodules de 150 nm de diamètre. Les structures seront étudiées plus en détail dans une prochaine section (notamment par cryo-tomographie électronique). Ce protocole sera considéré comme une référence pour la suite des travaux. Les autres types d'objets rencontrés sont surtout des assemblages s'apparentant à des hexapodes ayant perdu un ou deux nodules, rares sont les tétrapodes réguliers et les tripodes qui ne représentent que 5 % des clusters.

A forte concentration $N_{Si} = 15.10^{15}$ part/L (Figure III.4c), la population majoritaire reste celle des hexapodes mais seulement à hauteur de 54 %. Comme déjà évoqué dans la partie précédente, les particules de latex sont plus petites avec un diamètre moyen de 143 nm. Les clusters marginaux avec 2 à 5 nodules sont plus nombreux. Mais le changement majeur réside dans la formation de nombreux objets contenant plusieurs germes de silice (2, 3 voire plus). Si généralement la proportion de ces clusters « multi-silice » reste négligeable (< 5 %), dans un cas comme celui-ci à forte concentration elle atteint environ 20 %. La concentration élevée en silice provoque également la formation d'une quantité non négligeable d'agrégats, plus ou moins gros, annonçant que le système approche de sa limite de stabilité colloïdale.

A la plus faible concentration en silice, $N_{Si} = 2,5.10^{15}$ part/L (Figure III.4a), les objets sont encore moins homogènes, en taille comme en morphologie. Les hexapodes ne représentent que 50 % des objets. La taille des particules de latex est bien supérieure au cas de référence, donnant ainsi des hexapodes globalement plus gros avec des nodules d'environ 190 nm. Divers clusters marginaux sont rencontrés, notamment des structures avec deux ou trois nodules, dont l'un est de taille bien supérieure aux autres. Il faut également souligner la population importante de particules de polymère libres.

A.2.3. Les limites d'une approche menée sur les facteurs $N_{PS/Si}$ et N_{PS}/N_{Si}

A partir des statistiques estimées sur les différentes populations en présence, il est possible d'estimer un nombre moyen $N_{PS/Si}$ de nodules par germe de silice dans les clusters. Toutes les préparations présentant une population d'hexapodes majoritaire, cette valeur reste donc proche de 6 (Figure III.5). Plus cette moyenne est inférieure à 6, plus la préparation compte de clusters marginaux avec moins de 6 nodules. Il est important de noter que $N_{PS/Si}$ est déterminé sans considérer les objets « multi-silice » : leur intégration au calcul est rendue difficile puisque ces objets présentent des nombres divers de particules de silice et de polystyrène.

Selon une approche purement probabiliste, sans aucune considération de la taille des objets, les valeurs de N_{PS}/N_{Si} et $N_{PS/Si}$ devraient évoluer ensemble dans le même sens : plus il y a de particules de latex disponibles par rapport au nombre de germes inorganiques (N_{PS}/N_{Si} augmente), plus il y a de probabilité de former des structures avec beaucoup de nodules de PS ($N_{PS/Si}$ augmente).

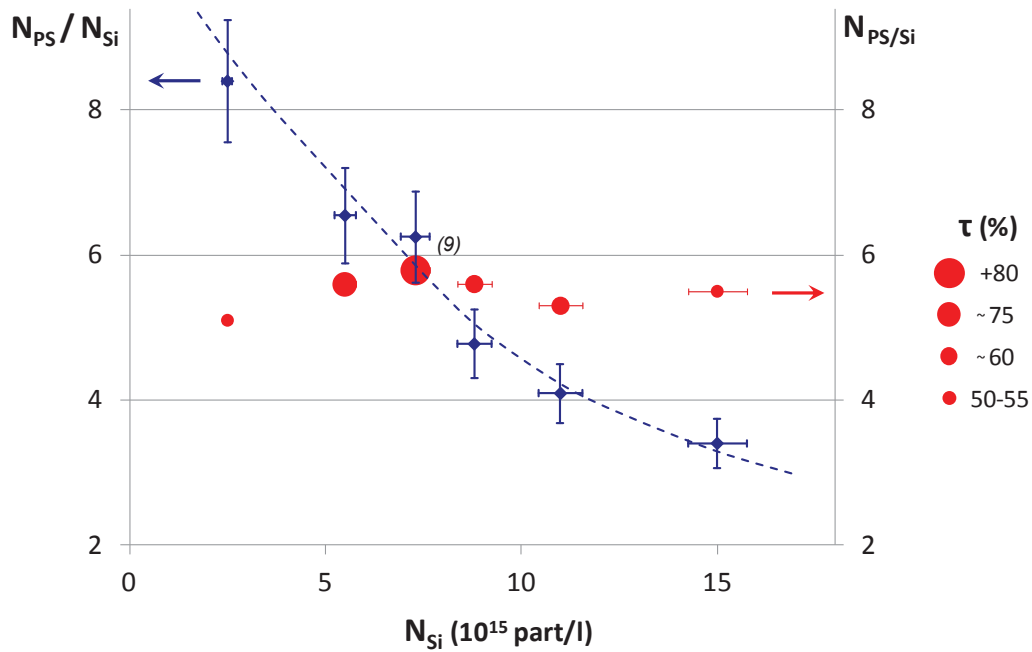


Figure III.5 – Préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS avec $D_{Si} = 85$ nm : évolution du rapport N_{PS}/N_{Si} calculé avec les concentrations globales en objets (en bleu) et du nombre moyen de nodules observés sur les germes de silice $N_{PS/Si}$ (en rouge), déterminé par statistique. La taille des symboles représente le rendement τ en hexapodes, la structure majoritaire.

L'accroissement de la concentration N_{Si} , même si la silice favorise la génération de particules de latex, entraîne une diminution du rapport entre les objets N_{PS}/N_{Si} (Figure III.5). Ce rapport évolue sur une plage de valeurs relativement large de 8,4 à 3,4. Ainsi, l'obtention de populations majoritaires diverses, telles que des octopodes $N_{PS/Si} = 8$ ou des tétrapodes $N_{PS/Si} = 4$, aurait pu être attendue.

Or il apparaît que le système, avec $D_{Si} = 85$ nm, favorise la formation d'hexapodes quelle que soit la valeur du rapport N_{PS}/N_{Si} . Trois régimes peuvent tout de même se distinguer :

- $N_{PS}/N_{Si} > 6$: des hexapodes en rendement limité, accompagnés d'objets assez polydispersés en taille et en forme et de particules de latex en excès,
- $N_{PS}/N_{Si} \approx 6$: un cas optimal avec 82 % d'hexapodes. Un léger excès de particules de latex est toutefois attendu puisque : $N_{PS}/N_{Si} = 6,3 > N_{PS/Si} = 5,8$. Ces valeurs permettent une estimation $N_{PSlibre} \approx 3 \cdot 10^{15}$ part/L. Cette valeur reste néanmoins difficile à vérifier directement par une mesure ou par analyse des clichés MET,
- $N_{PS}/N_{Si} < 6$: toujours une tendance à produire des hexapodes mais avec une formation en parallèle d'un grand nombre d'objets « multi-silice ». Ceci provoque alors une surestimation notable du nombre moyen de nodules par germe et autorise alors un cas jusqu'ici écarté où $N_{PS}/N_{Si} < N_{PS/Si}$.

La concentration en silice est capitale pour la préparation des clusters, elle permet entre autre de définir un système optimal menant à 80 % d'hexapodes en limitant les particules de PS libres. Cependant l'étude sur l'optimisation de N_{Si} est limitée : l'ajustement du rapport N_{PS}/N_{Si} n'est pas directement prévisible et l'existence des clusters « multi-silice », même en faible proportion, limite les comparaisons quantitatives avec le facteur $N_{PS/Si}$ (en plus des incertitudes sur N_{Si} et N_{PS}).

De plus, ici avec $D_{Si} = 85$ nm, la concentration en silice et le rapport N_{PS}/N_{Si} ne peuvent à eux seuls expliquer tous les phénomènes et ouvrir l'accès à des structures autres que les hexapodes. La notion de taille des objets à assembler n'est pas considérée, alors qu'elle est également un facteur-clé (*cf.* chapitre I).

Il a été montré que N_{Si} joue sur le nombre de particules de polystyrène, mais aussi sur leur taille. Ceci pourrait expliquer par exemple pourquoi à $N_{Si} = 2,5 \cdot 10^{15}$ part/L aucun octopode n'est observé, alors que les particules de latex sont en excès. Ces dernières font environ 190 nm de diamètre et, par soucis d'encombrement, ne peuvent peut-être pas s'arranger au nombre de 8 à la surface d'un même germe de 85 nm.

Ces critères de taille pourraient sans doute permettre la formation de structures diverses, telles que les tétrapodes. C'est pourquoi, dans la partie suivante, il est décidé de se pencher sur ces notions d'encombrement lié à la taille et de trouver des conditions aboutissant à des morphologies autres que les hexapodes, tout en espérant conserver un rendement aussi élevé.

A.3. Diverses morphologies accessibles, mais un système pas totalement prévisible

A.3.1. Une large gamme de morphologies accessibles, et pour certaines avec un haut rendement ($N_{PS/Si} = 4, 6, 8, 9, 12$)

En s'inspirant des travaux sur l'influence de la taille des germes de silice pour le système NP30 seul (cf. chapitre I),² une série de préparations de clusters à 5 % de SDS est menée à des valeurs D_{Si} et N_{Si} variables (cf. Tableau III.1). En partant du protocole de référence menant aux hexapodes (Réf. H, Tab. III.1), les expériences montrent que travailler avec des germes plus petits et en plus grand nombre permet d'accéder à des tétrapodes, alors qu'au contraire, en augmentant D_{Si} et en diminuant N_{Si} des morphologies comptant plus de nodules sont obtenues : 8, 9 et 12 nodules par germe formant respectivement des octopodes, des nonapodes et des dodécapodes.

Tableau III.1 – Caractéristiques de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS, menant à différentes morphologies majoritaires ($N_{PS/Si}$).

Référence	T	H	O	N	D
Figure	III.6	III.7	III.8a	III.8b	III.8c
Nombre d'expériences	6	9	1	1	1
D_{Si} (nm)	$54,5 \pm 0,7$	$85,4 \pm 1$	110,2	123,4	145,6
N_{Si} (10^{15} part/L)	18	7,3	5,2	3,7	2,5
D_{PS} (nm)	$145,0 \pm 3,7$	$150,5 \pm 5,8$	150,1	150,0	168,6
N_{PS} (10^{16} part/L)	$5,1 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,5$	4,4	4,5	2,7
N_{PS} / N_{Si}	$2,8 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,7$	8,5	12,2	10,8
$N_{PS/Si}$ (maj.)	4	6	8	9	12
Rendement τ (%)	81 ± 3	82 ± 5	54	80	67

La MET est un outil adapté pour déterminer le nombre de nodules de PS au contact des germes de silice. La différence de contraste entre la silice et le polymère (ou encore de deux objets superposés), ainsi que la taille connue et calibrée des germes rendent les analyses plus aisées. Ainsi, même lorsque les tétrapodes forment des monocouches serrées (Figure III.6) ou que le nombre de nodules devient conséquent (comme 8, 9 ou 12, voir Figure III.8), il est possible par une observation attentive de différencier les clusters et d'effectuer des statistiques sur les populations.

Trois morphologies sont obtenues à de hauts rendements (environ 80 %) : les tétrapodes (avec 12 % de tripodes), les hexapodes et les nonapodes (avec 14 % d'octopodes). Les dodécapodes sont tout de même obtenus à plus de 65 %, accompagnés de sous-produits avec $N_{PS/Si} = 10, 9$ et 8 . Les octopodes ne sont majoritaires qu'à 54 % avec de nombreux clusters à 6-7 nodules ou moins.

L'homogénéité des hexapodes est directement appréciable sur les clichés MET (voir également les Figures III.2 et III.4 dans les sections précédentes). La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de mettre en évidence le relief des structures. L'identification sans ambiguïté des hexapodes devient difficile puisque certains nodules, ainsi que les germes, peuvent être masqués sous les nodules supérieurs (limitant la pertinence des statistiques qui sont mieux estimées par MET, Figure III.7). En revanche, des tétrapodes suffisamment dispersés sur le substrat sont facilement identifiables par MEB, un nodule pouvant rarement en cacher un autre. Le doute peut tout de même subsister pour certains clusters qui forment des losanges : sans doute qu'un ou deux nodules se sont décrochés du germe lors du séchage (Figure III.6b, clusters signalés par un point d'interrogation).

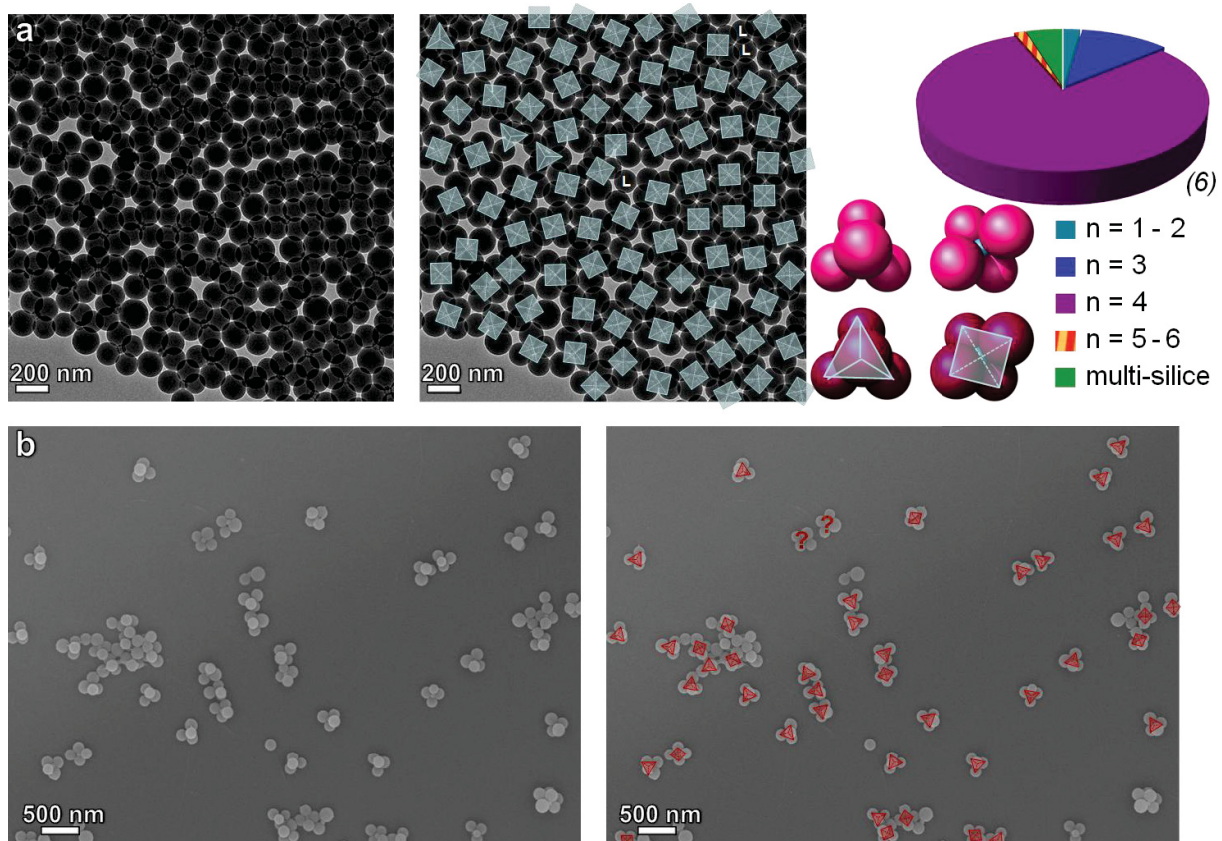
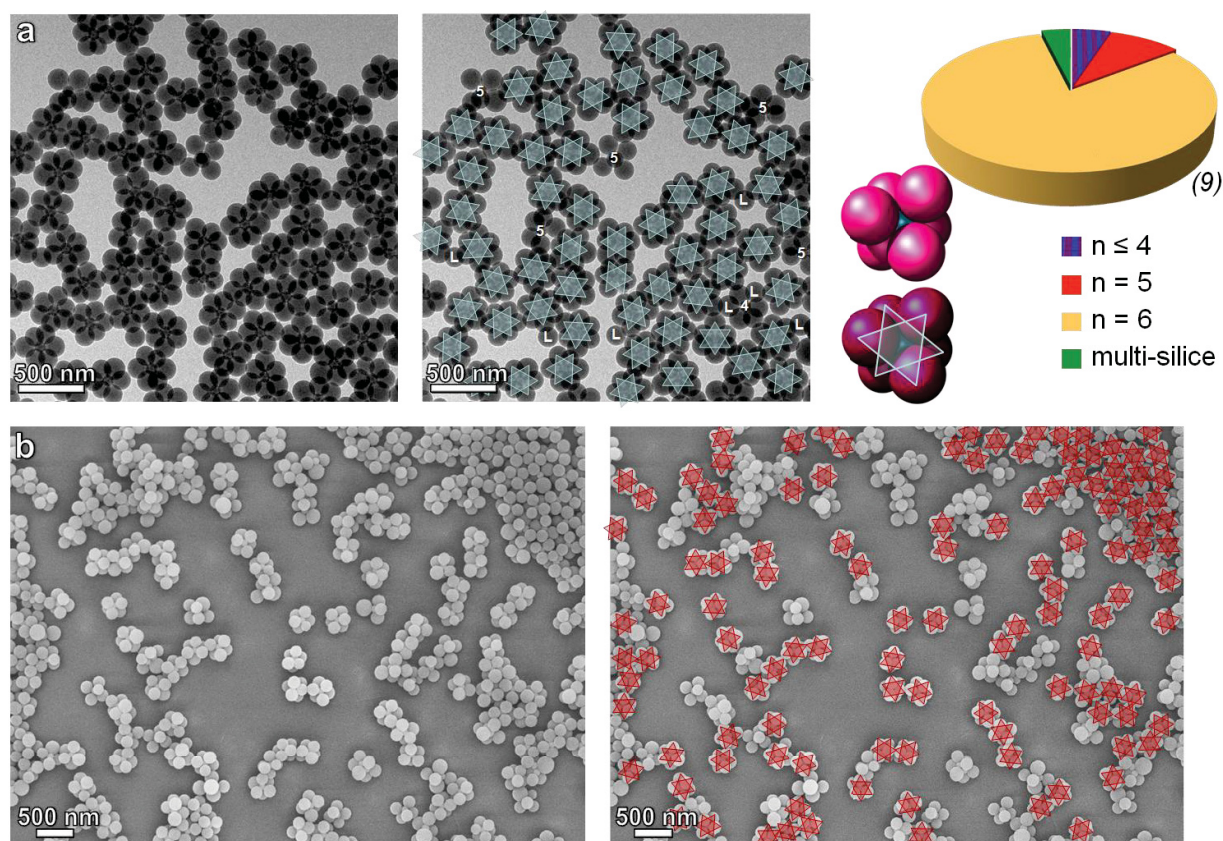


Figure III.6 – Préparation de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS menant à des tétrapodes avec $D_{Si} = 54,5$ nm et $N_{Si} = 18.10^{15}$ part/L (Réf. T, Tab. III.1) : (a) Cliché MET avec 88 tétrapodes et 3 particules de latex libres ($\tau = 100$ %) et statistiques globales ; (b) Cliché MEB avec 42 tétrapodes (+2 ?) et 9 autres clusters ($\tau = 79 - 83$ %). (MEB par S. Gomez réalisée au CREMEM).

La robustesse de la voie de synthèse est vérifiée avec des préparations de tétrapodes (Réf. T, Tab. III.1) et d'hexapodes (Réf. H, Tab. III.1) répétées plusieurs fois et menant dans tous les cas à des rendements en morphologie supérieurs à 75 % (*cf.* Annexe 5). Il est bon de noter que les écarts-types des valeurs de D_{PS} et de N_{PS} sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés pour les polymérisations sans silice à 5 et 10 % de SDS (*cf.* chapitre II).

Si les populations de particules de PS ne sont pas monodisperses au même titre que celles obtenues dans le chapitre précédent (polymérisation sans silice), elles apparaissent tout de même relativement homogènes en taille (du moins sur les clusters majoritaires, les nodules de PS des sous-produits sont davantage polydisperses). Une valeur de PDI de $1,017 \pm 0,011$ peut être estimée à partir des clichés MET sur l'ensemble des préparations d'hexapodes. Les tétrapodes semblent légèrement moins homogènes en taille avec $PDI = 1,028 \pm 0,010$ et beaucoup d'entre eux présentent un nodule (voire deux) plus gros que les autres. Les nodules plus gros, pour les tétrapodes mais aussi et surtout sur les sous-produits, sont sans doute le résultat d'une coalescence de deux nodules au cours de la croissance (*cf.* section III.B).



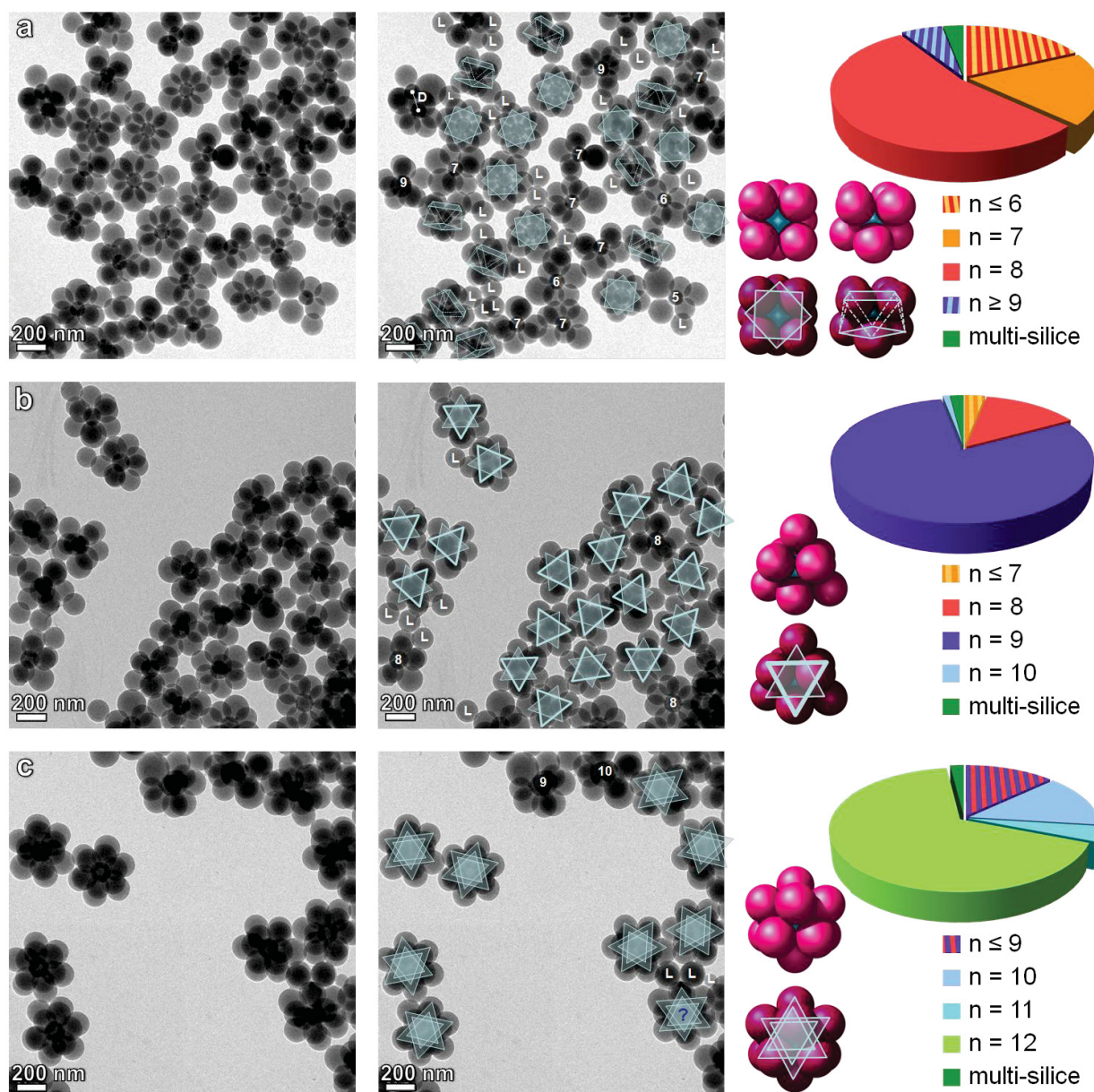


Figure III.8 – Clichés MET et statistiques globales de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS : (a) octopodes avec $D_{Si} = 110,2$ nm et $N_{Si} = 5,2 \cdot 10^{15}$ part/L (Réf. O, Tab. III.1) : 20 octopodes sur 34 germes ; (b) nonapodes avec $D_{Si} = 123,4$ nm et $N_{Si} = 3,7 \cdot 10^{15}$ part/L (Réf. N, Tab. III.1) : 19 nonapodes sur 22 germes ; (c) dodécapodes avec $D_{Si} = 145,6$ nm et $N_{Si} = 2,5 \cdot 10^{15}$ part/L (Réf. D, Tab. III.1) : 8 (+ 1 ?) dodécapodes sur 12 germes.

Les nonapodes – observés pour la première fois que récemment⁵ – possèdent une structure atypique encore non étudiée (sur la base d'un prisme triangulaire triaugmenté comme suggéré ?) et sont ici obtenus avec un haut rendement de 80 %.

Pour mieux apprécier la régularité de ces clusters et déterminer sans ambiguïté leur structure, des travaux de cryo-TE sont entrepris (sauf pour les octopodes au rendement plus faible et dont la structure de type anti-prisme à base carrée a déjà été démontrée par cette technique⁶).

A.3.2. Etude des structures par cryo-tomographie électronique (cryo-TE)

A.3.2.1. La cryo-tomographie électronique (cryo-TE)

La cryo-MET rend accessible l'observation à la température de l'azote liquide d'objets d'une suspension aqueuse dans un état « congelé-hydraté » proche de leur état en solution.^{7,8} Cette technique, très appréciée des biologistes pour caractériser leurs systèmes aux structures parfois fragiles, est également adaptée pour l'observation des clusters silice/PS (pas d'étape de séchage).⁶

La cryo-TE est une extension de la cryo-MET en permettant de reconstruire un volume tridimensionnel d'un objet à partir d'images collectées à différents angles.⁹ L'utilisation d'un microscope muni d'un porte-objet rotatif permet d'acquérir une série de projections (ici entre -65° et $+65^\circ$). Ces images sont dans un premier temps alignées sur l'axe de rotation, notamment grâce à des marqueurs ajoutés à l'échantillon (des nanoparticules d'or dans notre cas). Puis, à partir de ces données et des angles correspondants, le volume – ou tomogramme – est calculé par rétroprojection pondérée (voir Annexe 6).

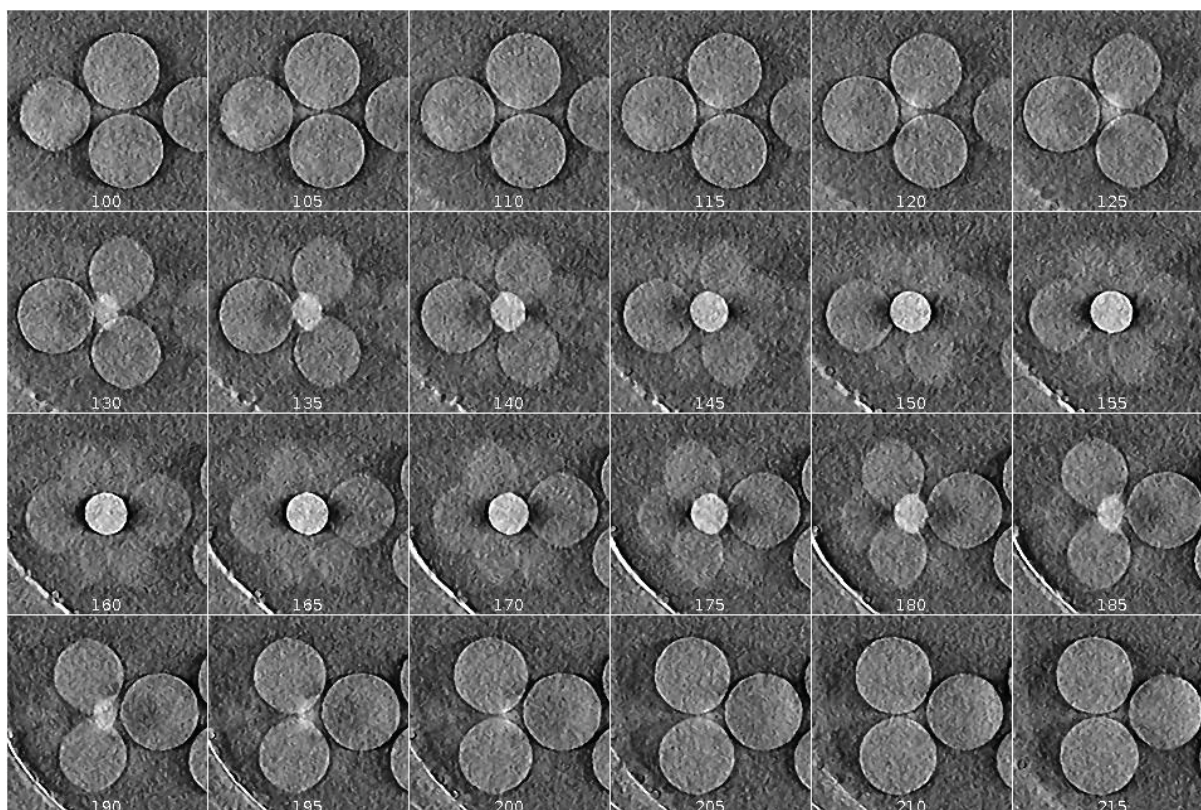


Figure III.9 – Coupes en Z extraites d'un sous-tomogramme d'hexapode (Réf. H, Tab. III.1). L'indice représente le numéro de coupe à l'intérieur du volume. Par convention, le contraste est inversé par rapport aux images de cryo-MET.

La cryo-TE est appliquée à quatre préparations : $N_{PS/Si} = 4, 6, 9, 12$ correspondant respectivement aux références T, H, N et D du Tableau III.1. Au total, une trentaine de séries d'images sont collectées à haute ($\times 14000$) ou à basse ($\times 5000$) résolution. Des volumes sont calculés pour chacune de ces acquisitions, puis des sous-tomogrammes contenant un seul cluster en sont extraits (voir le protocole en Annexe 6). La Figure III.9 présente un exemple de sous-tomogramme d'hexapode représenté sous forme de coupes montrant les densités de la silice (en clair au centre) et des nodules de PS (plus sombres). La Figure III.10 présente le résultat de ces traitements avec un exemple de chacune des morphologies représenté en rendu volumique direct sous des points de vue différents pour pouvoir visualiser l'organisation 3D des nodules.

