HAL
open science

Synthèse par polymérisation en émulsion d'objets hybrides dans le système silice/latex : Application à la granulation par voie colloïdale de l'alumine

Quitterie Monegier Du Sorbier

▶ **To cite this version:**

Quitterie Monegier Du Sorbier. Synthèse par polymérisation en émulsion d'objets hybrides dans le système silice/latex : Application à la granulation par voie colloïdale de l'alumine. Matériaux. Université de Limoges, 2016. Français. NNT : 2016LIMO0023 . tel-01336168

HAL Id: tel-01336168

https://theses.hal.science/tel-01336168v1

Submitted on 22 Jun 2016

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 de doctorat

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques
et de Traitements de Surface (SPCTS)

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

présentée et soutenue par

Quitterie MONEGIER du SORBIER

le 21 mars 2016

Synthèse par polymérisation en émulsion d'objets hybrides dans le système silice/latex : Application à la granulation par voie colloïdale de l'alumine

Thèse dirigée par Cécile PAGNOUX et Anne AIMABLE

JURY :

Présidente du jury

Mme Sylvie Foucaud, Professeure, Université de Limoges, SPCTS, Limoges

Rapporteurs

M. Guillaume Bernard-Granger, Directeur de Recherches, CEA Marcoule

M. Alain Durand, Professeur, Université de Lorraine, LCPM, Nancy

Examinateurs

M. Jean-Christophe Castaing, Directeur de l'innovation, Solvay-Rhodia, Aubervilliers

Mme Anne Aimable, Maître de conférences, ENSCI, SPCTS, Limoges

Mme Cécile Pagnoux, Professeure, ENSCI, SPCTS, Limoges

Université de Limoges

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS). Je remercie Monsieur Thierry Chartier pour son accueil au sein du laboratoire et également l'équipe suspension de l'Axe 1 dans laquelle ont été effectués ces travaux de thèse. Je tiens également à remercier l'école doctorale SIMMEA pour le suivi qu'elle réalise auprès des doctorants.

Je remercie Mesdames Cécile Pagnoux et Anne Aimable pour avoir assuré la direction de ma thèse, pour leur grande disponibilité et leurs nombreux conseils qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie Madame Sylvie Foucaud pour avoir présidé le jury de thèse et pour les discussions que nous avons pu avoir ensemble, Messieurs Alain Durand et Guillaume Bernard Granger pour avoir accepté d'être les rapporteurs du manuscrit et enfin Monsieur Jean-Christophe Castaing pour sa qualité d'examinateur.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Aussi je tiens à exprimer toute ma gratitude à tous ceux et celles qui m'ont consacré du temps et en particulier :

- Pour m'avoir apporté leurs conseils, Madame Claire Peyratout et Monsieur Romain Lucas
- Pour m'avoir aidé dans la réalisation des expérimentations : Pierre Carles, Yann Launay, Patrice Duport, Ariane Meguekam Sado, Marina Soustre, Solange Degot, Marion Vandenhende, Julie Cornette, Emeline Renaudie, Sandra Blanchet et Mickael Lacroix.

Je remercie également tous mes collègues et amis, en particulier : Caroline Matringe, Aleena Laganapan, Marie-Michèle Germaini, Jayanth Channagiri, Florian Réjasse, David Siniscalco, Thomas Lemesle, Claire Valotteau, Emeline des Forts et Arnaud Zénérino pour leur présence et leur soutien. J'adresse également une pensée à tous ceux que j'ai eu la chance de rencontrer durant mes années passées à Limoges.

Enfin, je remercie ma famille et plus particulièrement mes parents qui m'ont toujours encouragée.

(cc) BY-NC-ND

MONEGIER du SORBIER Quitterie | Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface | Université de Limoges | 2016

(cc) BY-NC-ND

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « **Paternité-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** » disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/*

(cc) BY-NC-ND

MONEGIER du SORBIER Quitterie | Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface | Université de Limoges | 2016

(cc) BY-NC-ND

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : Etat de l'art sur la synthèse de matériaux hybrides silice/latex 5

I.1. Les matériaux hybrides : définitions, propriétés, et voies de synthèse 6

I.1.1. Définition des matériaux hybrides 6

I.1.2. Principales approches pour la synthèse chimique de matériaux hybrides 7

I.1.2.1. Voie A : synthèses sol-gel conventionnelle et hydro-solvo-thermales 8

I.1.2.2. Voie B : assemblage de nano-objets préformés 10

I.1.2.3. Voie C : auto-assemblage de molécules et polymères amphiphiles 11

I.1.2.4. Voie D : approche intégrative 11

I.2. Matériaux hybrides silice/latex : propriétés des différents constituants 12

I.2.1. Phase inorganique : la silice 12

I.2.1.1. Propriétés des nanoparticules de silice 12

I.2.1.2. Voies de synthèse de la silice nanométrique 14

I.2.2. Phase organique : les latex 15

I.2.2.1. Propriétés des latex 16

I.2.2.2. Synthèse de latex par polymérisation radicalaire en émulsion 17

I.2.2.3. Polymérisation en émulsion dite « micellaire » ou « hétérogène » 18

I.2.2.4. Polymérisation radicalaire en émulsion « homogène » 20

I.2.2.5. Polymérisation radicalaire en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes de monomère 21

I.2.2.6. Polymérisation radicalaire en émulsion sans tensioactif 22

I.3. Stratégies de synthèse pour les matériaux hybrides silice/latex 22

I.3.1. Voie 1 : assemblage de particules polymériques et minérales préformées 23

I.3.2. Voie 2 : polymérisation du latex in-situ en présence de nanoparticules inorganiques 25

I.3.2.1. Synthèse de matériaux hybrides silice/latex par polymérisation ensemencée : particules cœur/écorce 26

I.3.2.2. Synthèse de matériaux hybrides silice/latex par polymérisation ensemencée : formation de nodules 28

(cc) BY-NC-ND

I.3.2.3. Particules de latex décorées 30
I.4. Conclusion 35

Chapitre II : Formulation d'émulsions pour la polymérisation d'objets hybrides silice/latex 37

II.1. Introduction 38
II.2. Généralités sur les émulsions et leurs dispersions 38
II.2.1. Définition d'une émulsion 38
II.2.2. Les émulsions : un état métastable 39
II.2.3. Stabilisation des émulsions par des agents spécifiques 41
II.2.3.1. Utilisation de molécules amphiphiles 41
II.2.3.2. Utilisation de particules : les émulsions de Pickering 42
II.3. Etude des pré-émulsions 45
II.3.1. Les matières premières 45
II.3.1.1. Le styrène 45
II.3.1.2. Les silices 45
II.3.1.3. Les auxiliaires organiques 47
II.3.2. Mise en œuvre des formulations de pré-émulsions 50
II.3.2.1. Protocole expérimental 50
II.3.2.2. Résultats et analyse 51
II.4. Réaction de polymérisation 59
II.4.1. Mise en œuvre des réactions de synthèse 59
II.4.1.1. Protocole expérimental 59
II.4.1.2. Résultats et analyse 61
II.5. Discussion 73
II.5.1. Dispersion de l'émulsion 73
II.5.2. Synthèse de latex et adsorption de la silice 74
II.6. Conclusion 77

Chapitre III : Mécanismes de synthèse d'objets hybrides silice/latex 79

III.1. Introduction 80
III.2. Caractérisation des interactions entre les auxiliaires organiques et les silices ... 81

(cc) BY-NC-ND

III.2.1. Les matières premières 81
III.2.1.1. Les silices 81
III.2.1.2. Les auxiliaires organiques 83
III.2.2. Adsorption des auxiliaires organiques sur les silices 85
III.2.2.1. Propriétés électrocinétiques 85
III.2.2.2. Analyse thermogravimétrique 87
III.3. Etude des pré-émulsions 89
III.3.1. Compositions étudiées 89
III.3.2. Distributions granulométriques des pré-émulsions 90
III.3.3. Stabilité des pré-émulsions 91
III.4. Réaction de polymérisation 94
III.4.1. Le système Ludox TM50/PEGMA 95
III.4.1.1. Caractéristiques des produits de polymérisation 95
III.4.1.2. Proposition de mécanismes 99
III.4.2. Le système Ludox CL/PSS 101
III.4.2.1. Caractéristiques des produits de polymérisation 101
III.4.2.2. Proposition de mécanismes 105
III.4.3. Discussion 108
III.5. Conclusion 110

Chapitre IV : Granulation d'alumine à l'aide d'objets hybrides silice/latex 111

IV.1. Introduction 112
IV.2. Etat de l'art : la granulation par voie colloïdale 112
IV.2.1. La granulation par hétéroagglomération 112
IV.2.2. Granulation dans le système silice/alumine 114
IV.2.2.1. Les matières premières 114
IV.2.2.2. Hétérocoagulation silice/alumine 115
IV.2.2.3. Formation des granules par hétérocoagulation 117
IV.2.2.4. Microstructure des granules et problématique associée 118
IV.3. Expériences de granulation d'alumine 119

(cc) BY-NC-ND

IV.3.1. Caractéristiques des latex et particules hybrides mis en œuvre dans le procédé de granulation 119
IV.3.2. Hétérocoagulation de l'alumine à l'aide de particules hybrides silice/latex 122
IV.3.2.1. Propriétés électrocinétiques 122
IV.3.2.2. Mesures de sédimentation 124
IV.3.3. Granulation 130
IV.3.3.1. Formation des granules 130
IV.3.3.2. Analyse thermogravimétrique 131
IV.3.3.3. Caractérisation des granules frittées 132
IV.4. Conclusion 138

Conclusion générale 139

Bibliographie 143

Annexe 153

A1. Mesure de la taille des particules par diffusion dynamique de la lumière 153
A2. Etude de la turbidité des émulsions à l'aide du Turbiscan 156
A3. Mesure de la taille des particules par granulométrie à diffraction laser 160
A4. Mesure de la distribution granulométrique des latex en cours de synthèse (étude de l'influence des auxiliaires organiques) 163
A5. Mesure du potentiel zêta 166

(cc) BY-NC-ND

Introduction générale

Actuellement, outre les procédés innovants de type prototypage rapide, la mise en forme des céramiques par voie colloïdale se développe aussi à partir de poudres fines (d_{50}<150 nm) voire de nanopoudres qui améliorent, entre autres, les propriétés mécaniques des objets [1], [2], [3]. Immergées dans un liquide, la surface de réactivité élevée de ces poudres a pour conséquence de faire dominer les effets visqueux. Leur dispersion étant très sensible à tout ce qui modifie les interactions entre interfaces, leur mise en œuvre se réalise avec de plus faibles teneurs en solide [4]. L'obtention par les procédés conventionnels d'un arrangement optimal des grains est alors plus difficile. Les étapes de séchage et de frittage notamment exacerbent les défauts de la structure crue, et le défaut de densité du matériau consolidé empêche d'atteindre les propriétés visées de la céramique.

Pour innover dans ce domaine, de nouvelles formulations basées sur des systèmes mixtes dans lesquels les nanopoudres sont mélangées avec d'autres matériaux, organiques ou inorganiques, ont été proposées. Par exemple en incorporant dans une poudre d'alumine α destinée au pressage quelques pourcents de phase γ, la température de frittage est abaissée, la microstructure plus homogène et la pièce finale nécessite très peu de retouches [5]. Au sein de la chaîne intégrée d'un procédé céramique utilisant la voie liquide, l'étape de séchage, après consolidation de la suspension, est la plus propice à créer des défauts. L'évacuation du liquide engendre des contraintes qui sont d'autant plus intenses que les interfaces sont nombreuses. C'est ce qui est observé sur des couches obtenues par électrophorèse [6] ou sur des sphères obtenues par granulation en voie colloïdale [7]. Pour répondre à cette problématique, il semble nécessaire d'introduire un matériau organique apportant de l'élasticité dans le composant et donc de la déformabilité pour relaxer les contraintes dues au séchage.

Le développement des particules colloïdales et de leurs applications s'est accru au cours des cinquante dernières années. On les rencontre dans des domaines variés : la chimie, la catalyse, le traitement de surfaces, l'optique, la médecine… Leur développement est lié à une meilleure maîtrise des techniques de synthèse permettant de contrôler à la fois leur taille et leur fonctionnalité de cœur et de surface, et aux développements des outils de caractérisation associés, notamment en microscopie et en spectroscopie. Aujourd'hui une large gamme de particules colloïdales est disponible. Deux groupes se distinguent : les

(cc) BY-NC-ND

particules constituées d'un matériau rigide qui ne se déforment pas dans des conditions normales d'utilisation d'une part, et celles dont l'élasticité propre conduit à leur déformation sous l'effet d'une contrainte d'autre part. Les particules minérales constituent la première catégorie, les particules les plus courantes étant SiO_2, TiO_2 et $CaCO_3$. Les polymères constituent la deuxième catégorie, sous forme de latex de polystyrène ou de polyméthacrylate de méthyle principalement, ce sont elles qui octroient des propriétés d'élasticité.

Par ailleurs, les matériaux hybrides constitués à la fois d'une composante organique et d'une composante inorganique offrent une alternative aux mélanges. Les recherches récentes ont montré la possibilité de combiner à l'échelle colloïdale les propriétés de certaines molécules organiques ou biologiques avec celles d'une composante minérale. Les structures de ces nanocomposites sont nombreuses : fonctionnalisation de surface simple ou multiple, particules cœur/écorce, particules Janus, particules à patchs….[8]. Elles présentent un réel intérêt pour le développement d'architectures dites « intelligentes », notamment en leur conférant de nouvelles propriétés d'auto-assemblage. En effet, les particules colloïdales sont soumises à des interactions attractives de Van der Waals, qui si elles sont bien contrôlées, permettent à ces particules de s'organiser spontanément et à former des empilements cubiques ou hexagonaux, appelés cristaux colloïdaux. La présence d'une composante organique permet de modifier les interactions, et donc les empilements, pour former des assemblages différents et plus complexes. C'est ainsi qu'est né le concept de molécules colloïdales proposé par Van Blaaderen [9], mis en application par Manoharan et Pine [10] et Perro et al. [11], dans lequel de petits « clusters » formés par un assemblage contrôlé de particules élémentaires de nature différentes imitent la structure des molécules (dimères, tétraèdres, octaèdres…). Une autre voie explorée est la décoration par des « patchs » judicieusement positionnés à la surface des particules colloïdales pour mener là encore à la fabrication de « clusters » par des interactions spécifiques. Les recherches actuelles s'intéressent à la mise en forme à partir de ces « clusters » hybrides qui ouvrent la voie à des matériaux nouveaux, par exemple des cristaux colloïdaux de structure diamant si les briques élémentaires présentent la forme ou la fonctionnalité de tétraèdres, et qui présenteraient une bande interdite complète [12]. On peut également citer le concept « lock and key » qui permet d'auto-assembler des particules colloïdales de différentes natures grâce à des fonctions complémentaires, qui en se reconnaissant, dirigent les interactions entre les particules [13].