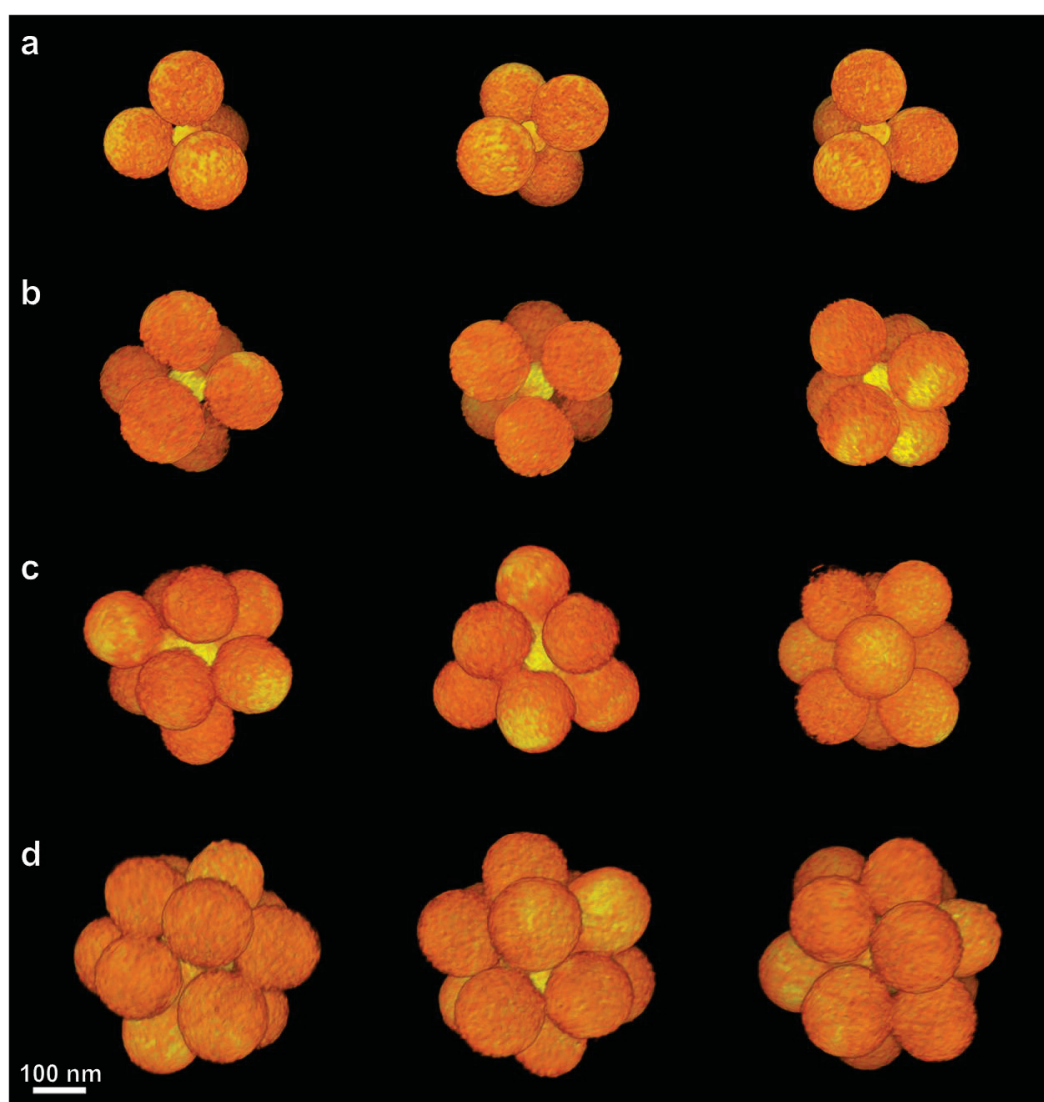


Figure III.10 – Différentes vues de sous-tomogrammes de cryo-TE correspondant aux clusters silice/PS des préparations selon le protocole 6 et présentées dans le Tableau III.1 : (a) un tétrapode (Réf. T), (b) un hexapode (Réf. H), (c) un nonapode (Réf. N) et (d) un dodécapode (Réf. D).

A.3.2.2. Les clusters silice/PS sont-ils des polyèdres réguliers ?

Les morphologies observées dans la Figure III.10 suggèrent des structures géométriques particulières, les centres des nodules semblant dessiner pour $N_{PS/Si} = 4, 6, 9$ et 12 respectivement : un tétraèdre, un octaèdre, un prisme triangulaire triaugmenté (le solide de Johnson noté J_{51}) et un icosaèdre.

Pour vérifier la géométrie et la régularité des morphologies des clusters, deux méthodes sont utilisées : (i) l'une manuelle qui consiste à sélectionner interactivement les centres de coordonnées (X,Y,Z) des nodules assimilables à des sphères puis à calculer les distances euclidiennes entre les nodules voisins, (ii) l'autre méthode utilise directement les sous-tomogrammes et cherche à les aligner en 3D sur des volumes de référence calculés à partir de polyèdres réguliers. Pour cela, des modèles 3D sont générés avec ImageJ (voir Annexe 6 pour les détails) à partir de sphères positionnées (par translations en X, Y et Z) sur les sommets des polyèdres réguliers correspondants. Les sous-tomogrammes sont ensuite alignés en 3D (en rotations) sur ces volumes de référence avec le logiciel de traitement et d'analyse d'images SPIDER (commande OR 3Q – méthode d'alignement 3D cherchant à maximiser le coefficient de corrélation entre les deux volumes selon une méthode quasi-newtonienne).

Tableau III.2 – Distances euclidiennes moyennes entre les centres des nodules les plus proches pour les clusters à 4, 6, 9 et 12 nodules.

Morphologie	Distance (nm)	Ecart-type (nm)
Tétrapode	187	10
Hexapode	189	2
Nonapode	193	21
Dodécapode	201	6

Le Tableau III.2 montre que les distances euclidiennes inter-nodules des tétrapodes, des hexapodes et des dodécapodes sont semblables avec une faible variabilité des longueurs, ce que confirme la méthode d'alignement 3D avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,3, 0,44 et 0,33. La Figure III.11 a,b,d présente le résultat après application des symétries sur chacune de ces morphologies. Hormis l'aspect lissé des sous-tomogrammes après symétrisation (par exemple, le dodécapode est symétrisé 60 fois – cf. Annexe 6), aucune déformation des nodules n'est à constater par rapport aux volumes bruts de la Figure III.10.

Pour les nonapodes, la méthode d'alignement 3D détecte une symétrie D3 avec un coefficient de corrélation plus faible ($f=0,18$). De plus, il faut noter que pour les distances inter-nodules, l'écart-type est le plus élevé parmi les morphologies étudiées. En enlevant les trois longueurs les plus grandes, une moyenne de 186 nm avec un écart-type de 10 sont calculés, ce qui nous place dans la même gamme de variabilité que les tétrapodes. Ces trois longueurs correspondent aux arêtes du prisme triangulaire servant à la construction de ce polyèdre. Cet étirement peut s'expliquer par la présence du germe central et aussi aux 3 nodules en position équatoriale qui doivent être en contact avec ce germe.

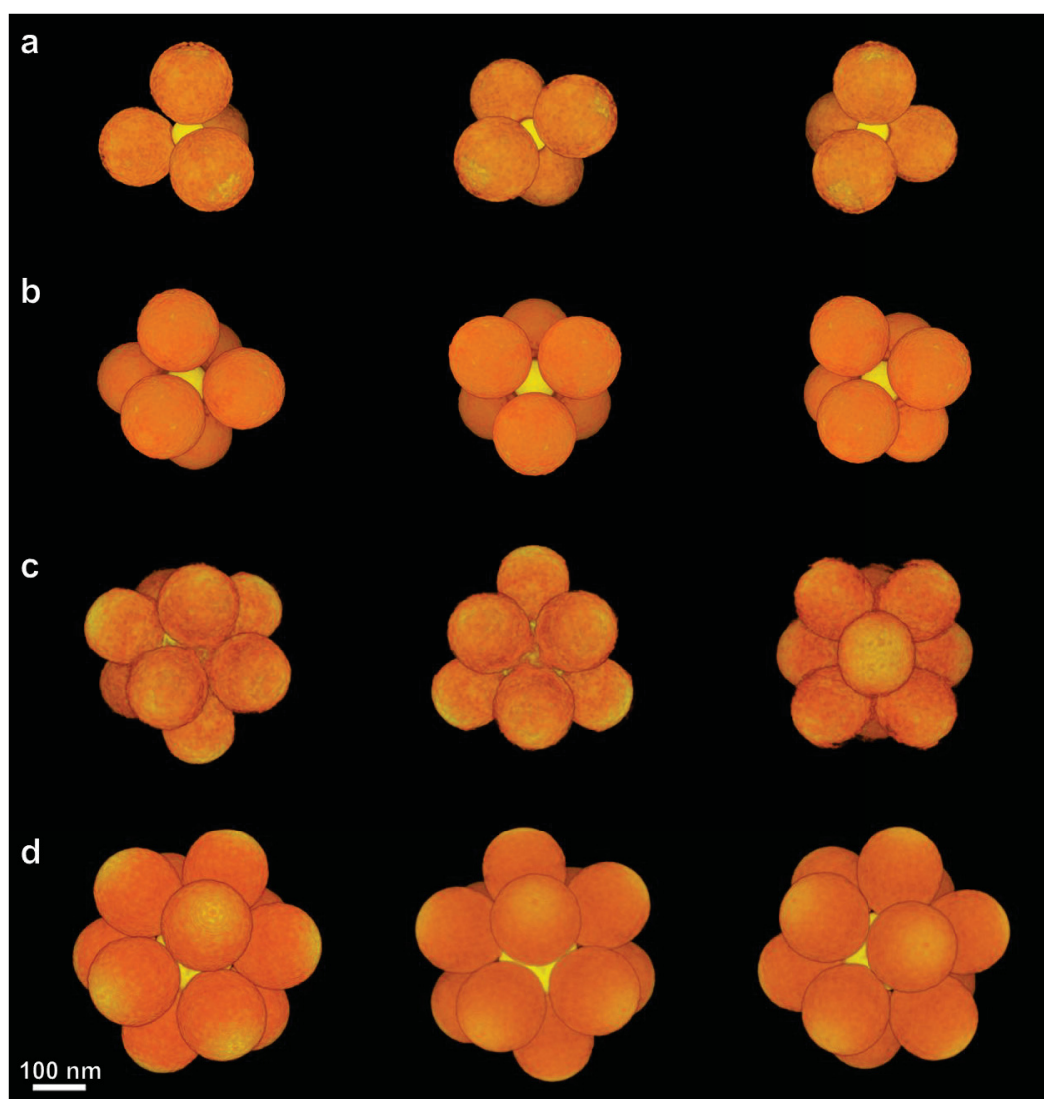


Figure III.11 – Différentes vues de sous-tomogrammes symétrisés de cryo-TE correspondant aux clusters silice/PS des préparations selon le protocole 6 et présentées dans le Tableau III.1 : (a) un tétrapode (Réf. T), (b) un hexapode (Réf. H), (c) un nonapode (Réf. N) et (d) un dodécapode (Réf. D).

Les morphologies étudiées adoptant une disposition proche de celles des polyèdres réguliers (hormis le nonapode), il nous paraît intéressant maintenant d'étudier des modèles traitant ce genre d'assemblages et qui pourraient expliquer nos résultats.

A.3.3. Comparaison des résultats à des modèles d'agrégation de sphères compactes

A.3.3.1. Principes des modèles

L'assemblage compact de sphères dures, sous diverses variantes, fait depuis longtemps l'objet d'études dans le domaine des mathématiques. Par exemple, en 1694, Newton et Gregory discutaient déjà du nombre de sphères pouvant être placées au contact d'une sphère centrale de même taille, débat aujourd'hui appelé problème de « la treizième sphère » ou du « *kissing number* ». La réponse – à savoir le nombre de 12 sphères – n'est aujourd'hui plus débattue. Cependant, sa démonstration rigoureuse – relativement complexe – continue de passionner la communauté.¹⁰






Concernant l'association de n sphères de même taille, plusieurs approches peuvent être suivies pour résoudre le problème. Elles reposent sur la minimisation d'énergie via par exemple, le potentiel de Lennard-Jones, le second moment d'inertie ou encore le potentiel de Coulomb.^{11,12} Pour $3 \leq n \leq 7$, les structures trouvées sont couramment les mêmes, à savoir dans l'ordre : le triangle, le tétraèdre, la bipyramide à base triangulaire, l'octaèdre et la bipyramide à base pentagonale.

Dans notre cas, en considérant les particules de silice et de polystyrène comme des sphères parfaites, le problème est légèrement différent : les clusters sont définis comme une sphère centrale de taille D_{Si} avec $N_{PS/Si}$ sphères de taille D_{PS} à sa surface. Il existe des rapports critiques en taille D_{PS}/D_{Si} – ou volumique, noté R_V – pour lesquels les $N_{PS/Si}$ sphères arrivent au contact les unes des autres. Au-delà de ces limites géométriques, soit les sphères ne sont plus en contact avec le germe central, soit elles s'interpénètrent.

Cette limite est triviale pour le cas $N_{PS/Si} = 3$ puisque la structure est un simple triangle : $D_{PS}/D_{Si} = \sqrt{3}$. Les valeurs sont aussi exactement connues pour les cas $N_{PS/Si} = 4, 6$ et 12 qui sont décrits par 3 solides de Platon : le tétraèdre, l'octaèdre et l'icosaèdre (les 3 structures respectives adoptées par les tétrapodes, les hexapodes et les dodécapodes vus précédemment par cryo-TE). Pour $N_{PS/Si} = 8$, la structure privilégiée de type anti-prisme à base carrée (la structure cubique n'offrant pas la même compacité) permet également de déduire un rapport critique (Tableau III.3). Pour les autres structures, les rapports de taille critiques

peuvent être approchés numériquement, comme l'ont fait par exemple Tomalia *et coll.* par une méthode d'essais et erreurs.¹³ Leurs valeurs permettent de compléter la limite géométrique au-delà de laquelle les structures ne sont plus accessibles.

Tableau III.3 – Structures et rapports pour les cas simples donnant une solution exacte. R_V est le rapport entre le volume des $N_{PS/Si}$ nodules sur le volume du germe central.

$N_{PS/Si}$	D_{PS}/D_{Si} max.	R_V max.	Structure géométrique	Cluster modèle
3	6,4641	810,3	Triangle	
4	4,4495	352,4	Tétraèdre	
6	2,4142	84,4	Octaèdre	
8	1,5496	29,8	Anti-prisme à base carrée	
12	1,1085	16,3	Icosaèdre	

Cette approche purement géométrique ne tient pas compte des interactions entre les objets constitutifs des clusters. C'est pourquoi, une étude antérieure – sur les clusters silice/PS préparés avec le système NP30 – s'est penchée sur un modèle visant à minimiser l'énergie des assemblages.¹⁴ Le modèle choisi – développé par Battye,¹⁵ – considère deux termes, l'un représentant l'attraction entre les nodules et le germe central, l'autre la répulsion entre deux nodules :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^n m_i |y_i|^2 - \sum_i^n \sum_{j<i} y_{ij} \quad (\text{III.2})$$

Ainsi, il est possible d'exprimer la taille optimale de la particule centrale en fonction du nombre de nodules de PS présents à sa surface, la constante K étant propre à une taille de nodule donnée :

$$D_{Si} = K \left(\frac{2N_{PS/Si}}{3} - \frac{1}{2N_{PS/Si}} \right) \quad (\text{III.3})$$

A.3.3.2. Une corrélation partielle avec les préparations de clusters silice/PS

Les préparations de tétrapodes, d'hexapodes, d'octopodes et de nonapodes présentées précédemment ont chacune un diamètre moyen D_{PS} voisin (149 nm en moyenne), ce qui autorise leur comparaison directe via un modèle de Battye. Les données expérimentales (D_{Si} et $N_{PS/Si}$) corrélaient relativement bien ce modèle avec une valeur $K = 21,23$ pour l'Equation (III.3) (en violet dans le Tableau III.4 et sur la Figure III.14). Une nouvelle fois, après les travaux effectués sur le système NP30 seul, ce modèle semble être adapté pour décrire l'obtention de certaines morphologies à partir des valeurs de D_{Si} (pour une taille de nodule donnée, ici $D_{PS} = 149$ nm).

Tableau III.4 – Caractéristiques des préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS. Deux types de préparations sont à distinguer : celles qui corrélaient un modèle de Battye (en violet) et qui permettent de calculer des valeurs D_{Si} pour d'autres morphologies (toujours pour $D_{PS} = 149$ nm) visées alors avec d'autres expériences (en bleu).

$N_{PS/Si}$ attendu	3	4	5	6	7	8	9	10
$N_{PS/Si}$ maj. exp.	4	4	4	6	6	8	9	12
D_{Si} calc. (nm)	38,9	54,0	68,6	83,1	97,5	111,9	126,2	140,5
D_{Si} exp. (nm)	43,6	54,5	68,6	85,4	95,5	110,2	123,4	145,6
D_{PS} exp. (nm)	156,7	145,0	161,0	150,5	152,0	150,1	150,0	168,6
D_{PS} / D_{Si} calc.	3,83	2,76	2,17	1,79	1,53	1,33	1,18	1,06
D_{PS} / D_{Si} exp.	3,60	2,66	2,35	1,76	1,59	1,36	1,22	1,16
R_V calc.	168	84,1	51,1	34,4	25,1	18,8	14,8	11,9
R_V exp.*	171	54,0	40,9	36,4	32,2	22,6	25,0	20,6

*estimé à l'échelle de la préparation (V_{PS}/V_{Si} global) et tenant alors compte des particules de PS libres, contrairement à R_V calc.

Ayant 4 morphologies obéissant à la même loi, il est décidé de chercher les autres types de clusters avec les tailles optimales de germes prédites par ce modèle. Trois préparations supplémentaires sont donc réalisées ciblant les tripodes, les pentapodes et les heptapodes (Tableau III.4). Le cas des décapodes peut être comparé à la préparation des dodécapodes réalisées précédemment avec une taille de germes voisine (mais une valeur D_{PS} supérieure à 149 nm). En raison des écarts de tailles à déplorer, il est plus judicieux de raisonner en termes de rapport de taille D_{PS}/D_{Si} ou en rapport volumique R_V afin de comparer les préparations entre elles mais aussi avec les modèles.

Les 4 nouvelles préparations viennent remettre en cause le modèle pourtant construit à partir de 4 expériences proches : aucune des morphologies attendues n'est obtenue majoritairement.

Par exemple, le système préfère former des dodécapodes plutôt que des décapodes qui étaient attendus, malgré un rapport D_{PS}/D_{Si} supérieur à la valeur calculée par le modèle (qui devrait au contraire réduire la valeur N_{PS}/N_{Si}) et également $N_{PS}/N_{Si} = 10,8 < 12$.

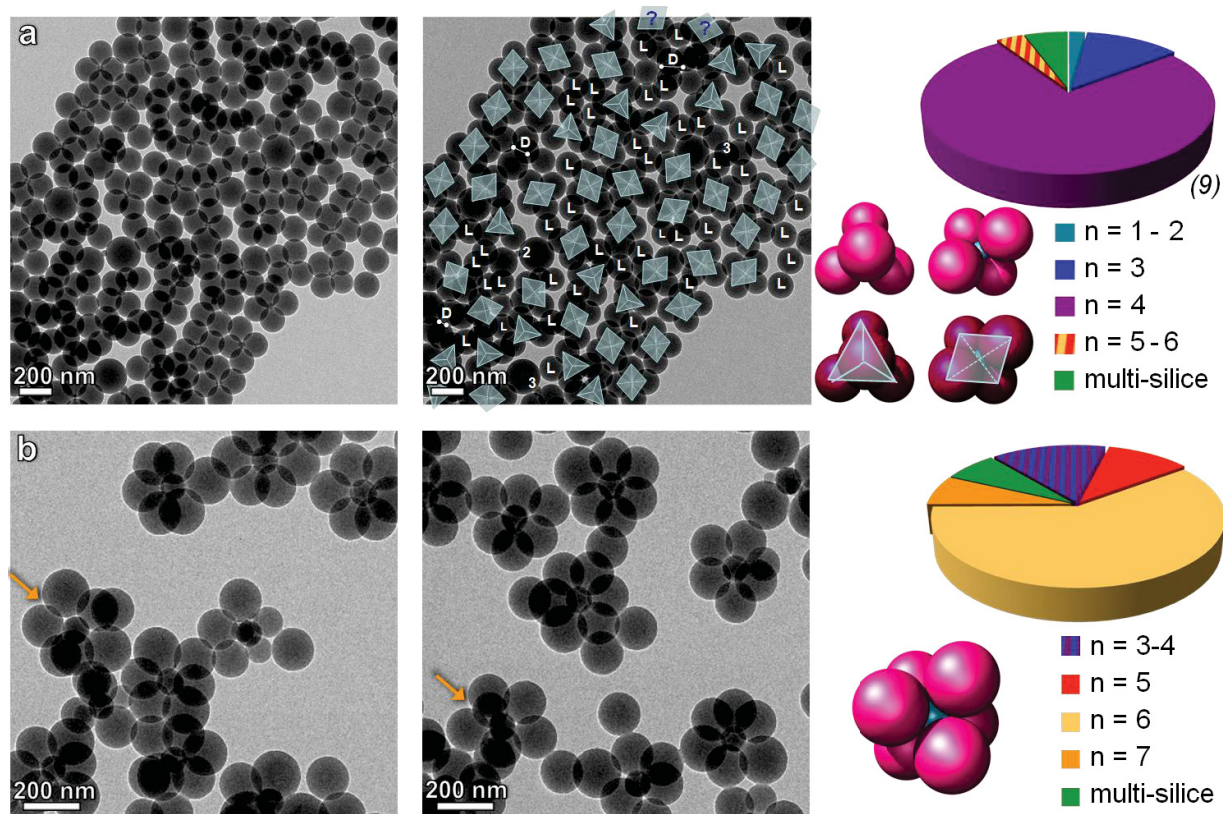


Figure III.12 – Clichés MET et statistiques de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS : (a) Tripodes attendus avec $D_{Si} = 43,6$ nm et $N_{Si} = 1,1 \cdot 10^{16}$ part/L : 52 tétrapodes (+ 2 ?) sur 63 germes ; (b) Heptapodes attendus avec $D_{Si} = 95,5$ nm et $N_{Si} = 6,1 \cdot 10^{15}$ part/L : rares heptapodes désignés par les flèches.

La tentative de préparation de tripodes avec des germes de 43,6 nm permet en réalité de former des tétrapodes, et qui plus est à 76 ± 4 % (écart-type déterminé sur 9 expériences, Figure III.12a). Les sous-produits sont les mêmes que ceux obtenus avec la préparation avec les germes de 55,4 nm (Réf. T, Tab. III.1), en majorité des tripodes à 12,5 % alors qu'ils étaient attendus majoritaires. Il est vrai que le rapport de taille D_{PS}/D_{Si} est inférieur à celui ciblé (3,60 au lieu de 3,83), laissant alors davantage d'espace aux nodules en surface des germes. Cependant, ce rapport reste bien éloigné de 2,76 qui correspond à la valeur optimale d'après le modèle de Battye pour obtenir les tétrapodes.

Pour les clusters à 7 nodules, la préparation aboutit à la production d'hexapodes à environ 60 % (Figure III.12b). Le rapport expérimental est légèrement supérieur à la valeur attendue (1,59 pour 1,53). Mais la très faible proportion en heptapodes (seulement 7 %) peut-elle être expliquée simplement par cette divergence de paramètres ?

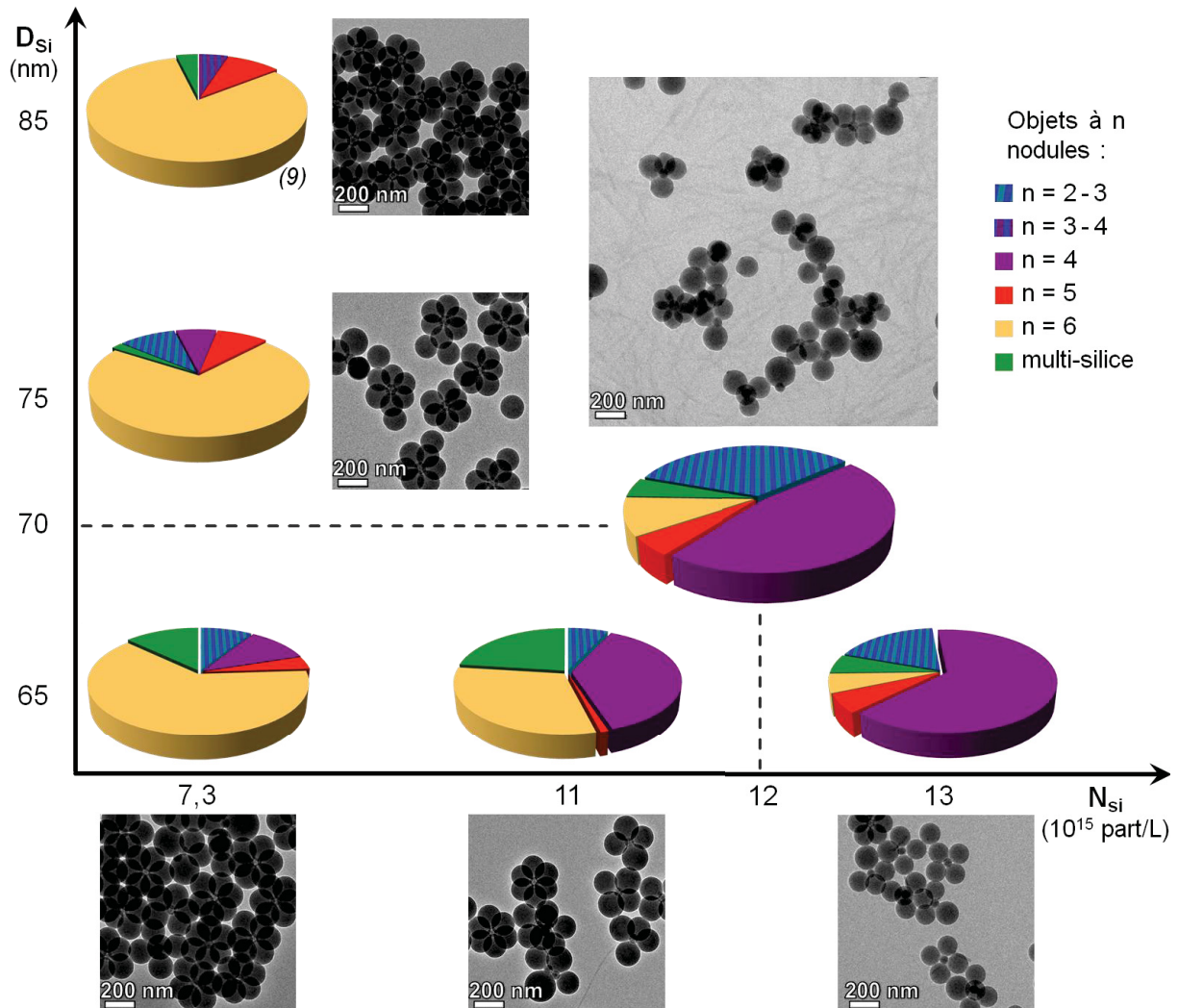


Figure III.13 – Clichés MET et statistiques de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS à diverses valeurs D_{Si} et N_{Si} .

L'essai réalisé pour obtenir des pentapodes présente là encore un rapport de taille supérieur à celui visé (2,35 pour 2,13). Cet écart explique sans doute en partie la tendance à former des tétrapodes pour le système. Parmi les objets préparés, qui sont assez polydisperses en forme et en taille, seulement 5 % sont des pentapodes (au centre de la Figure III.13). Afin d'explorer cette morphologie, une série supplémentaire de préparations est conduite à partir du système référence des hexapodes en jouant sur les paramètres D_{Si} et N_{Si} (Figure III.13). Simplement en diminuant la taille des germes de silice, le système continue de favoriser la

formation d'hexapodes avec un rendement qui s'affaiblit. En augmentant la concentration en germes de 65 nm de diamètre, le système évolue vers la formation de tétrapodes. En aucun cas les pentapodes n'apparaissent majoritaires, ils restent mêmes marginaux (maximum 9 %).

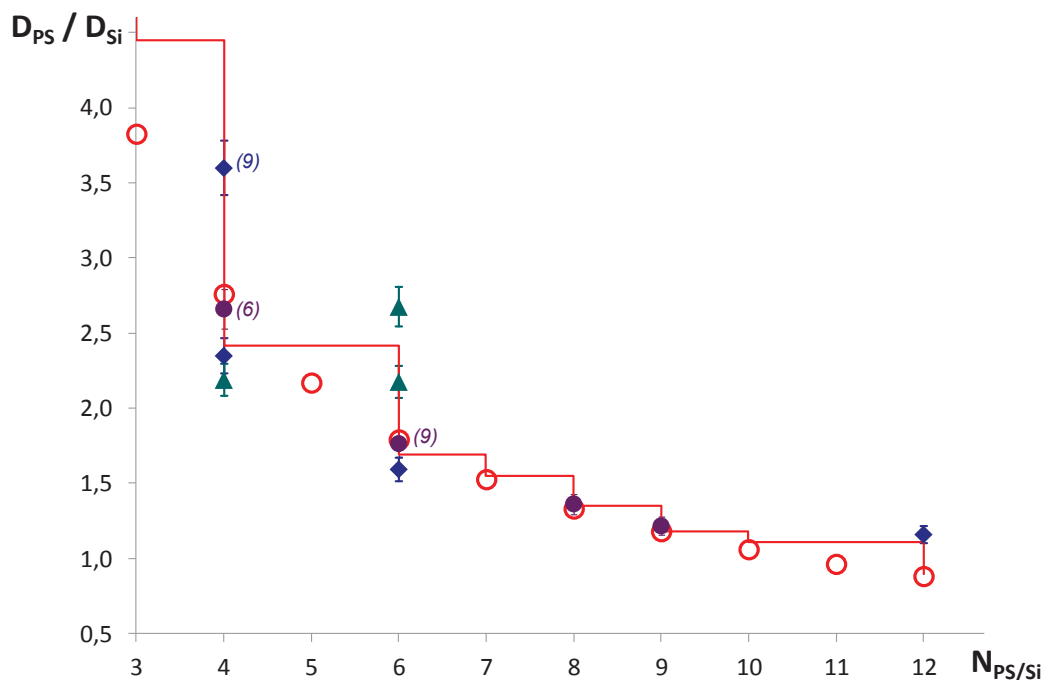


Figure III.14 – Rapports de taille et morphologies majoritaires obtenues lors de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 5 % de SDS : les 4 expériences corrélant un modèle de Battye (points en violet), les expériences ciblant d'autres morphologies d'après ce modèle (losanges en bleu), les expériences supplémentaires de la Figure III.13 visant les pentapodes (triangles en vert) et comparaison avec les deux modèles : limite géométrique (courbe rouge) et Battye (cercles en rouge).

Toutes ces préparations qui n'aboutissent pas aux morphologies attendues (notamment celles visant à former des pentapodes) mettent en évidence sur la Figure III.14 des domaines d'existence relativement larges pour les hexapodes et les tétrapodes. En remarque, Tomalia *et coll.* n'ont pas considéré les morphologies à 5 et 11 sphères, mais leur explication reste empirique.¹³

De plus, sur la Figure III.14, pour les hexapodes avec $D_{Si} = 65$ nm et les dodécapodes, la limite géométrique est dépassée ($D_{PS}/D_{Siexp.} > D_{PS}/D_{Si max.}$), ce qui aurait pour conséquence d'obtenir ces morphologies avec des nodules s'interpénétrant. Deux hypothèses pourraient alors expliquer de tels assemblages :

(i) la polydispersité en taille des particules de latex pourrait permettre à des nodules plus petits de libérer davantage d'espace autour du germe central. Ainsi, même si un rapport

D_{PS}/D_{Si} moyen peut être estimé supérieur à la limite géométrique, à l'échelle d'un objet le problème pourrait être résolu en considérant la taille de chaque nodule,

(ii) une légère déformation des nodules proche de la zone de contact avec le germe (en forme de « montgolfière ») n'est pas à exclure à la vue de certains sous-tomogrammes de dodécapodes. Cependant, une étude quantitative avec une approche statistique serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

A.4. Des avancées certaines grâce au système mixte de tensioactifs 95/5, mais un protocole qui n'est pas rigoureusement maîtrisé

Dans cette première partie, l'utilisation de 5 % de SDS lors de la polymérisation en émulsionensemencée améliore sensiblement la préparation des clusters silice/PS sur plusieurs points :

- la conversion totale atteinte relativement rapidement permet d'obtenir des nodules matures avec peu de styrène résiduel,
- de hauts rendements sont accessibles (~ 80 %), du moins démontrés pour trois morphologies : les hexapodes, les tétrapodes et les nonapodes,
- la robustesse et la reproductibilité sont vérifiées, notamment sur trois protocoles qui ont été répétés (les hexapodes et les tétrapodes avec $D_{Si} = 43,6$ et $54,5$ nm) permettant d'avoir des valeurs moyennes (D_{PS} , N_{PS} et rendements, *cf.* Annexe 5).