(cc) BY-NC-ND

Dans ce contexte et dans le cadre d'une nouvelle thématique de recherche développée au laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), la synthèse d'objets colloïdaux hybrides a été mise en œuvre. L'objectif est de synthétiser des particules de latex dont la surface est « décorée » de nanoparticules de silice. C'est la voie de polymérisation en émulsion du styrène qui a été choisie en présence d'une phase inorganique. Les formulations s'appuient sur un système mixte composé d'une phase aqueuse qui contient les nanoparticules de silice, et d'une phase huileuse contenant le monomère (styrène).

Le premier chapitre constitue une revue bibliographique sur la synthèse et les propriétés des matériaux hybrides et plus particulièrement ceux obtenus par polymérisation en émulsion. Un focus sur les matériaux préparés avec de la silice est présenté en insistant sur les formulations et les mécanismes de synthèse mis en jeu que ce soit pour le greffage ou l'adsorption de la silice. Le deuxième chapitre constitue la première approche expérimentale de ce travail de recherche. La polymérisation en émulsion du styrène a été mise en œuvre en ajoutant de la silice nanométrique dans la phase aqueuse et en utilisant le persulfate de sodium (NaPS) comme amorceur. Deux tensioactifs et un macromonomère ont été testés comme auxiliaires organiques. L'identification des mécanismes de réaction et des paramètres influant sur l'adsorption de la silice ont permis de définir de nouveaux systèmes qui ont été mis en œuvre dans le troisième chapitre. Les formulations s'appuient alors sur deux systèmes basés sur une silice chargée respectivement négativement et positivement. La sélection des auxiliaires organiques prend en compte la dispersion initiale de l'émulsion mais aussi les interactions entre la silice et le latex en formation. Enfin les particules décorées ont été introduites dans une suspension pour agglomérer de l'alumine par hétérocoagulation et produire ainsi des sphères par granulation. Le quatrième chapitre présente les conditions de mise en œuvre du procédé et les caractéristiques des objets obtenus en les comparants à ceux obtenus à partir de nanosilice pure.

(cc) BY-NC-ND

(cc) BY-NC-ND

Chapitre I : Etat de l'art sur la synthèse de matériaux hybrides silice/latex

I.1. Les matériaux hybrides : définitions, propriétés, et voies de synthèse 6
I.1.1. Définition des matériaux hybrides 6
I.1.2. Principales approches pour la synthèse chimique de matériaux hybrides 7
I.1.2.1. Voie A : synthèses sol-gel conventionnelle et hydro-solvo-thermales 8
I.1.2.2. Voie B : assemblage de nano-objets préformés 10
I.1.2.3. Voie C : auto-assemblage de molécules et polymères amphiphiles 11
I.1.2.4. Voie D : approche intégrative 11
I.2. Matériaux hybrides silice/latex : propriétés des différents constituants 12
I.2.1. Phase inorganique : la silice 12
I.2.1.1. Propriétés des nanoparticules de silice 12
I.2.1.2. Voies de synthèse de la silice nanométrique 14
I.2.2. Phase organique : les latex 15
I.2.2.1. Propriétés des latex 16
I.2.2.2. Synthèse de latex par polymérisation radicalaire en émulsion 17
I.2.2.3. Polymérisation en émulsion dite « micellaire » ou « hétérogène » 18
I.2.2.4. Polymérisation radicalaire en émulsion « homogène » 20
I.2.2.5. Polymérisation radicalaire en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes de monomère 21
I.2.2.6. Polymérisation radicalaire en émulsion sans tensioactif 22
I.3. Stratégies de synthèse pour les matériaux hybrides silice/latex 22
I.3.1. Voie 1 : assemblage de particules polymériques et minérales préformées 23
I.3.2. Voie 2 : polymérisation du latex in-situ en présence de nanoparticules inorganiques 25
I.3.2.1. Synthèse de matériaux hybrides silice/latex par polymérisation ensemencée : particules cœur/écorce 26
I.3.2.2. Synthèse de matériaux hybrides silice/latex par polymérisation ensemencée : formation de nodules 28
I.3.2.3. Particules de latex décorées 30
I.4. Conclusion 35

(cc) BY-NC-ND

I.1. Les matériaux hybrides : définitions, propriétés, et voies de synthèse

I.1.1. Définition des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides sont une classe de matériaux constitués d'un mélange immiscible d'au moins deux composants aux propriétés différentes, donnant naissance à un nouveau matériau dont les propriétés sont améliorées. Ils sont plus spécifiquement définis par Clément Sanchez de la façon suivante : ce sont des « nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques (biologiques) et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique (quelques angströms à quelques dizaines de nanomètres) » [8], [14]. L'association de matériaux différents permet d'obtenir des propriétés nouvelles, que chacun ne pourrait présenter seul, mais qui ne sont pas seulement la somme de leurs contributions individuelles. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de la nature de l'interface. C'est pourquoi les matériaux hybrides sont généralement classés suivant le type d'interactions existant entre les différentes phases qui les constituent :

- les matériaux hybrides de classe I présentent des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogène, de Van der Waals, ou ioniques),

- les matériaux hybrides de classe II présentent des liaisons covalentes ou iono-covalentes entre leurs différentes phases.

Enfin, la surface spécifique importante liée à la présence d'une composante nanométrique est également source de propriétés nouvelles.

La nature regorge d'exemples de matériaux hybrides. L'association du monde minéral et du monde organique ou biologique permet de former des assemblages complexes, adaptés à tous types d'environnement ou de contraintes, présentant des fonctions multiples et des performances élevées. Par exemple, la nacre des coquillages est un assemblage de plaquettes d'aragonite ($CaCO_3$) de 0,5µm d'épaisseur à 95 %, et d'une phase organique nanométrique à 5 % [15]. Les propriétés mécaniques restent encore inégalées pour de tels matériaux, ainsi sa ténacité est 30 fois supérieure à celle de l'aragonite seule. Elles sont le résultat d'une architecture très spécifique, issue de la combinaison des phases organiques et inorganiques. La nature inspire aujourd'hui les chercheurs et les ingénieurs, qui s'inscrivent de plus en plus dans une démarche de biomimétisme (copie d'un concept issu de la nature) ou de

(cc) BY-NC-ND

bioinspiration (compréhension d'un concept de construction utilisé par la nature) pour développer des matériaux plus performants.

Des matériaux hybrides organiques/inorganiques sont ainsi fabriqués par l'homme depuis la nuit des temps. Par exemple, le bleu maya présente une remarquable conservation dans le temps qui a permis aux fresques de cette civilisation précolombienne de traverser les siècles. Des recherches ont montré que sa composition présentait un mélange de molécules naturelles d'indigo, attachées à une matrice minérale d'argile (la palygorskite) [16]. La combinaison de ces deux phases a permis d'obtenir des propriétés, notamment de tenue dans le temps, bien supérieures à ce qu'elles auraient été séparément. Cependant, l'intérêt scientifique pour les matériaux hybrides ne s'est développé qu'à partir du milieu du XXème siècle, autour d'applications liées aux peintures. Un véritable essor et une prise de conscience des potentiels liés au développement de tels matériaux ont ensuite eu lieu dans les années 1980, associés au développement de nouvelles techniques de synthèse. En effet, basés sur une approche bio-inspirée, de nombreux procédés dits de « chimie douce », réalisés à des températures modérées [17], [18], sont apparus pour synthétiser de manière artificielle des matériaux hybrides. Le champ d'application de ces matériaux est très vaste et ils sont déjà présents dans de nombreux domaines, notamment à forte valeur ajoutée comme le biomédical, l'optique ou l'électronique [17], [19], [20].

I.1.2. Principales approches pour la synthèse chimique de matériaux hybrides

Les principales voies de synthèse chimique des matériaux hybrides reposent sur « la chimie douce », qui met en jeu des réactions de polymérisation organique et inorganique à des températures ambiantes ou modérées. On distingue deux approches, la première dite « ascendante » (ou « bottom-up ») lorsque l'assemblage s'opère à une échelle moléculaire, l'autre approche étant appelée « nanotectonique », pour des assemblages obtenus à une échelle supérieure, de l'ordre de celle de l'objet synthétisé [21]. La Figure I-1 présente les quatre principales voies d'obtention de matériaux hybrides par une approche chimique :

- la voie A : à partir de précurseurs moléculaires, via des synthèses conventionnelles sol-gel, hydro- ou solvo-thermales ;

(cc) BY-NC-ND

- la voie B : par assemblage de nano-objets (pouvant être préformés par la voie A) ;
- la voie C : par auto-assemblage de molécules et polymères amphiphiles (agents structurants) ;
- la voie D : par une approche intégrative, mettant en jeu des objets hybrides synthétisés par l'une des voies précédemment citées, et des procédés de mise en forme variés.

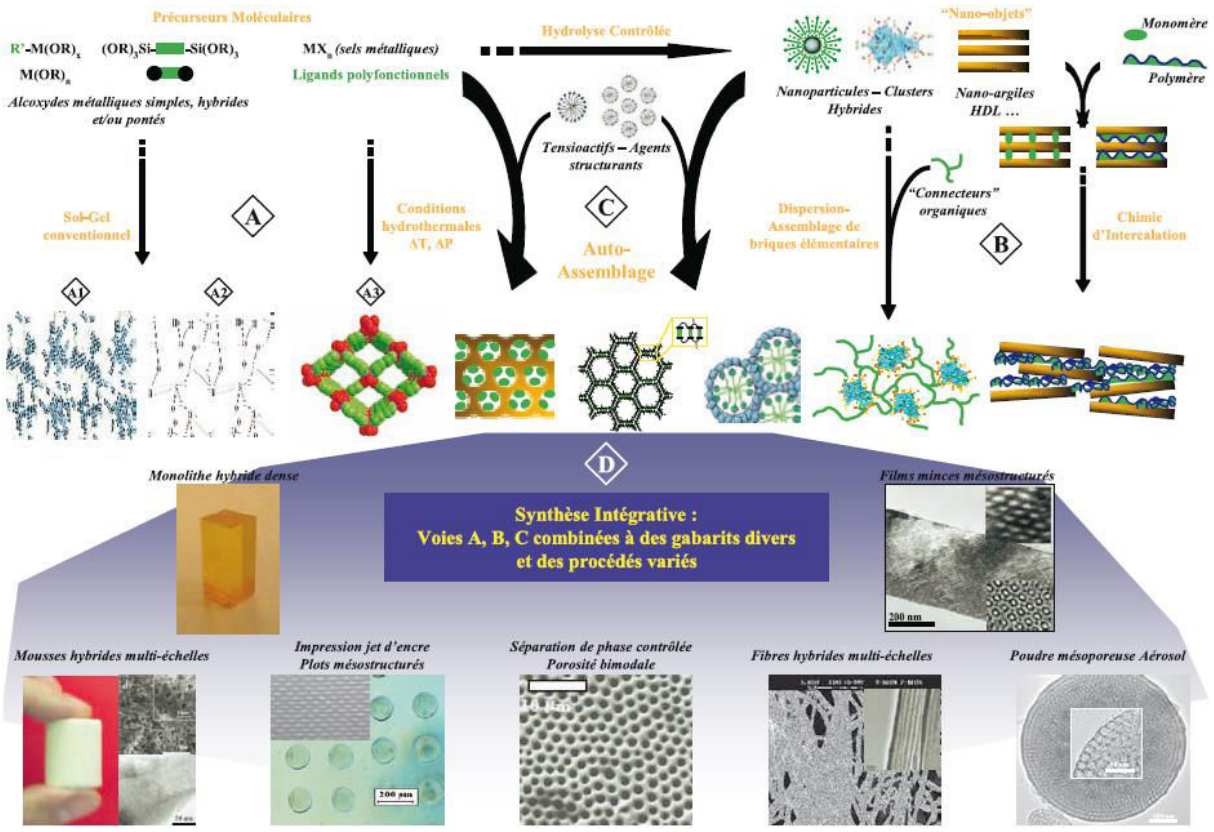


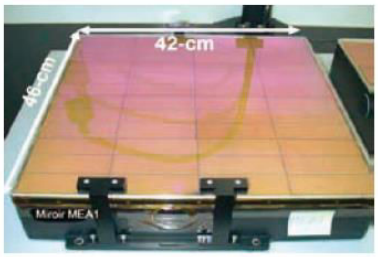
Figure I-1 : les différentes voies de synthèses des matériaux hybrides [8]

I.1.2.1. Voie A : synthèses sol-gel conventionnelle et hydro-solvo-thermales

La voie A s'appuie sur l'utilisation de précurseurs moléculaires de type alcoxyde, sels métalliques et précurseurs organométalliques, pour former des nano-objets via des voies de synthèse sol-gel conventionnelles et synthèse hydro- ou solvo-thermales.

(cc) BY-NC-ND

La voie sol-gel conventionnelle met en jeu une suite de réactions d'hydrolyse-condensation qui mènent à la création de réseaux dont l'organisation dépend du type de précurseur choisi. Ainsi les précurseurs de type alcoxyorganosilanes [22], [23], les plus traditionnellement utilisés, conduisent à des réseaux amorphes (voie A1) tandis que des précurseurs pontés de type silesquioxanne [24], conduisent à la création de réseaux plus structurés (voie A2). La facilité de mise en œuvre, le coût relativement bas, et la versatilité de cette voie, ont permis le développement de matériaux à une échelle industrielle. Des matériaux transparents aux applications diverses sont issus de cette méthode (Figure I-2). L'hybridation organique/inorganique est obtenue à une échelle moléculaire, par un mélange intime des deux phases sous forme d'un réseau présentant une structure plus ou moins organisée. Les propriétés finales du matériau sont contrôlées par sa microstructure, qui peut être facilement modifiée par des paramètres opératoires, via un contrôle de la chimie et du procédé de mise en œuvre.

a. 

b.

Figure I-2 : a. miroir (cavité laser) recouvert de plusieurs couches hybrides (photo CEA) b. dépôts colorés sur du verre (photo Fraunhofer ISC) [8]

Plus récemment l'utilisation de ligands polyfonctionnels (di- ou tri- acides carboxyliques, polyphosphonates…) associés à des précurseurs de sels métalliques en milieu polaire (eau, formamide, DMF…) ont conduit à la création de matériaux hybrides microporeux cristallisés, appelés MOF (Metal Organic Framework) (voie A3). Ils sont caractérisés par des surfaces spécifiques très importantes (de 1000 à 5000 m²/g), qui leur confèrent des propriétés catalytiques et d'adsorption de gaz exceptionnelles. Le choix des espèces organiques permet de moduler ces capacités [25], de même que la structuration et l'organisation de la porosité dans le matériau (Figure I-3).

(cc) BY-NC-ND

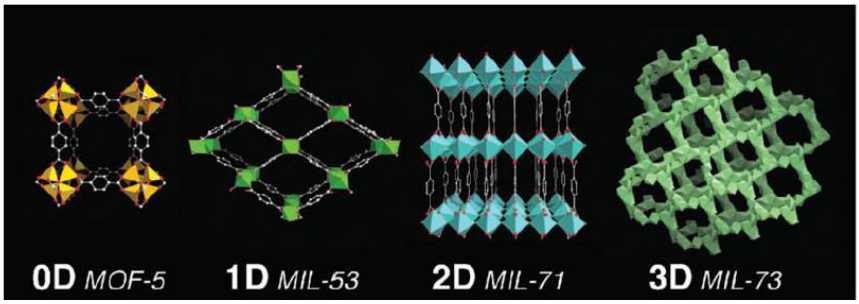


Figure I-3 : exemples de structures MOF (Metal Organic Framework)
Reproduit d'après [25]avec la permission de la Royal Society of Chemistry
http://dx.doi.org/10.1039/b618320b

I.1.2.2. Voie B : assemblage de nano-objets préformés

La voie B correspond à une approche « nanotectonique », dans laquelle des nano-objets vont être assemblés pour former un matériau hybride. Ces nano-objets peuvent être des objets préformés par une synthèse conventionnelle (voie A), des clusters, des nanoparticules (oxydes métalliques, métaux, alliages, latex…), de taille et de forme variées, voire même des nanocomposites. Ces nano-objets doivent être stables et peuvent pour cela être pré-hybridés, c'est-à-dire subir des traitements préalables par des voies chimiques pour fixer à leur surface des molécules organiques apportant les propriétés destinées à mieux contrôler l'étape d'assemblage. La fonctionnalisation est assurée par divers types de modificateurs : ligands polymérisables, espaceurs organiques, biomolécules… Différentes techniques d'assemblage sont décrites : par des méthodes d'insertion, d'intercalation ou d'imprégnation des nano-objets dans un réseau hôte, lamellaire ou poreux, par dispersion de nanoparticules dans une matrice continue, en formant le réseau hôte autour des nano-objets, ou encore en faisant croître simultanément les deux phases.

L'hybridation organique/inorganique est obtenue à une échelle non plus moléculaire mais colloïdale. L'assemblage étape par étape couplé à un contrôle sur la taille, la structure et la chimie de surface des nano-objets permet d'assurer un ordre à une échelle semi locale, et ainsi une grande maîtrise de toutes les étapes et des propriétés finales du matériau. Cette voie constitue la base du développement d'une « légochimie » pour la constitution de matériaux créés « sur mesure » [26].

(cc) BY-NC-ND

I.1.2.3. Voie C : auto-assemblage de molécules et polymères amphiphiles

La voie C utilise des molécules et polymères amphiphiles ayant des propriétés d'auto-assemblage, qui servent de gabarits ou d'agents structurants lors de la croissance de matériau à partir de précurseurs moléculaires (voie A), ou lors d'assemblage d'autres types de précurseurs (voie B). Des matériaux mésoporeux minéraux ou hybrides sont ainsi synthétisés [27], [28].

I.1.2.4. Voie D : approche intégrative

La voie D est une approche intégrative couplant l'ingénierie moléculaire et le génie des procédés, afin d'élaborer des matériaux aux architectures mieux contrôlées et hiérarchisées, pour des propriétés nouvelles et des performances accrues. Elle repose sur la combinaison de la synthèse d'objets hybrides et de leur mise en œuvre via des procédés de mise en forme utilisés classiquement pour l'élaboration des polymères, comme le trempage (dip-coating), l'enduction (spin-coating), l'impression jet d'encre, l'extrusion, la pulvérisation…, ou encore avec l'utilisation de gabarits. Des méthodes de confinement utilisant des émulsions font aussi partie des stratégies permettant de contrôler la structuration du matériau aux différentes échelles. Des architectures variées peuvent ainsi être élaborées : films minces, films mésostructurés, films à gradients de porosité, plots nanométriques fonctionnalisés, monolithes denses, fibres… Par exemple, dans le cadre du développement de biocapteurs sur des fibres optiques, des plots de silice mésoporeuse fonctionnalisée ont été déposés par une technique d'impression jet d'encre [29]. Un tensioactif a été introduit pour former des micelles, permettant de contrôler la porosité de la silice. Une fonctionnalisation a pu être effectuée postérieurement à la synthèse du matériau par chimie-click CuAAC (Cycloaddition entre un Azoture-Alcyne catalysée par le Cuivre (I)) sur les fonctions azoture du (3-azidopropyl)triethoxysilane (AzPTES)) introduit également comme précurseur de la synthèse.

Cette approche intégrative, qui apparaît de plus en plus dans la recherche et le développement des matériaux avancés, doit être considérée comme une « boîte à outils » permettant d'adapter très spécifiquement les propriétés des matériaux hybrides, que ce soit au

(cc) BY-NC-ND

niveau de leur composition, taille, fonctionnalité ou morphologie, via un excellent contrôle sur l'assemblage des différentes phases, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

I.2. Matériaux hybrides silice/latex : propriétés des différents constituants

Dans cette étude seront mis en œuvre des matériaux hybrides constitués pour la phase inorganique de nanoparticules de silice et pour la phase organique d'un latex de polystyrène. Cette partie présente les propriétés de chacune des phases mises en jeu, organique et inorganique, leurs principales applications, et les techniques de synthèse qui leur sont classiquement associées.

I.2.1. Phase inorganique : la silice

Dans l'élaboration de matériaux hybrides organiques/inorganiques, divers types de particules inorganiques ont pu être décrits, et sont classées en cinq catégories : [30], [31]

- les oxydes métalliques ;
- les silicates ;
- les métaux ;
- les semi-conducteurs non-oxydes ;
- les autres qui ne rentrent dans aucune des catégories citées.

Le choix des particules inorganiques s'effectue en fonction de l'application souhaitée. La silice est l'un des matériaux les plus étudiés. Elle présente des caractéristiques uniques qui la rendent particulièrement intéressante, parmi lesquelles une grande facilité de préparation, la possibilité d'obtenir une excellente monodispersité en taille, et une chimie riche permettant de nombreuses fonctionnalisations.

I.2.1.1. Propriétés des nanoparticules de silice

La silice amorphe est caractérisée par une masse volumique de 2,2g.cm^{-3}. Elle possède une structure atomique tridimensionnelle, dans laquelle chaque atome de silicium est lié à

(cc) BY-NC-ND

quatre atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène à deux atomes de silicium, formant ainsi des tétraèdres réguliers (Figure I-4).

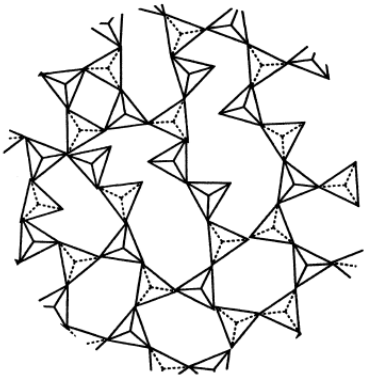


Figure I-4 : structure tétraédrique de la silice (état amorphe).
Reproduit avec la permission de [32]. Copywright © 1994, American Chemical Society

A la surface de la silice, en milieu aqueux, le silicium cherche à compléter sa coordinence en formant des liaisons avec l'eau. Les valences sont donc saturées par des groupements hydroxyles et forment des groupements silanols (ou silanediols pour deux groupements hydroxyles) responsables de la nature hydrophile de la silice. Ces derniers peuvent former des liaisons hydrogènes avec l'eau (silanol vicinal) ou lors de traitement thermique, se condenser à leur tour pour former des ponts siloxanes (Figure I-5) [32].

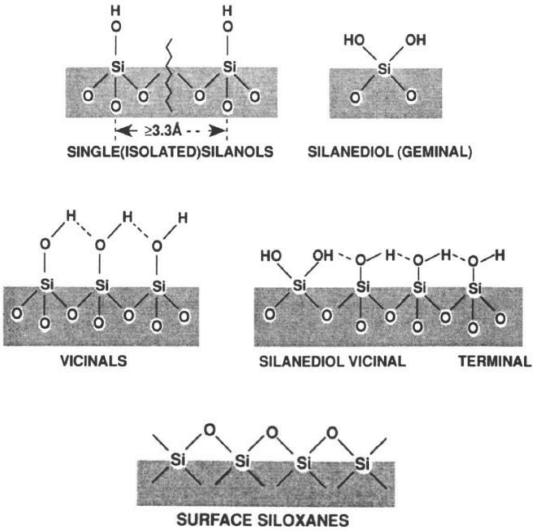


Figure I-5 : les différents états de surface de la silice dans l'eau structure tétraédrique de la silice (état amorphe).

Adapté avec la permission de [32]. Copywright © 1994, American Chemical Society

(cc) BY-NC-ND

La silice introduite dans l'eau va se charger naturellement et acquérir une charge de surface négative par dissociation des groupements silanols [33].

$$SiOH \Leftrightarrow SiO^- + H^+$$

Les particules de silice ont une tendance à l'agrégation à cause de la présence de ces groupements silanols. Elles sont dispersées dans des milieux aqueux ioniques ou dans l'éthanol. Ainsi la silice de charge de surface négative est stabilisée par des cations et la silice rendue positive par application d'une fine couche d'alumine est stabilisée par des anions. La surface de la silice peut également devenir hydrophobe par différentes réactions chimiques comme par exemple l'estérification ou des réactions de greffage avec des silanes [32]. Des exemples sont présentés Figure I-6.

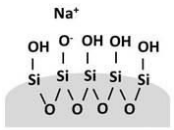
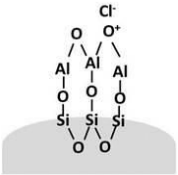
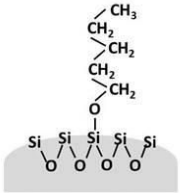
surface			
charge	négative stabilisée par des ions sodium	positive stabilisée par des ions chlorures	neutre
affinité	hydrophile		hydrophobe

Figure I-6 : exemples des propriétés de surface de la silice

Adapté avec la permission de [32]. Copywright © 1994, American Chemical Society

I.2.1.2. Voies de synthèse de la silice nanométrique

La silice, ou dioxyde de silicium SiO_2, est un matériau abondant dans la nature, soit sous une forme cristallisée (comme le quartz) ou bien sous sa forme amorphe (comme dans l'opale). Dans ses applications industrielles, la silice d'origine synthétique est amorphe. Contrairement aux silices cristallines, les silices de synthèse présentent une surface spécifique importante, qui les rende plus réactives.

(cc) BY-NC-ND

Suivant la voie de synthèse employée, la silice présente des propriétés différentes. Ainsi il existe les silices d'hydropyrogénation, fabriquées à haute température à partir de tétrachlorure de silicium, dans un arc, un plasma ou une flamme [34]. Les silices peuvent également être synthétisées par précipitation à partir d'une solution de silicate de sodium. Ce procédé est très utilisé (près de 40% de la production mondiale de silice amorphe), et permet d'obtenir des silices poreuses [34]. Enfin les fumées de silice, largement employées comme charges dans l'industrie des polymères, sont des sous-produits générés par divers procédés comme le procédé de fabrication du silicium, et sont utilisées telles quelles, sans purification [35], [36].

La voie de synthèse qui permet d'obtenir les silices les plus pures et avec un excellent contrôle sur la taille et la distribution de tailles est la voie sol-gel, à partir de précurseurs tels que le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation en milieu hydro-alcoolique, à une température modérée proche de l'ambiante, et catalysée par l'ammoniac. Des protocoles inspirés de celui proposé par Stöber en 1968 [37] sont souvent cités comme source de production de particules de silices sphériques de taille supérieure à 100 nm. Des techniques ont permis d'accéder à des tailles inférieures, soit par l'utilisation de microémulsions [38], ou par des procédés diphasiques catalysés par des acides aminés [39], [40].

Du fait de sa quasi-sphéricité, de ses propriétés de surface bien connues pouvant être facilement modifiées, et de sa facilité de synthèse, la silice est souvent utilisée comme un matériau modèle et employée dans de nombreux sujets d'étude.

I.2.2. Phase organique : les latex

Le latex est un terme utilisé dès l'époque romaine, pour désigner un liquide ou une liqueur, et est repris par les botanistes au XVIIème siècle pour désigner le suc de différentes plantes. Cette substance naturelle produite par certains arbres lorsqu'on les blesse (comme l'hévéa) possède des propriétés pharmaceutiques intéressantes, mais permet aussi de fabriquer un matériau avec des propriétés particulières d'élasticité (le caoutchouc), qui ont commencé à attirer l'intérêt des industriels au cours du XIXème siècle. Les volumes de latex naturel récoltés se révélant peu à peu insuffisants, des latex synthétiques ont été développés pour pourvoir

(cc) BY-NC-ND

notamment à la forte demande liée au développement de l'automobile au début du XXème siècle.

Aujourd'hui, la dénomination de latex s'applique à toute **dispersion colloïdale de polymères dispersés dans une phase continue (généralement aqueuse)**. Elle regroupe donc des matériaux aussi divers que les polymères vinyliques (polychlorure de vinyle, polyacétate de vinyle), les acryliques, les latex styrène-butadiène, ou les polyuréthanes [19].

I.2.2.1. Propriétés des latex

Les particules de latex ont des surfaces complexes : elles peuvent porter à la fois des groupements ioniques, du fait de la présence de groupements chargés ou via la présence de tensioactifs adsorbés utilisés pour leur synthèse, et des groupements hydrophobes, du fait de la présence de nombreux groupes apolaires de leur chaîne carbonée. Il en résulte une très grande stabilité, permettant des concentrations volumiques de particules très élevées, des concentrations d'électrolyte également élevées, avec une stabilité dans le temps quasi infinie.