Cependant, le système et surtout sa compréhension et sa maîtrise présentent des limites :

- les nodules présentent une certaine polydispersité en taille qui pourrait être encore améliorée, une distribution en taille qui n'est d'ailleurs pas prise en compte dans les modèles considérés jusqu'ici,
- l'optimisation est laborieuse : l'ajustement des paramètres N_{Si} et D_{Si} se fait pas à pas, sans réelle prédiction quantitative (même si leur influence est connue),
- l'utilisation de modèles d'agrégation de sphères ne permet pas d'expliquer complètement les résultats, notamment certaines morphologies qui semblent présenter des domaines d'existence plus larges que d'autres.

Afin d'aller plus loin, il semble judicieux de se pencher davantage sur les phénomènes qui régissent la formation des clusters, à savoir la nucléation puis la croissance des nodules à la surface des germes de silice. Pour cela plusieurs approches sont envisagées :

- un suivi cinétique par cryo-TE de la préparation d'hexapodes (le système de référence), qui pourra être comparé à celui effectué pour le système NP30 seul (cf. chapitre I),
- une étude sur le taux de SDS qui permet *a priori* de moduler les étapes de nucléation, croissance et coagulation,
- la construction d'un modèle de nucléation-croissance hétérogène adapté à notre système.

B - Vers la compréhension et la modélisation des mécanismes de nucléation-croissance des nodules de PS

B.1. La formation des hexapodes suivie par cryo-TE

Il n'est pas aisé d'observer la formation des clusters silice/PS aux premiers instants de la réaction. Comme déjà évoqué (chapitre I), lorsque la conversion du styrène est faible, les nodules sont gonflés de monomère et déformables. Une observation en MET aboutit inévitablement à la déstructuration des clusters. De plus, la faible densité des nodules vis-à-vis des germes de silice ne permet pas de les distinguer convenablement. La cryo-TE, permettant d'apprécier les structures 3D d'objets figés dans leur état hydraté, apparaît alors comme un outil plus approprié. Cette approche a déjà fait ses preuves pour le suivi cinétique d'une préparation de clusters silice/PS (des octopodes) via le système NP30 seul avec des germes de 170 nm.⁶ Les travaux ont montré l'existence de petits nodules de PS dès les premières minutes de la réaction. Leur nombre estimé à 10 - 15 au début diminue au cours du temps pour atteindre une valeur égale ou inférieure à 8.

Afin d'explorer la formation des hexapodes avec le système de référence à 5 % de SDS et $D_{Si} = 85$ nm, plusieurs tomogrammes sont collectés aux temps $t = 2; 5; 10$ et 30 min ($t = 0$ correspondant à l'ajout de l'amorceur), les reconstructions 3D étant calculées selon le protocole décrit en Annexe 6. Parmi tous les sous-tomogrammes, la Figure III.15 montre deux exemples représentatifs des clusters observables pour chacun des temps de prélèvement.

En comparant directement avec les données du système NP30 seul, à la vue de la certaine polydispersité en taille des nodules, les diamètres peuvent être considérés comme comparables, alors que leur nombre par germe est plus faible (Tableau III.5). Il est cependant plus judicieux de comparer les deux systèmes en tenant compte de la taille des germes de silice en déterminant une densité de nodules par unité de surface de silice notée t_{PS} (Figure III.16).

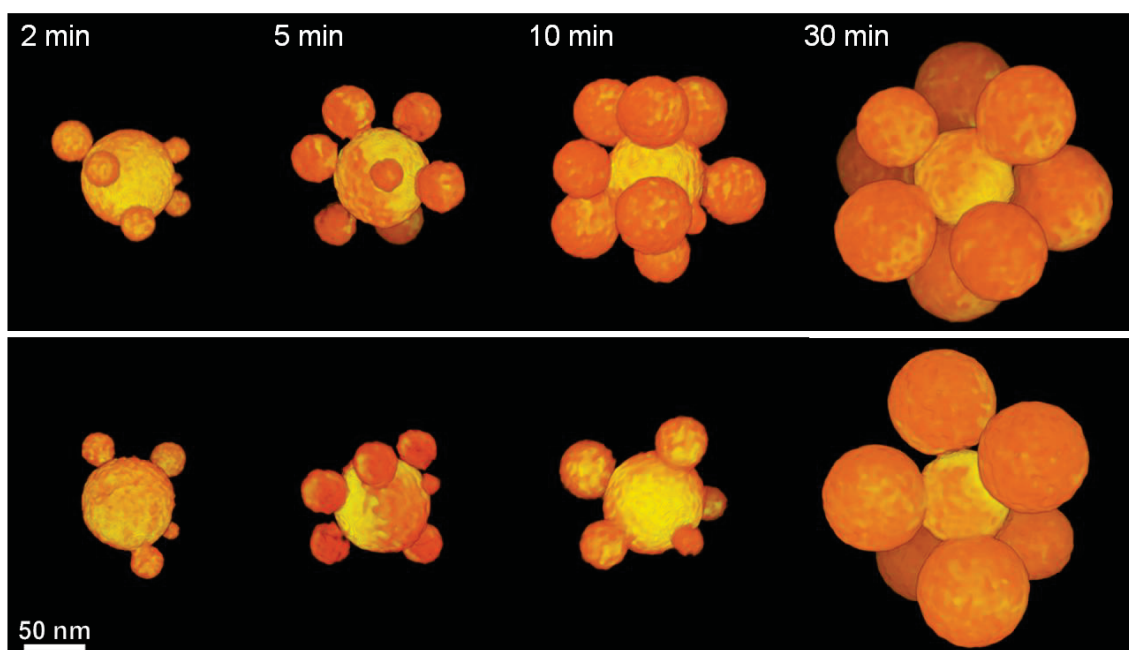


Figure III.15 – Suivi cinétique par cryo-TE de la formation des hexapodes selon le protocole 6 à 5 % de SDS et $D_{Si} = 85$ nm (Réf. H, Tab. III.1). A chaque temps, deux exemples de sous-tomogrammes représentatifs sont présentés.

Tableau III.5 – Caractéristiques estimées à partir de quelques objets observés par cryo-TE lors des suivis cinétiques de la formation des clusters silice/PS.

	Temps (min)	2	5	10	30	120
Système NP30 seul ⁶ (octopodes)	σ (%)	-	1	3	5	18
	D_{PS} (nm)	-	30	60	110	185
	$N_{PS/Si}$	-	10 / 15	10 / 15	≤ 8	≤ 8
Notre système 95/5 (hexapodes)	σ (%)	-	-	-	35	70
	D_{PSmoy} (nm)	29	40	48	90	140 *
	D_{PSmin} (nm)	15	20	29	75	PDI = 1,01*
	D_{PSmax} (nm)	38	52	60	97	
$N_{PS/Si}$	4 / 6	6 / 7	5 / 10	6 / 8	6 *	

*valeurs déterminées par analyse de clichés MET.

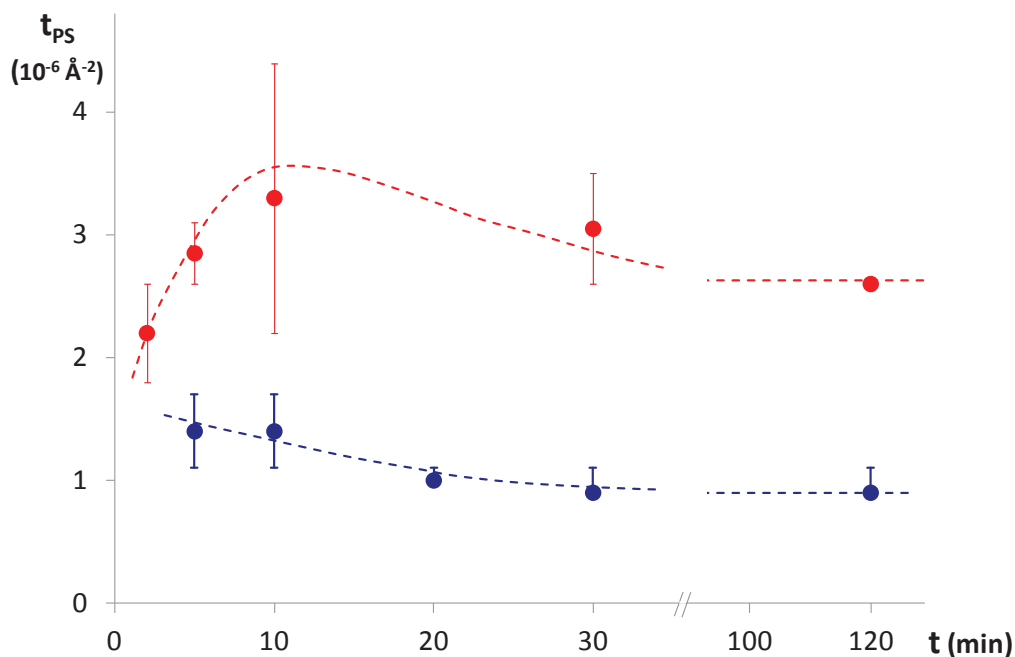


Figure III.16 – Evolution du nombre de nodules par unité de surface de silice pour quelques objets observés par cryo-TE lors des suivis cinétiques de formation des clusters silice/PS avec le système NP30 seul (en bleu) et le système 95/5 (en rouge).

Les résultats de ce suivi de formation des hexapodes confirment plusieurs interprétations vis-à-vis de (i) la nucléation et (ii) la croissance des particules de PS.

(i) L'observation de nuclei en surface de la silice dès les premiers instants de la réaction (2 min) est un argument en faveur d'une nucléation de type hétérogène. De plus, peu de particules de latex libres, qui seraient issues d'une nucléation homogène, sont mises en évidence. Comme attendu, la nucléation des nodules en présence de SDS est plus importante qu'avec le système NP30 seul, elle semble d'ailleurs se poursuivre jusqu'à 10 min de réaction. Une approche statistique de cette étape de nucléation permettrait d'affiner les valeurs de $N_{PS/Si}$, D_{PS} et t_{PS} avancées qui peuvent varier du simple au double selon l'objet considéré (voir Tableau III.5). Cependant une telle étude deviendrait laborieuse en raison du grand nombre de sous-tomogrammes qu'elle nécessite.

(ii) A partir de 10 min, le nombre de nodules à la surface des germes diminue. Cette évolution peut être le signe de deux phénomènes : la coalescence et/ou l'expulsion des nodules. Ces deux événements sont gouvernés par la stabilité relative des particules de latex qui est plutôt faible en début de réaction où la coalescence est favorisée, et plutôt importante pour des taux de conversion avancés où les nodules se repoussent jusqu'à s'expulser. Ce dernier cas est également régi par l'ancrage du nodule sur la surface (*a priori* de plus en plus fort avec la conversion). Cet ancrage plus ou moins lâche pourrait expliquer

l'évolution d'une disposition initiale aléatoire des nodules vers une structure organisée (exemple de l'octopode et de l'hexapode quasiment réguliers dès 30 min). En effet, un lien nodule/silice faible, autorisant une certaine mobilité des nodules à la surface permettrait le réarrangement des nodules sous l'effet des répulsions et de l'encombrement stérique. A l'échelle moléculaire, il faut imaginer que certaines liaisons établies entre la silice et l'agent de couplage MMS, ou entre l'agent de couplage MMS et certaines macromolécules de PS puissent être rompues, ou encore que certaines macromolécules chimiquement liées à la surface soient « sacrifiées » en étant abandonnées à la surface du germe au moment du déplacement des nodules. A ce jour, aucune expérience n'a été menée pour mieux comprendre ce phénomène.

Cette approche apporte des éléments de réponses précieux pour comprendre les mécanismes de nucléation-croissance des nodules, cependant les résultats quantitatifs restent à prendre avec précaution. Le système mixte de tensioactifs nous ouvre naturellement une autre voie pour étudier et comprendre les phénomènes régissant la réaction. En effet, à l'instar de ce qui a été fait dans le chapitre II, la proportion en SDS permet de jouer sur la nucléation, la coalescence et la stabilité des particules de latex.

B.2. Les proportions en tensioactif NP30/SDS

B.2.1. Impact sur les valeurs de D_{PS} et N_{PS} , et comparaison avec le système sans silice

Une série de préparations de clusters silice/PS est menée à partir du protocole de référence donnant les hexapodes simplement en variant le taux en SDS dans le milieu. L'évolution des caractéristiques des particules de latex avec la proportion en SDS est globalement la même avec ou sans silice (Figure III.17) : plus la quantité de SDS est importante, plus les particules de polymère sont nombreuses et petites, et ce de manière relativement bien contrôlée. Les tendances de D_{PS} et de N_{PS} sont d'ailleurs quasi-linéaires dans les deux cas (même si pour N_{PS} l'échelle des ordonnées est logarithmique).

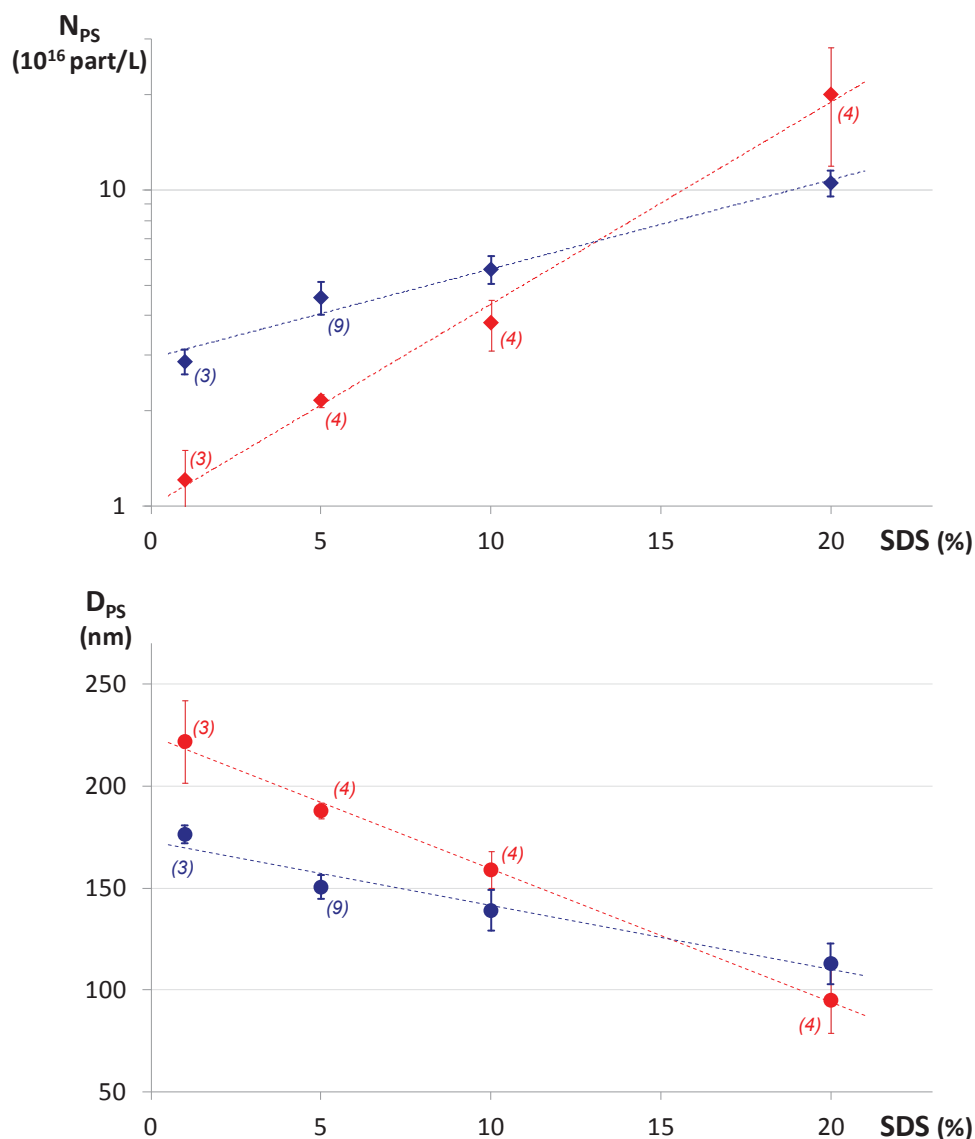


Figure III.17 – Evolution de D_{PS} et N_{PS} avec le taux de SDS, pour des polymérisations en émulsion du styrène selon le protocole 4 (en rouge), et pour des préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 avec $D_{Si} = 85$ nm et $N_{Si} = 7,3 \cdot 10^{15}$ part/L (en bleu).

L'effet stabilisant de la silice est vérifié pour 1, 5 et 10 % de SDS. Cela permet d'ailleurs d'éviter la nucléation secondaire observée à 1 % de SDS sans ajout de silice (cf. chapitre II). Cependant, cette influence est moins ressentie par le système quand le taux en SDS augmente (les tendances pour N_{PS} et D_{PS} se resserrent). Les deux espèces (la silice et le SDS) encourageant chacune la formation des particules, voient leur impact atténué par la présence de l'autre. D'ailleurs, une préparation à 20 % de SDS conduit à des résultats voisins avec ou sans silice (voire à un effet inverse).

B.2.2. Influence sur les morphologies

Simplement en variant les proportions en tensioactifs, trois morphologies sont accessibles : (i) des tétrapodes pour 99/1 (majoritaires à 70 %), (ii) des hexapodes pour 95/5 (haut rendement à 80 %) et (iii) des octopodes pour 90/10 et 80/20 (mais obtenus à seulement 30 - 40 %, voir Figure III.18). De manière générale, en augmentant la quantité de SDS, les particules de latex – plus petites et nombreuses – se retrouvent en plus grand nombre en surface des germes de silice. Cependant, une étude quantitative des paramètres finaux D_{PS}/D_{Si} et N_{PS}/N_{Si} n'expliquerait sans doute pas rigoureusement l'obtention de ces morphologies (à l'instar de ce qui est entrepris en section III.A).

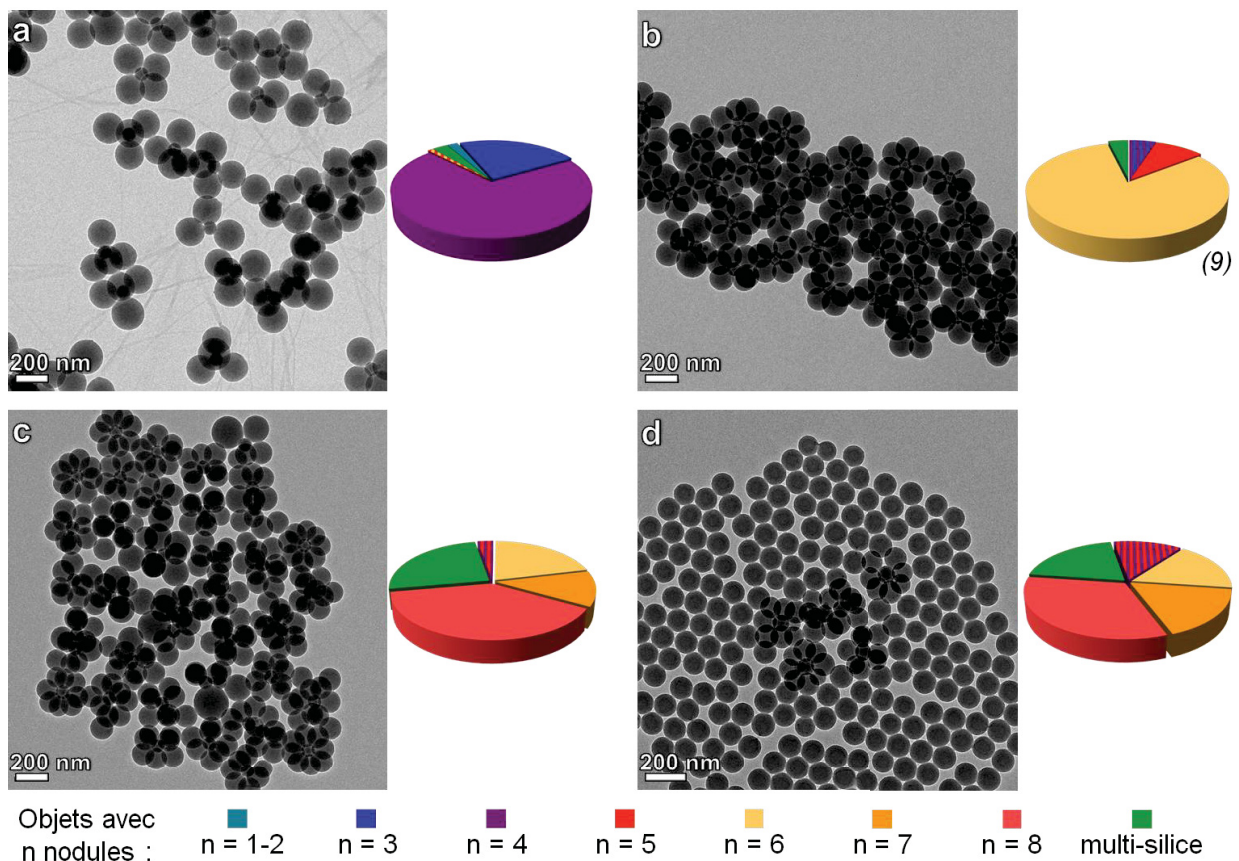


Figure III.18 – Clichés MET et statistiques des préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 avec $D_{Si} = 85 \text{ nm}$, $N_{Si} = 7,3 \cdot 10^{15} \text{ part/L}$ et à différents taux de SDS : (a) 1 ; (b) 5 ; (c) 10 ; (d) 20 %.

B.2.3. Un système aux possibilités multiples

L'introduction de ce nouveau paramètre – le taux de SDS – permet d'ouvrir de nombreuses pistes concernant la préparation de clusters silice/PS. L'étude faite avec les proportions 95/5 pourrait très bien être reconduite par exemple pour 1 % de SDS, et ainsi rendre accessibles certaines morphologies. La Figure III.19 présente deux exemples :

(i) des essais menés à partir de la préparation de tétrapodes avec $D_{Si} = 85$ nm et 1 % de SDS montrent qu'une concentration en germes de silice $N_{Si} = 8,8 \cdot 10^{15}$ part/L peut permettre d'atteindre des rendements en tétrapodes d'environ 80 % (Figure III.19a). Cependant, si sur 6 expériences réalisées (*cf.* Annexe 5) la taille des nodules formées reste sensiblement la même ($D_{PS} = 168,1 \pm 6,5$ nm), le rendement en tétrapodes varie entre 60 et 80 %,

(ii) en explorant le système avec 1 % de SDS et des germes de plus petite taille ($D_{Si} = 53,9$ nm), des tripodes peuvent être obtenus à 70 % (Figure III.19b).

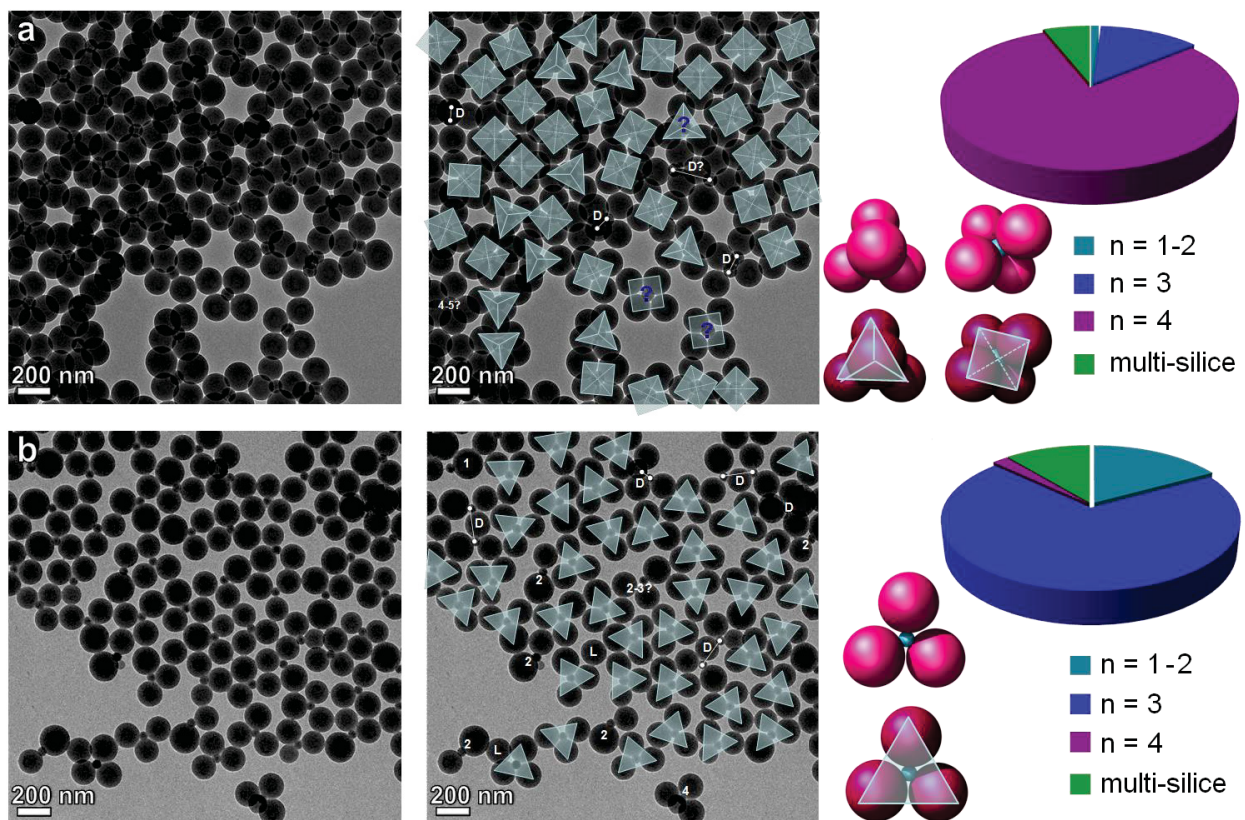


Figure III.19 – Clichés MET et statistiques de préparations de clusters silice/PS selon le protocole 6 à 1 % de SDS : (a) avec $D_{Si} = 84,6$ nm et $N_{Si} = 8,8 \cdot 10^{15}$ part/L : 41 tétrapodes (+3 ?) sur 54 germes ($\tau = 76 - 81$ %) ; (b) avec $D_{Si} = 53,9$ nm et $N_{Si} = 1,8 \cdot 10^{16}$ part/L : 38 tripodes sur 55 germes ($\tau = 69$ %).

B.2.4. Discussions autour des phénomènes mis en jeu

L'augmentation du taux en SDS permet de basculer progressivement sur plusieurs systèmes :

(i) une faible nucléation et des phénomènes de coalescence des nodules peu stabilisés aux temps courts aboutissent à la formation de clusters peu compacts avec des germes faiblement encombrés par leurs nodules. C'est le cas des tétrapodes à 1 % de SDS qui sont obtenus à un faible rapport $D_{PS}/D_{Si} = 2,08$, valeur bien inférieure à celles trouvées pour les tétrapodes obtenus à 5 % de SDS (3,83 et 2,76 voir Tableau III.4) et également inférieur au rapport critique des hexapodes (2,41) qui ne sont pourtant pas les sous-produits majoritaires (tripodes),

(ii) une nucléation suffisante suivie d'une phase limitée de coalescence peuvent conduire à des assemblages plus serrés si les nodules sont assez stabilisés pour s'arranger de façon quasi optimale à la surface des germes (répulsion et mobilité). Les hexapodes à 5 % de SDS ne sont sans doute pas loin d'un tel cas,

(iii) une forte stabilité des nodules – en réduisant leur chance de coalescer – pourrait mener à l'expulsion de certains d'entre eux. Pour les taux de 10 et 20 % de SDS, ce cas pourrait expliquer la polydispersité en forme des clusters et la présence de particules de latex libres. Mais ceci reste hypothétique, puisqu'il n'est pas possible de distinguer les nodules expulsés des particules de latex libres issues d'une nucléation de type homogène (qui n'est pas à exclure, en particulier pour la préparation à 20 % de SDS qui présente un large excès de particules libres avec $N_{PS}/N_{Si} > 14$). De plus, des taux anormalement élevés en objets « multi-silice » sont à déplorer dans ces deux préparations.

B.3. Elaboration d'un modèle de croissance des nodules en surface des germes

Afin d'aller plus loin dans la compréhension à la fois des mécanismes et des résultats obtenus, il est maintenant proposé de se tourner vers l'étude d'un modèle de croissance des nodules de PS en surface des germes de silice. Ce modèle est actuellement développé par Antoine Thill du LIONS dans le cadre du projet ANR *Towards Colloidal Molecules*.

Alors qu'il existe un bon nombre de modèles traitant de la nucléation homogène (*cf.* chapitre II), peu de travaux concernent la nucléation hétérogène sur une surface. Contrairement aux modèles d'assemblages de sphères préformées (*cf.* section III.A), le modèle présenté ici s'efforce de prendre en compte les différents phénomènes qui régissent la croissance des nodules, et ce toujours sur la base de considérations géométriques simples. Une

rationalisation des résultats permettrait également *in fine* de contribuer à l'optimisation des systèmes (en termes de rendement en morphologie, de taille des clusters, ...) qui jusque-là se fait encore de manière trop empirique.

B.3.1. Description du modèle et hypothèses

L'approche considère au départ un cluster constitué d'un germe de rayon R_{Si} avec une concentration surfacique t_{PS} (\AA^{-2}) de nuclei de même rayon R_{PS} . Avec ces paramètres initiaux fixés, le modèle ne tient compte que d'une seule nucléation hétérogène brève et séparée des phénomènes de croissance. Des phénomènes de nucléation homogène ou secondaire étant rarement observés expérimentalement, ils ne sont pas introduits dans le modèle. A la vue des clusters silice/PS par MET, mais surtout par cryo-TE, l'angle de contact q entre les surfaces des germes et de leurs nodules apparaît très élevé. C'est pourquoi, le cluster est assimilé à un assemblage de sphères parfaites et dures : les centres des nuclei et du germe sont à une distance $R_{PS} + R_{Si}$. Une contrainte supplémentaire empêche le contact initial entre les nuclei. A ce stade, le volume de polymère est $V_{PS} = (4.\pi.R_{Si}^2.t_{PS}).4/3.\pi.R_{PS}^3$ et celui du germe $V_{Si} = 4/3.\pi.R_{Si}^3$, définissant le rapport volumique entre les deux phases $R_V = V_{PS}/V_{Si}$. Cette valeur R_V est facile à appréhender puisqu'elle est connue expérimentalement. En effet, contrairement aux rapports R_{PS}/R_{Si} et N_{PS}/N_{Si} , la valeur maximale de R_V est déterminée par les conditions de la synthèse à la valeur près de la conversion finale du styrène en PS.