Les latex sont majoritairement utilisés dans des applications qui entraînent une modification de leur état colloïdal initial. Ils sont mis en œuvre comme liants dans les industries des peintures, vernis, adhésifs, textiles, bâtiments. Ils sont capables de former un film continu homogène et dense après élimination du solvant, avec des propriétés mécaniques dépendant de la nature du matériau et des conditions de sa mise en œuvre. L'autre application majeure est en tant qu'épaississant industriel, par modification du pH de la suspension entraînant une augmentation importante de la viscosité du produit, voire une gélification.

Ils peuvent également être utilisés dans leur forme dispersée pour des applications comme pigments, en remplacement partiel des pigments minéraux, dans les peintures, le papier ou les détergents. Il existe enfin des applications de niche à plus fort potentiel technologique. Des latex présentant une très grande monodispersité sont utilisés pour la calibration granulométrique, nécessaires aujourd'hui avec le développement des normes et des démarches qualité dans les entreprises. De nombreuses variétés sont développées pour le diagnostic, comme des particules fonctionnalisées, colorées, fluorescentes, superparamagnétiques, modifiées par des protéines, etc… Enfin les recherches actuelles

(cc) BY-NC-ND

visent principalement les applications pharmaceutiques de vectorisation, et l'assemblage 2D ou 3D de ces particules pour l'obtention de nouveaux matériaux [41].

I.2.2.2. Synthèse de latex par polymérisation radicalaire en émulsion

La polymérisation radicalaire en émulsion est la méthode la plus couramment utilisée pour produire de façon industrielle des polymères dispersés en milieu aqueux. Le monomère non hydrosoluble, dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes, polymérise en phase aqueuse en présence d'un amorceur hydrosoluble. La formulation du mélange se compose comme suit :

- le monomère, qui est dans la plupart des cas vinyliques,
- l'amorceur, générateur de radicaux, comme les peroxydes ou azoïques hydrosolubles,
- le tensioactif, qui suivant sa concentration dans le milieu, peut former des micelles,
- éventuellement d'autres additifs (électrolyte, agent de réticulation, comonomère…).

De façon générale, la polymérisation radicalaire en émulsion se déroule suivant trois étapes : la nucléation, la croissance et la stabilisation des particules, notées respectivement (I), (II) et (III) sur la Figure I-7.

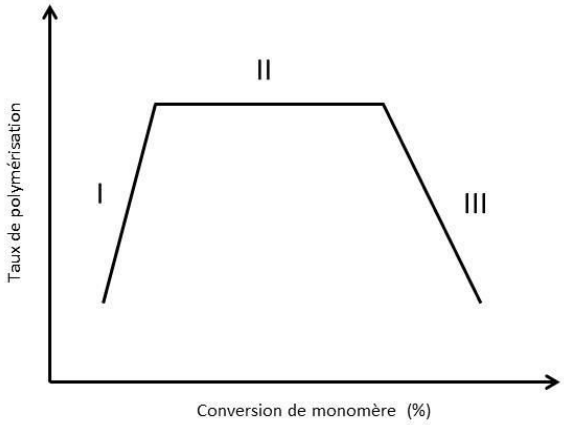


Figure I-7 : taux de polymérisation en fonction de la conversion du monomère (%) pour chaque étape du processus (I : nucléation, II : croissance, III : stabilisation)

(cc) BY-NC-ND

Durant la nucléation (I), des particules appelées nuclei qui constituent les prémices de particules de latex finales se forment. Lors de cette étape, environ 10% du monomère se convertit en polymère. Durant l'étape de croissance (II), le monomère alimente la réaction de polymérisation, contribuant à faire grossir les nuclei qui deviennent des particules de latex dispersées. Le monomère est alors consommé entre 10 et 40%. Durant l'étape de stabilisation (III), la croissance des particules s'arrête progressivement en raison de la consommation totale du monomère présent dans le milieu (40 à 100%). Le contrôle du mécanisme de polymérisation et en particulier de la cinétique des phases (I) et (II) conduit à mieux orienter la distribution en taille des latex formés [42], [31].

I.2.2.3. Polymérisation en émulsion dite « micellaire » ou « hétérogène »

Le mécanisme de polymérisation micellaire ou hétérogène a été décrit qualitativement par Harkins [43]. Le monomère peu soluble dans la phase aqueuse (0,3g/L^{-1} dans le cas du styrène) est dispersé sous forme de gouttelettes sous l'effet d'une forte agitation (étape d'émulsification). Le tensioactif est introduit à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC), de manière à ce qu'il forme des micelles (5 à 10 nm) dans la phase aqueuse, au centre desquelles sont piégées des molécules de monomère. Le tensioactif stabilise également les gouttelettes de monomère de taille micronique (entre 1 et 10 µm). Un exemple d'émulsion micellaire est présenté dans le Tableau I-1, permettant d'illustrer les rapports de taille entre les différentes particules présentes dans un tel système.

	Gouttelettes de monomère	Micelles	Particules formées
Nombre d'objets .L^{-1}	6.10^{11}	10^{20}	10^{17}
Rayon (nm)	5000	4	30
Surface (m^2)	30	1600	1200

Tableau I-1 : description d'un milieu émulsifié pour la polymérisation radicalaire en émulsion [31]

Le mécanisme de polymérisation radicalaire micellaire est détaillé ci-dessous et schématisé Figure I-8.

(cc) BY-NC-ND

1- La première étape est la dissociation de l'amorceur noté A. Celui-ci présente des liaisons chimiques peu stables, et se scinde en deux par une rupture homolytique de liaison covalente conduisant à la formation de radicaux libres notés R^*. Les modes d'amorçages sont variés : thermiques, électrochimiques ou photochimiques, suivant la nature de l'amorceur.

2- Ces radicaux vont ensuite réagir avec les molécules de monomères présentes en phase aqueuse pour former des centres actifs $R\text{-}M^*$.

$$R^* + M \rightarrow R\text{-}M^*$$

3- Les centres actifs continuent à réagir avec le monomère présent en phase aqueuse pour former des oligomères, c'est-à-dire des petites chaînes de polymère. Lorsque celles-ci atteignent un nombre critique d'unités constitutives notées n, le caractère hydrophobe devient prépondérant.

$$R\text{-}M^* + (n\text{-}1)M \rightarrow R\text{-}M_n^*$$

4- Les chaînes de polymère ayant un caractère hydrophobe, elles vont se diriger préférentiellement vers les micelles de tensioactif. En effet, la surface développée par ces dernières est beaucoup plus élevée que celle des gouttelettes de monomère. Les éléments formés constituent alors les prémices des particules polymériques qui seront obtenues.

5- L'étape de croissance se déroule ensuite, les gouttelettes de monomères servant de réservoir pour approvisionner la réaction de polymérisation qui se déroule à l'intérieur des micelles. Les micelles n'ayant pas accueilli de centre actif se vident de leur monomère au profit des réactions de polymérisation.

6- La dernière étape (non représentée Figure I-8) constitue une phase de stabilisation des latex formés. La réaction de polymérisation se termine lorsque le monomère présent en phase aqueuse est complètement consommé. Les tensioactifs qui étaient présents à la surface des gouttelettes de monomère peuvent alors aider à la stabilisation des latex formés.

À tout moment, la réaction de polymérisation peut se terminer soit par une réaction de recombinaison (1), soit par une réaction de dismutation (2).

$$R\text{-}M_n^* + M_{n'}^*\text{-}R \rightarrow R\text{-}M_{n+n'}\text{-}R \quad (1)$$

(cc) BY-NC-ND

$R\text{-}M_n^* + M_{n'}^*\text{-}R \rightarrow R\text{-}M_n + M_{n'}\text{-}R$ (2)

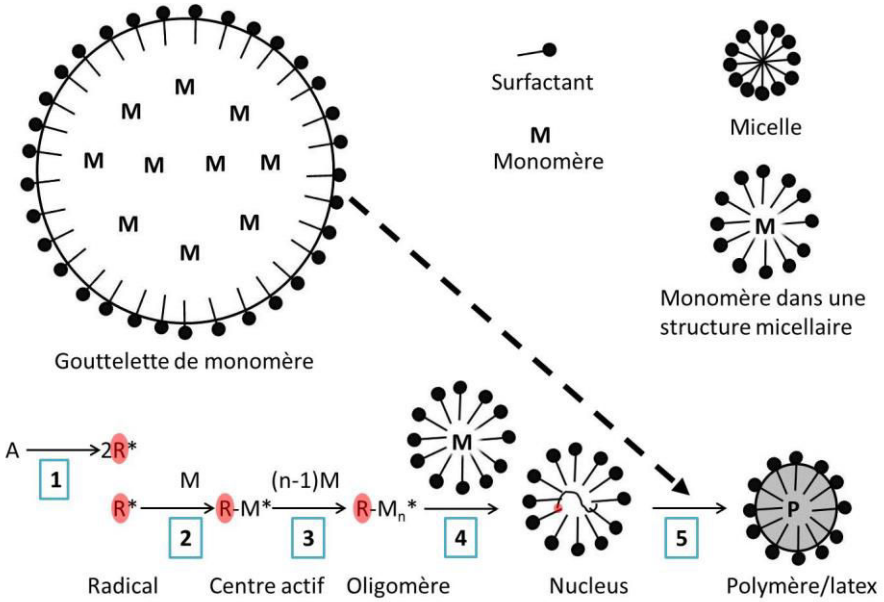


Figure I-8 : mécanisme de polymérisation radicalaire en émulsion micellaire

Les latex synthétisés par polymérisation radicalaire en émulsion micellaire sont généralement des particules colloïdales, dont la taille est comprise entre 0,05µm et 1µm [31].

I.2.2.4. Polymérisation radicalaire en émulsion « homogène »

Une variante du mécanisme de polymérisation radicalaire en émulsion est celle pour laquelle l'étape de nucléation est dite « homogène». Ce mécanisme a été décrit par plusieurs auteurs dont Roe [44], et est schématisé Figure I-9. Dans ce cas, il n'y a pas de formation de micelles en phase aqueuse (la concentration en tensioactif étant inférieure à la CMC), et la formation de nuclei se fait par précipitation des oligomères dans le solvant. Ainsi, à l'issue de l'étape 3 du mécanisme décrit plus haut, les oligomères formés précipitent dans la phase aqueuse sous forme de pelote, afin de minimiser leurs interactions avec le solvant. Ces nuclei sont stabilisés par les amorceurs hydrosolubles et les tensioactifs présents. La croissance a été décrite soit par alimentation des nuclei via les gouttelettes de monomère servant de réservoirs, soit par floculation avec d'autres nuclei.

(cc) BY-NC-ND

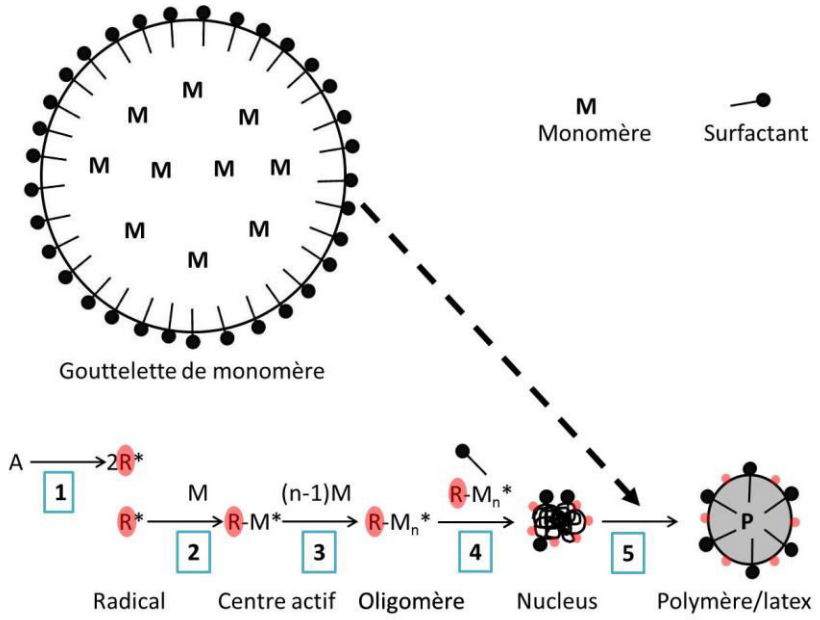


Figure I-9 : mécanisme de polymérisation radicalaire en émulsion homogène

Il existe également un mécanisme de « nucléation homogène coagulative » [45], qui s'effectue en deux temps ; dans une première étape, des nuclei sont formés par précipitation dans la phase aqueuse, et croissent par agrégation mutuelle pour atteindre une stabilité à l'état de particule mature. Dans une seconde étape, la croissance de ces particules se fait par hétérocoagulation avec les nuclei précédemment formés.

I.2.2.5. Polymérisation radicalaire en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes de monomère

La nucléation lors de la polymérisation radicalaire en émulsion peut également s'effectuer à l'intérieur des gouttelettes de monomère, lorsque celles-ci présentent une taille suffisamment petite pour constituer un site compétitif. C'est le cas des microémulsions et des miniémulsions, pour lesquelles les tailles sont respectivement de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de nanomètres. Le mécanisme de polymérisation radicalaire en émulsion avec nucléation dans les gouttelettes est présenté Figure I-10. A l'issue de l'étape 3, les oligomères insolubles intègrent les gouttelettes de monomère. Ces derniers constituent des micro- voire des nano- réacteurs, dans lesquels se poursuit la réaction de polymérisation. Le latex formé possède au final une taille sensiblement équivalente à celle de la gouttelette de monomère.

(cc) BY-NC-ND

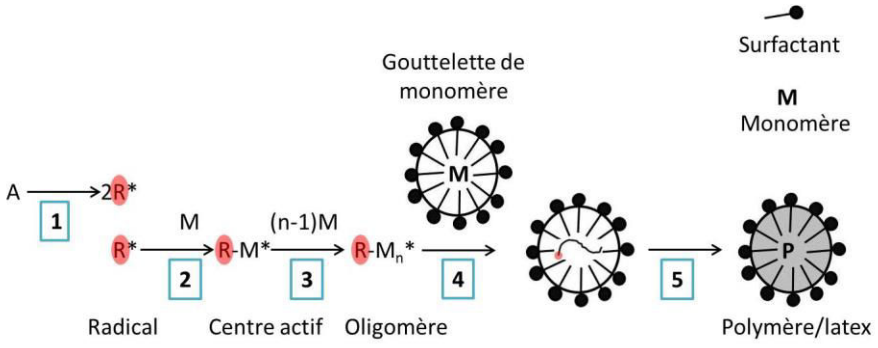


Figure I-10 : mécanisme de polymérisation radicalaire en émulsion avec nucléation en gouttelettes de monomère

I.2.2.6. Polymérisation radicalaire en émulsion sans tensioactif

La polymérisation radicalaire en émulsion sans tensioactif a initialement été mise en œuvre pour la synthèse de latex modèles, présentant une polydispersité très faible, et une chimie de surface parfaitement contrôlée. Par ailleurs, il peut être utile de s'affranchir de la présence de tensioactifs, qui sont parfois jugés trop coûteux ou nocifs, et peuvent interagir lors de certaines applications, par exemple dans le domaine biomédical.

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire en émulsion sans tensioactif n'est pas clairement défini et est sujet à controverse. Il est parfois décrit sur la base de la nucléation homogène, ou homogène coagulative. La nucléation homogène micellaire a également été avancée ; ce sont les oligomères formés qui s'organisent en micelles, engendrant ensuite la polymérisation à l'intérieur de ces micelles.

I.3. Stratégies de synthèse pour les matériaux hybrides silice/latex

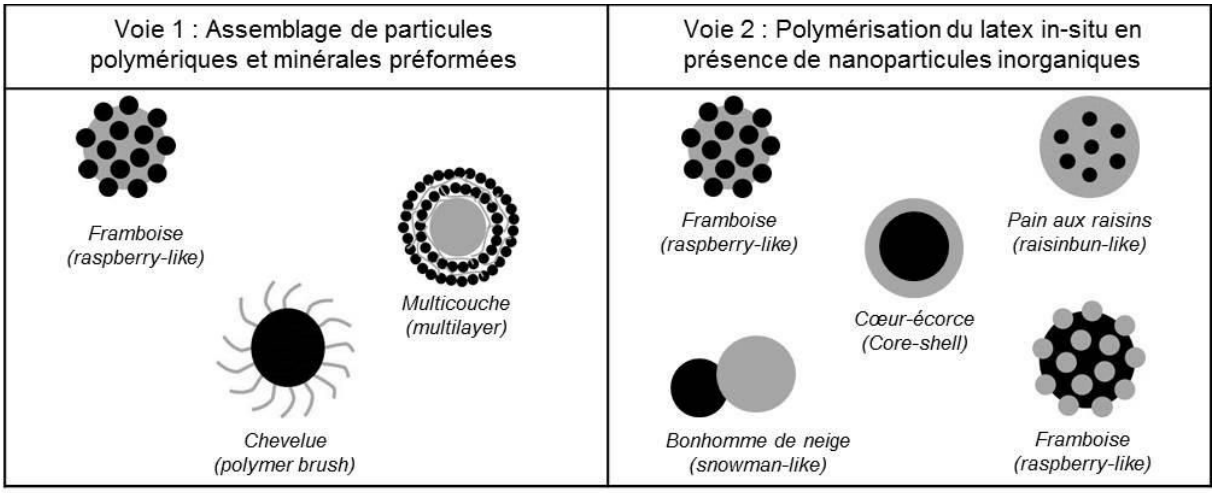
La plupart des exemples de la littérature pour la synthèse de matériaux hybrides silice/latex suit une voie dite nanotectonique ou voie B, telle que décrite dans le premier paragraphe de ce chapitre (I.1.2.2). On distingue néanmoins deux approches différentes [46]:

1- la première approche se base sur un assemblage des constituants latex et particules inorganiques sous forme d'objets préformés ;

(cc) BY-NC-ND

2- la deuxième approche s'appuie sur la synthèse de latex in-situ, en présence des nanoparticules de silice [47], [20], [30].

Les particules synthétisées sont alors des nano-objets hybrides aux formes très variées, qui diffèrent selon la voie choisie, comme le montrent les exemples du Tableau I-2.



Légende :
En gris : la partie organique
En noir : la partie inorganique

Tableau I-2 : exemples de particules hybrides silice/latex obtenus suivant deux voies de synthèse différentes

I.3.1. Voie 1 : assemblage de particules polymériques et minérales préformées

La première voie décrite dans la littérature est basée sur l'assemblage d'objets nanométriques organiques et inorganiques préformés.

Les particules colloïdales en suspension sont soumises au mouvement brownien conduit par le déplacement des molécules de solvant sous l'effet de l'agitation thermique. Leur rencontre est soumise aux interactions existantes entre ces particules. Les forces électrostatiques sont en général les plus importantes et de plus longue portée, cependant d'autres forces doivent également être considérées telles que les forces d'attraction à courte distance de Van der Waals, les interactions hydrophobes, ou les interactions moléculaires secondaires.

(cc) BY-NC-ND

Le phénomène d'**hétéroagglomération** est un mode d'assemblage contrôlé des particules organiques et inorganiques qui repose sur l'attraction entre deux populations de forme, de taille, et de nature chimique différentes (Figure I-11). Les forces d'attraction mises en jeu sont majoritairement les forces électrostatiques, qui sont principalement contrôlées par le pH, et peuvent être modulées par des traitements de surface, le greffage de molécules, ou l'adsorption d'espèces spécifiques. Le rapport de la taille et du nombre de particules entre chacune des populations est également déterminant et conditionne la morphologie de l'objet hybride formé, la nature de l'empilement, et la stabilité colloïdale du milieu [48], [49], [50].

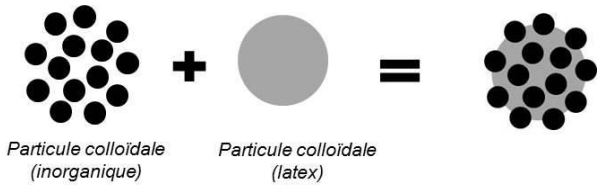


Figure I-11 : morphologie de particules hybrides obtenues par hétéroagglomération

Ainsi des particules de latex de polystyrène modifié avec des groupements amine leur conférant une charge de surface positive, ont été introduites avec des nanoparticules de silice, d'oxyde de fer et d'or, dont la charge de surface est négative [51]. Les particules de polystyrène ont également pu être assemblées préalablement en clusters contenant de 2 à 12 particules. Cette étude montre que bien qu'attirées à la surface des latex de charge opposée, le recouvrement de la surface d'un polymère par des nanoparticules inorganiques ou métalliques bien que plus petites en taille dépend beaucoup de leur concentration. La stabilité des particules hybrides en suspension est largement affectée par l'adsorption de ces particules, qui viennent compenser la charge de surface initiale. Enfin l'hétéroagglomération des nanoparticules inorganiques ou métalliques avec des clusters conduit à des objets aux formes les plus diverses et complexes.

Des assemblages multicouches sont obtenus par hétéroagglomération lorsque chaque couche – organique et inorganique – est ajoutée successivement à la surface d'un objet colloïdal servant de support (Figure I-12). Cette synthèse est connue sous le nom de synthèse **LbL (Layer by Layer)**. La cohésion entre les différentes couches est assurée par des forces électrostatiques, chaque couche portant une charge opposée. Très souvent, des polyélectrolytes sont utilisés dans ces assemblages LbL, car leur caractère ionique permet

(cc) BY-NC-ND

d'inverser la charge pour permettre à la couche supérieure d'adhérer. Ils servent alors de « liant » entre les différentes couches. Par exemple Caruso et al. [52] ont ainsi pu recouvrir des billes de latex de polystyrène par des nanoparticules de silice formant jusqu'à 4 couches, à l'aide d'un polyélectrolyte cationique.

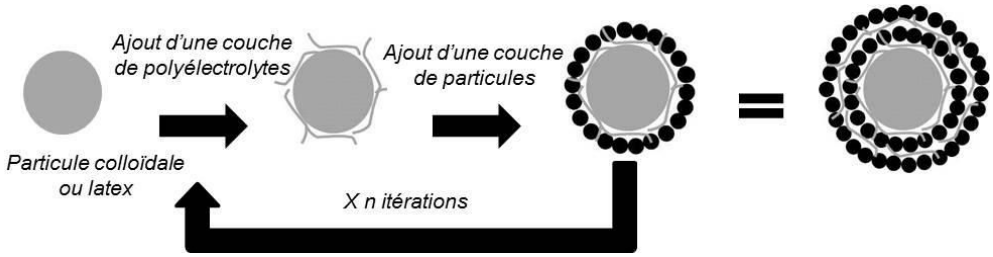


Figure I-12 : morphologies de particules hybrides obtenues par assemblage couche par couche ou LbL (Layer by layer)

I.3.2. Voie 2 : polymérisation du latex in-situ en présence de nanoparticules inorganiques

La deuxième voie de synthèse d'objets hybrides silice/latex s'appuie sur une réaction de **polymérisation de la phase organique in-situ**, en présence des particules inorganiques. Celles-ci servent alors de germe à la réaction de polymérisation, menant à des morphologies cœur/écorce dans lesquelles la partie inorganique se trouve au cœur et la partie organique se trouve en surface, ou bien à la croissance de nodules de polymère à la surface de la partie inorganique menant à des morphologies en « framboises », multipodes, « bonhomme de neige »… si le recouvrement est incomplet (Figure I-13-1) [53], [54]. Dans d'autres conditions, les particules inorganiques permettent de stabiliser la phase organique en formation ce qui conduit à des particules de polymère au cœur décorées en surface par des particules inorganiques (Figure I-13-2).

(cc) BY-NC-ND

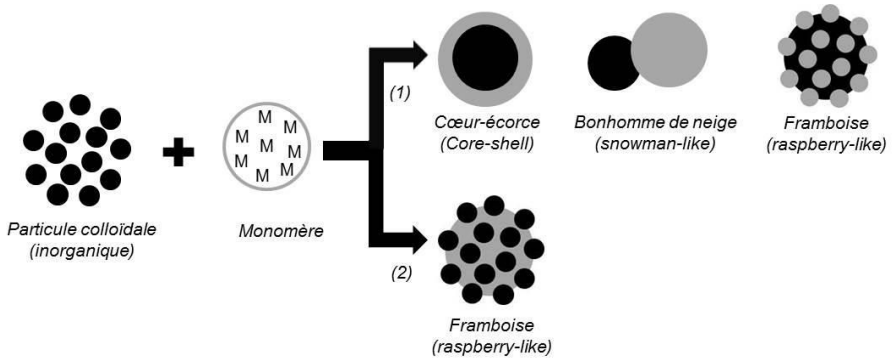


Figure I-13 : morphologie de particules hybrides obtenues par polymérisation in-situ

I.3.2.1. Synthèse de matériaux hybrides silice/latex par polymérisation ensemencée : particules cœur/écorce

La polymérisation de la phase organique est dite « ensemencée » lorsque les nanoparticules servent de support à la nucléation et à la croissance du polymère. Lorsque la polymérisation du latex autour des nanoparticules recouvre complètement leur surface, des particules cœur/écorce sont obtenues. La littérature présente de nombreux travaux d'encapsulation de nanoparticules de silice par polymérisation ensemencée, mettant en évidence l'importance de la chimie de surface de ces nanoparticules. Celles-ci sont en général préalablement modifiées par l'utilisation de molécules organiques fonctionnelles, afin de permettre une plus grande réactivité avec la phase organique, et un bon contrôle lors de la polymérisation.

La modification de surface de la silice peut se faire au moyen de réactions chimiques grâce aux groupements silanols –Si-OH libres, créant ainsi des **liaisons covalentes fortes** entre la surface et la molécule fonctionnelle. Les molécules généralement utilisées sont des organosilanes de formule générale R_n-Si-X_{4-n}, où X représente les groupements hydrolysables et R les groupements fonctionnels qui confèrent le caractère hydrophobe aux nanoparticules après greffage et peuvent interagir avec le monomère. La gamme des organosilanes disponibles commercialement est très étendue, et en fait donc une famille de molécules intéressantes pour la fonctionnalisation de surface de la silice. Les groupements hydrolysables sont amenés à se condenser avec les groupements silanols et ainsi créer des liaisons covalentes entre la silice et la molécule fonctionnelle.

(cc) BY-NC-ND

Le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (noté MPTMS ou MPS) est la molécule la plus fréquemment utilisée pour la fonctionnalisation de la silice dans la mise en œuvre d'objets hybrides cœur/écorce [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62]. Son greffage entraîne la formation de particules dites « chevelues » qui présentent un caractère hydrophobe et réactif important (Figure I-14) dépendant directement du taux de greffage de MPS. Le MPS possède par ailleurs un groupement vinylique copolymérisable, permettant de lier de façon covalente la particule de silice fonctionnalisée au polymère lors de la polymérisation in-situ, facilitant la formation d'un film à sa surface.

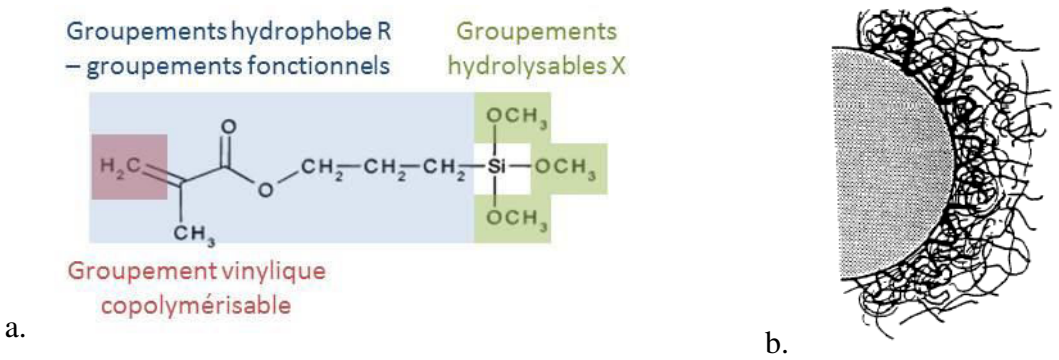


Figure I-14 : a. molécule de méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) ; b. schéma d'un greffage de MPS sur la silice [56]
http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(95)96844-X

La modification de la surface de la silice peut se faire également via l'utilisation de molécules fonctionnelles créant avec la surface des **liaisons faibles**, par des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogènes. Ainsi Ding et al. ont utilisé l'acide oléique, qui s'adsorbe à la surface de la silice par des liaisons hydrogènes via un groupement carboxyle [63] [64]. La présence d'une double-liaison dans la formule de l'acide oléique permet là encore une réaction de copolymérisation avec le monomère, facilitant la formation de la couche de polymère à la surface de la silice lors de la réaction de polymérisation in-situ. Des tensioactifs peuvent également être utilisés [65], [66]. Ces derniers s'adsorbent à la surface de la silice sous forme d'admicelles, c'est-à-dire en formant une double couche par un placement « tête-bêche » [67]. Le monomère peut s'insérer dans la double couche, on dit alors qu'il s'adsolubilise. La polymérisation a ensuite lieu à l'intérieur de cette double couche pour

(cc) BY-NC-ND

former une couche de polymère à la surface de la silice. Enfin Nagai et al. ont utilisé des molécules réactives appelées « surfmères » qui combinent les propriétés des molécules et des tensioactifs, par exemple des sels d'ammonium quaternaire. L'utilisation de ces surfmères permet l'encapsulation de la silice par polymérisation admicellaire [68], [65].