La simulation consiste alors à faire croître les nuclei qui sont alimentés en monomère de façon continue et constante jusqu'à obtenir une valeur finale de R_V qui tient compte de la conversion complète de celui-ci. A chaque incrémentation, la masse des nuclei augmente de $dm = 4.\pi.R_{PS}^2.F.dt$ (avec F le flux de monomère par unité de surface de nuclei). La valeur dt est choisie de façon à garantir une faible augmentation de rayon du plus gros nuclei. Lorsqu'au cours de la croissance deux nuclei entrent en contact, trois possibilités sont considérées (Figure III.20) :

(i) la coalescence donnant un plus gros nodule de taille $(R_{PS1}^3 + R_{PS2}^3)^{(1/3)}$. Le nodule résultant est placé au milieu des deux positions initiales, interdisant ainsi un nouveau contact avec un autre nodule.

(ii) l'expulsion de l'un d'eux,

(iii) la répulsion menant au déplacement de l'un d'eux à la surface du germe pour éviter les possibilités (i) ou (ii).

Les solutions (i) et (ii) permettent de libérer de l'espace à la surface du germe, et sont donc toujours réalisables. Ces deux événements sont régis dans la simulation par une probabilité P_c pour (i) et $1 - P_c$ pour (ii). Dans le cas (iii), le déplacement d'un nucleus peut l'amener à en toucher un troisième (notamment pour des clusters relativement encombrés). Pour gérer les contacts multiples successifs, un algorithme récursif est adopté. Les nuclei déplacés poussent leur plus proche voisin en contact et ainsi de suite jusqu'à un réarrangement où il n'y a plus aucun contact. Dans certaines configurations, l'algorithme peut mener à une boucle infinie. On considère qu'une boucle infinie est obtenue lorsqu'un nucleus a été déplacé plus de 20 fois. Dans un tel cas, il est alors considéré qu'aucun réarrangement des nuclei n'est possible et une solution (i) ou (ii) est appliquée pour les contacts restants.

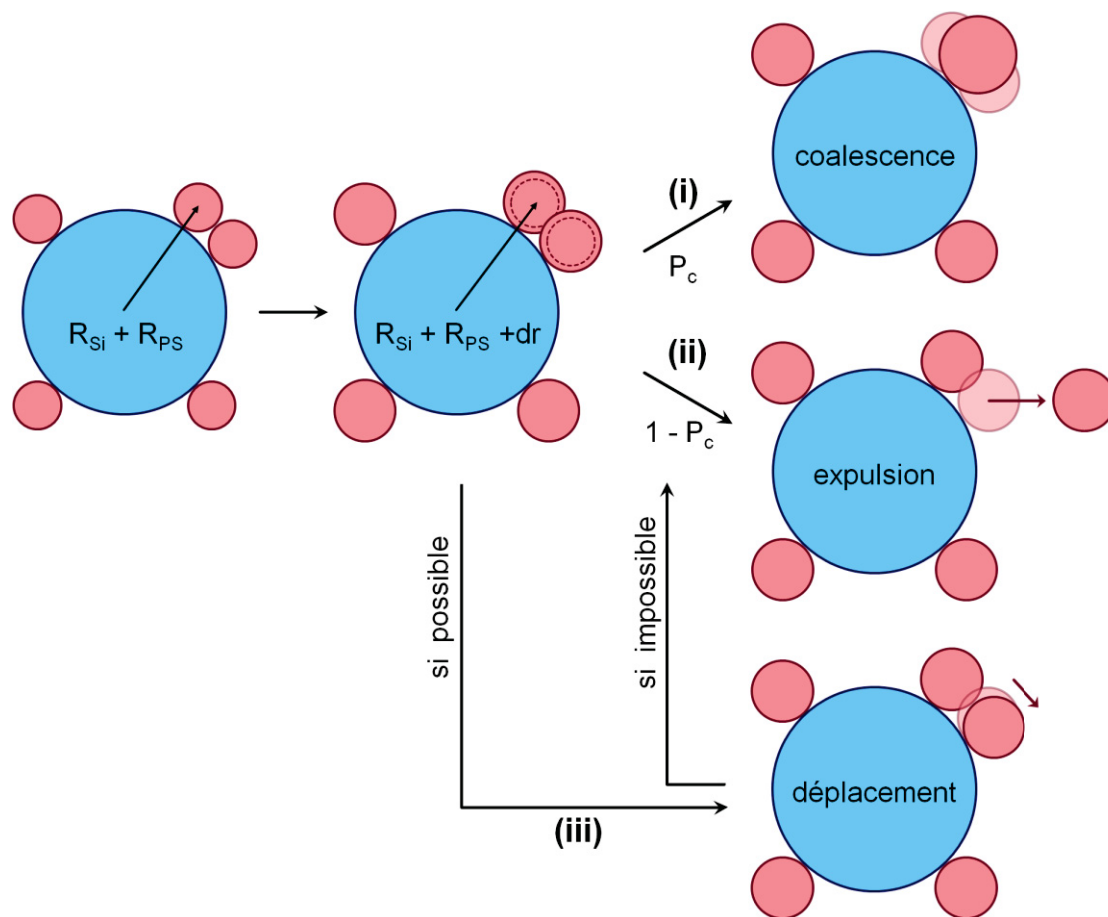


Figure III.20 – Schéma du principe général du modèle de croissance des nuclei en surface du germe. Lorsque deux nuclei entrent en contact suite à une augmentation dr de leur taille, plusieurs événements sont envisagés : (i) leur coalescence, (ii) l'expulsion de l'un d'eux et (iii) le déplacement à la surface. Quand (iii) ne permet pas de trouver un réarrangement des nuclei, alors l'un des événements (i) ou (ii) est appliqué avec une probabilité P_c ou $1 - P_c$, respectivement.

A chaque itération – pour une nouvelle valeur R_V atteinte – le nombre, la position et la taille des nuclei sont sauvegardés. Lors de l'évènement (ii), les nodules expulsés continuent de croître en consommant du monomère et sont donc comptabilisés également dans les calculs (notamment de R_V). Le modèle est basé sur la formation d'un cluster isolé et écarte alors les phénomènes d'agrégaions pouvant aboutir à des objets « multi-silice » qui restent ordinairement marginaux. En considérant une série de clusters, des statistiques sur les différentes populations et les tailles des objets sont accessibles au même titre que celles réalisées par analyse des clichés MET ; ci-après, tous les résultats présentés résultent de la moyenne de 100 simulations.

B.3.2. Trois scénarios testés et premiers résultats

Nous choisissons d'étudier trois scénarios en particulier :

- scénario 1 (S1) : les nodules peuvent se déplacer à la surface du germe, ils ne peuvent coalescer ($P_c = 0$) mais seulement être expulsés lorsqu'aucun réarrangement n'est possible,
- scénario 2 (S2) : les nodules peuvent se déplacer à la surface du germe, aucun phénomène d'expulsion de nodules n'est considéré mais ils peuvent coalescer ($P_c = 1$),
- scénario 3 (S3) : aucun mouvement ou exclusion de nodules n'est admis, ils grossissent à leur emplacement initial et coalescent lorsqu'ils entrent en contact les uns les autres ($P_c = 1$)

B.3.2.1. Des domaines d'existence pour les morphologies

Le scénario S1 mène à des clusters avec des nodules de taille identique (car $P_c = 0$). Les nodules en croissance pouvant se déplacer à la surface, les structures tendent vers des arrangements optimaux de sphères avant l'expulsion de l'une d'elles. A l'instar des travaux de Tomalia *et coll.*¹³ (cf. section III.A.3.3.), les rapports volumiques critiques $R_{V_{max}}$ des différentes morphologies peuvent être estimés en utilisant ce scénario : en jouant sur la valeur de t_{PS} pour moduler le nombre de nuclei par germe, il suffit de repérer la valeur R_V pour laquelle le premier nodule est expulsé. Les valeurs $R_{V_{max}}$ ainsi trouvées corrént relativement bien les valeurs estimées avec des polyèdres parfaits et celles de Tomalia *et coll.*¹³ (Figure III.21). Ces résultats valident alors l'algorithme récursif utilisé pour les calculs des déplacements de nodules.

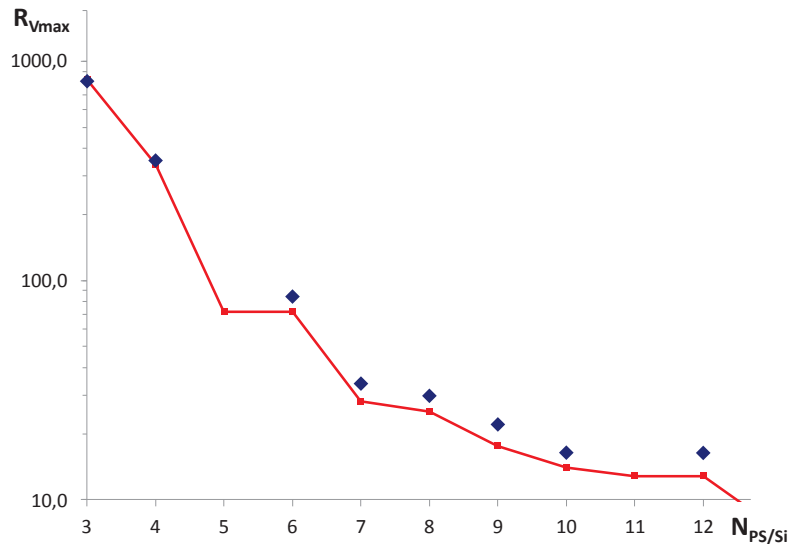


Figure III.21 – Rapports volumiques critiques déterminés avec le scénario S1 (courbe rouge) et définis dans les travaux de Tomalia *et coll.*¹³ (points bleus).

Ces résultats apportent des réponses vis-à-vis de domaines d'existence des morphologies (*cf.* section III.A.3.3.). Par exemple, lorsqu'un hexapode atteint son arrangement critique ($R_{Vmax} = 72,1$), un nodule est expulsé menant alors à un pentapode. Cependant, la valeur R_{Vmax} pour $N_{PS/Si} = 5$ étant de 72,2, un nouveau nodule doit être expulsé, donnant un tétrapode. Ce scénario S1 explique donc la faible probabilité d'obtenir des pentapodes (même constat pour $N_{PS/Si} = 11$, et ceci est moins marqué pour $N_{PS/Si} = 7$).

Une série de simulations selon le scénario S2 aboutit aux mêmes conclusions (Figure III.22) : les pentapodes n'apparaissent jamais majoritaires, les tétrapodes et surtout les hexapodes dominent sur la plage de valeurs R_V qui leur est favorable.

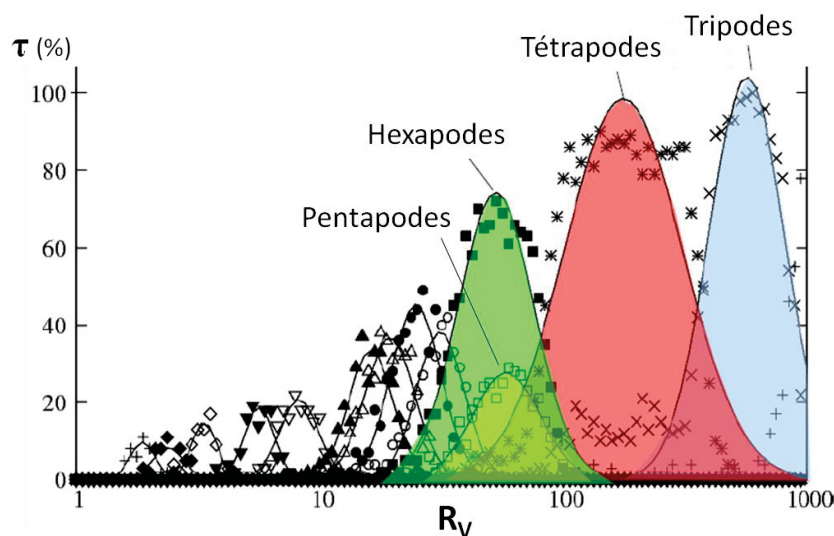


Figure III.22 – Proportions des populations des différentes morphologies selon le rapport volumique pour des simulations selon le scénario 2 ($t_{PS} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ et $R_{Si} = 44 \text{ nm}$).

B.3.2.2. Comparaison avec les expériences à 5 % de SDS

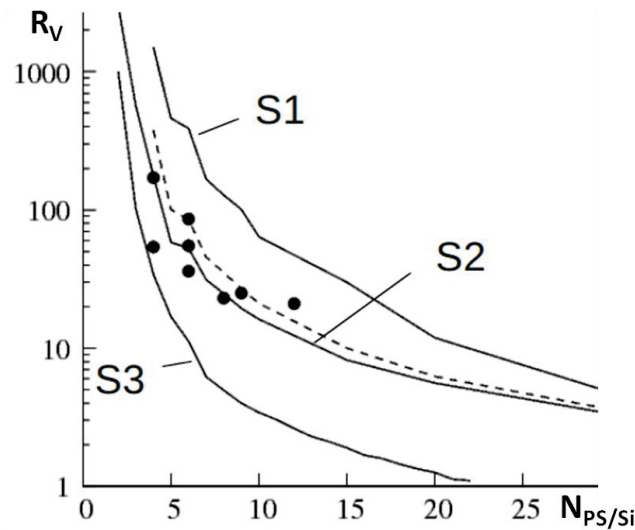


Figure III.23 – Rapport volumique en fonction du nombre de nodules par germe : données expérimentales du Tableau III.4 de la section III.A.3.3. (points) et données calculées pour les différents scénarios S1, S2, S3 (courbe) et avec $P_c = 0,9$ (courbe en pointillés) pour $t_{PS} = 3.10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ et $R_{Si} = 44 \text{ nm}$.

La Figure III.23 montre les résultats obtenus expérimentalement en section III.A.3.3. (Tableau III.4) ainsi que les données calculées avec les 3 scénarios S1, S2, S3 et un scénario intermédiaire entre S1 et S2 avec $P_c = 0,9$ (avec déplacement). Il apparaît ici qu'un scénario S2 (ou modifié avec $P_c = 0,9$) semble être mieux adapté que S1 ou S3 pour décrire le comportement observé expérimentalement. Ces résultats suggèrent un système gouverné par des phénomènes de coalescence, l'expulsion des nodules ne serait que minoritaire. Sans mouvement des nodules (S3), comme pressenti, il est difficile de joindre les résultats expérimentaux qui proposent des arrangements réguliers de nodules.

A travers ces simulations, deux remarques supplémentaires sont à faire pour les scénarios S1 et S2.

Les valeurs de R_V pour S1 sont supérieures aux valeurs critiques R_{Vmax} : le modèle prend en compte, en effet, les nodules de PS expulsés. Des travaux comparatifs avec les estimations expérimentales (par MET) de concentration de particules de latex libres pourraient alors être envisagés.

Pour le scénario S2, les valeurs de R_V sont parfois légèrement supérieures à R_{Vmax} . Ici, sans expulsion de nodule mais avec $P_c = 1$, c'est la polydispersité des nodules qui engendre ce résultat. Ce constat conforte donc l'hypothèse avancée pour expliquer les deux préparations de clusters présentant $R_V > R_{Vmax}$ (les dodécapodes et les hexapodes avec $D_{Si} = 65 \text{ nm}$, cf. section III.A.3.3.2).

Une des forces du modèle proposé est de pouvoir également estimer les compositions des lots d'objets (la population majoritaire, mais aussi les sous produits) et de les comparer avec les statistiques estimées par MET. La Figure III.24 montre les résultats obtenus pour des simulations correspondantes à 3 préparations de clusters du Tableau III.4.

Quel que soit le taux de nucléation, le scénario S2 semble être le plus approprié pour décrire les résultats expérimentaux. Le scénario S3, comme pour la Figure III.23, n'apparaît pas pertinent. En revanche, le scénario S2 présente des plages de valeurs t_{PS} qui rapprochent les résultats numériques des expériences. De plus, pour $D_{Si} = 85$ et 110 nm, ces valeurs de t_{PS} (environ $2,5$ et $5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ respectivement) sont relativement proches des résultats obtenus par le suivi cinétique en cryo-TE (*cf.* section B.1.).

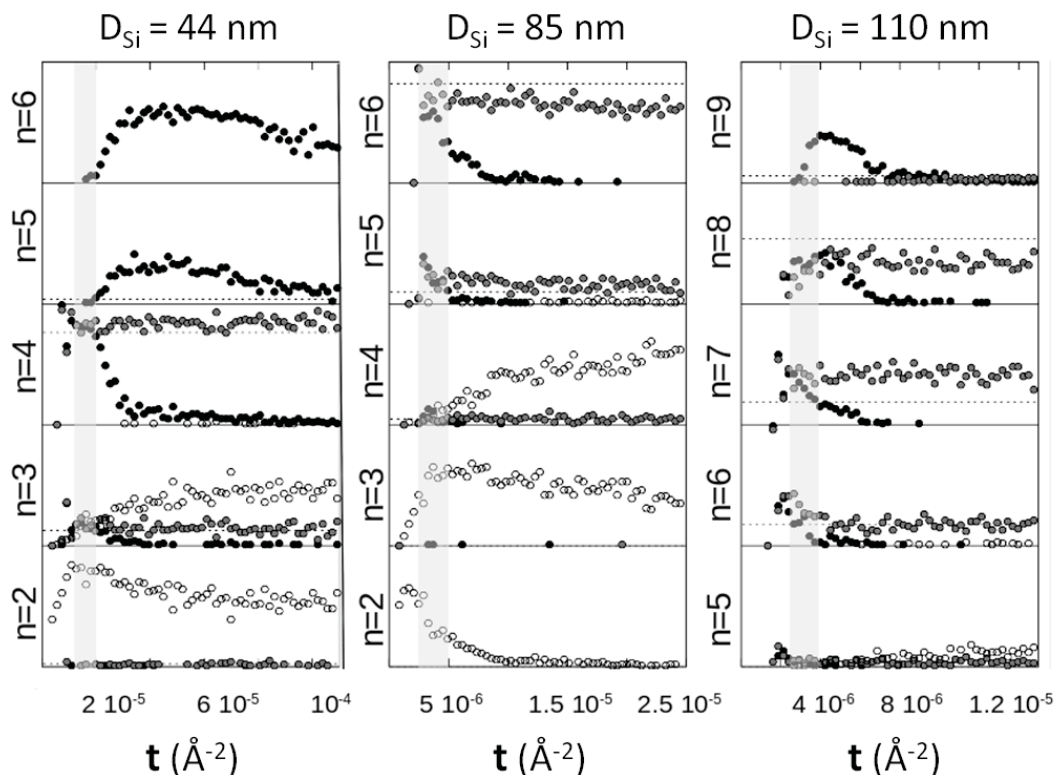


Figure III.24 – Proportions des différentes morphologies en fonction du taux de nuclei t_{PS} pour 3 tailles de germe et des valeurs de R_V correspondant aux préparations de clusters du Tableau III.4 (tétrapodes, hexapodes et octopodes), calculées pour le scénario S1 (points noirs), le scénario S2 (points gris) et le scénario S3 (points blancs). Les lignes en pointillés représentent les valeurs expérimentales et la zone grisée correspond à la plage de t_{PS} la plus pertinente pour le scénario S1.

Les efforts se poursuivent pour développer le modèle afin qu'il puisse expliquer au mieux les résultats expérimentaux (quelques tests préliminaires seulement sont présentés ici). Le taux de nuclei ainsi que le choix du scénario apparaissent déterminants. Des scénarios intermédiaires entre S1 et S2, avec une probabilité de coalescence diminuant avec la conversion, sont d'ores et déjà envisagés.

C - Conclusion et perspectives

A travers les travaux présentés dans ce chapitre, la maîtrise de la préparation des clusters silice/PS par polymérisation en émulsionensemencée s'est élargie selon deux axes majeurs.

(i) D'un point de vue productif tout d'abord, les préparations de clusters présentent des caractéristiques proches des objectifs fixés – notamment grâce à l'ajout de SDS – avec :

- des conversions totales en monomère contribuant à la tenue mécanique des clusters avec des nodules de PS sans styrène résiduel,
- des rendements en morphologie pouvant atteindre 80 %, démontrés pour des hexapodes, des tétrapodes et des nonapodes,
- une robustesse satisfaisante – surtout à 5 % de SDS – permettant de reproduire les meilleures préparations aux hauts rendements en morphologie,
- des morphologies régulières vérifiées par cryo-TE. Par des approches davantage statistiques, avec le moyennage de nombreux objets, cet outil permettrait de mieux définir encore ces structures et d'estimer concrètement leur variabilité en taille et en forme.

Ce dernier point concerne directement l'une des améliorations qui pourrait être attendue dans de futurs travaux d'optimisation : l'obtention de distributions plus étroites en taille des nodules ($PDI < 1,01$). Autre remarque, la formation fortuite d'une population non négligeable de clusters à plusieurs germes de silice pourrait pousser les prochaines études à se pencher davantage sur l'étape de fonctionnalisation, de purification et de dispersion des germes de silice (discuté en Annexe 4).

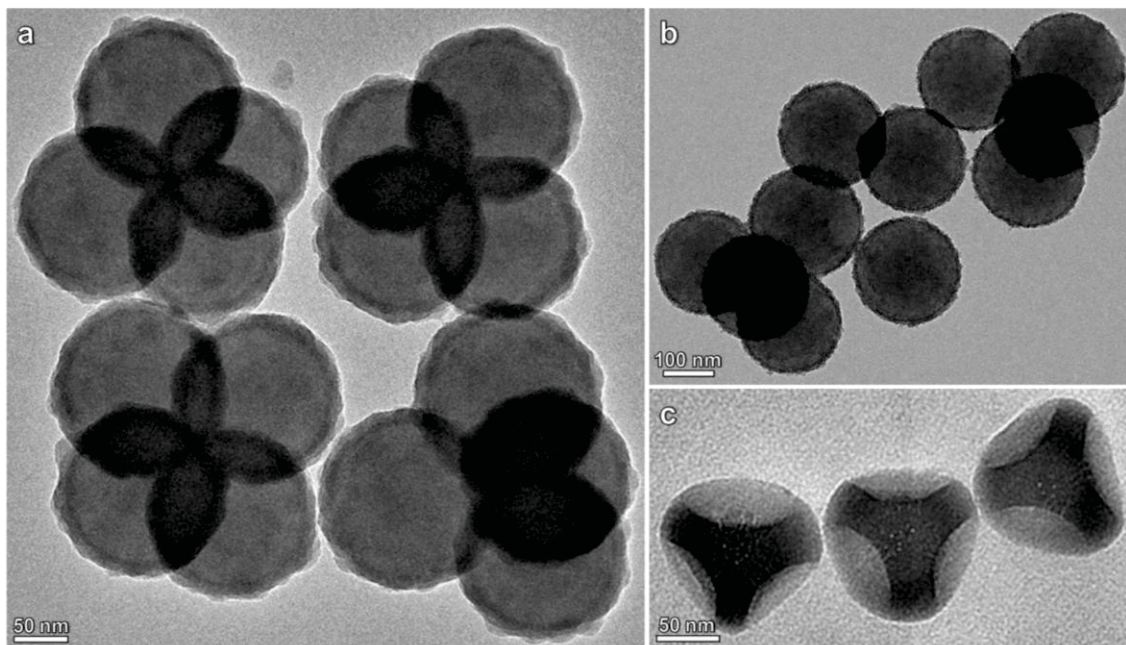
(ii) Vis-à-vis de la compréhension des mécanismes de formation des clusters silice/PS, plusieurs avancées sont à noter :

- des expériences telles qu'un suivi cinétique par cryo-TE ou des séries de préparations à des taux en SDS variables apportent des éléments de réponses précieux sur les phénomènes de nucléation-croissance,
- s'inspirant des différentes conclusions de ces études, un modèle de croissance des nodules en surface des germes est en cours de développement. Ce modèle contribue non seulement à la compréhension du système mais pourrait aussi aider à son optimisation.

Références

- 1 S. Reculosa, Thèse, Bordeaux 1, 2004.
- 2 A. Perro, Thèse, Bordeaux 1, 2006.
- 3 D. Nguyen, Thèse, Bordeaux 1, 2008.
- 4 E. Bourgeat-Lami, M. Insulaire, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, et E. Duguet, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, **6**, 432-444.
- 5 A. Perro et V. N. Manoharan, *Langmuir*, 2010, **26**, 18669-18675.
- 6 J.-C. Taveau, D. Nguyen, A. Perro, S. Ravaine, E. Duguet, et O. Lambert, *Soft Matter*, 2008, **4**, 311.
- 7 J. Dubochet, M. Adrian, J.-J. Chang, J.C. Homo, J. Lepault, A. W. McDowall et P. Schultz, *Q. Rev. Biophys.*, 1988, **21**, 129-228.
- 8 S. Mornet, O. Lambert, E. Duguet et A. Brisson, *Nano Lett.*, 2004, **5**, 281-285.
- 9 W. Baumeister et A. C. Steven, *Trends Biochem. Sci.*, 2000, **25**, 624-631.
- 10 B. Casselman, *Notices of the AMS*, 2004, **51**, 884-885.
- 11 V. N. Manoharan, M. T. Elsesser et D. J. Pine, *Science*, 2003, **301**, 483 -487.
- 12 Y.-S. Cho, G.-R. Yi, S. H. Kim, D. J. Pine et S.-M. Yang, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5006-5013.
- 13 M. L. Mansfield, L. Rakesh, et D. A. Tomalia, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 3245.
- 14 A. Perro, E. Duguet, O. Lambert, J. Taveau, E. Bourgeat-Lami et S. Ravaine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 361-365.
- 15 R. A. Batty, G. W. Gibbons, P. Rychenkova et P. M. Sutcliffe, *J. Math. Phys.*, 2003, **44**, 3532.

Chapitre IV - Traitements post-synthèses des clusters silice/PS



Clichés MET de tétrapodes silice/PS recouverts de (a) silice ou de (b) dioxyde de titane et de (c) particules de silice de forme tétraédrique.

Les clusters silice/PS, dont la synthèse et la morphologie contrôlées sont décrites au chapitre III, sont déjà des objets qui pourraient être utilisés en tant que briques élémentaires pour des assemblages supra-colloïdaux. Nous souhaitons néanmoins les « perfectionner » du point de vue de leur fonctionnalité. Ainsi ce chapitre résume les efforts menés pour contrôler le dépôt de couches d'oxyde métallique à leur surface, dans le but de les consolider vis-à-vis de contraintes d'origine mécanique, thermique ou chimique, ou encore d'augmenter leur indice de réfraction. Les principales questions qui se posent à l'amorçage de cette étude sont : est-il possible de déposer une couche d'oxyde homogène notamment sur les nodules de PS ? Est-il possible de trouver des conditions expérimentales permettant de discriminer les nodules de PS et le germe de silice ? L'épaisseur de cette couche d'oxyde peut-elle être contrôlée ? Dépend-elle de la complexité géométrique des clusters ?

Dans ces travaux, deux oxydes sont envisagés : le dioxyde de titane et la silice. Si les objectifs à atteindre sont similaires avec la formation d'une coque inorganique homogène recouvrant les clusters silice/PS, les voies suivies diffèrent quelque peu, en particulier afin de contrôler les réactivités inégales des deux types de précurseur.

A - Encapsulation des clusters silice/PS dans une coque de dioxyde de titane

Le dioxyde de titane, amorphe ou sous ses diverses formes cristallines, fait l'objet de nombreuses études et applications. Il possède en effet des propriétés optiques, électriques et chimiques uniques et particulièrement pertinentes pour les dispositifs photovoltaïques et photocatalytiques. Pour notre étude, l'attrait principal pour TiO_2 réside dans son indice de réfraction élevé (2,35) qui en fait un candidat de choix pour la conception de cristaux photoniques.¹

A.1. Bref état de l'art sur la formation de couches de TiO_2

Il existe principalement deux voies pour déposer une couche d'oxyde d'épaisseur contrôlée à la surface de particules.

La première opère en plusieurs étapes : (i) adsorption de nanoparticules préformées, généralement en alternance avec un polyélectrolyte de charges opposées (technique *layer-by-layer*²) et (ii) consolidation thermique de ce film colloïdal en une couche d'oxyde espérée continue et homogène.³ Ainsi des particules de PS de 640 nm ont pu servir de gabarits pour élaborer des sphères creuses de TiO_2 .⁴ Ce procédé élégant, qui *a priori* permet un contrôle de l'épaisseur à la taille des nanoparticules près, ne nous apparaît cependant pas adapté à notre situation, car il est relativement long et surtout l'étape de consolidation en température serait rédhibitoire à la préservation de l'intégrité des nodules de PS et de la morphologie des clusters.

La seconde voie – en une étape – consiste à favoriser et contrôler l'hydrolyse/polycondensation d'alkoxydes de titane à la surface des objets à recouvrir. Ainsi, Imhof a réussi à recouvrir des particules de PS cationique de 378 nm de diamètre par une écorce d'apparence lisse et d'épaisseur contrôlée comprise entre 7 et 55 nm.⁵ La réaction se résume à la polycondensation du tétraisopropoxide de titane (TTIP) en milieu alcoolique en présence de poly(vinylpyrrolidone) (PVP, $M = 360\,000$ g/mol) permettant la stabilisation stérique des colloïdes (Figure IV.1).

Le succès de cette encapsulation fut justifié par les interactions ioniques favorables entre les espèces titanates chargées négativement issues de l'hydrolyse-précondensation du précurseur et la surface chargée positivement des particules de latex. Cette condition n'est cependant pas nécessaire car des travaux – d'ailleurs antérieurs à ceux de Imhof – avaient

montré des résultats semblables à partir de particules de PS anionique (préparées par polymérisation en émulsion avec SDS et $K_2S_2O_8$) et de tétrabutoxyde de titane.⁶

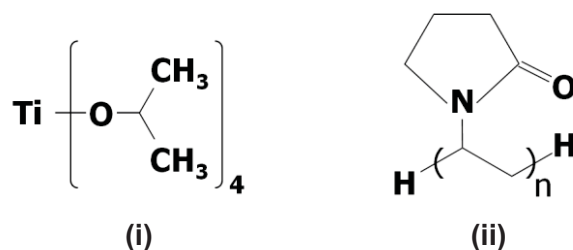


Figure IV.1 – Formules chimiques du (i) tétraisopropoxyde de titane (TTIP) et du (ii) poly(vinylpyrrolidone) (PVP).

A.2. Stratégie retenue et difficultés rencontrées

Bien que nos clusters silice/PS présentent des valeurs de potentiel zêta de l'ordre de -45 mV,^a le protocole proposé par Imhof est envisagé. Cependant, les clusters devront être transférés de leur milieu de synthèse aqueux vers un milieu alcoolique quasi-pur où leur concentration devra rester élevée. En effet, la très grande réactivité des alkoxydes de titane obligent à travailler en milieu quasiment anhydre pour pouvoir contrôler la réaction. Ainsi, Imhof recommande une concentration en eau limitée à 2 % en volume du mélange réactionnel afin d'éviter la formation d'agrégats.^{5,b} Par ailleurs, pour limiter la nucléation homogène de particules de TiO_2 , la concentration en précurseur doit être faible au regard de la surface développée par les objets à recouvrir ($53 < S_{PS} < 211$ m²/L pour $[TTIP] = 0,03$ M).⁵

Pour effectuer ce transfert, plusieurs voies sont testées^c : (i) des cycles de lavage par centrifugation ou par ultrafiltration et (ii) une dilution directe de la suspension de clusters dans l'alcool absolu.

La centrifugation est sans aucun doute la technique la plus largement employée dans le domaine des colloïdes pour changer de milieu dispersant ou en éliminer certaines impuretés. Plusieurs essais sont menés afin de réduire la teneur en eau à 2 %, en jouant sur l'accélération et la durée, mais également sur les proportions en clusters silice/PS, en alcool et en PVP. Ces tests mettent en évidence une difficulté récurrente pour redisperser les objets après

^a Valeur déterminée sur la base de tétrapodes (préparation selon le protocole 6 à 5 % de SDS avec $D_{Si} = 54$ nm et $N_{Si} = 1,8 \cdot 10^{16}$ part/L).