Les applications des particules cœur/écorce silice/polystyrène sont diverses. Elles peuvent être utilisées comme renforts de matrices polymériques [69], [70], [71]. Une autre application possible est leurs assemblages pour former des cristaux photoniques [72]. Des sphères creuses ont également pu être obtenues, après élimination de la silice à l'aide d'acide fluorhydrique [73], [74].

I.3.2.2. Synthèse de matériaux hybrides silice/latex par polymérisation ensemencée : formation de nodules

En contrôlant la densité de greffage des molécules fonctionnelles à la surface des nanoparticules de silice, il est possible de contrôler la réaction de polymérisation pour atteindre des densités variables de recouvrement par la phase organique. Des objets hybrides pour lesquels le ratio organique/inorganique varie sont ainsi obtenus, présentant des nodules de polymère en surface, une morphologie en « bonhomme de neige », en « framboise », etc…

Des formes originales de particules hybrides silice/polystyrène ont été synthétisées en utilisant des organosilanes comme le MPS, qui varient selon la densité de greffage du MPS et la taille des nanoparticules de silice servant de germes [75]. Il semble que plus la densité de greffage est grande, plus il y aura de nodules se formant à la surface de la particule de silice, jusqu'à former une enveloppe continue de polymère autour de la silice [76], [75], [11]. Par ailleurs, plus la taille de la silice est grande, plus les nodules pourront se développer et être nombreux à sa surface.

D'autres molécules fonctionnelles ont également pu être utilisées pour former des objets hybrides, comme des macromonomères. Un macromonomère est défini comme un polymère ou un oligomère portant un groupement qui agit comme un monomère de sorte que chaque polymère ou oligomère ne contribue que par une seule unité à la chaine du polymère synthétisé [77]. Le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (PEGMA) (Figure I-15) est un macromonomère qui possède une partie hydrophile du fait des atomes d'oxygène

(cc) BY-NC-ND

présents dans sa chaîne, capables de s'adsorber à la surface de la silice par des liaisons hydrogènes. Par ailleurs, la double liaison du groupement acrylate lui permet de pouvoir copolymériser avec le monomère.

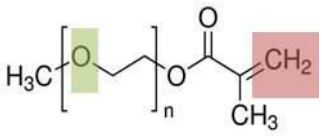


Figure I-15 : molécule de poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (PEGMA)

L'efficacité de ce macromonomère a été vérifiée dans des réactions de polymérisation ensemencée où des nodules de polystyrène ont pu se développer à la surface de nanoparticules de silice [53], [78], [79]. Un paramètre clé pour contrôler la morphologie des objets hybrides synthétisés est le ratio entre le nombre de nanoparticules de silice (N_S) et le nombre de nodules de polystyrène qui se développent (N_P).

Le contrôle sur la synthèse de particules hybrides présentant un cœur polymérique et des nodules inorganiques à la surface a permis la création de structures dont les morphologies sont semblables à celles décrites par la théorie VSEPR à l'échelle moléculaire (Figure I-16). Cette similitude a permis de développer le concept de « molécules colloïdales » [9] qui intéresse particulièrement le domaine de la photonique. En effet l'assemblage de tels clusters devrait permettre d'obtenir des matériaux avec des propriétés innovantes sur la propagation de la lumière.

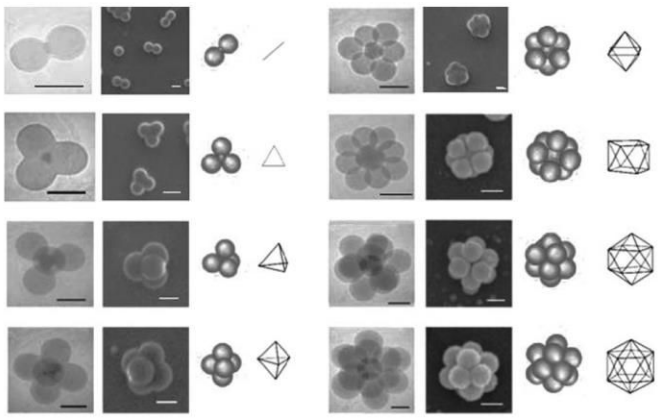


Figure I-16 : images MET et MEB de polymérisation autour de la silice de taille différente [11]

(cc) BY-NC-ND

Une autre application de ces particules hybrides concerne la synthèse de particules « Janus », c'est-à-dire présentant des fonctionnalités différentes à leur surface [80] [81], [82], [83]. Le latex présent sous forme de nodule peut jouer le rôle de masque, et donc une réaction de fonctionnalisation sur de telles particules est limitée à la partie « libre » [84]. Après élimination du latex, des particules Janus sont ainsi obtenues. Enfin, de telles particules déposées sur une plaque en verre ont montré des propriétés de superhydrophobie, par biomimétisme avec les structures observées à la surface des feuilles de lotus [85].

I.3.2.3. Particules de latex décorées

La synthèse de particules de latex décorées est mise en œuvre à partir d'une dispersion de nanoparticules de silice avec des gouttelettes de monomère, pour former une émulsion de Pickering. La polymérisation mène à la formation d'un cœur de polymère, les nanoparticules inorganiques se situant à sa surface.

C'est un sujet plus récent que l'encapsulation de particules inorganiques et qui commence seulement à être documenté. Plusieurs auteurs ont travaillé sur la détermination des étapes de formation des particules hybrides décorées. Ces réactions se faisant sans tensioactif, la polymérisation micellaire est donc exclue. Deux principaux mécanismes ont ainsi été identifiés représentés sur la Figure I-17 [86].

Le premier est un mécanisme de polymérisation radicalaire avec **nucléation homogène coagulative.** Le monomère dispersé sous forme de gouttelettes microniques stabilisées par les nanoparticules de silice va servir de réservoir à la réaction de polymérisation. L'introduction d'un amorceur plutôt soluble dans la phase aqueuse va entraîner la formation de centres actifs et former des oligomères. Ceux-ci, en atteignant une certaine taille, vont former des particules primaires ou nuclei, qui vont ensuite croître par diffusion de monomère à partir des réservoirs. Au fur et à mesure que le monomère est consommé par la réaction de polymérisation, les particules de silice vont se redisperser et s'adsorber à la surface des particules de polymère en croissance, pour former des objets hybrides dont la taille sera généralement submicronique.

Le deuxième mécanisme est dit de **nucléation en gouttelettes**. Le monomère est dispersé dans la phase aqueuse sous forme de gouttelettes microniques stabilisées par les

(cc) BY-NC-ND

nanoparticules de silice. L'ajout d'un amorceur de polymérisation plutôt soluble dans la phase organique va favoriser son entrée dans les gouttelettes de monomère. La polymérisation va donc se dérouler à l'intérieur des gouttelettes, sans variation importante de la taille des gouttelettes, pour donner des objets hybrides de taille micronique.

Les deux mécanismes de polymérisation en émulsion stabilisée par des nanoparticules tels qu'ils sont décrits précédemment semblent dirigés majoritairement par la nature de l'amorceur : hydrosoluble ou liposoluble. D'autres paramètres, comme la charge de l'amorceur, la nature du solvant, la concentration en nanoparticules, ou l'utilisation de molécules fonctionnelles, vont influer sur le mécanisme et sur les propriétés finales des objets synthétisés.

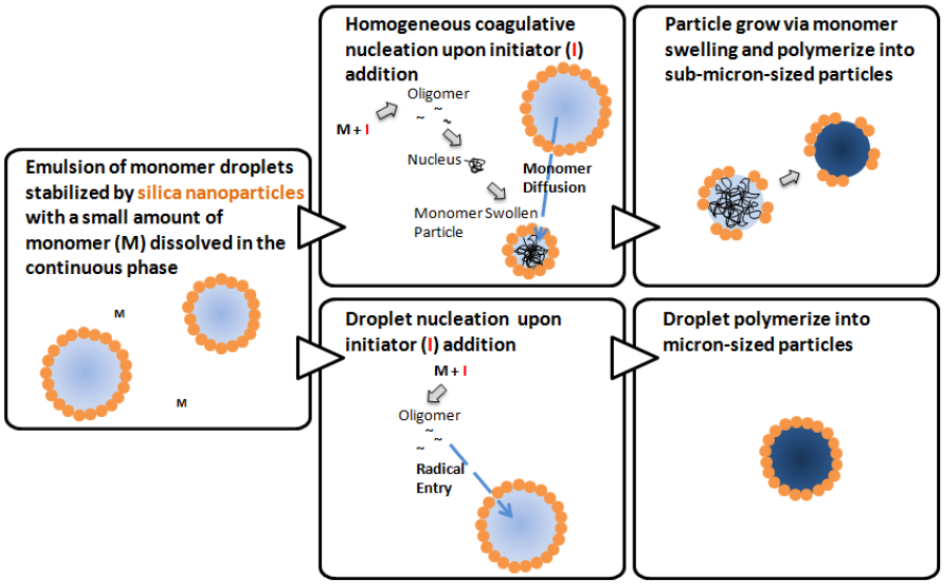


Figure I-17 : schémas des deux mécanismes de polymérisation en présence de silice pour la synthèse de particules décorées silice/latex [87]

I.3.2.3.1. Effet de la charge de l'amorceur

La charge de l'amorceur joue un rôle important sur la réaction de polymérisation stabilisée par des nanoparticules de silice, et d'autant plus lorsqu'un mécanisme en nucléation homogène coagulative est suivi, c'est à dire avec des amorceurs hydrosolubles. Dans ce cas, la formation des objets hybrides passe par une redispersion des nanoparticules de silice et leur adsorption à la surface des polymères en croissance. Ces derniers vont présenter une charge

(cc) BY-NC-ND

de même polarité que celle de l'amorceur. Par conséquent, si les interactions électrostatiques sont répulsives entre les particules, dans le cas où l'amorceur et les nanoparticules de silice portent la même charge, alors celles-ci vont limiter la formation d'hybrides. La polymérisation s'effectuera sans décoration par les nanoparticules de silice, qui resteront plutôt spectatrices et dispersées en milieu aqueux. C'est les cas des synthèses menées avec du styrène, des amorceurs comme le persulfate d'ammonium [88] ou le persulfate de potassium [87] et des nanoparticules de silice de charge négative. Au contraire, avec un amorceur neutre comme le 2,2'-azobis(2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide (VA-086) l'adsorption des particules de silice est permise et mène à des objets hybrides dont la surface est bien recouverte par la silice [89]. De même, si la silice est modifiée en surface et présente une charge positive, la réaction en présence d'un amorceur chargé négativement comme le persulfate de potassium conduit à des interactions électrostatiques attractives, et permet le recouvrement par la silice [90].

Des cas particuliers sont cependant présentés dans la littérature, comme des composites de polyméthacrylate de méthyle décorées par la silice nanométrique de charge négative, synthétisés avec un amorceur persulfate lui aussi de charge négative. La plus grande hydrophilie du méthacrylate de méthyle comparée à celle du styrène pourrait expliquer dans ce cas la bonne interaction entre la phase organique et les nanoparticules inorganiques, malgré les interactions électrostatiques défavorables [91] [92] [93].

I.3.2.3.2. Synthèses en milieu alcoolique

Des objets hybrides de polystyrène décorés par des nanoparticules de silice ont pu être synthétisés en milieu alcoolique, dans du méthanol ou du propanol. Là encore la charge de l'amorceur : cationique, anionique ou neutre, influence de manière très importante le déroulement de la réaction. Ainsi, aucune particule n'est obtenue avec un amorceur anionique, tandis que la polymérisation permet de former des latex de polystyrène faiblement recouverts par la silice avec un amorceur neutre. Dans le cas d'interactions électrostatiques attractives entre la silice et l'amorceur cationique, la synthèse mène à des objets hybrides présentant une couche épaisse de particules de silice à leur surface, jusqu'à 29% en masse du composite. Après calcination, des sphères creuses ont ainsi pu être obtenues [94] [95] [96] [97] .

(cc) BY-NC-ND

I.3.2.3.3. Effet de la concentration en nanoparticules

Des études ont été menées pour étudier l'effet de la concentration en nanoparticules inorganiques sur les propriétés de l'objet hybride dans le cas d'une polymérisation menée avec un amorceur hydrosoluble. Lorsque la concentration en nanoparticules de silice est la plus faible, l'agglomération des particules hybrides est observée. Ces résultats ont été expliqués par un faible taux de recouvrement de la surface du polymère à faible concentration, entraînant leur agrégation. Lorsque la concentration en nanoparticules de silice est plus élevée, des sphères creuses sont obtenues. Dans ce cas, une trop grande densité de ces nanoparticules à la surface des gouttelettes de monomère crée une trop grande stabilité de l'émulsion, entraînant une mauvaise diffusion du monomère vers les nuclei, limitant leur croissance et donc l'avancement de la réaction. Avec un amorceur liposoluble, le mécanisme de polymérisation en gouttelettes est bien suivi, et des objets hybrides microniques décorés par la silice sont obtenus [98], [99].

I.3.2.3.4. Rôle des molécules fonctionnelles

Les interactions entre la phase organique et les nanoparticules de silice contrôlent également de manière importante le mécanisme de synthèse et la morphologie des particules finales. La chimie de surface des nanoparticules de silice peut être modifiée par l'usage de molécules fonctionnelles. Des liaisons covalentes fortes peuvent être créées par des réactions de greffage de surface, grâce aux groupements silanols –Si-OH libres, ou bien des mécanismes d'adsorption par des liaisons faibles sont suivis, par des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogènes.

Plusieurs études présentent des synthèses menées avec des particules de silice nanométriques fonctionnalisées par un greffage de silane comme le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS ou MPS) [100]. Le greffage entraîne une diminution de l'hydrophilie de la silice, clairement mise en évidence par des mesures d'angle de contact. Ces particules montrent par conséquent un caractère hydrophobe plus important, et donc une meilleure mouillabilité vis-à-vis de la phase organique, permettant une meilleure stabilisation de l'émulsion. Ainsi celles-ci permettent l'obtention d'objets hybrides, alors que des particules non-modifiées restent spectatrices de la réaction de polymérisation et dispersées en milieu aqueux. Par ailleurs, des particules hybrides avec un taux de recouvrement variable

(cc) BY-NC-ND

ont été obtenues en fonction de la quantité de silice introduite [98]. Un autre exemple de silane utilisé avec succès est le dodécyltriméthoxysilane (WD-10) [88]. Ce silane possède une longue chaine hydrocarbonée qui lui confère un caractère hydrophobe mais ne contient aucun groupement réactif contrairement au MPTMS.

Une autre stratégie consiste à avoir recours à l'utilisation de macromonomères qui s'adsorbent par des liaisons faibles à la surface des nanoparticules de silice. Le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (PEGMA) a ainsi été introduit pour son affinité avec la silice via des liaisons hydrogène, et sa capacité à copolymériser avec le styrène [101]. L'étude de Sheibat et al. montre l'influence du choix des réactifs (type de silice, poids moléculaire du PEGMA…) ainsi que des paramètres procédé (type de pale d'agitation, insertion du monomère en continu ou non…) sur le bon déroulement de la synthèse, le rendement de la polymérisation et la morphologie des particules synthétisées. Le mécanisme de formation des particules hybrides repose sur une nucléation homogène coagulative dans laquelle le monomère est dispersé en phase aqueuse avec la silice et le PEGMA. Lors de l'amorçage par un amorceur hydrosoluble, les oligomères se forment et lorsqu'ils deviennent insolubles, ils précipitent pour former les nuclei. Les particules de silice dont la surface est rendue légèrement hydrophobe par la présence du monomère, entourent ces latex en formation.

Il est également possible de jouer sur les interactions acido-basiques existant entre le monomère et la surface de la silice. Ainsi les travaux pionniers d'Armes et al. [102] utilisent les interactions entre la surface acide de la silice et un monomère « basique » par la présence d'un groupement amine, le 4-vinylpyridine (4-VP). La polymérisation a permis de former des particules hybrides à la morphologie de « pain aux raisins ». De la même façon, Chen et al. [103] ont synthétisé des particules de type « framboise » en introduisant 10 à 30% d'un monomère aminé, le 1-vinylimidazole (1-VID), dans la polymérisation de MMA en présence de silice. Les comonomères présentant des fonctions amines étant très chers et malodorants, ils ont pu être remplacés par le chlorure de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium (MTC), présentant aussi un caractère cationique.

(cc) BY-NC-ND

I.4. Conclusion

Les matériaux hybrides présentent un double caractère : organique et inorganique, qui leur permettent de développer des propriétés nouvelles, modulées suivant la composition, la taille, la morphologie et la structure de chacune des phases qui les constituent. Le choix de la voie de synthèse dépend du niveau d'hybridation, que l'on peut retrouver à l'échelle moléculaire, ou bien à l'échelle colloïdale voire macroscopique. La tendance actuelle est au développement d'une approche intégrative, combinant la synthèse et la mise en forme par des procédés classiques d'élaboration des polymères. Ces matériaux constituent un potentiel d'innovation important dans des secteurs technologiques variés : biomédical, optique, revêtements intelligents, etc…

Dans cette optique d'innovation, les matériaux hybrides silice/latex sont plus particulièrement étudiés. En effet la silice est un matériau inorganique largement disponible, dans des gammes de taille très larges, elle présente une morphologie sphérique et une bonne monodispersité, avec une chimie de surface que l'on peut facilement modifier. Les objets hybrides que l'on cherche à synthétiser dans ce travail de thèse sont des particules de latex de polystyrène décorées par des nanoparticules de silice. Différents mécanismes de synthèse ont pu être décrits dans la littérature, partant de compositions très différentes. Le travail expérimental mené ici s'attachera donc à 1) développer une méthode de synthèse fiable et reproductible suivant un protocole simple, et 2) comprendre le rôle de chacun des réactifs et présenter les mécanismes sous-jacents à la synthèse de ces objets hybrides.

(cc) BY-NC-ND

(cc) BY-NC-ND

Chapitre II : Formulation d'émulsions pour la polymérisation d'objets hybrides silice/latex

II.1. Introduction **38**
II.2. Généralités sur les émulsions et leurs dispersions **38**
II.2.1. Définition d'une émulsion 38
II.2.2. Les émulsions : un état métastable 39
II.2.3. Stabilisation des émulsions par des agents spécifiques 41
II.2.3.1. Utilisation de molécules amphiphiles 41
II.2.3.2. Utilisation de particules : les émulsions de Pickering 42
II.3. Etude des pré-émulsions **45**
II.3.1. Les matières premières 45
II.3.1.1. Le styrène 45
II.3.1.2. Les silices 45
II.3.1.3. Les auxiliaires organiques 47
II.3.2. Mise en œuvre des formulations de pré-émulsions 50
II.3.2.1. Protocole expérimental 50
II.3.2.2. Résultats et analyse 51
II.4. Réaction de polymérisation **59**
II.4.1. Mise en œuvre des réactions de synthèse 59
II.4.1.1. Protocole expérimental 59
II.4.1.2. Résultats et analyse 61
II.5. Discussion **73**
II.5.1. Dispersion de l'émulsion 73
II.5.2. Synthèse de latex et adsorption de la silice 74
II.6. Conclusion **77**

(cc) BY-NC-ND

II.1. Introduction

L'objectif principal de ce travail de doctorat est de préparer des émulsions stables à base de monomère, d'eau et de particules inorganiques pour réaliser des réactions de polymérisation conduisant à l'obtention d'un matériau hybride dont le cœur, un latex de polystyrène, est « décoré » par les nanoparticules de silice.

Cette première partie expérimentale a pour objectif de déterminer les paramètres clés qui régissent d'abord la stabilité du système émulsion/silice puis l'adsorption de la silice sur les latex pendant la réaction de polymérisation. La « décoration » des latex par la silice dépend du contrôle des propriétés des interfaces des gouttelettes de styrène dans l'eau et plus particulièrement de l'aptitude de la silice à se placer aux interfaces mais aussi du mécanisme de synthèse mis en jeu. La nature des auxiliaires organiques choisis va orienter la polymérisation en émulsion (homogène ou hétérogène) et aussi l'adsorption de la silice sur le latex. Le système a été étudié avant et après la synthèse pour connaitre les rôles des différents composés introduits et déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la réaction de polymérisation et les paramètres pouvant influencer les propriétés des latex obtenus.

Ce chapitre commence par quelques généralités sur les émulsions et leur dispersion par des auxiliaires organiques et des particules. Les principales caractéristiques des matières premières utilisées, silice et auxiliaires organiques sont ensuite présentées puis les propriétés de dispersion des émulsions mises en œuvre avant la synthèse sont étudiées en fonction de leurs formulations. Les émulsions obtenues sont introduites, avec un amorceur, dans le dispositif de synthèse, où a lieu la réaction de polymérisation produisant ainsi des latex dont l'évolution de la formation au cours de la synthèse a été suivie (taille des particules et taux de conversion). Les caractéristiques du produit final de la synthèse ont ensuite été étudiées par microscopie électronique en transmission.

II.2. Généralités sur les émulsions et leurs dispersions

II.2.1. Définition d'une émulsion

Une émulsion est un mélange de deux liquides immiscibles, en général une phase grasse ou lipophile plus communément appelée « huile », et une phase aqueuse ou hydrophile.

(cc) BY-NC-ND

Après agitation, l'un des liquides se trouve dispersé dans l'autre, appelé phase continue, sous forme de gouttelettes. Le cisaillement appliqué lors de l'agitation est à l'origine de la création d'interfaces entre les deux liquides. Le nombre et la taille des gouttelettes dépendent non seulement de la formulation mais aussi du temps, de la puissance de l'émulsification, et du type d'appareillage choisi [104], [105]. Les gouttelettes, comme expliqué ultérieurement, peuvent être stabilisées par des agents spécifiques.

Les émulsions sont caractérisées par la distribution en taille des gouttelettes ; les macroémulsions sont à distinguer des miniémulsions et des microémulsions. La terminologie est présentée Figure II-1.

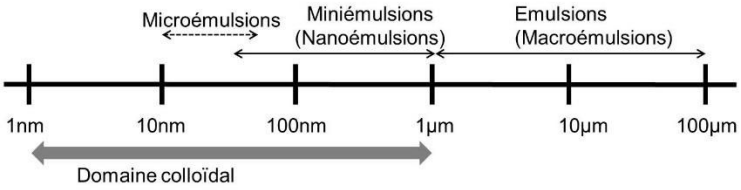


Figure II-1 : terminologies utilisées en fonction de la taille des gouttelettes d'émulsion

II.2.2. Les émulsions : un état métastable

Une émulsion constitue un état métastable (sauf pour la microémulsion). Cela signifie qu'après un temps de repos, l'émulsion évolue naturellement vers un état thermodynamique plus stable afin de diminuer le nombre d'interfaces. Plusieurs phénomènes peuvent se produire (Figure II-2).

(cc) BY-NC-ND

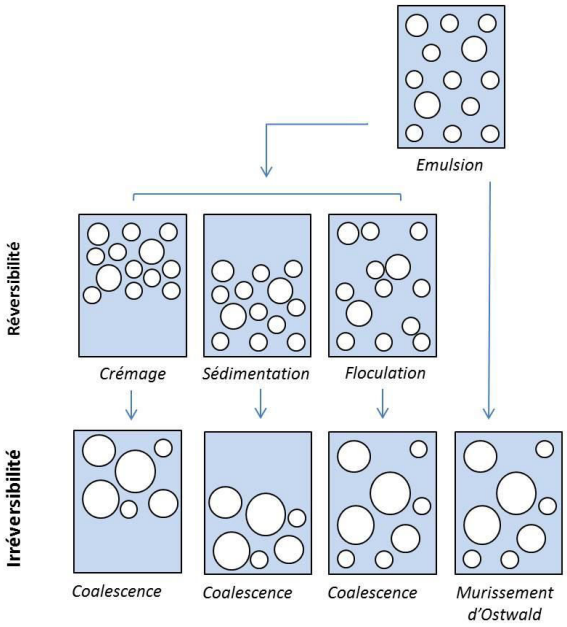


Figure II-2 : phénomènes de déstabilisation d'une émulsion

Le phénomène de crémage ou de sédimentation est caractéristique d'une migration des gouttelettes dispersées. Selon la différence de densité avec la phase continue, le crémage définit un déplacement des gouttelettes vers la surface (collerette) tandis que la sédimentation définit un déplacement des gouttelettes vers le fond (culot) de l'échantillon. Un rapprochement simple des gouttelettes est appelé floculation. Pour limiter ces phénomènes, il faut soit réduire la taille des gouttelettes dispersées, soit augmenter la viscosité de la phase continue, ou encore augmenter la stabilité des interfaces. Ces phénomènes sont réversibles c'est-à-dire que l'état de dispersion initial peut être obtenu à nouveau à l'aide d'une agitation douce [106].

Par opposition aux phénomènes décrits précédemment, la coalescence et le mûrissement d'Ostwald sont des phénomènes irréversibles. La coalescence se traduit par la variation de la taille des gouttelettes due à la rupture du film liquide qui sépare les gouttelettes suivi d'une restructuration sphérique de sorte à minimiser l'interface entre les deux liquides. A terme, une séparation visible des phases immiscibles est observée à l'échelle macroscopique. Le mûrissement d'Ostwald caractérise le transfert de molécules des petites gouttelettes vers les plus grosses.

(cc) BY-NC-ND

Pour éviter les phénomènes de déstabilisation de l'émulsion, il est donc nécessaire d'ajouter des agents spécifiques aux interfaces telles que des molécules amphiphiles et/ou des particules.

II.2.3. Stabilisation des émulsions par des agents spécifiques

II.2.3.1. Utilisation de molécules amphiphiles

La structure des molécules amphiphiles est composée d'un groupement hydrophile qui se place dans la phase aqueuse et d'un groupement hydrophobe qui se place dans la phase huileuse. Ces molécules, aussi appelées surfactants, ont des propriétés tensioactives c'est-à-dire qu'elles abaissent la tension superficielle du liquide dans lequel elles sont introduites. Le choix des surfactants est important car il détermine le sens de l'émulsion. Selon la règle empirique de Bancroft qui relie la solubilité préférentielle du tensioactif vis-à-vis d'une des phases au sens de l'émulsion ; la phase continue est celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. Ainsi un tensioactif soluble dans la phase aqueuse conduit à l'obtention d'une émulsion dite « directe » dont la phase huileuse est dispersé dans l'eau (O/W). Inversement lorsque le tensioactif est soluble dans la phase huileuse, cette dernière constitue la phase continue dans laquelle est dispersée la phase aqueuse (W/O), conduisant à une émulsion dite « inverse » [107]. La solubilité du tensioactif est donnée par une échelle semi empirique appelée indice HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance, qui prend en compte la répartition entre groupes hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule [108].

Une des propriétés principales des molécules amphiphiles est de pouvoir s'auto-assembler dans le liquide pour former des micelles à partir d'une certaine concentration, la concentration micellaire critique (CMC). Ceci permet à la molécule d'augmenter sa solubilité dans le liquide et de constituer un réservoir pour le potentiel chimique des molécules en solution. Le schéma de la Figure II-3 illustre l'influence de la CMC sur la variation de la tension de surface ; au-delà de la CMC, les molécules se regroupent en micelles et ne migrent plus à l'interface.