^b Imhof et ses collaborateurs ont récemment proposé une voie d'encapsulation par TiO_2 plus générale (applicables aux particules de silice, d'argent, de gibbsite et de polystyrène) préconisant une teneur maximale en eau encore plus drastique de 0,4 %.⁷

^c Des tentatives par dialyse ont également été menées, mais ne sont pas présentées dans ce manuscrit, car les résultats se sont avérés non-satisfaisants.

sédimentation : contrairement à des particules de latex ou de silice seules, les clusters silice/PS ont tendance à former des agrégats relativement robustes. L'usage des ultra-sons étant proscrit pour préserver l'intégrité des clusters, il faut centrifuger à des accélérations inférieures à 4000 g. Le protocole 7i nous semble être le plus adapté.

L'ultrafiltration est une autre méthode permettant les changements de milieu de suspension colloïdale. Développé en grande partie pour la filtration calibrée et la purification de solution de macromolécules telles que les protéines, le procédé d'ultrafiltration est capable de retenir les colloïdes tout en éliminant progressivement le solvant. La cellule utilisée assure la filtration en appliquant une pression à la suspension (de l'ordre de 0,2 - 1 bar) et, grâce à une agitation magnétique continue, garantit l'homogénéité de la solution. Les expériences préliminaires ont mis en évidence la nécessité d'ajouter le PVP dès cette étape pour éviter aux clusters de colmater la membrane. Le protocole mis au point est le Protocole 7ii.

Protocole 7 : Recouvrement des clusters silice/PS de TiO₂

Trois variantes pour transférer les clusters silice/PS en milieu alcoolique :

- Variante 7i : transfert par centrifugation

Un volume $V_{Si/PS}$ de suspension initiale de clusters permettant d'atteindre la concentration en clusters attendue dans 5 mL de suspension au total (ex : $V_{Si/PS} = 187 \mu\text{L}$ pour $[PS] = 3 \text{ g/L}$ et $V_{Si/PS} = 625 \mu\text{L}$ pour $[PS] = 10 \text{ g/L}$) est dilué dans un volume d'éthanol tel que la teneur en eau soit de 2 % (respectivement 9,35 et 31,25 mL dans les deux exemples). Le mélange est centrifugé à 4000 g pendant 45 min puis le surnageant est éliminé pour avoir $V_{total} = 5 \text{ mL}$. Enfin, 45 mg de PVP (9 g/L) sont introduits dans la solution qui est vivement agitée jusqu'à redispersion des colloïdes.

- Variante 7ii : transfert par ultrafiltration

Une solution alcoolique de PVP à 9 g/L est préparée (solution EtOH/PVP). Dans une cellule d'ultrafiltration de capacité 10 mL, sous agitation magnétique, sont introduits 2 mL de suspension initiale de clusters et 8 mL de solution EtOH/PVP (20 % en eau). Sous une pression comprise entre 0,2 et 1 bar, le mélange est filtré jusqu'à 2 mL, qui sont dilués à nouveau avec 8 mL de solution EtOH/PVP (4 % en eau). La suspension est filtrée jusqu'à 5 mL, puis l'ajout de 5 mL de solution EtOH/PVP permet d'obtenir au final 10 mL d'une suspension à 2 % en eau et avec une concentration en clusters divisée par 5 (environ 16 g/L de PS).

- Variante 7iii : transfert par dilution

100 μL de suspension initiale de clusters sont introduits dans 4,9 mL d'éthanol (pouvant contenir du PVP selon les essais).

Réaction avec le TTIP (pour chaque variante de transfert) :

Dans 5 mL d'une suspension alcoolique de clusters sont introduits – sous vive agitation – 450 μL d'une solution fraîchement préparée de TTIP (99,99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol absolu ($[TTIP] = 28 \text{ mM}$).

A.3. Résultats et discussion

Les lots de clusters silice/PS et les conditions expérimentales utilisés sont décrits dans le Tableau IV.1 ci-dessous.

Tableau IV.1 – Caractéristiques des lots de clusters préparés selon le protocole 6 à 1 % de SDS et utilisés pour tester les variantes du protocole 7 visant à former une coque de TiO₂.

Caractéristiques des suspensions initiales de clusters (après avoir été diluées 25 fois dans l'éthanol)						Traitements <i>post-synthèses</i>		
Réf.	D _{Si} (nm)	N _{Si} (10 ¹⁵ part/L)	D _{PS} (nm)	N _{PS} (10 ¹⁵ part/L)	Distribution morphologique	Protocoles utilisés	S _{PS} (m ² /L)	Figure
A	84	5,5	196	20	hexapodes : 25 % tétrapodes : 35 % tripodes : 20 %	7i	303	IV.2 b-c-d
							91	IV.2 e-f-g
B	87,5	7,3	173	29	tétrapodes : 60 %	7ii	560	IV.3
C	84	7,3	170	31	tétrapodes : 60 %	7iii	56	IV.4

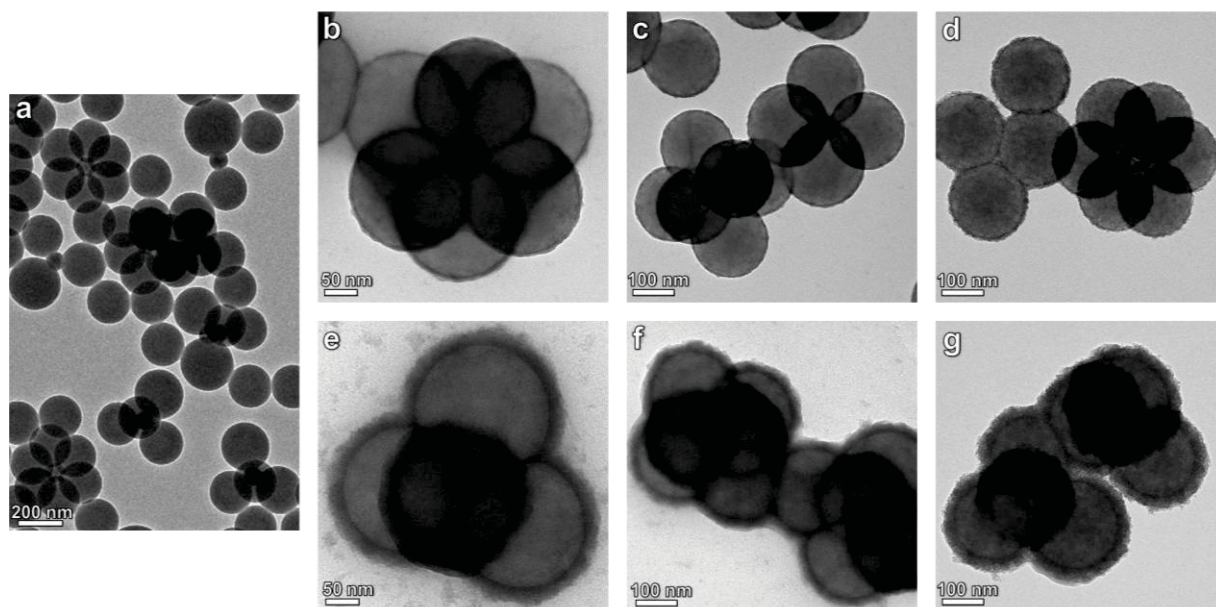


Figure IV.2 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot A (a) sans et avec TiO₂ selon le protocole 7i avec S_{PS} ≈ 303 m²/L (b, c) avant lavage et (d) après élimination du PVP ; et avec S_{PS} ≈ 91 m²/L (e, f) avant lavage et (g) après élimination du PVP.

Les expériences d'encapsulation de clusters silice/PS transférés dans l'alcool par des cycles de centrifugation sont menées à deux concentrations en clusters différentes ($[PS] = 10$ et 3 g/L), correspondant à des surfaces développées de PS d'environ 303 et 91 m²/L, respectivement. Dans les deux situations, les clichés MET montrent la formation d'une écorce d'oxyde à la surface des nodules de PS, d'une épaisseur respective de l'ordre de 10 et 30 nm (Figure IV.2). A noter qu'une concentration en polystyrène de 3 g/L semble insuffisante pour empêcher la nucléation homogène de nanoparticules d'oxyde visibles sur le fond de la grille MET. La couche d'oxyde apparaît homogène tant que du PVP subsiste à la surface, mais beaucoup plus rugueuse après son élimination par lavage (centrifugation).

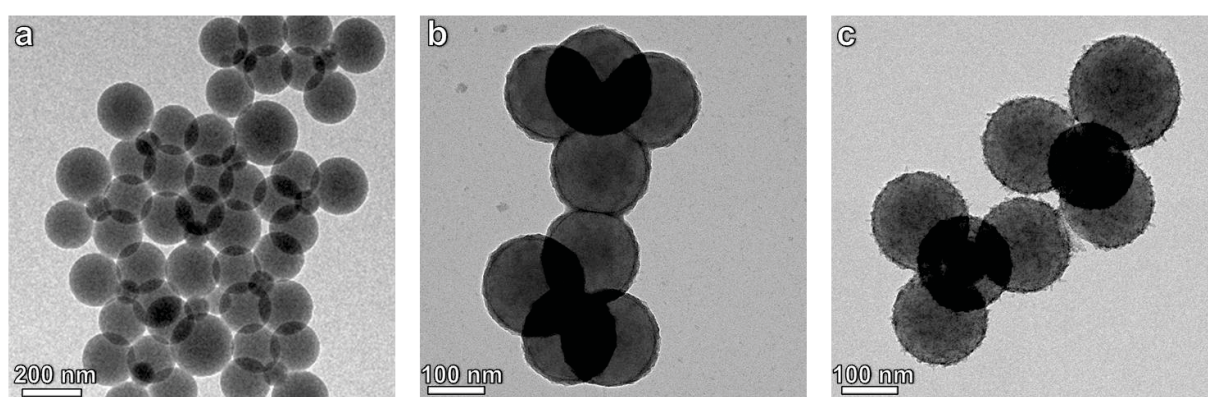


Figure IV.3 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot B (a) sans et avec TiO₂ selon le protocole 7ii avec une membrane de seuil de coupure de (b) 220 nm et de (c) 30 nm (clusters observés après élimination du PVP par centrifugation).

Les expériences d'encapsulation de clusters silice/PS transférés dans l'alcool par ultrafiltration sont menées en testant deux membranes d'ultrafiltration différentes présentant des seuils de coupure d'environ 220 nm et 30 nm (300 kDa annoncés). Avec une concentration en PS d'environ 16 g/L ($S_{PS} = 560$ m²/L), une couche de TiO₂ d'environ 10 nm a été systématiquement observée en surface des nodules de PS (Figure IV.3). Cependant, alors que la première écorce apparaît relativement lisse, la seconde est rugueuse et distinctement constituée d'une multitude de nanoparticules de TiO₂. Lors de la première expérience, une nucléation homogène est également à déplorer. Il semble néanmoins délicat de relier ces différences de comportement aux caractéristiques de la membrane utilisée, celle-ci pouvant retenir plus ou moins efficacement le PVP introduit.

Dans tous les cas présentés jusqu'ici – d'après les valeurs avancées par Imhof⁵ – la surface développée par les nodules de PS aurait dû être suffisante pour éviter ce phénomène de nucléation homogène. Il faut cependant noter que les valeurs de concentration en clusters

ou de surface développée de PS ne sont que des estimations supposant que l'intégralité des clusters employés dans les étapes de changement de solvant soit récupérée dans la solution alcoolique finale. Les valeurs avancées sont ainsi très probablement surestimées et une détermination précise par gravimétrie des extraits secs aurait été nécessaire.

Pour éviter ces phénomènes d'agrégation incontrôlée et d'imprécision des données expérimentales, des essais par simple dilution de la suspension de clusters silice/PS dans l'alcool sont tentés. Afin d'obtenir une teneur en eau de 2 % vol. la solution aqueuse est diluée 50 fois, abaissant fortement la concentration en clusters et ramenant la surface développée par le PS à $56 \text{ m}^2/\text{L}$, valeur proche de la limite annoncée dans la littérature.⁵ Toutes les manipulations réalisées avec des dilutions moins élevées aboutissent à la formation d'agrégats, ce qui est évoqué également dans l'étude de référence. Une série d'expériences – à 2 % vol. en eau – est réalisée à différentes concentrations en PVP (0 ; 0,9 ; 9 ; 20 g/L), paramètre encore inchangé jusqu'ici. Il s'avère que plus il y a de PVP, plus la nucléation homogène est importante.

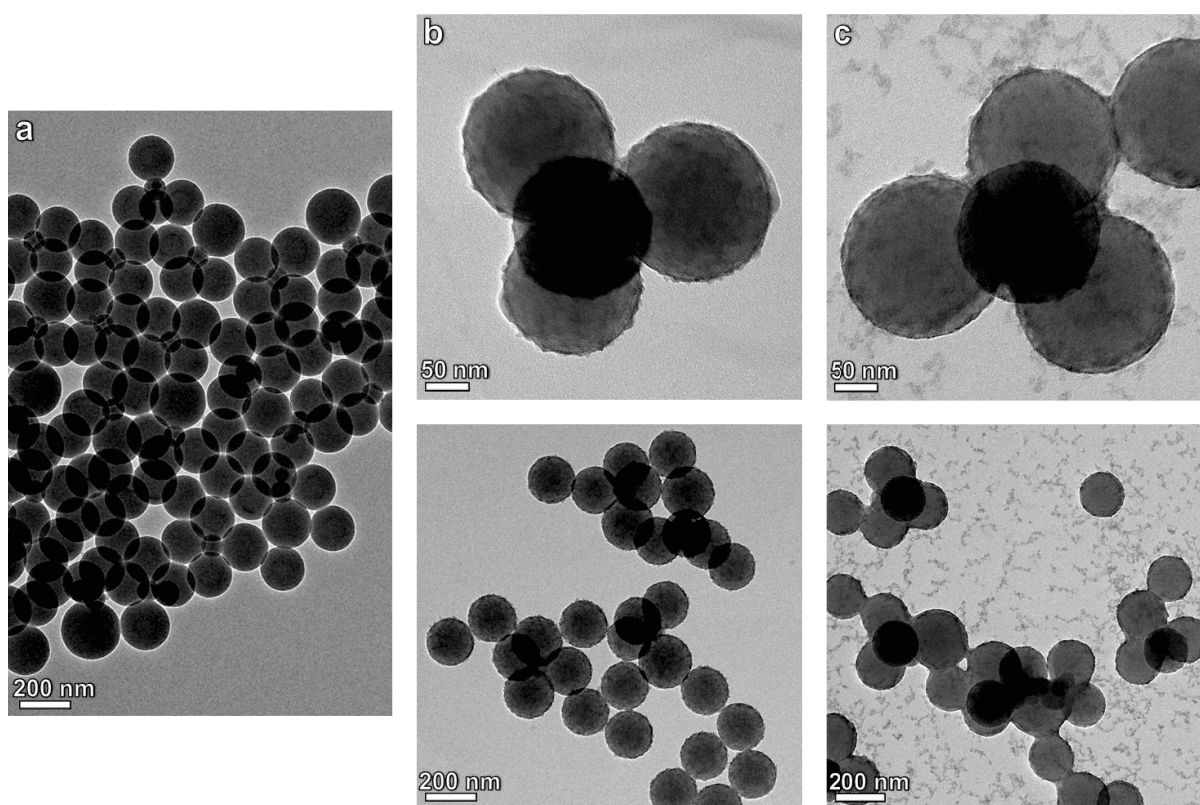


Figure IV.4 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot C (a) sans et avec TiO_2 selon le protocole 7iii (b) sans PVP et (c) avec $[\text{PVP}] = 9 \text{ g/L}$ (sans lavage).

La Figure IV.4 présente deux exemples obtenus, l'un sans ajout de PVP, l'autre avec la concentration de référence de 9 g/L. Les macromolécules de PVP libres servent alors de lieu de nucléation pour les espèces réactionnelles, au détriment de la surface des objets. Les particules traitées avec 20 g/L de PVP, après lavage par centrifugation éliminant en grande partie la nucléation homogène, présentent une écorce de TiO₂ trop fine pour être nettement identifiée. De plus, l'écorce obtenue n'apparaît pas plus régulière en présence de PVP. Ces résultats sont confirmés avec une concentration relativement faible de 0,9 g/L ainsi qu'avec l'utilisation de PVP de masse molaire inférieure (55 000 g/mol).

Avec une surface développée par le PS *a priori* plus faible (en comparaison avec les expériences précédentes menées par centrifugation ou ultrafiltration, et utilisant la même quantité de TTIP), l'écorce de TiO₂ aurait dû être plus épaisse. Or, avec l'exemple sans PVP, l'épaisseur – d'une dizaine de nanomètres à peine – est comparable, voire plus faible que celles présentées jusqu'ici. Ce résultat va dans le sens d'une remise en cause des estimations des concentrations en clusters en sortie des expériences de centrifugation ou d'ultrafiltration. Néanmoins, en considérant la surface développée par le PS et la quantité de TTIP introduite, l'épaisseur attendue est d'environ 1,2 nm, ce qui est bien plus faible que celle observée expérimentalement (dans les travaux d'Imhof, 13 nm obtenus contre 6,5 nm attendus). Ces divergences pourraient provenir, non seulement d'une surestimation de S_{PS} due aux phénomènes d'agrégation, mais également d'une mauvaise appréciation des caractéristiques de la coque (son épaisseur, mais aussi sa densité et sa porosité puisqu'elle semble être constituée d'une multitude de nanoobjets).

A.4. Conclusions et perspectives

Cette étude préliminaire sur l'encapsulation des clusters silice/PS par TiO₂ montre que le dépôt d'une couche relativement homogène est possible. Le protocole *a priori* le plus efficace s'avère être le plus simple à mettre en œuvre, puisqu'il s'agit d'opérer le changement de solvant par dilution. Néanmoins, il reste un certain nombre de paramètres à optimiser pour éviter les phénomènes de nucléation homogène, contrôler précisément l'épaisseur de la couche déposée et s'assurer de son homogénéité. Les pistes à explorer concernent la proportion des différentes espèces (alkoxyde, eau, PVP, clusters), la nature de l'alkoxyde de titane, l'utilisation éventuelle d'un complexant permettant de modérer sa réactivité et l'étude de l'influence d'un environnement anhydre.

B - Encapsulation des clusters silice/PS dans une coque de silice

Contrairement aux alkoxydes de titane, la chimie des alkoxydes de silicium est plus connue et mieux maîtrisée (*cf.* chapitre II et la méthode de préparation des germes de silice). En effet, le TEOS est relativement stable et nécessite au contraire l'utilisation d'un catalyseur pour réagir à une vitesse raisonnable, ce qui est un levier de contrôle de la réaction. En revanche, cette faible réactivité pourrait être un frein à un recouvrement homogène des clusters, les espèces en croissance disposant *a priori* de plus de temps pour choisir l'endroit où elles vont précipiter favorisant ainsi les germes de silice plutôt que les nodules relativement hydrophobes de PS. Ainsi, pour former une écorce de silice en surface des nodules malgré la croissance concurrente du germe central, il est nécessaire d'envisager la possibilité d'équilibrer, voire d'inverser les rapports de réactivité des surfaces (par exemple en « stérilisant » la surface des germes de silice et/ou en rendant hydrophile/vitréophile la surface du PS), tout en gardant à l'esprit les paramètres géométriques que sont les rapports de surfaces offertes et les contraintes d'accessibilité à ces surfaces.

B.1. Encapsulation des clusters silice/PS originaux

La première stratégie envisagée pour former une coque de silice autour des clusters est simplement de reprendre la méthode utilisée pour faire croître les pré-germes de silice (chapitre II) en introduisant une fraction de suspension aqueuse de clusters silice/PS (dans son état de fin de polymérisation). Les tests préliminaires sont effectués avec un lot de clusters préparé selon le protocole 6 à 1 % de SDS avec $D_{Si} = 85$ nm composé à 60 % de tétrapodes et à 20 % de clusters à 5 ou 6 nodules (lot D, voir Figure IV.5c,f). Le protocole de traitement *post*-synthèse proposé est le suivant :

Protocole 8 : Recouvrement des clusters silice/PS originaux de SiO_2

Dans un flacon sous agitation magnétique sont introduits 45,5 mL d'éthanol, 3,5 mL d'ammoniaque (28 - 30 % J.T. Baker) et 1 mL de suspension de clusters silice/PS. Une solution de TEOS (99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol est ajoutée en continu à 0,5 mL/h.

Les clichés MET montrent sans ambiguïté qu'avec l'ajout du TEOS dans le milieu – 100 μL puis 500 μL (Figure IV.5d,e,g,h) – ce sont les germes de silice au centre des clusters qui grossissent et non les nodules de PS qui se recouvrent d'une coque inorganique. Des particules de silice sont également observées sur les nodules de PS, sans pour autant en déterminer l'origine : nucléation secondaire de type hétérogène en surface du PS ou de type homogène suivie d'une adsorption des nuclei en croissance (des particules libres de silice sont aussi observées).

Les nodules de PS peuvent être en grande partie décrochés de leur germe central sous l'effet des ultra-sons suivis d'une centrifugation (Figure IV.5i-k). Ces nodules de PS servant de masque à la croissance de la silice, les particules formées présentent des morphologies porteuses des empreintes laissées par les nodules de PS et dont la structure dépend du type de cluster initial : tétraédriques avec des tétrapodes et cubiques avec des hexapodes (Figure IV.5i-k).

Bien que nous n'obtenons pas de coque de silice, ces objets formés sont tout de même intéressants : (i) parce qu'à notre connaissance, il n'existe pas de particule de silice de cette forme et (ii) parce que la voie de synthèse est originale et relativement simple à mettre en œuvre (Figure IV.5a,b). La méthode de préparation rappelle les stratégies d'utilisation de cristaux colloïdaux comme masque (*colloidal crystal templating*) – pouvant mener par exemple à des objets tétraédriques⁸ – mais avec des limites repoussées vis-à-vis des structures accessibles et du nombre d'objets formés (synthèse directement en solution et non confinée au sein d'un assemblage de colloïdes au volume restreint). Le protocole doit être optimisé pour éviter la nucléation secondaire qui (i) pollue la suspension de particules libres de silice et (ii) perturbe la croissance régulière des germes lorsque ceux-ci entrent en contact et coalescent avec les particules de silice adsorbées aux nodules de PS.

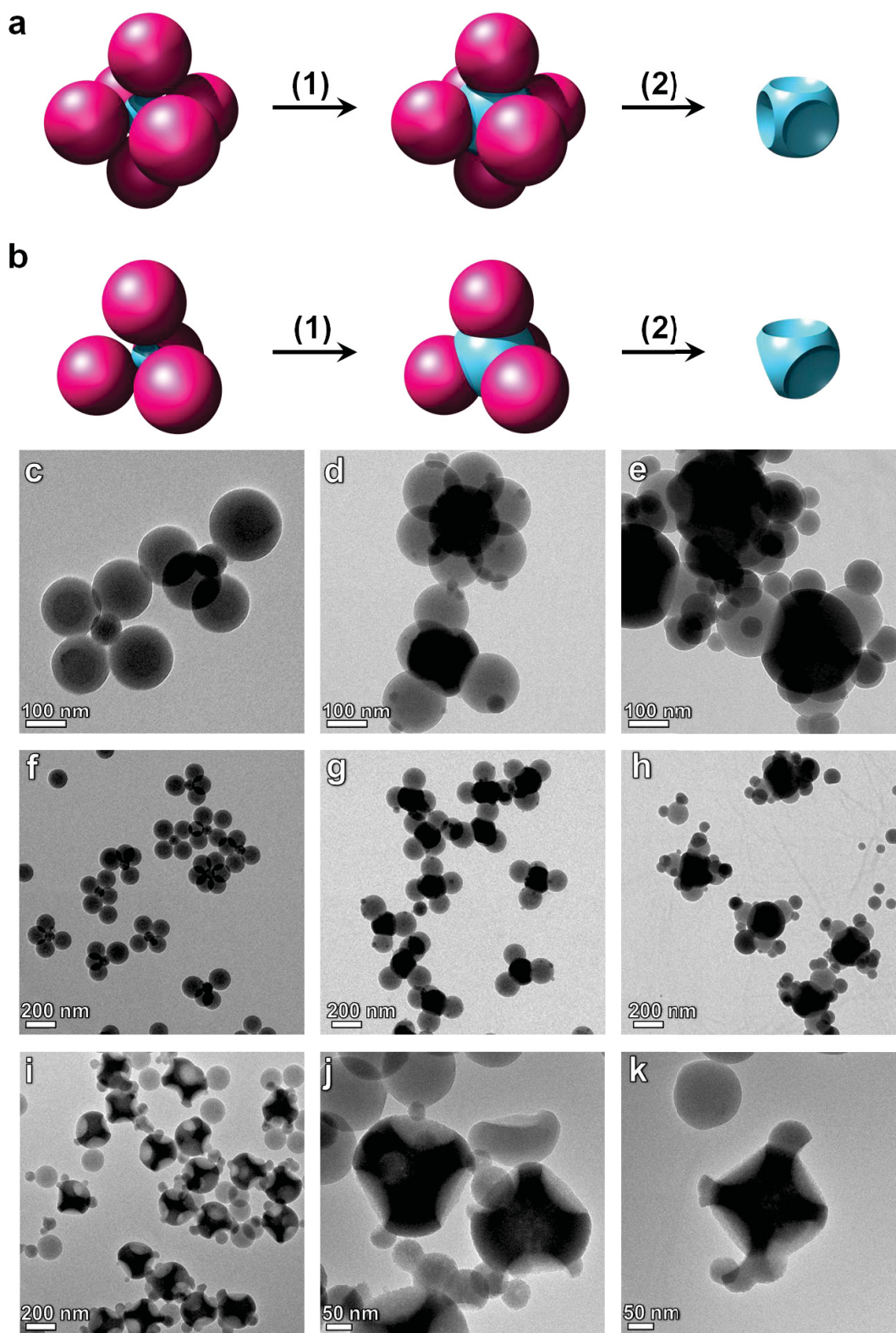


Figure IV.5 – Synthèse de structures de Silice de morphologie originale. (a,b) Schémas du procédé en deux étapes – (1) croissance du germe central puis (2) élimination des nodules de PS – menant à des structures (a) cubiques avec des hexapodes ou (b) tétraédriques avec des tétrapodes. (c-h) Clichés MET de clusters silice/PS du lot D sans SiO₂ (c,f) et avec SiO₂ (d,e,g,h) selon le protocole 8 avec ajout de $V_{\text{TEOS}} = 100 \mu\text{L}$ (d,g) puis $500 \mu\text{L}$ (e,h). (i) Etape (2) d'élimination du PS par passage aux ultra-sons et centrifugation aboutissant à des structures tétraédriques (j) et cubiques (k).

Les travaux d'optimisation sont actuellement en cours – *coll.* équipe S. Ravaine du CRPP – en partant de lots d'hexapodes préparés selon le protocole 6 (à 5 % de SDS avec $D_{Si} = 84,5$ nm; lot E) et de tétrapodes (à 1 % de SDS avec $D_{Si} = 85$ nm ; lot F). Contrairement à la Figure IV.5, l'étape d'élimination du PS se fait, ici, par dissolution à chaud au tétrahydrofurane (THF). Le protocole 9 proposé permet d'avoir des objets de silice sans aucune trace de polymère (du moins détectable par microscopie électronique, une analyse chimique serait néanmoins nécessaire pour le confirmer).

Protocole 9 : Elimination du polystyrène par dissolution au THF

25 mL d'une suspension de clusters traités selon le protocole 8 sont mélangés à 75 mL de THF pendant 4 h à 70°C dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. La solution est concentrée par évaporation partielle du solvant (environ la moitié du volume), puis lavée au THF par 3 cycles de centrifugation à 4000 g pendant 30 min, la dernière redispersion se faisant dans l'éthanol.

Comme le montrent les clichés de la Figure IV.6, il est possible d'obtenir des objets assez homogènes en taille et en forme, résultats qui dépendent non seulement du protocole mais aussi fortement de la qualité des lots de clusters initiaux en termes de rendement élevé en morphologie, de régularité des structures et de monodispersité en taille des germes et des nodules de PS.

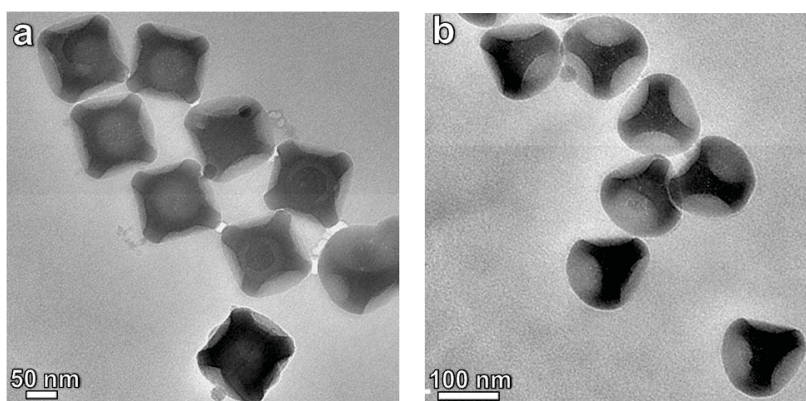


Figure IV.6 – Clichés MET d'objets de silice (a) cubiques et (b) tétraédriques obtenus à partir de clusters des lots respectifs E et F traités selon les protocoles 8 (croissance des germes centraux) et 9 (élimination du PS par lavage au THF). (MET réalisée par S. Ravaine au CREMEM).

B.2. Encapsulation des clusters silice/PS dont la surface des germes de silice a été « stérilisée » par le MPS

Pour éviter la croissance du germe central au profit de la formation d'une coque de silice sur la surface de PS, une stratégie envisagée est l'emploi de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS, Figure IV.7) comme « agent stérilisant » en milieu alcoolique basique. Il a déjà été montré dans la littérature que le greffage de cet alcoxysilane sur une surface de silice inhibe la croissance de celle-ci vis-à-vis d'une surface non fonctionnalisée.⁹ Dans le cas des colloïdes hybrides, en plus de rendre la surface du germe central de silice hydrophobe et moins réactive, le MPS, non greffé ou en excès, pourrait aussi jouer sur l'état de surface des nodules. En s'adsorbant sur le polystyrène via sa fonction méthacrylate, l'alcoxysilane pourrait apporter une certaine hydrophilie et des groupements silanol (plus ou moins condensés entre eux) à la surface.

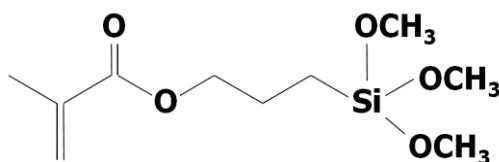


Figure IV.7 – Formule chimique du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS).

Quelques tests de traitement des clusters du lot D (*cf.* section B.1) selon le protocole 10 – inspiré des travaux cités précédemment⁹ – ne permettent cependant pas de rendre la surface du polystyrène suffisamment réactive par rapport à celle de la silice qui reste trop hydrophile, et conduisent au final à la croissance du germe central, comme précédemment.

Protocole 10 : Recouvrement des clusters silice/PS de SiO₂ après « stérilisation » de la surface des germes

Dans un flacon sous agitation magnétique sont introduits 22,25 mL d'éthanol, 1,75 mL d'ammoniaque (28 - 30 % J.T. Baker), 1 mL de suspension de clusters silice/PS et 100 µL de MPS (98 %, Aldrich). Après 12 h, le mélange est lavé par centrifugation avec de l'éthanol (2 cycles à 4000 g) pour éliminer l'excès de MPS. Après l'ajout de 1,75 mL d'ammoniaque à la suspension – et un volume total ajusté à 25 mL avec de l'éthanol – une solution de TEOS (99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol est ajoutée en continu à 0,5 mL/h.

B.3. Encapsulation des clusters silice/PS dont la surface des nodules de PS a été rendue vitréophile par le MPS

B.3.1. Principe

La dernière méthode, finalement retenue, fait également appel au MPS. Cette fois-ci l'objectif est de fonctionnaliser la surface du PS – en milieu aqueux – en intégrant l'alkoxysilane dans le réseau polymère. Des travaux ont proposé une voie de préparation de particules de latex exhibant des groupements silanol à leur surface, avec un cœur de polystyrène et une enveloppe hybride résultant de la copolymérisation du MPS avec le styrène.¹⁰ Pour cela, l'alkoxysilane était introduit à hauteur de 10 à 40 % par rapport au styrène lorsque ce dernier atteignait 80 % de conversion. Ce procédé a été repris récemment, avec 2,5 % de MPS par rapport au styrène, pour la préparation de clusters silice/PS (via le protocole utilisant le NP30 seul).¹¹ La modification de surface du polystyrène avait alors permis l'encapsulation des clusters dans une coque de silice.

Un système – inspiré de ces précédents travaux – est ici mis au point (protocole 11) et étudié en jouant sur les différents paramètres expérimentaux, toujours dans la perspective de former une écorce de silice régulière et contrôlée en évitant une nucléation homogène.

Protocole 11 : Recouvrement des clusters silice/PS de SiO₂ après fonctionnalisation de la surface de PS

Lors de la préparation des clusters silice/PS selon le protocole 6, en fin de polymérisation à $t = 4$ h, 100 μ L de MPS (98 %, Aldrich) sont introduits à la suspension qui est laissée 2 h supplémentaires à 70°C.

Dans un flacon sous agitation magnétique sont introduits 23,1 mL d'éthanol, 0,9 mL d'ammoniaque (28 - 30 % J.T. Baker) et 1 mL de suspension de clusters silice/PS modifiés par le MPS. Une solution de TEOS (99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol est ajoutée en continu à 0,5 mL/h jusqu'à $V_{TEOS} = 200$ μ L.

B.3.2. Un procédé reproductible

Le protocole 11 décrit précédemment est appliqué à trois suspensions de tétrapodes (Tableau IV.2). La Figure IV.8 présente les différentes morphologies des clusters avant, puis après, le traitement *post*-synthèse selon le protocole 11 avec l'ajout de 200 μ L de TEOS. Dans les trois cas l'encapsulation dans une écorce de silice est bien observée, ce qui confirme également que la modification de surface du polystyrène est adaptée.

Il faut souligner la similitude entre les trois lots d'objets (Tableau IV.2 et Figure IV.8) : d'une part à la fin de la polymérisation, rappelant la robustesse du procédé de préparation des clusters, et d'autre part après recouvrement de silice prouvant la reproductibilité de la fonctionnalisation par le MPS suivie d'une encapsulation.

Tableau IV.2 – Caractéristiques des trois lots de clusters silice/PS (G, H et I) avant et après traitement *post*-synthèse selon le protocole 11. e_{calc} est l'épaisseur attendue calculée, e_{exp} l'épaisseur estimée avec les valeurs D_{PS} moyennes avant et après traitement et e_{exp}^* est l'épaisseur estimée directement sur un cliché à fort grossissement.

Caractéristiques des suspensions initiales de clusters (après dilution d'un facteur 25 dans l'éthanol)						Epaisseur de la coque de silice après le protocole 11		
Réf.	Tétra- podes (%)	Tripodes (%)	D_{PS} (nm)	N_{PS} (10^{15} part/L)	S_{PS} (m^2/L)	e_{calc} . (nm)	e_{exp} . (nm)	e_{exp}^* (nm)
G	71	19	142	2,2	141	6,5	13,5	12
H	72	18	139	2,4	143	6,4	17,3	15
I	75	15	135	2,5	142	6,4	18,4	15

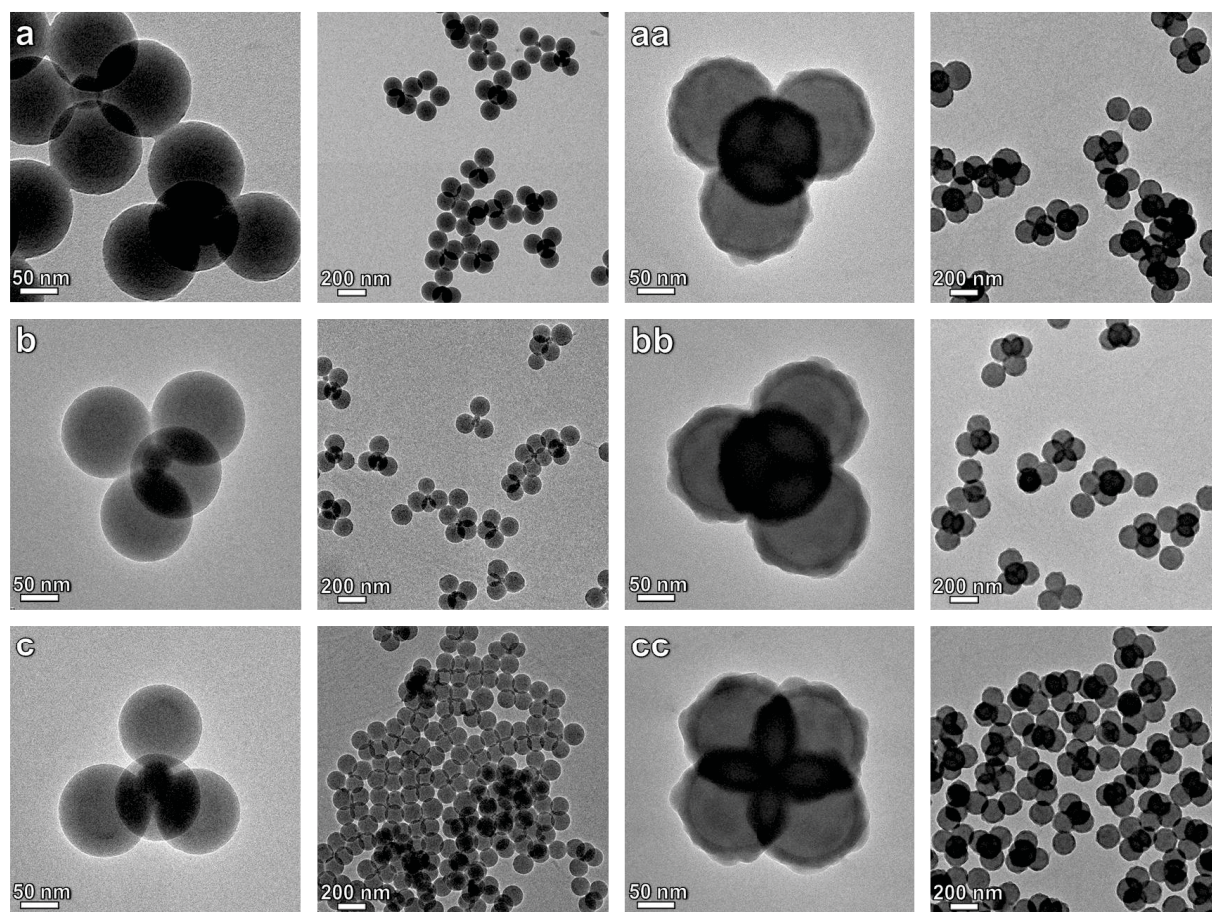


Figure IV.8 – Clichés MET de clusters silice/PS des lots G, H et I (a, b, c) sans et (aa, bb, cc) avec SiO_2 selon le protocole 11.

Alors que la coque présente une faible rugosité (apparence relativement lisse), elle n'est pas tout à fait régulière en épaisseur, ce qui altère la sphéricité des nodules. Son épaisseur est estimée de deux manières : (i) en comparant les tailles moyennes D_{PS} des nodules avant et après le traitement *post-synthèse* (noté $e_{exp.}$) ou (ii) directement en la mesurant sur un cliché à fort grossissement en s'appuyant sur la différence de contraste (noté $e_{exp.*}$). Si ces valeurs sont semblables (Tableau IV.2, même si un peu plus faibles pour le lot G), elles sont supérieures à celles attendues ($e_{calc.}$ calculé à partir de la quantité de TEOS et des surfaces développées par les nodules estimées). Comme pour TiO_2 précédemment, il semblerait que les valeurs de S_{PS} soient surestimées.

B.3.3. Influence des paramètres

Le Tableau IV.3 suivant résume les différentes variantes du protocole 11 testées qui seront détaillées ci-après selon les divers paramètres : l'ajout de PVP, la quantité de TEOS, la concentration en clusters, la vitesse d'ajout du TEOS, la concentration en ammoniacque et la teneur en eau.

Tableau IV.3 – Liste des paramètres et des valeurs testés à partir du protocole 11. Les valeurs en rouge indiquent qu'elles diffèrent des valeurs de référence des trois premières lignes.

Réf.	$V_{Si/PS}$ (mL)	V_{TEOS} (μ L)	$[NH_3]$ (M)	$[H_2O]$ (M)	$[PVP]$ (g/L)	Nucléation homogène	Figures
G	1	200	0,5	3,6	0	-	IV.8aa
H	1	200	0,5	3,6	0	-	IV.8bb
I	1	200	0,5	3,6	0	-	IV.8cc
G	1	25/100/300	0,5	3,6	0	-	IV.10
H	1	200	0,5	3,6	1	oui	IV.9b
H	1	200	0,5	3,6	10	oui	IV.9c
H	1	200	0,5	3,6	50	oui	-
H	0,5	200	0,5	2,5	0	oui	IV.11a
H	2	200	0,5	5,8	0	-	IV.11c
H	2	200*	0,5	5,8	0	-	IV.12b
H	1	200	0,1	2,5	0	oui	IV.13a
H	1	200	1	5,1	0	-	IV.13c
H	1	100*	0,5	14,7	0	oui	IV.14b
H	2	200*	0,3	14,2	0	oui (légère)	IV.14c

*TEOS ajouté en une fois rapidement.

B.3.3.1. Ajout de PVP

Un défaut de stabilité colloïdale des objets est parfois observé lors de la dilution de la suspension dans le milieu hydro-alcoolique basique. Ce problème déjà décrit dans la littérature pour l'encapsulation par TiO_2 (*cf.* section IV.A) est résolu par l'ajout d'un stabilisant : le PVP. Or les tests réalisés montrent effectivement une amélioration de la stabilité du système, mais présentent également des particules issues d'une nucléation homogène (comme pour TiO_2 précédemment, Figure IV.9).

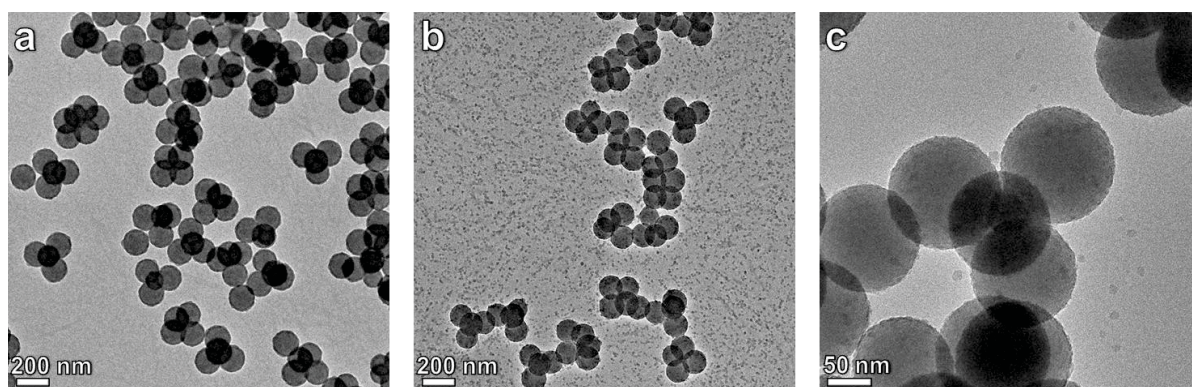


Figure IV.9 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot H avec SiO_2 selon le protocole 11 (a) sans PVP et avec $[\text{PVP}] =$ (b) 1 et (c) 10 g/L (lavés par centrifugation pour ce dernier).

Toutefois – même sans ajout de PVP – ces problèmes de stabilité peuvent être réduits simplement en ajoutant la première goutte de TEOS aussitôt après la dilution de la suspension dans le milieu. Ainsi les objets n'ont pas le temps de s'agréger (phénomène relativement lent) que le procédé d'encapsulation déjà engagé permet d'assurer la stabilité des clusters.

B.3.3.2. Quantité de TEOS

Sur une même expérience, des prélèvements sont faits lorsque le volume de TEOS atteint les valeurs de 25, 100 et 300 μL , et comme attendu l'épaisseur de la coque est d'autant plus grande que V_{TEOS} est important (Figure IV.10).

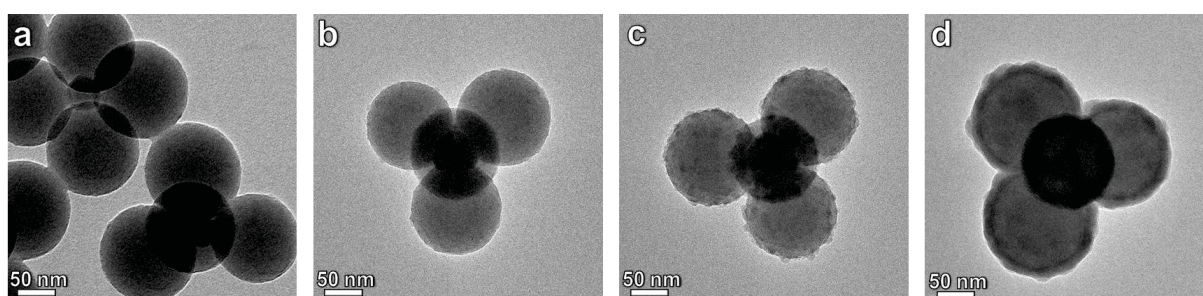


Figure IV.10 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot G (a) sans et avec SiO_2 selon le protocole 11 avec $V_{\text{TEOS}} =$ (b) 25 ; (c) 100 et (d) 300 μL .

Pour un volume de 300 μL , les objets obtenus sont assez semblables à ceux obtenus avec $V_{\text{TEOS}} = 200 \mu\text{L}$, avec une coque légèrement plus épaisse ($e_{\text{exp.}}^* \approx 15 \text{ nm}$ contre 12 nm pour la référence). Pour une quantité moindre en précurseur, il devient délicat de déterminer l'épaisseur de la couche de SiO_2 . Avec 100 μL de TEOS, les nodules de PS présentent à leur surface une très fine écorce, révélée en grande partie par ses irrégularités. Pour un volume en précurseur de seulement 25 μL , il est difficile de distinguer une quelconque couche de silice (juste une rugosité plus marquée). En revanche, à ce stade, le germe de silice central apparaît plus gros, passant d'un diamètre initial de 45 nm à une taille supérieure à 55 nm.

B.3.3.3. Concentration en clusters silice/PS

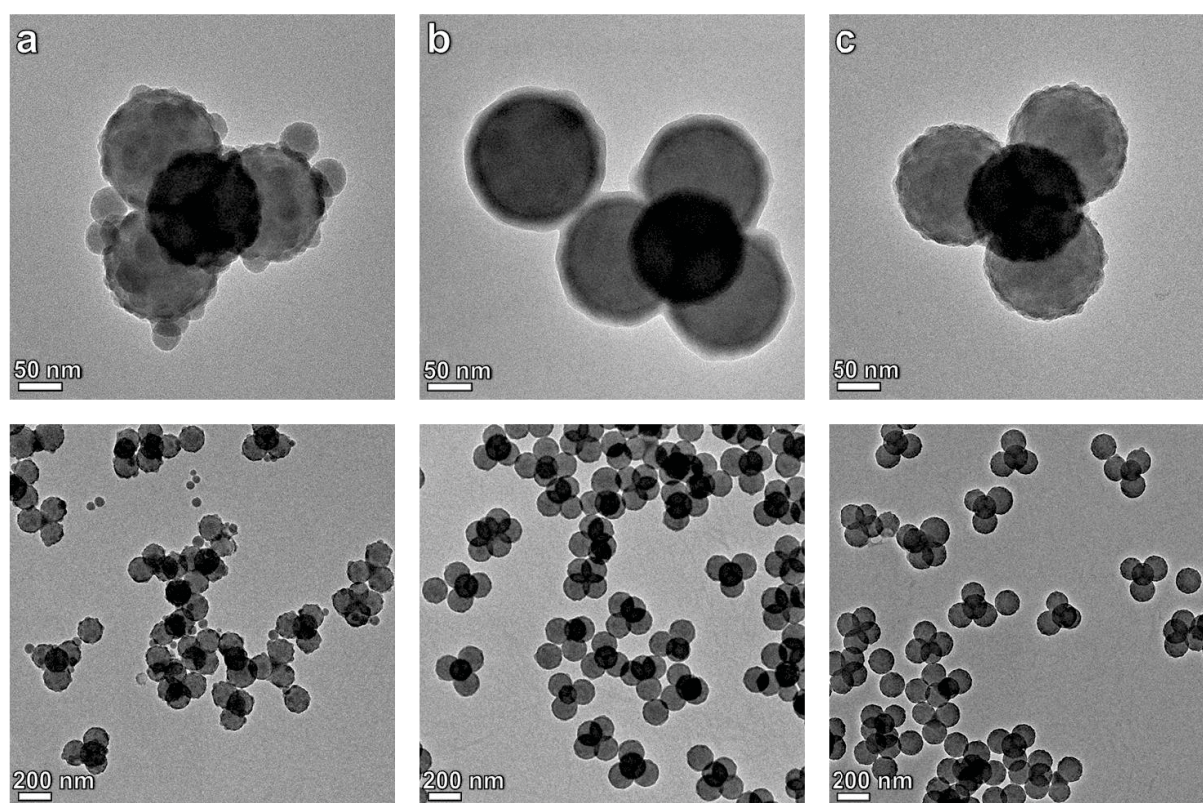


Figure IV.11 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot H avec SiO_2 selon le protocole 11 avec différentes dilutions de la suspension initiale : $V_{\text{Si/PS}} =$ (a) 0,5 ; (b) 1 et (c) 2 mL (toujours dilués dans 25 mL au total).

L'expérience avec une quantité en clusters deux fois plus petite que celle de la préparation de référence conduit à une nucléation homogène (Figure IV.11). La surface développée par les objets ($S_{\text{PS}} = 72 \text{ m}^2/\text{L}$, qui n'est qu'une estimation) apparaît comme insuffisante pour accueillir toutes les espèces réactionnelles intermédiaires avant une éventuelle nucléation. Des particules de silice issues de cette nucléation viennent s'associer à la surface des nodules pour continuer leur croissance (semblable à ce qui est observé sans

fonctionnalisation par le MPS en partie IV.B.1). Lorsque la concentration en colloïdes est doublée par rapport à celle de référence, l'épaisseur de l'enveloppe de silice est, comme attendu, réduite.

B.3.3.4. Ajout du TEOS

Doubler la quantité en clusters permet d'introduire le TEOS en une seule fois rapidement sans provoquer de nucléation homogène. Cependant, l'écorce résultante apparaît légèrement moins régulière qu'avec un ajout contrôlé du TEOS (Figure IV.12). C'est pourquoi un régime limité en réactif semble mieux adapté (même si cela reste à confirmer avec davantage d'expériences et également une caractérisation par MEB de haute résolution).

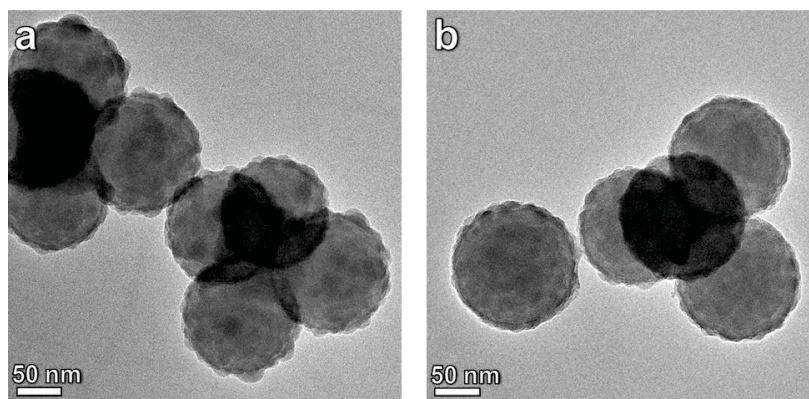


Figure IV.12 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot H avec SiO_2 selon le protocole 11 avec $V_{\text{Si/PS}} = 2 \text{ mL}$ et $V_{\text{TEOS}} = 200 \mu\text{L}$ (a) ajoutés rapidement en une fois ou (b) ajoutés lentement en continu.

B.3.3.5. Concentration en ammoniacque

Avec $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ M}$, une nucléation homogène est observée perturbant la formation de la coque de silice, sans doute à cause d'une baisse de la valeur de sursaturation de la silice, rendant le système plus précipitant (Figure IV.13). La concentration de $0,5 \text{ M}$ semble être un bon compromis puisque doubler la quantité en ammoniacque ne permet pas d'améliorer la régularité de l'écorce et augmente les risques de déstabilisation des colloïdes.

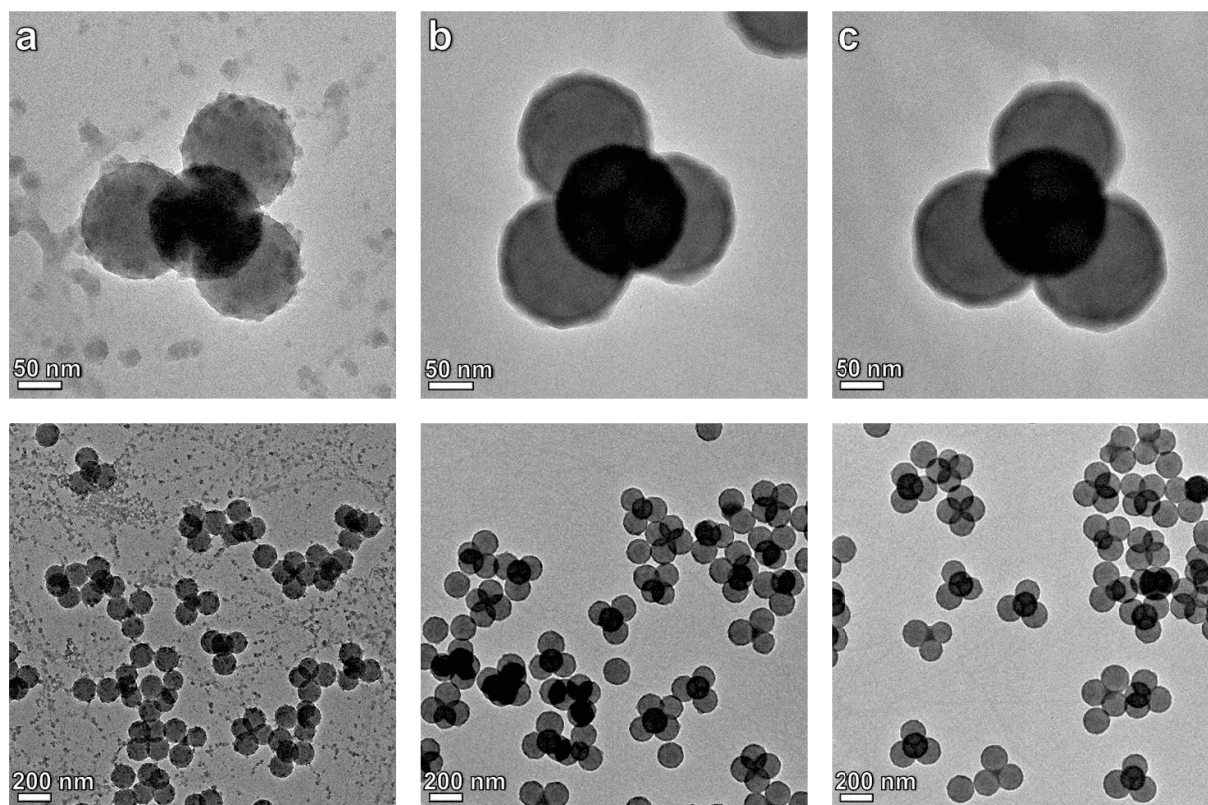


Figure IV.13 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot H avec SiO_2 selon le protocole 11 avec $[\text{NH}_3] =$ (a) 0,1 ; (b) 0,5 et (c) 1 M.

B.3.3.6. Teneur en eau

Les variations de concentration en clusters ou en ammoniacque – telles qu’elles sont menées ici – engendrent simultanément des changements de teneur en eau. Afin de cerner l’influence de ce paramètre, deux tests sont effectués avec un ajout supplémentaire en eau (Figure IV.14) : les morphologies des objets apparaissent alors bien différentes de celles observées lors des expériences de référence. L’eau favorise la croissance du germe central de silice au détriment de l’encapsulation des nodules de polystyrène qui ne sont recouverts que d’une fine écorce de silice irrégulière. Le second essai réalisé en doublant la concentration en particules, en plus de confirmer le premier test en aboutissant à des objets semblables (Figure IV.14c), montre que la nucléation homogène peut être limitée.

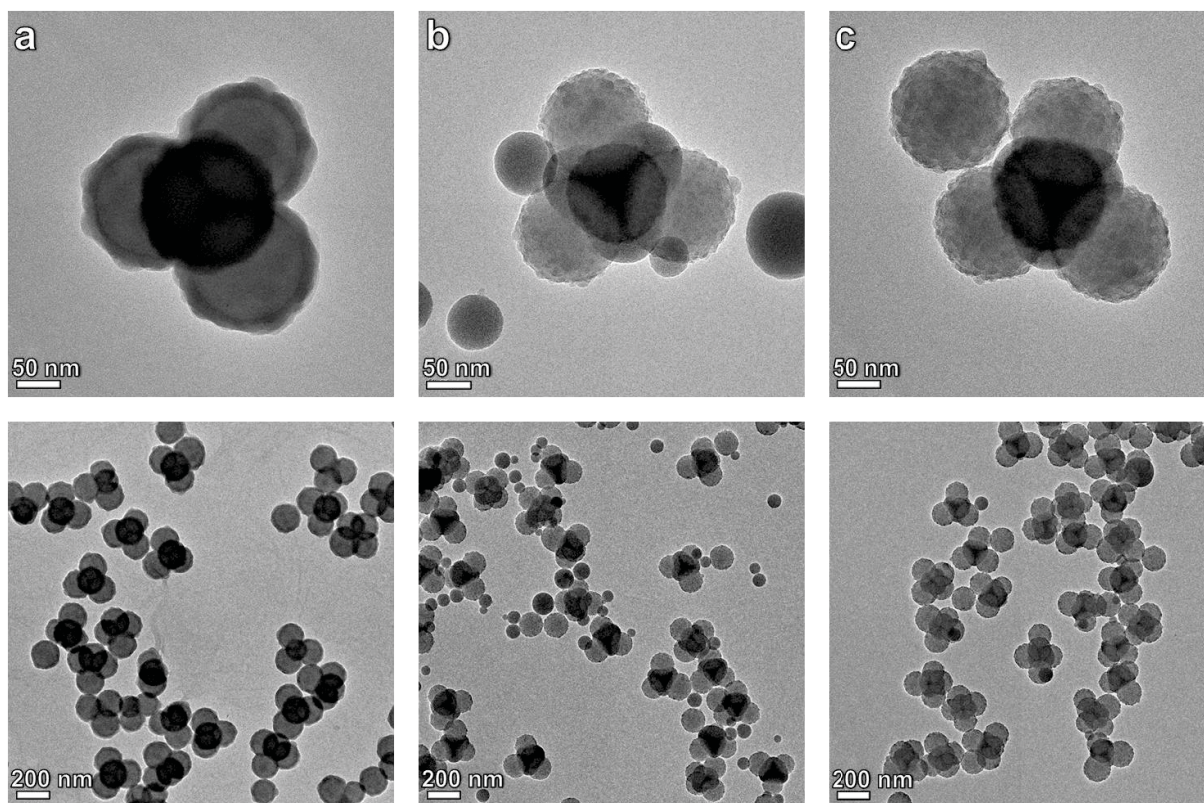


Figure IV.14 – Clichés MET de clusters silice/PS du lot H avec SiO_2 selon le protocole 11 avec $[\text{H}_2\text{O}] =$ (a) 3,6 ; (b) 14,7 et (c) 14,2 M (voir le Tableau IV.3 pour les autres paramètres).

B.3.3.7. Discussion

Si l'influence de certains paramètres est sans appel et que le protocole 11 permet de façon reproductible d'obtenir des clusters recouverts d'une coque de silice relativement homogène, la compréhension des phénomènes et du mécanisme reste en revanche plus délicate. La compétition entre les deux types de surface dépend en effet de nombreux paramètres :

- la surface développée : quand $S_{\text{PS}} \gg S_{\text{Si}}$, la formation d'une coque de silice sur les nodules devrait être favorisée,
- la chimie de surface : la surface des germes reste sans doute bien plus réactive que celle du PS, mais au fil de la réaction et de la formation de la coque, la surface des nodules devient de plus en plus compatible,
- temps de réaction : ici les préparations sont observées à des durées plus ou moins longues après le traitement (quelques heures à quelques jours) sans se soucier d'une éventuelle évolution des clusters dans le temps.

Les questions restent ouvertes sur le rôle exact de l'eau (Figure IV.14) ou sur la croissance du germe central avant même que la formation de la coque sur les nodules ne semble engagée (Figure IV.10b). Une étude à part entière pourrait être menée pour répondre à ces interrogations avec des suspensions – non pas de clusters – mais contenant à la fois des particules de latex et des germes de silice (S_{PS} et S_{Si} connues et pas d'effet de géométrie).

B.4. Traitement en milieu diphasique eau/TEOS

Une voie inspirée de celle de Hartlen¹² pour la croissance des pré-germes de silice (chapitre II), pourrait être une méthode alternative à une encapsulation en milieu Stöber proposée jusqu'ici. Dans ce cas-ci, la suspension de clusters silice/PS n'a pas besoin d'être diluée dans une solution hydro-alcoolique basique. Aucun problème de stabilité colloïdale n'est à redouter et la concentration élevée initiale en objets peut être conservée. La préparation apparaît alors plus avantageuse et productive qu'une voie de type Stöber.

Quelques essais sont réalisés selon le protocole 12 – simplement un ajout d'arginine et de TEOS à la suspension de clusters – dont deux exemples sont présentés sur la Figure IV.15.

Protocole 12 : Recouvrement des clusters silice/PS de SiO_2 en milieu diphasique eau/TEOS

Dans un tube à essai sont introduits : 5 mL d'une suspension de clusters silice/PS, 1,8 mg de L-Arginine (99 %, Aldrich) et 0,5 mL de TEOS (98 %, Aldrich). Le mélange est agité modérément et maintenu à 40°C pendant une journée.

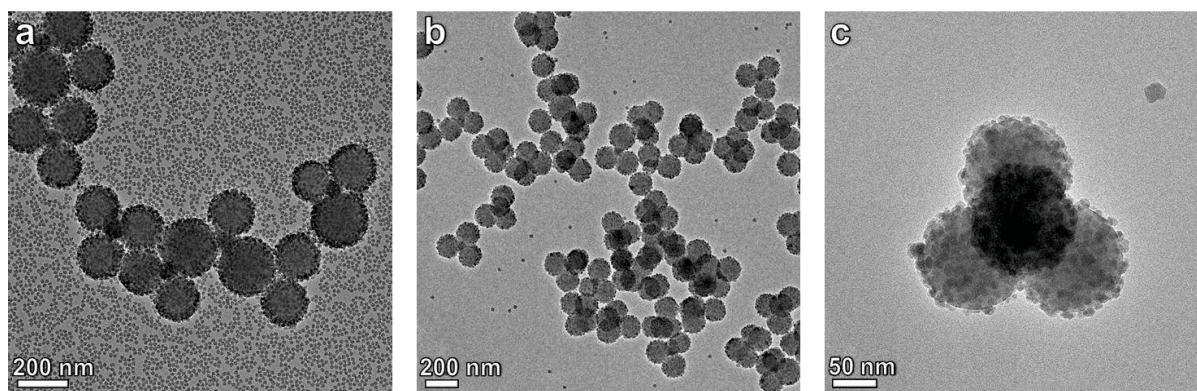


Figure IV.15 – Clichés MET de clusters silice/PS (a) non fonctionnalisés (lot de tétrapodes/tripodes^a) et (b, c) fonctionnalisés par du MPS (lot H utilisé en partie B.3) avec SiO_2 selon le protocole 12.

^a Lot préparé à partir de silice commerciale Klebosol[®] (voir annexe 3) selon le protocole 6 avec 1 % de SDS et composé de tétrapodes (70 %) et de tripodes (25 %) avec $D_{PS} = 164$ nm.

Avec des objets dont la surface de PS n'est pas fonctionnalisée, le procédé mène à la formation d'une multitude de germes de silice libres (le recouvrement de la surface des nodules par ces germes n'est pas vérifié). Contrairement à la voie Stöber, la croissance des germes de silice centraux n'est pas significative. La surface développée par ces derniers n'est pas suffisante pour ce type de système très nucléant qui semble évoluer sans se soucier des objets introduits dans le milieu.

En revanche, la modification de la surface du PS par le MPS rend le système sensible à la présence des clusters. La majorité des germes générés par la réaction sont adsorbés à la surface des nodules, diminuant fortement le taux de particules de silice libres. Dans ces conditions, les objets finaux possèdent des nodules de PS de morphologie de type framboise, constituées eux-mêmes d'une multitude de nodules de silice à leur surface.

En jouant sur les paramètres expérimentaux – comme le taux de greffage de MPS – nous pourrions tenter de contrôler le type de morphologie formée, et pourquoi pas espérer aboutir aux deux cas extrêmes : des objets encapsulés dans une écorce régulière de silice ou des structures complexes avec un nombre restreint de particules de silice sur les nodules de PS.

C - Conclusion et perspectives

Les travaux présentés montrent qu'il est possible de former une coque d'oxyde métallique (TiO_2 ou SiO_2 , le second nécessitant une modification de la surface du PS) relativement homogène recouvrant les clusters silice/PS. Les propriétés espérées de résistance mécanique, chimique et thermique des objets restent encore à prouver. Cependant il peut être bon de noter qu'en aucun cas des clusters recouverts d'oxyde sont observés effondrés sur les grilles de MET, et ce, même après des cycles de lavage par centrifugation (pour éliminer le PVP par exemple) : ceci est un indice en faveur d'une bonne tenue mécanique (mais un test rigoureux devrait être mis au point pour confirmation, voir également chapitre III).

Une nouvelle voie de préparation d'objets de silice aux morphologies originales et contrôlées est mise à jour avec cette étude. L'optimisation du procédé en deux étapes se poursuit actuellement avec (i) la croissance du germe central avec les nodules servant d'obstacle (ii) suivie de l'élimination du PS laissant ses empreintes ; des morphologies cubiques (avec des hexapodes) ou tétraédriques (avec des tétrapodes) étant accessibles.

Cette étude préliminaire permet également de soulever quelques questions qui mériteraient sans doute des travaux plus poussés notamment avec des suspensions « modèles » contenant des germes de silice et des particules de latex (et non des clusters).

Le premier problème rencontré – commun à TiO_2 et SiO_2 – concerne les épaisseurs des coques d'oxyde formées qui sont plus importantes qu'attendues. Deux raisons pourraient expliquer ces divergences : (i) une agrégation non négligeable des clusters qui mènerait alors à une surestimation de leur surface développée ou (ii) une nature de coque sensiblement éloignée du modèle considéré d'un matériau 100 % inorganique, dense et compacte.

Alors que la haute réactivité du précurseur de titane pose plutôt des problèmes d'ordre expérimental (à régler en jouant sur les paramètres et notamment la nature du précurseur), la chimie du TEOS et le mécanisme de formation d'une coque de silice sont régis par une compétition entre les deux types de surface – silice et PS – qui reste à explorer rigoureusement. De plus, une fonctionnalisation *post-synthèse* de la surface du PS – démontrée possible par un test préliminaire non présenté ici – pourrait être envisagée pour davantage de contrôle puisque : (i) une détermination de la surface développée pourrait être menée avant fonctionnalisation (taille et concentration des nodules de PS) et (ii) l'alkoxysilane devrait être davantage localisé en surface (lorsque les nodules de PS restent gonflés de styrène résiduel une proportion du MPS se retrouve enterrée dans ceux-ci).

Références

- 1 J. E. G. J. Wijnhoven et W. L. Vos, *Science*, 1998, **281**, 802 -804.
- 2 G. Decher, *Science*, 1997, **277**, 1232 -1237.
- 3 F. Caruso, *Chemistry - A European Journal*, 2000, **6**, 413-419.
- 4 F. Caruso, X. Shi, R. A. Caruso et A. Susha, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 740-744.
- 5 A. Imhof, *Langmuir*, 2001, **17**, 3579-3585.
- 6 H. Shiho et N. Kawahashi, *Colloid Polym. Sci.*, 2000, **278**, 270-274.
- 7 A. F. Demirörs, A. van Blaaderen et A. Imhof, *Langmuir*, 2010, **26**, 9297-9303.
- 8 F. Li, W. C. Yoo, M. B. Beernink et A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 18548-18555.
- 9 L. Wang, L. Xia, G. Li, S. Ravaine et X. S. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4725-4728.
- 10 E. Bourgeat-Lami, I. Tissot et F. Lefebvre, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6185-6191.
- 11 A. Perro et V. N. Manoharan, *Langmuir*, 2010, **26**, 18669-18675.
- 12 K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos et V. Kitaev, *Langmuir*, 2008, **24**, 1714-1720.

Conclusion générale

L'étude bibliographique développée dans le chapitre I a montré que la voie d'élaboration de molécules colloïdales par polymérisation en émulsion du styrèneensemencée en présence de germes de silice reste originale et prometteuse. Elle a permis de justifier nos efforts pour le contrôle de la taille et/ou de la morphologie à la fois des germes de silice, des particules de latex de PS et des clusters silice/PS (Figure 1).

Les travaux du chapitre II ont permis d'optimiser deux voies de synthèse :

(i) les germes de silice sont désormais préparés en deux étapes (Figure 1a) :

- la première permet de produire des suspensions aqueuses de pré-germes ($10 < D_{Si} < 40$ nm) relativement homogènes en taille ($PDI < 1,05$). Le procédé repose sur la réaction du TEOS en milieu diphasique, catalysée par l'arginine, les phénomènes de nucléation-croissance des particules étant alors contrôlés et répétables.
- la croissance de ces pré-germes dans un milieu hydro-alcoolique en présence d'ammoniaque avec un ajout lent et continu de TEOS aboutit à des lots de germes de taille calibrée ($D_{Si} > 40$ nm) et monodisperses ($PDI < 1,005$). Des travaux supplémentaires permettraient sans doute d'améliorer encore la méthode, notamment vis à vis du temps de préparation (plusieurs jours pour les deux étapes).

(ii) l'association de tensioactifs NP30/SDS, en favorisant la nucléation et en réduisant les phénomènes de coalescence, apporte divers avantages pour la polymérisation en émulsion du styrène (Figure 1b) :

- la réaction est relativement rapide et se poursuit jusqu'à conversion complète du monomère,
- le taux de SDS permet un contrôle relatif des paramètres finaux D_{PS} et N_{PS} ,
- des populations de particules homogènes en taille sont accessibles ($PDI < 1,001$ à 5 et 10 % de SDS).

Les précédentes améliorations se traduisent dans le chapitre III sur les préparations de clusters silice/PS par (Figure 1c) :

- l'obtention en moins de 6 h de clusters relativement robustes (même si un test rigoureux doit être mis au point) avec peu de styrène résiduel dans les nodules,
- des rendements en morphologie satisfaisants, notamment l'estimation de $\tau > 75$ % de manière reproductible pour des hexapodes et des tétrapodes,
- la régularité des morphologies, vérifiée par cryo-TE sur quelques objets mais qui demande à être étudiée selon une approche davantage statistique,

- l'élargissement des gammes de tailles accessibles pour les morphologies en jouant sur le taux de SDS (deux gabarits de tétrapodes obtenus avec 1 et 5 % de SDS, *cf.* Figure 1.c).

Une optimisation pas à pas en ajustant les paramètres D_{Si} et N_{Si} est possible – et a d'ailleurs été réalisée pour les tétrapodes – mais reste laborieuse, surtout si de nombreuses morphologies sont souhaitées.

Il faut cependant noter que c'est certainement l'amélioration du protocole de polymérisation qui a le plus contribué au succès de cette étude, car des essais parallèles, menés sur des germes de silice commerciaux nettement moins bien calibrés que les germes préparés au chapitre II, se sont montrés tout aussi efficaces en termes de rendement en morphologie (Annexe 4). Cela ouvre des perspectives de production industrielle, puisque la polymérisation en émulsion du styrène est elle aussi un procédé industriel. En revanche, l'utilisation de germes de silice très calibrés a été essentielle pour valider l'utilisation de modèles et reste un atout majeur pour les futurs travaux *post-synthèses* : la production de briques élémentaires calibrées avec d'éventuels traitements (*cf.* chapitre IV) puis l'élaboration et la caractérisation d'assemblages de ces briques.

Les mécanismes de formation des clusters silice/PS ont été approchés avec un suivi cinétique par cryo-TE et avec des variations du taux de SDS. Ces travaux pourraient être complétés par des expériences du même type (suivis à 1 et 10 % de SDS par exemple) mais aussi par des suivis de formation de clusters par diffusion des neutrons aux petits angles (des expériences de SANS ont été effectuées mais ne sont à ce jour pas encore traitées).

En parallèle de ces efforts de compréhension du système, le développement d'un modèle de formation des clusters a été entrepris. Par rapport aux modèles mis au point pour des assemblages de sphères préformées qui ne peuvent expliquer tous nos résultats, celui-ci tient compte de la croissance des nodules de PS qui peut éventuellement aboutir à des phénomènes (i) de coalescence, (ii) d'expulsion de nodules et (iii) de réarrangement à la surface de la silice. Cette approche devrait contribuer à une optimisation du système et permettre de cibler certaines morphologies selon la taille D_{Si} des germes et du rapport volumique R_V .

Le dernier chapitre a montré qu'il est possible d'encapsuler les clusters dans une coque relativement homogène d'oxyde (TiO_2 ou SiO_2), les voies de préparation restant encore à optimiser et les mécanismes à comprendre (Figure 1e).

Sans modification de la surface du PS, le dépôt de silice conduit à la croissance du germe central des clusters (Figure 1f.i). Les efforts se concentrent aujourd'hui sur la mise au point d'une étape de fonctionnalisation de la surface de silice accessible (Figure 1f.ii), avant l'élimination des nodules de PS (Figure 1f.iii) laissant leur empreinte et une surface de silice non fonctionnalisée. Des particules de silice de forme originale – cubique ou tétraédrique – ont été obtenues et mériteraient l'étude de leur morphologie et leur aptitude à l'assemblage.

S'il est déjà possible d'observer la formation spontanée de monocouches organisées de tétrapodes (deux types d'arrangement mis en évidence, Figure 1d), l'élaboration d'assemblages tridimensionnels reste le prochain palier à franchir. Des premiers travaux ont été réalisés dans ce sens dans le cadre du projet ANR, notamment par compression osmotique et caractérisation par diffusion des rayons X aux petits angles.

La préparation des clusters silice/PS de mieux en mieux maîtrisée et les nombreux traitements *post-synthèses* envisageables ouvrent potentiellement l'accès à une large gamme de « briques élémentaires » (taille, forme, fonctionnalité) pour de futurs travaux sur des assemblages supra-colloïdaux aux structures originales.

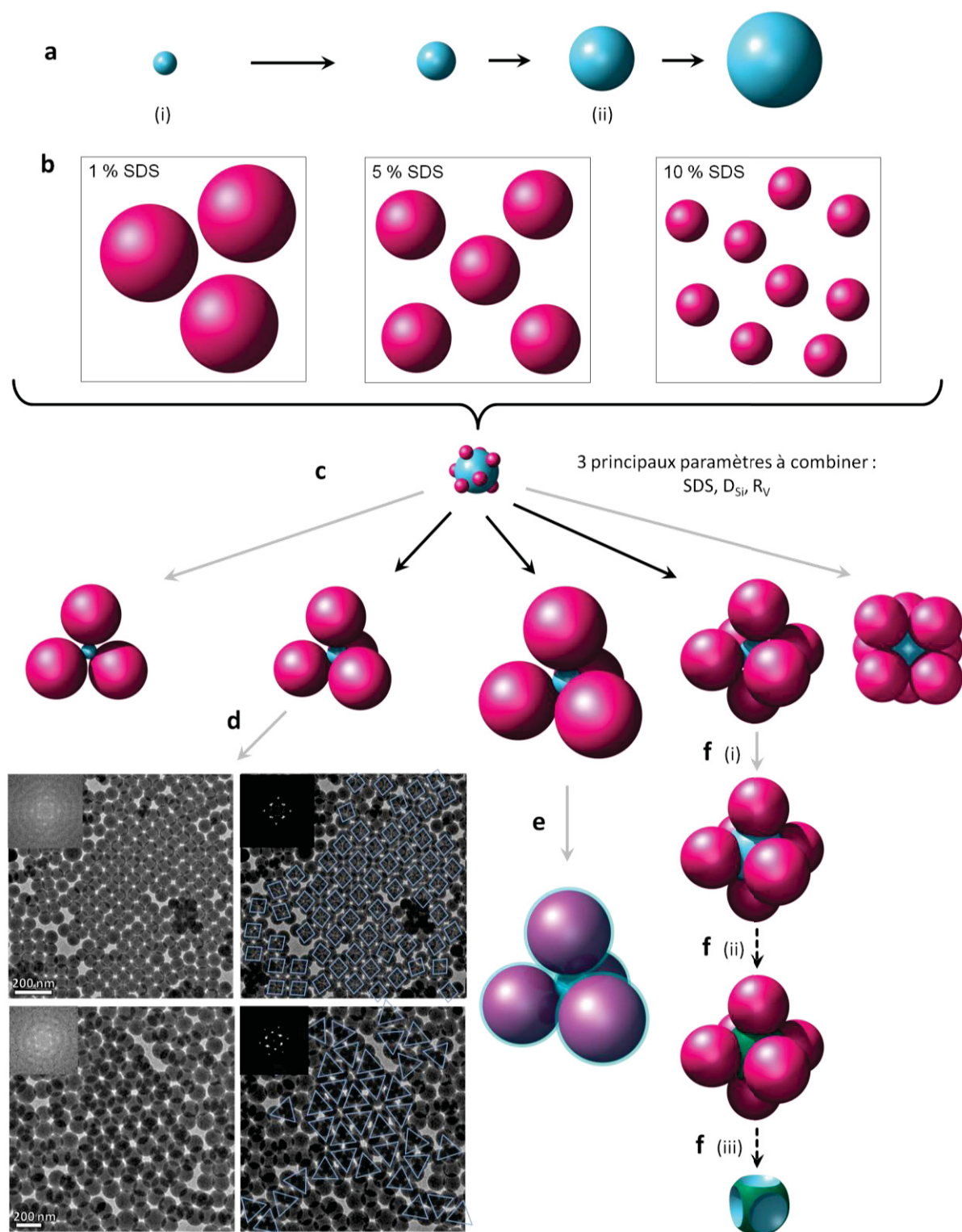
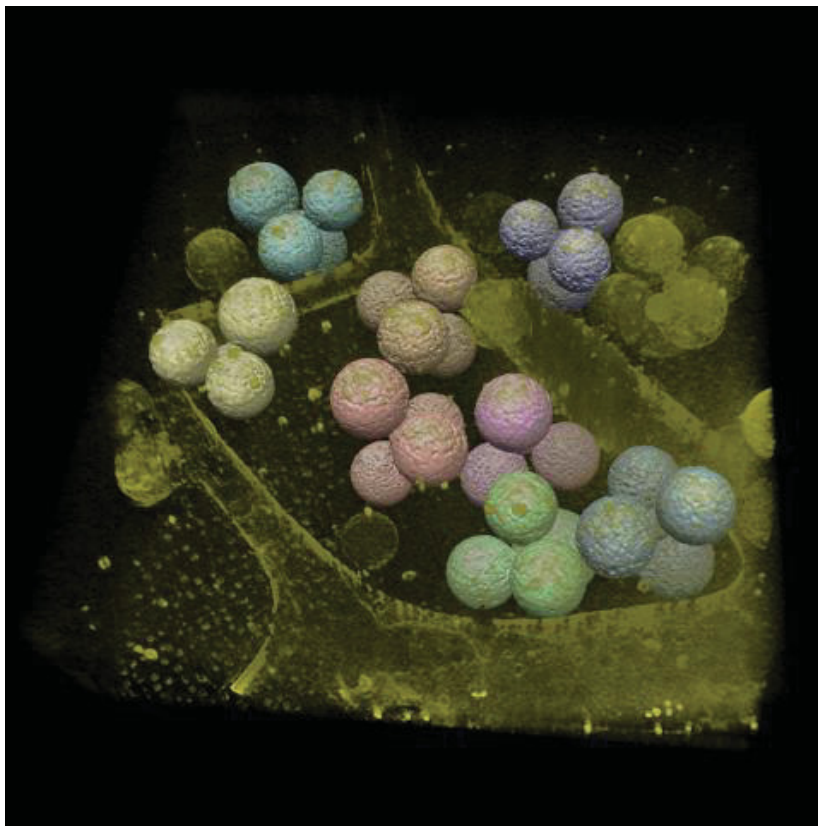


Figure 1 – Schéma résumant les principaux objets colloïdaux et leur voie de préparation discutés dans le manuscrit. (a) Préparation des germes de silice *via* (i) la synthèse de pré-germes suivie (ii) de leur croissance. (b) Polymérisation en émulsion du styrène avec le système mixte de tensioactifs NP30/SDS. (c) Préparation des clusters silice/PS par polymérisation ensemencée. (d) Observation d'auto-organisation de tétrapodes sur une grille MET, les spectres de puissance respectifs sont placés en médaillon. (e) Encapsulation de clusters silice/PS dans une coque d'oxyde (SiO_2 ou TiO_2). (f) Modification de clusters par (i) croissance du germe central de silice, (ii) fonctionnalisation de la surface de silice accessible et (iii) élimination des nodules laissant leur empreinte. (en noir les protocoles optimisés ; en gris les étapes testées mais encore à optimiser ; en pointillés les travaux en perspective).

Annexes



Observation de tétrapodes par cryo-tomographie électronique : image d'un tomogramme en cours de traitement (étape de segmentation).

Annexe 1 : Protocoles de préparation des objets colloïdaux

Protocole 1 : synthèse des pré-germes de silice

Un volume de 100 mL d'une solution aqueuse à 6 mM de L-Arginine (99 %, Sigma-Aldrich) est introduit dans un vial double paroi de 150 mL thermostaté à 60°C surmonté d'un réfrigérant (Figure A.1). Quand la température est stabilisée à 60°C, un volume V_{TEOS} de TEOS (99 %, Sigma-Aldrich) est ajouté au milieu. La solution est agitée modérément pour permettre l'homogénéisation de la phase aqueuse sans pour autant perturber la phase organique de TEOS qui se maintient au-dessus de l'eau sans former de gouttelette. Typiquement, l'agitation magnétique se fait à 150 tr/min avec un barreau aimanté cylindrique de 3 cm de longueur créant un léger vortex. La réaction est poursuivie jusqu'à consommation complète du TEOS annoncée par la disparition de la phase organique et vérifiée ensuite par détermination de la concentration massique (environ 2 jours de synthèse pour 10 mL de TEOS).

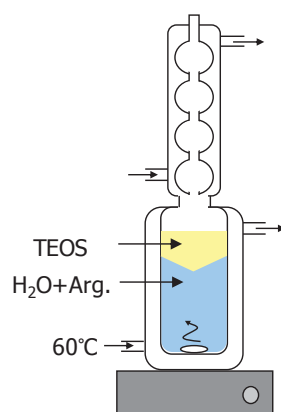


Figure A.1 – Schéma du montage d'une préparation de pré-germes selon le protocole 1.

Protocole 2 : préparation des germes de silice par croissance ensemencée

Typiquement, dans un flacon d'un litre équipé d'un bulleur, sous agitation magnétique, sont introduits 455 mL d'éthanol (99 %), 35 mL d'ammoniaque (28 - 30 %, J.T. Baker) correspondant à $[\text{NH}_3] \approx 1 \text{ M}$, puis 10 mL de suspension aqueuse de pré-germes ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 3,6 \text{ M}$). Le volume V_{TEOS} de TEOS calculé et sa vitesse d'ajout fixée à 0,5 mL/h sont contrôlés par un pousse seringue automatique (avec ce protocole il faut par exemple 31 mL de TEOS pour faire croître des pré-germes de 26 nm à 85 nm).

Protocole 3 : polymérisation en émulsion du styrène avec du NP30

Dans un ballon tricol de 250 mL, équipé d'une ancre d'agitation et d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur, sont introduits 50 mL d'une solution aqueuse de NP30 (Synperonic® Sigma-Aldrich) de concentration 3 g/L (49 mL d'eau ultrapure et 1 mL d'une solution mère à 150 g/L). La solution est dégazée sous flux d'azote pendant 1 h. Puis, 5 g de styrène (99 %, Sigma-Aldrich) sont ajoutés à l'aide d'une seringue sous vive agitation (~ 250 tr/min). Après un dégazage de 15 min, le flux d'azote est réduit (une légère surpression est conservée), l'agitation est fixée à 170 tr/min et le mélange est porté à 70°C avec un bain d'huile. Lorsque la température est stabilisée (environ 30 min), 1 mL d'une solution aqueuse contenant 25 mg de persulfate de sodium (99 %, Sigma-Aldrich) préalablement dégazée est ajouté au mélange. La conversion du styrène est vérifiée par extrait sec (2 échantillons de 1 mL placés à 95°C).

Protocole 4 : polymérisation en émulsion du styrène avec un mélange NP30/SDS

Pour des proportions massiques $X/(1-X)$ en tensioactifs NP30/SDS, la solution aqueuse initialement introduite dans le ballon tricol est constituée de :

- $V_{NP30} = X$ mL d'une solution mère de NP30 à 150 g/L,
- $V_{SDS} = 7,5 \times (1-X)$ mL d'une solution mère de SDS (99 %, Sigma-Aldrich) à 20 g/L,
- et d'un volume d'eau ultrapure tel que le volume total soit de 50 mL.

Le protocole est ensuite similaire au protocole 3.

Protocole 5 : fonctionnalisation de la surface des germes de silice.

Un volume V_{Si} de la dispersion de germes de silice – dans leur milieu hydro-alcoolique après croissance selon le protocole 2 – de taille D_{Si} et de concentration massique C_{Si} (déterminées par analyse de clichés MET et extrait sec, respectivement) est introduit dans un ballon sous agitation magnétique équipé d'un chauffe-ballon et surmonté d'un réfrigérant. Pour un taux de greffage d_{MMS} , un volume V_{MMS} – calculé par la relation (III.1) – est ajouté à l'aide d'une microseringue au mélange qui est laissé à température ambiante pendant 3 h, puis chauffé à 90°C pendant 1 h. L'ammoniaque et une partie du solvant sont ensuite éliminés à l'évaporateur rotatif. La suspension est enfin dialysée avec de l'eau ultrapure jusqu'à obtention d'un milieu aqueux de pH neutre (vérification par conductimétrie et/ou mesure de pH). La concentration massique est une nouvelle fois déterminée par extrait sec.

$$V_{MMS} = \frac{6 \cdot d_{MMS} \cdot M_{MMS} \cdot V_{Si} \cdot C_{Si}}{N_A \cdot \rho_{MMS} \cdot \rho_{SiO_2} \cdot D_{Si}} \quad \text{(III.4)}$$

Protocole 6 : polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par les germes.

Le protocole est rigoureusement le même que le protocole 4, la solution aqueuse initiale de 50 mL étant en plus composée d'un volume V_{Si} d'une suspension de germes de silice fonctionnalisés et purifiés selon le protocole 5. Le taux de conversion du styrène (σ) est vérifié par extrait sec après 5 h de réaction.

Protocole 7 : Recouvrement des clusters silice/PS de TiO_2

Trois variantes pour transférer les clusters silice/PS en milieu alcoolique :

Variante 7i : transfert par centrifugation

Un volume $V_{Si/PS}$ de suspension initiale de clusters permettant d'atteindre la concentration en clusters attendue dans 5 mL de suspension au total (ex : $V_{Si/PS} = 187 \mu\text{L}$ pour $[\text{PS}] = 3 \text{ g/L}$ et $V_{Si/PS} = 625 \mu\text{L}$ pour $[\text{PS}] = 10 \text{ g/L}$) est dilué dans un volume d'éthanol tel que la teneur en eau soit de 2 % (respectivement 9,35 et 31,25 mL dans les deux exemples). Le mélange est centrifugé à 4000 g pendant 45 min puis le surnageant est éliminé pour avoir $V_{\text{total}} = 5 \text{ mL}$. Enfin, 45 mg de PVP (9 g/L) sont introduits dans la solution qui est vivement agitée jusqu'à redispersion des colloïdes.

Variante 7ii : transfert par ultrafiltration

Une solution alcoolique de PVP à 9 g/L est préparée (solution EtOH/PVP). Dans une cellule d'ultrafiltration de capacité 10 mL, sous agitation magnétique, sont introduits 2 mL de suspension initiale de clusters et 8 mL de solution EtOH/PVP (20 % en eau). Sous une pression comprise entre 0,2 et 1 bar, le mélange est filtré jusqu'à 2 mL, qui sont dilués à nouveau avec 8 mL de solution EtOH/PVP (4 % en eau). La suspension est filtrée jusqu'à 5 mL, puis l'ajout de 5 mL de solution EtOH/PVP permet d'obtenir au final 10 mL d'une suspension à 2 % en eau et avec une concentration en clusters divisée par 5 (environ 16 g/L de PS).

Variante 7iii : transfert par dilution

100 μL de suspension initiale de clusters sont introduits dans 4,9 mL d'éthanol (pouvant contenir du PVP selon les essais).

Réaction avec le TTIP (pour chaque variante de transfert)

Dans 5 mL d'une suspension alcoolique de clusters sont introduits – sous vive agitation – 450 μL d'une solution fraîchement préparée de TTIP (99,99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol absolu ($[\text{TTIP}] = 28 \text{ mM}$).

Protocole 8 : Recouvrement des clusters silice/PS originaux de SiO₂

Dans un flacon sous agitation magnétique sont introduits 45,5 mL d'éthanol, 3,5 mL d'ammoniaque (28-30 % J.T. Baker) et 1 mL de suspension de clusters silice/PS. Une solution de TEOS (99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol est ajoutée en continu à 0,5 mL/h.

Protocole 9 : Elimination du polystyrène par dissolution au THF

25 mL d'une suspension de clusters traités selon le protocole 8 sont mélangés à 75 mL de THF pendant 4 h à 70°C dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. La solution est concentrée par évaporation partielle du solvant (environ la moitié du volume), puis lavée au THF par 3 cycles de centrifugation à 4000 g pendant 30 min, la dernière redispersion se faisant dans l'éthanol.

Protocole 10 : Recouvrement des clusters silice/PS de SiO₂ après « stérilisation » de la surface des germes

Dans un flacon sous agitation magnétique sont introduits 22,25 mL d'éthanol, 1,75 mL d'ammoniaque (28 - 30 % J.T. Baker), 1 mL de suspension de clusters silice/PS et 100 µL de MPS (99 %, Aldrich). Après 12 h, le mélange est lavé par centrifugation avec de l'éthanol (2 cycles à 4000 g) pour éliminer l'excès de MPS. Après l'ajout de 1,75 mL d'ammoniaque à la suspension (volume total ajusté à 25 mL avec de l'éthanol), une solution de TEOS (99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol est ajoutée en continu à 0,5 mL/h.

Protocole 11 : Recouvrement des clusters silice/PS de SiO₂ après fonctionnalisation de la surface de PS

Lors de la préparation des clusters silice/PS selon le protocole 6, en fin de polymérisation à $t = 4$ h, 100 µL de MPS (98 %, Aldrich) sont introduits à la suspension qui est laissée 2 h supplémentaires à 70°C.

Dans un flacon sous agitation magnétique sont introduits 23,1 mL d'éthanol, 0,9 mL d'ammoniaque (28 - 30 % J.T. Baker) et 1 mL de suspension de clusters silice/PS modifiés par le MPS. Une solution de TEOS (99 %, Aldrich) à 10 % vol. dans l'éthanol est ajoutée en continu à 0,5 mL/h jusqu'à $V_{\text{TEOS}} = 200$ µL.

Protocole 12 : Recouvrement des clusters silice/PS de SiO₂ en milieu diphasique eau/TEOS

Dans un tube à essai sont introduits : 5 mL d'une suspension de clusters silice/PS, 1,8 mg de L-Arginine (99 %, Aldrich) et 0,5 mL de TEOS (98 %, Aldrich). Le mélange est agité modérément et maintenu à 40°C pendant une journée.

Annexe 2 : Analyse des clichés MET

1- Collecte des clichés MET

Sauf cas contraire indiqué, tous les clichés MET sur lesquels reposent les résultats présentés dans ce manuscrit sont obtenus selon la procédure suivante.

- Sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone sont déposés 5 μL de suspension à analyser diluée – d'un facteur 100 à 1000 – dans une solution hydro-alcoolique à 70 % en éthanol. L'échantillon est ensuite laissé sécher.

- Une série de clichés est collectée au MET (Philips CM120, 120 kV et caméra Ultra Scan USC1000 $2\text{K} \times 2\text{K}$) dans une gamme de grossissements de $\times 5000$ à $\times 10000$ telle qu'une large population d'objets représentative du lot puisse être analysée.

2- Traitement des images pour estimer la taille des particules

Afin de déterminer la taille des objets, les séries d'images sont traitées avec le logiciel ImageJ.^{1,2} Les principales étapes sont décrites ci-après et illustrées sur la Figure A.2.

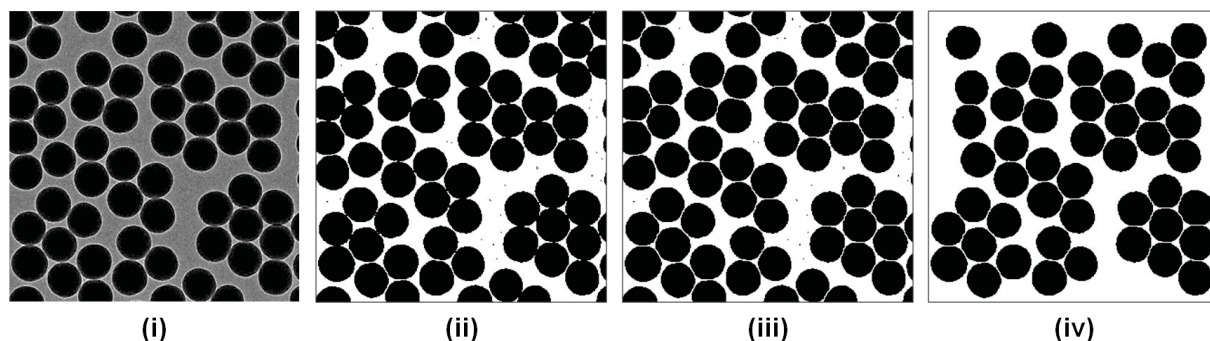


Figure A.2 – Analyse des clichés MET (exemple d'un lot de germes de silice de 85 nm) : image (i) originale, (ii) après la segmentation par seuillage, (iii) après l'étape de *watershed* et (iv) après analyse des objets.

- La série d'images est d'abord filtrée (*Median Filter*), normalisée (*Enhance Contrast*), puis une segmentation par seuillage (*Threshold*) permet d'obtenir des images binaires (Figure A.2.ii).

- Les objets accolés sont individualisés par la fonction *Watershed* (Figure A.2.iii).

- La fonction *Analyse Particles* permet d'extraire divers paramètres de forme des objets comme l'aire ou le diamètre (diamètre de Fétet).

Pour des lots de particules sphériques (silice ou PS), 2000 objets ou plus sont analysés. Pour les clusters silice/PS, le nombre de nodules de PS analysés varie entre 200 et 1000 selon les lots, rendant parfois les mesures légèrement moins reproductibles (voir ci-après).

3- D_x , PDI, N_x et incertitudes

L'indice de polydispersité (PDI) est calculé à partir des valeurs de diamètre moyen en masse (D_w) et de diamètre moyen en nombre (D_n) :

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \quad (\text{A.5})$$

Avec la concentration massique estimée par extrait sec (deux échantillons de 1 mL séchés à 95°C dans une coupelle en aluminium), la concentration en nombre des particules est calculée en considérant les objets comme parfaitement sphériques :

$$N_x = \frac{6 \cdot C_x}{\pi \cdot D_x^3 \cdot \rho_x \cdot 10^{-21}} \quad (\text{A.2})$$

Avec : X = PS pour les particules de latex ou X = Si pour les germes de silice
 N_x le nombre de particules (en part/L)
 C_x la concentration massique (g/L)
 ρ_x la masse volumique du matériau ($\rho_{Si} = 2,2$ g/mL ; $\rho_{PS} = 1,01$ g/mL)
 D_x le diamètre moyen en nombre des particules (nm).

Les incertitudes sur ces divers paramètres (D_x , PDI et N_x) sont estimées en répétant les différentes étapes conduisant aux résultats (2 séquences d'images analysées et 2 extraits secs) pour 5 lots de particules de silice et de PS et 5 lots de clusters ; les écarts moyens et maximaux entre les différentes valeurs sont reportés dans le Tableau A.1 suivant.

Tableau A.1 – Estimation des incertitudes de mesure sur les paramètres D_x , PDI et N_x (X = Si ou PS).

	ΔD_x moy.	ΔD_x max	ΔPDI moy	ΔPDI max	ΔN_x moy	ΔN_x max
Particules de PS et germes de silice (X = PS et Si)	0,8 %	1 %	0,02 %	0,04 %	5,4 %	6 %
Nodules de PS des clusters (X = PS)	0,8 %	1,9 %	0,2 %	0,6 %	5,4 %	8,7 %

Annexe 3 : Récapitulatif des préparations de germes de silice réalisées

Tableau A.2 – Liste des lots de germes de silice préparés selon le procédé en 2 étapes du chapitre II.

Synthèse des pré-germes selon le protocole 1 (étape 1)			Croissance en germes selon le protocole 2 (étape 2)				Nouvelle croissance selon le protocole 2 (étape 3 facultative)					
Référence du lot	D (nm)	PDI	TEOS/SiO ₂ (en masse)	diamètre attendu D (nm)	diamètre obtenu D (nm)	écart (%)	PDI	TEOS/SiO ₂ (en masse)	diamètre attendu D (nm)	diamètre obtenu D (nm)	écart (%)	PDI
1	17,3	1,04	39	40	42,5	5,9	1,004					
1	17,3	1,04	39	40	42,9	6,8	1,003					
1	17,3	1,04	39	40	43,9	8,9	1,004					
1	17,3	1,04	39	40	44,2	9,5	1,003					
1	17,3	1,04	39	40	44,3	9,7	1,002					
1	17,3	1,04	39	40	44,4	9,9	1,002					
1	17,3	1,04	39	40	45,1	11,3	1,005					
1	17,3	1,04	39	40	45,5	12,1	1,002					
1	17,3	1,04	80	50	53,4	6,4	1,003					
1	17,3	1,04	80	50	53,9	7,2	1,003					
1	17,3	1,04	80	50	54,6	8,4	1,004					
2	19,0	1,04	81	55	65,5	16,0	0,004	0,8	70	68,6	2,0	1,003
2	19,0	1,04	81	55	65,5	16,0	1,004	5,4	85	85,9	1,0	1,002
2	19,0	1,04	81	55	65,5	16,0	1,004	13	110	110,2	0,2	1,002
2	19,0	1,04	81	55	65,5	16,0	1,004	38	150	145,6	2,9	1,002
3	19,5	1,02	20	36	36,6	1,6	1,007					
3	19,5	1,02	39	45	42,2	6,2	1,006					
3	19,5	1,02	284	85	80,1	5,8	1,002	0,7	85	85,3	0,4	1,002
3	19,5	1,02	284	85	80,2	5,6	1,002	0,7	85	84,2	0,9	1,002
3	19,5	1,02	284	85	81,6	4,0	1,002	0,7	85	84,8	0,2	1,002
3	19,5	1,02	285	85	88,2	3,6	1,001					
4	27,5	1,02	82	80	79,3	0,9	1,002	0,8	85	86,7	2,0	1,002
4	27,5	1,02	99	85	81	4,7	1,002	0,5	85	84,9	0,1	1,002
4	27,5	1,02	99	85	84,4	0,7	1,002					
4	27,5	1,02	99	85	84,4	0,7	1,002					
5	28,6	1,02	10	45	44,4	1,3	1,004					
5	28,6	1,02	28	60	55,3	7,8	1,003					
5	28,6	1,02	36	65	64,5	0,8	1,004					
5	28,6	1,02	60	75	74,5	0,7	1,005					
5	28,6	1,02	87	85	84	1,2	1,002					
5	28,6	1,02	87	85	84,6	0,5	1,002					
5	28,6	1,02	87	85	85	0,0	1,002					
5	28,6	1,02	115	100	95,5	4,5	1,002					
6	33,7	1,01	52	85	87,5	2,9	1,001					
6	33,7	1,01	52	85	87,8	3,2	1,002					
6	33,7	1,01	52	85	88,4	3,8	1,002					
6	33,7	1,01	52	85	89,4	4,9	1,002					
6	33,7	1,01	52	85	89,6	5,1	1,002					
7	36,0	1,01	25	73	77	5,2	1,002	1,2	85	84,3	0,8%	1,002
7	36,0	1,01	142	125	123,4	1,3	1,003					

Annexe 4 : Préparation de clusters silice/PS à partir de silice commerciale

La silice commerciale Klebosol[®] 30R50 est une suspension aqueuse de germes de taille moyenne $D_{Si} = 76$ nm avec PDI = 1,026 (avec une seconde population de particules estimée à 5 % en nombre, Figure A.3a).

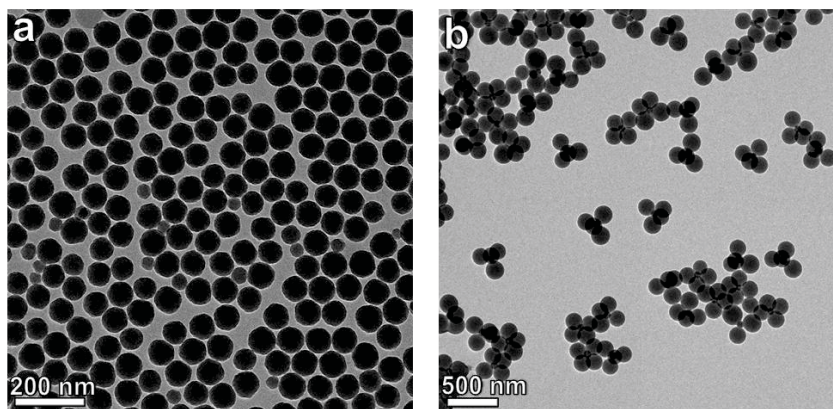


Figure A.3 – Clichés MET (a) de silice Klebosol[®] 30R50 et (b) de clusters silice/PS préparés avec ces germes (greffage du MMS en milieu aqueux) selon le protocole 6 à 1 % de SDS (majorité de tétrapodes).

Si ce lot de germes n'est pas aussi monodisperse en taille que ceux préparés selon les protocoles 1 et 2 du chapitre II, il présente l'avantage d'être disponible en grande quantité et d'être utilisé directement avec une modification de surface effectuée en milieu aqueux (gain de temps considérable).

Cette étape de fonctionnalisation se résume à la mise en contact du MMS avec les germes dans leur milieu aqueux d'origine pendant environ 15 h (toujours avec $d_{MMS} = 0,5$ fct/nm²). Ensuite, les autres espèces nécessaires à la polymérisation ensemencée sont ajoutées à la suspension (sans aucune étape de lavage) et la polymérisation est réalisée selon le protocole 6 du chapitre III.

Il est possible d'obtenir des lots de tétrapodes avec de bons rendements (70 - 80 %, Figure A.3b), et le système se comporte globalement comme avec les germes de silice préparés et modifiés en milieu hydro-alcoolique (Figure A.4 et A.5) : plus il y a de SDS, plus les particules de PS sont petites et nombreuses et plus leur nombre est important en surface des germes.

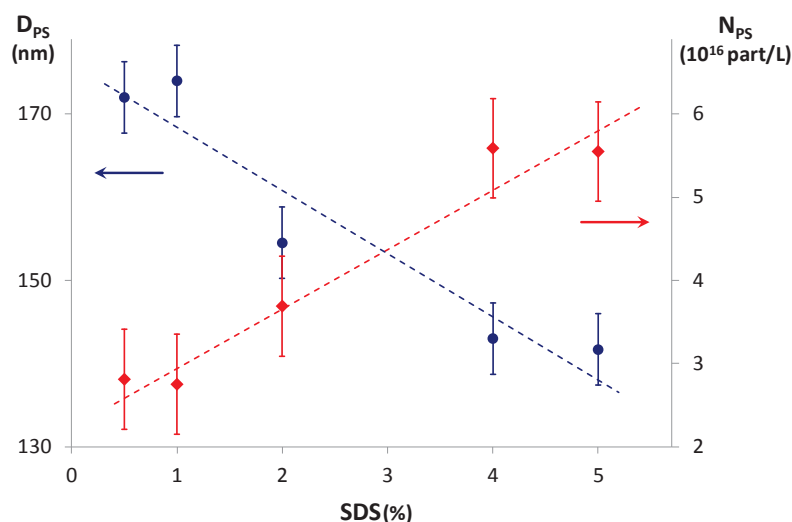


Figure A.4 – Evolution de la taille des particules de latex et de leur concentration en fonction du taux de SDS introduit lors des préparations de clusters selon le protocole 6 avec des germes de silice Klebosol[®] (greffage du MMS en milieu aqueux).

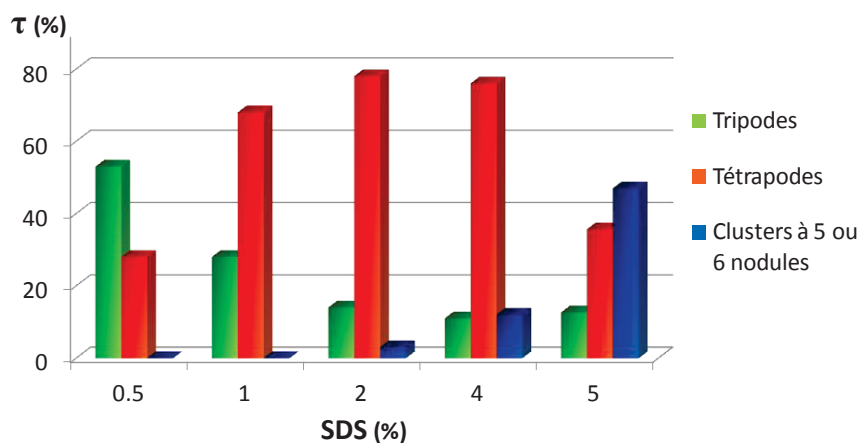


Figure A.5 – Evolution des proportions des différentes populations de clusters silice/PS en fonction du taux de SDS introduit lors des préparations selon le protocole 6 avec des germes de silice Klebosol[®] (greffage du MMS en milieu aqueux).

Outre l'accès relativement rapide à des lots avec de bons rendements en morphologie en grande quantité, l'utilisation de silice commerciale et d'une fonctionnalisation en milieu aqueux pourrait permettre également d'éviter la formation fortuite d'objets « multi-silice ». Sur environ 180 préparations de clusters avec des germes préparés et modifiés en milieu hydro-alcoolique, une trentaine présente une proportion en objets « multi-silice » supérieure à 10 % malgré une concentration en germes non excessive. Lors des travaux avec la silice commerciale (environ 30 expériences), la seule préparation qui présente une proportion non négligeable d'objets « multi-silice » est une expérience menée avec de la silice Klebosol[®] modifiée en milieu hydro-alcoolique. Les étapes de chauffage et de lavage lors du protocole 5 de greffage du MMS pourraient être à l'origine d'un léger état d'agrégation non contrôlée des germes, se traduisant par la formation d'objets « multi-silice » lors de la polymérisation.

Annexe 5 : Statistiques sur les résultats de préparations de clusters silice/PS

Tableau A.3 – Préparations de clusters silice/PS répétées : calculs de valeurs moyennes et reproductibilité.

Préparation de tétrapodes de la Figure III.19 (p. 121)	Préparation d'hexapodes Réf. H du Tableau III.1 (p. 99) et de la Figure III.7 (p. 101)	Préparation de tétrapodes Réf. T du Tableau III.1 (p. 99) et de la Figure III.6 (p. 100)	Préparation de tétrapodes du Tableau III.4 (p. 109) et de la Figure III.12 (p. 110)	Référence de préparation			Conditions expérimentales			Résultats après analyse des clichés MET					Proportions des populations de clusters à n nodules (%)					
				Taux de SDS (%)	N _{si} (part/L)	D _{si} (nm)	D _{ps} (nm)	R _v	N _{ps} (part/L)	N _{ps} /N _{si}	N _{ps} /si moy.	n = 1	n = 2	3	3 ou 4	4	5	5 ou 6	6	"multi-silice"
				SIHK7-MMSO-5-PS2	5	1,1E+16	422	155	201,6	3,9E+16	3,5	3,8	3,0	9,0	9,0	79,0	0,0	9,0		
				SIHK5-MMSO-5-PS3	5	1,1E+16	429	150,5	175,2	4,4E+16	4,0	3,9	2,0	11,0	78,0	5,0	4,0			
				SIHK5-MMSO-5-PS4	5	1,1E+16	429	158,5	175,7	3,8E+16	3,5	3,9	2,5	8,0	78,0	6,0	5,5			
				SIHK4-MMSO-5-PS2	5	1,1E+16	43,9	149,1	161,5	4,6E+16	4,2	3,7	2,0	19,5	73,5	0,0	5,0			
				SIHK4-MMSO-5-PS6	5	1,1E+16	43,9	156	161,3	4,0E+16	3,6	4,0	1,0	9,0	82,0	6,0	2,0			
				SIHK4-MMSO-5-PS7	5	1,1E+16	43,9	159	161,6	3,8E+16	3,5	3,9	2,0	13,0	71,0	7,0	7,0			
				SIHK4-MMSO-5-PS8	5	1,1E+16	43,9	160	161,2	3,7E+16	3,4	3,8	2,0	17,0	71,5	4,0	5,5			
				SIHK3-MMSO-5-PS1	5	1,1E+16	44,2	161	173,7	4,0E+16	3,6	3,9	2,0	13,0	73,0	4,0	8,0			
				SIHK3-MMSO-5-PS2	5	1,1E+16	44,2	161	171,5	3,8E+16	3,5	3,8	2,0	13,0	80,0	0,0	5,0			
				valeurs moyennes	5	1,1E+16	43,6	156,7	171,5	4,0E+16	3,6	3,9	2,1	12,5	76,2	3,6	5,7			
				écart-types	0	0,7	4,2	12,2	2,9E+15	0,3	0,1	0,5	3,6	3,8	2,7	2,0	4,8			
				SIHK3-MMSO-5-PS1	5	1,8E+16	53,4	141	57,8	5,7E+16	3,2	3,8	2,0	13,0	80,5	0,0	4,5			
				SIHK2-MMSO-5-PS1	5	1,8E+16	54,6	144	51,6	5,0E+16	2,8	3,8	4,0	14,5	76,0	0,5	5,0			
				SIHK2-MMSO-5-PS3	5	1,8E+16	54,6	146	56,2	6,1E+16	3,4	3,9	1,5	12,0	82,5	0,0	4,0			
				SIHK3-MMSO-5-PS2	5	1,8E+16	55,3	146	54,8	4,8E+16	2,6	3,8	2,0	11,0	84,0	0,0	3,0			
				SIHK3-MMSO-5-PS3	5	1,8E+16	55,3	152	52,2	3,9E+16	2,2	3,9	2,0	11,0	81,0	3,0	3,0			
				SIHK1-MMSO-5-PS1	5	1,9E+16	53,9	141	51,2	5,3E+16	2,8	3,9	1,5	9,0	80,0	0,5	9,0			
				valeurs moyennes	5	1,8E+16	54,5	145,0	54,0	5,1E+16	2,8	3,9	2,2	11,8	80,8	0,7	4,8			
				écart-types	4,0E+14	0,7	3,7	2,5	7,0E+15	0,4	0,1	0,8	1,7	2,5	1,1	2,0	4,8			
				SIHK4-MMSO-5-PS1	5	7,3E+15	84,2	152	38,1	4,6E+16	6,3	5,7	8,0	13,0	75,0	4,0	4,0			
				SIHK3-MMSO-5-PS1	5	7,3E+15	84,5	155	37,6	4,4E+16	6,0	5,8	5,0	9,0	79,0	7,0	7,0			
				SIHK4-MMSO-5-PS1	5	7,3E+15	84,8	141	38,5	5,4E+16	7,4	5,8	5,0	9,0	85,0	1,0	1,0			
				SIHK4-MMSO-5-PS3	5	7,3E+15	84,8	156	37,2	3,8E+16	5,2	5,9	2,0	2,0	5,0	91,0	2,0	2,0		
				SIHK4-MMSO-5-PS7	5	7,3E+15	84,8	151,5	39,0	4,5E+16	6,2	5,8	3,0	13,0	83,0	1,0	1,0			
				SIHK5-MMSO-5-PS3	5	7,3E+15	85,9	145	33,8	4,9E+16	6,7	5,7	5,0	14,0	78,0	3,0	3,0			
				SIHK2-MMSO-5-PS1	5	7,3E+15	86,7	160	32,0	3,7E+16	5,1	5,8	4,0	4,0	9,0	78,5	8,5	8,5		
				SIHK17-MMSO-5-PS9	5	7,3E+15	87,5	150	35,7	4,6E+16	6,3	5,9	3,0	3,0	6,0	84,0	7,0	7,0		
				SIHK4-MMSO-5-PS1	5	7,3E+15	85,0	144	36,0	5,2E+16	7,1	5,7	10,0	7,0	82,0	1,0	1,0			
				valeurs moyennes	5	7,3E+15	85,4	150,5	36,4	4,6E+16	6,2	5,8	5,0	9,4	81,7	3,8	3,8			
				écart-types	0	1,0	5,8	2,2	5,4E+15	0,7	0,1	2,4	3,1	4,5	2,8	2,8	2,8			
				SIHK6-MMSO-5-PS7bis	1	8,6E+15	85,0	162	29,7	3,5E+16	4,0	3,9	0,0	18,0	70,0	10,0	2,0			
				SIHK6-MMSO-5-PS8	1	8,6E+15	85,0	161	25,9	2,8E+16	3,3	4,1	2,0	16,0	61,0	20,0	1,0			
				SIHK4-MMSO-5-PS2	1	8,8E+15	84,2	168	28,5	3,3E+16	3,7	3,7	0,5	30,0	60,5	0,0	9,0			
				SIHK4-MMSO-5-PS3	1	8,8E+15	84,6	167	29,0	2,7E+16	3,1	3,8	1,0	13,0	80,0	0,0	6,0			
				SIHK6-MMSO-5-PS5	1	8,8E+15	85,0	169,4	32,0	3,0E+16	3,4	4,2	0,0	18,0	69,0	7,0	6,0			
				SIHK2-MMSO-5-PS1	1	8,9E+15	85,9	181	29,9	3,0E+16	3,4	3,8	2,0	15,0	74,0	2,0	7,0			
				valeurs moyennes	1	8,8E+15	85,0	168,1	29,2	3,0E+16	3,5	3,9	0,9	18,3	69,1	6,5	5,3			
				écart-types	1,2E+14	0,6	6,5	1,8	2,5E+15	0,3	0,2	0,8	5,5	6,9	7,1	2,6	2,6			

Annexe 6 : Méthodes de préparation, d'observation et de traitement d'images pour l'obtention des tomogrammes par cryo-TE

1- Préparation des grilles de cryo-MET

A l'aide d'une micropipette, une goutte de 5 μL de la préparation est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone troué, sur laquelle ont été préalablement déposées des nanoparticules d'or ($D_{\text{Au}} \approx 10 \text{ nm}$). L'excès de liquide est éliminé à l'aide d'un papier filtre et la grille est plongée immédiatement après dans un bain d'éthane liquide, maintenu à température par un bain d'azote liquide (Leica EM, CPC).

2- Observation des échantillons

Les grilles – toujours conservées à la température de -170°C – sont ensuite observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (FEI Tecnai F20, 200 kV). Une série d'images prises à l'aide d'une caméra CCD ($2\text{K} \times 2\text{K}$, Gatan) de -65° à $+65^\circ$ tous les 1° selon un axe d'inclinaison est collectée automatiquement par le logiciel « UCSF Tomography ».

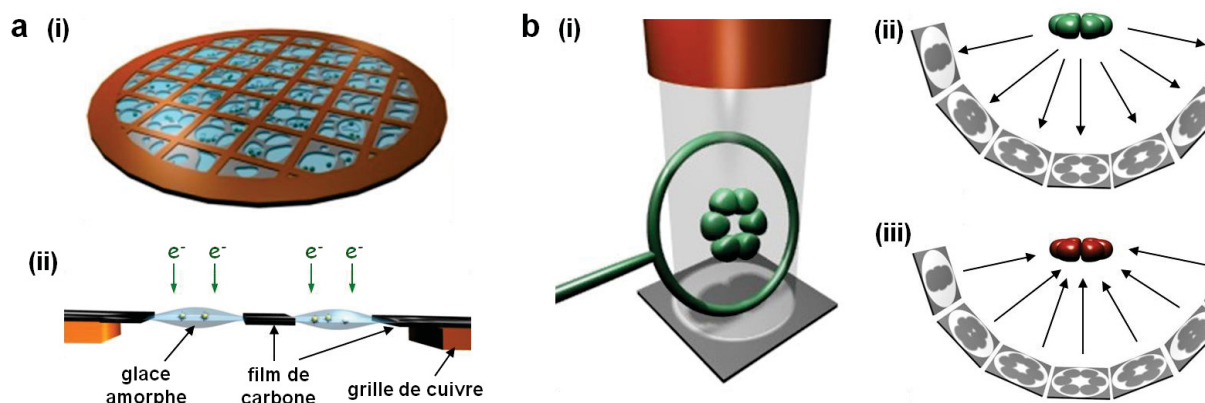


Figure A.6 : Cryo-tomographie électronique. (a) Principe de préparation de l'échantillon avec (i) une vue globale de la grille et (ii) une vue en coupe ; (b) Principe de la tomographie avec (i et ii) la collecte des images nécessaires (iii) au calcul des tomogrammes par rétroprojection pondérée.

3- Traitement d'images

La reconstruction 3D est réalisée par le logiciel IMOD.^{3,4} Ce processus comprend deux grandes étapes de traitement : l'alignement 2D de la série d'images et la reconstruction 3D proprement dite.

Tout d'abord, grâce au logiciel IMOD via son interface eTomo l'alignement des images est effectuée en deux temps : (i) par corrélation croisée conduisant à un alignement grossier des images, (ii) puis s'aidant de marqueurs fiduciaux (nanoparticules d'or de 10 nm)

à affiner cet alignement. La reconstruction 3D des volumes est réalisée avec le logiciel Priism/IVE⁵ par la méthode de rétroprojection pondérée nommée EWBP (*elliptical-square weighted backprojection*). La couverture angulaire réduite (130°) entraîne cependant un manque d'informations pour la reconstruction : le coin manquant (*missing wedge*), qui se traduit par un signal imparfait au niveau des pôles.

Les tomogrammes ainsi générés sont ensuite filtrés afin de réduire le bruit (filtres 3D anisotropique et médian).

4- Exploration des tomogrammes

Afin de faciliter l'exploration des clusters, des sous-volumes cubiques contenant un seul cluster sont extraits des tomogrammes en prenant comme centre les germes de silice (visualisation grâce à 3dmod de IMOD).

A ce stade, les coordonnées 3D des centres de chacune des billes (latex et silice) et leurs rayons respectifs sont interactivement sélectionnés avec l'outil de visualisation de IMOD (3dmod) en supposant que les billes soient assimilables à des sphères. Ainsi, est obtenue pour chaque sous-volume une liste de coordonnées X,Y,Z et des rayons de chacune des billes permettant – par exemple – de calculer des distances.

Pour pouvoir visualiser ces sous-tomogrammes avec un outil de visualisation vectoriel, il est nécessaire de masquer le cluster silice/PS du reste des densités environnantes. Pour cela, un masque 3D est calculé – avec ImageJ^{1,2} – à partir des centres et des rayons préalablement sélectionnés. Ce masque est ensuite filtré par un filtre gaussien pour lisser ses bords et enfin multiplié au sous-tomogramme, avec les fonctions FQ et MU du logiciel SPIDER^{6,7}, respectivement.

Le logiciel Chimera⁸ – un logiciel de visualisation et de manipulation d'objets 3D – est utilisé, soit pour calculer des isosurfaces soit pour afficher les sous-tomogrammes en rendu volumique direct.

5- Recherche de symétrie

5.1- Création des volumes modèles

Des volumes de référence de polyèdres réguliers sont générés avec ImageJ^{1,2}, une sphère étant placée à chaque sommet de la structure. L'exemple ci-après est un script pour former une structure octaédrique.

```
w=320;
h=w;
d=h;
newImage("hexa", "32-bit Black",w, h, d);

// Init parameters
cx=w/2.0; cy=h/2.0; cz=d/2.0;
rad=63;
a=rad*sqrt(2);

xyz=newArray(
1,0,0,
-1,0,0,
0,1,0,
0,-1,0,
0,0,1,
0,0,-1
);





for (i=0;i<xyz.length;i+=3)
{
xx=a*xyz[i]+cx;
yy=a*xyz[i+1]+cy;
zz=a*xyz[i+2]+cz;

run("Macro...", "code=[if (pow(x-" + xx + ",2)+pow(y-" + yy + ",2)+pow(z-" + zz +
",2) <="+rad*rad+" v=255;] stack");
```

5.2- Symétrisation

Les sous-tomogrammes sont tout d'abord alignés sur le volume de référence correspondant avec SPIDER^{6,7} (commande OR 3Q). Ils subissent ensuite une série de rotations selon le groupe de symétrie auquel ils sont supposés appartenir (voir Tableau A.4 ci-dessous).

Tableau A.4 – Liste des morphologies de clusters et de leur modèle polyédrique pour l'étape de symétrisation.

Morphologie	Polyèdre	Groupe de symétrie	Nombre de rotations	Modèle
Tétrapode	Tétraèdre	Td	12	
Hexapode	Octaèdre	Oh	24	
Nonapode	Prisme triangulaire triaугmenté (J ₅₁)	D3	6	
Dodécapode	Icosaèdre	I	60	

Références

- 1 M. D. Abramoff, P. J. Magalhães et S. J. Ram, *Biophotonics int.*, 2004, **11**, 36-42.
- 2 W. S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2011.
- 3 J. R. Kremer, D. N. Mastronarde et J. R. McIntosh, *J. Struct. Biol.* 1996, **116**, 71-76.
- 4 D. N. Mastronarde, *J. Struct. Biol.* 1997, **120**, 343-352.
- 5 H. Chen, D. D. Hughes, T.-A. Chan, J. W. Sedat et D. A. Agard, *J. Struct. Biol.*, 1996, **116**, 56-60.
- 6 J. Frank, M. Radermacher, P. Penczek, J. Zhu, Y. Li, M. Ladjadj et A. Leith, *J. Struct. Biol.* 1996, **116**, 190-199.
- 7 J. Frank, *Three-dimensional electron microscopy of macromolecular assemblies: visualization of biological molecules in their native state*, Oxford University Press, USA, 2006.
- 8 E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng et T. E. Ferrin, *J. Comput. Chem.* 2004, **25**, 1605-1612.

Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée

Résumé

Les molécules colloïdales peuvent être décrites comme des agrégats robustes de particules sphériques prenant la forme de certaines molécules simples. La préparation de suspensions de molécules colloïdales est étudiée afin d'obtenir de hauts rendements en morphologie et des distributions étroites en taille des objets, conditions indispensables pour envisager de futures applications comme leur assemblage et l'élaboration de matériaux. La stratégie repose sur l'introduction de germes de silice fonctionnalisés dans une polymérisation en émulsion du styrène, menant à la nucléation-croissance d'un nombre restreint de nodules sphériques de latex ancrés à la surface de la silice.

Les travaux proposent une optimisation des voies de préparation (i) des germes de silice par voie sol-gel et (ii) des particules de latex de PS par polymérisation en émulsion. Les structures des clusters silice/PS sont caractérisées par cryo-tomographie électronique et leur formation fait l'objet de discussions notamment en s'appuyant sur des modèles géométriques connus et en proposant un nouveau modèle de croissance des nodules. Enfin, une étude préliminaire est menée afin de recouvrir ces clusters d'une couche d'oxyde (SiO_2 et TiO_2).

Mots clés : cluster hybride, molécule colloïdale, silice, polystyrène, polymérisation en émulsion, sol-gel, cryo-tomographie électronique.

Hybrid silica/polystyrene colloids of controlled morphology

Abstract

The colloidal molecules are described as robust aggregates of spherical particles mimicking the space-filling models of simple conventional molecules. Their preparation is studied in order to obtain high morphology yields and narrow size distributions, as required to expect future applications like supracolloidal assembly and materials fabrication. The strategy is based on introduction of functionalized silica seeds in a styrene emulsion polymerization batch, leading to nucleation/growth of a discrete number of spherical PS nodules anchored to the silica surface.

The study proposes an optimization of the synthesis of (i) the silica seeds by a sol-gel process and (ii) the PS latex particles by an emulsion polymerization. Silica/PS clusters structures are characterized by cryo-electron tomography and their arrangement is discussed using well-known geometrical models and suggesting a new model of nodules growth. At last, a preliminary study is carried out to cover these clusters with an oxide shell (SiO_2 and TiO_2).

Keywords: hybrid cluster, colloidal molecule, silica, polystyrene, emulsion polymerization, sol-gel, cryo-electron tomography.