(cc) BY-NC-ND

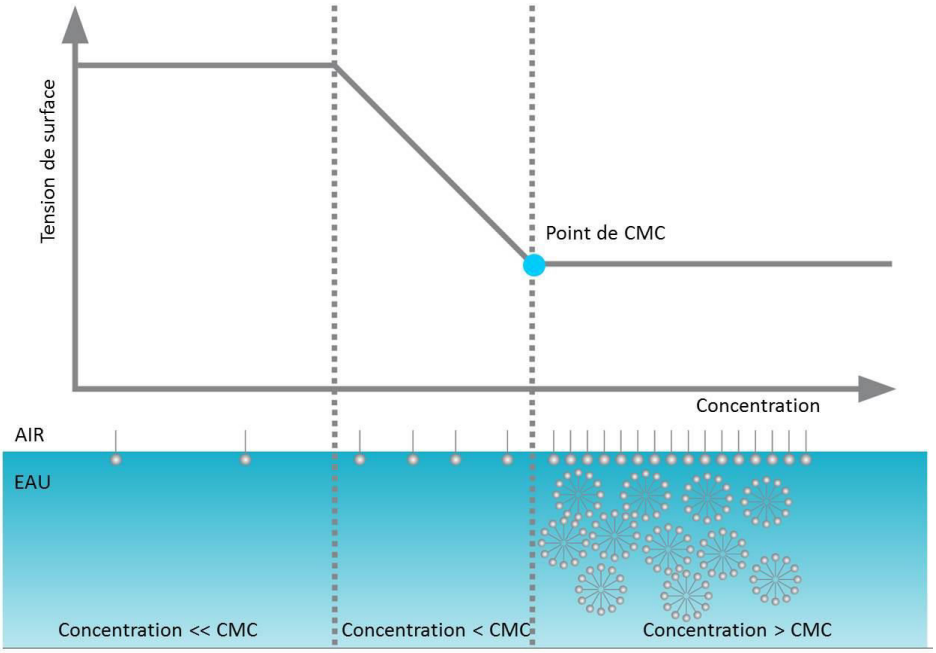


Figure II-3 : variation de la tension de surface d'une solution en fonction de la concentration en surfactant. Publié avec l'autorisation de Biolin Scientific

Ces molécules neutres ou ioniques, en se plaçant aux interfaces créées dans l'émulsion, peuvent générer des forces à distance entre les surfaces des gouttelettes. Les gouttelettes se repoussent sous l'effet de la pression osmotique du système stabilisant (ions, polymère) ce qui rend plus difficile leur coalescence.

II.2.3.2. Utilisation de particules : les émulsions de Pickering

Les travaux de Ramsden (1903) et de Pickering en 1907 [109], [110] ont permis d'introduire une nouvelle famille d'émulsions caractérisée par la présence de particules aux interfaces. La gamme des particules utilisées est large, elle regroupe des particules organiques (latex, bactéries..) ou inorganiques (argile, oxydes, …) [111]. L'intérêt vient du fait que les particules positionnées à l'interface entre les deux liquides exercent des forces de répulsion stériques mais parfois aussi électrostatiques, créant une barrière physique qui permet d'empêcher les phénomènes de coalescence. Certaines particules, notamment les oxydes, sont cependant très hydrophiles et nécessitent d'être modifiées en surface afin d'améliorer leur affinité avec la phase organique. La caractéristique des particules qui se placent à l'interface entre les deux liquides est leur mouillabilité qui est caractérisée par l'angle de contact entre la particule solide et le liquide. Comme le paramètre HLB dans le cas de l'utilisation de

(cc) BY-NC-ND

surfactants, il détermine le type d'émulsion. Pour des particules hydrophiles, l'angle de contact mesuré dans la phase aqueuse est inférieur à 90° et la surface de la particule se situe majoritairement dans le milieu aqueux. L'émulsion est alors constituée de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau [112], [113]. A l'inverse pour les particules hydrophobes, l'angle de contact mesuré dans la phase aqueuse est supérieur à 90° et l'émulsion est constituée de gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile (Figure II-4).

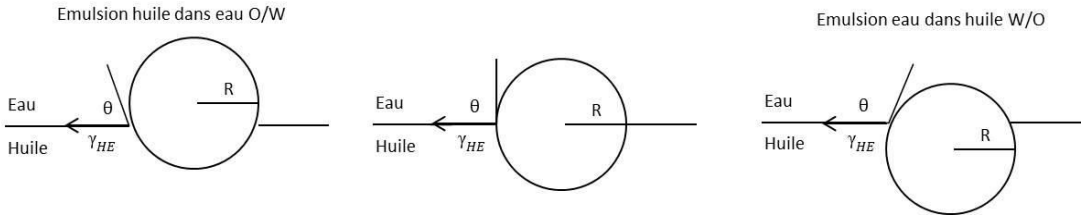


Figure II-4 : position d'une particule sphérique à l'interface huile-eau pour des angles de contact θ : inférieur, égal ou supérieur à 90°

L'énergie de liaison de la particule à l'interface liquide/liquide est évaluée en considérant une particule sphérique de rayon R se trouvant à l'interface γ_{HE} de deux liquides avec un angle de contact θ (Figure II-4). L'énergie ΔG nécessaire pour détacher cette particule est donnée par la relation suivante : $\Delta G = \pi R^2 \gamma_{HE} (1 \pm \cos\theta)^2$.

Pour un angle de contact de 90° correspondant à une particule immergée de façon identique dans les deux liquides, l'énergie peut atteindre un ordre de grandeur de $103 k_B T$ pour une particule de 10nm (où k_B est la constante de Boltzmann et T la température) [114]. L'énergie d'adsorption est alors bien plus importante que celle des surfactants qui est équivalente à l'énergie thermique $k_B T$. L'adsorption des particules solides est considérée comme irréversible contrairement aux surfactants qui sont soumis à des phénomènes continus d'adsorption-désorption.

Les particules modifient la nature de l'interface qui devient robuste et solide tandis que les surfactants ne changent pas la nature de l'interface qui reste liquide. Cette autre constatation est à l'origine de la notion de coalescence limitée. Pour retrouver l'équilibre thermodynamique qu'elles ont perdu lors de l'étape d'émulsification, les gouttelettes coalescent afin de minimiser leur surface. Le phénomène dit de « coalescence limitée » est dû au fait que la coalescence des gouttelettes se trouve stoppée lorsque leur recouvrement en

(cc) BY-NC-ND

particules est optimal. La distribution de taille obtenue est généralement monodisperse. Ainsi la Figure II-5 présente l'évolution de la taille moyenne des gouttelettes dans une émulsion de Pickering stabilisée par la silice. Trois régimes apparaissent : le premier pour lequel la silice est en défaut, et la taille moyenne des gouttelettes est très grande, le deuxième qui correspond à la coalescence limitée, dans lequel la taille moyenne évolue linéairement avec la concentration de particules, et le troisième correspondant à la limite d'émulsification qui ne peut pas créer davantage d'interfaces, la taille moyenne atteint un minimum et des particules libres sont alors présentes en excès dans la phase continue [111], [115].

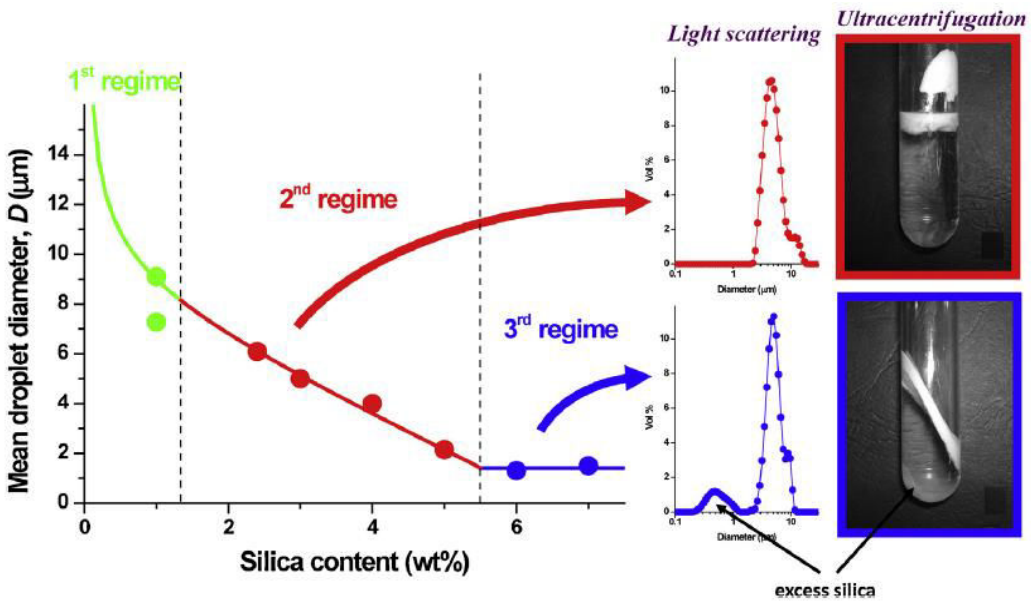


Figure II-5 : taille moyenne des gouttelettes de monomère d'une émulsion o/w de Pickering (l'huile utilisée est le 2-ethylhexyl stéarate). La stabilisation est réalisée par des particules de silice hydrophobes HDK®H30(Wacker) [111]
http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054

L'adsorption des particules dépend de plusieurs facteurs expérimentaux tels que les caractéristiques des particules (mouillabilité, concentration, taille, localisation initiale, forme), la polarité de l'huile, les propriétés rhéologiques des phases et enfin la présence d'additifs (électrolytes, tensioactifs, agents floculants).

(cc) BY-NC-ND

L'ensemble de ces notions a été appliqué aux différentes formulations mises en œuvre dans cette étude en distinguant le mélange avant la polymérisation appelée pré-émulsion, de l'étape de polymérisation conduisant à la synthèse de matériaux hybrides

II.3. Etude des pré-émulsions

La formulation des pré-émulsions est basée sur un mélange styrène / eau additionné de silice colloïdale en phase aqueuse. Une molécule nommée auxiliaire organique peut aussi être introduite pour favoriser la dispersion de l'émulsion.

II.3.1. Les matières premières

II.3.1.1. Le styrène

Le styrène (St) est un monomère fourni par Fisher Scientific ; il est stabilisé avec 10-15 ppm de tert-butylcatechol. Sa masse molaire est de 104,15g/mol et sa masse volumique de 0,906g.cm^{-3}. Sa solubilité dans l'eau est très faible (290mg/L à 20°C) [116].

La présence d'une liaison éthylénique permet à ce monomère de polymériser pour former du polystyrène (Figure II-6).

Figure II-6 : molécule de styrène (St)

II.3.1.2. Les silices

Deux suspensions aqueuses de silice commercialisées par Grace Davison (Columbia USA), le Ludox PX30 et le Ludox TM50 (notés respectivement LPX30 et LTM50), ont été utilisées pour cette première approche expérimentale. Les caractéristiques de ces silices sont regroupées dans le Tableau II-1.

(cc) BY-NC-ND

	Propriétés	Ludox PX30	Ludox TM50
Données fournisseur	Surface spécifique (m^2/g)	230-290	140
	Taille (nm) ± 2nm (calculée)	11	20
	pH	9	9
	Contre-ion stabilisant	Na^+	Na^+
	Concentration (% en masse)	30	50
Mesures	d_{max} (nm) ± 10nm	10	21
	pH ± 0,3	10,1	9
	Potentiel zêta (mV) ± 5mV	-60	-65

Tableau II-1 : caractéristiques des suspensions de silice

La valeur de la taille des silices a été calculée à partir de la surface spécifique et mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (Annexe A1). Les distributions en taille obtenues sont présentées sur la Figure II-7 ; la valeur correspondant au maximum du pic de la distribution coïncide avec celle calculée à partir de la surface spécifique des particules de silice. Ces deux suspensions de silice sont dispersées en milieu basique par ajout de NaOH, l'amplitude du potentiel zêta négatif est élevée et due à une forte densité de groupements hydroxyles ionisés.

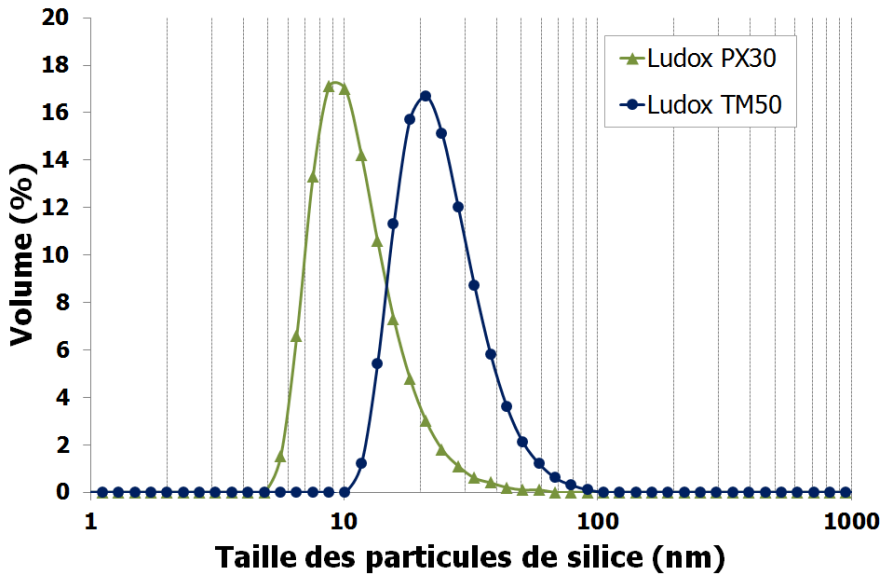


Figure II-7 : distribution en taille des particules de silice

(cc) BY-NC-ND

Les particules de silice Ludox TM50 placées sur un support d'alumine, dans une cellule cryogénique ont été observées au MEB (Figure II-8). Elles semblent sphériques et homogènes en taille. Cette taille a été évaluée en utilisant le logiciel Image J, à 26 nm ± 3nm.

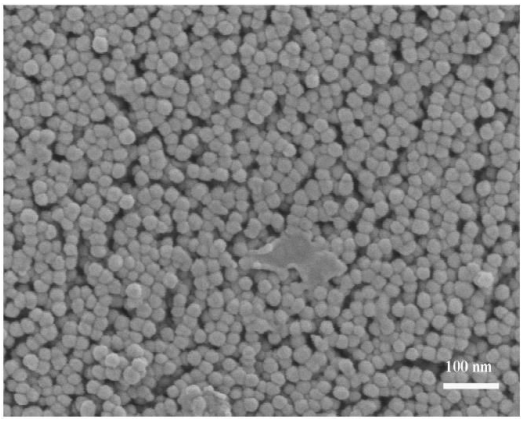


Figure II-8 : image MEB des particules de silice du Ludox TM50 [7]

II.3.1.3. Les auxiliaires organiques

L'addition d'auxiliaires organiques est nécessaire pour permettre la dispersion du monomère dans l'eau, pour déplacer la silice de la phase aqueuse à l'interface entre les deux liquides ou vers les latex en formation lors de la réaction de polymérisation. Trois molécules ont été testées : un macromonomère et deux tensioactifs.

Le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (PEGMA) a déjà été utilisé pour des réactions de polymérisation en présence de silice [101], [53]. Ce macromonomère est neutre, de masse molaire en nombre Mn = 2000g/mol ; il est fourni par Sigma Aldrich et se présente en solution aqueuse concentrée à 50% en masse. Il peut être lié à la silice par liaisons hydrogènes entre les oxygènes du groupement glycol et les hydrogènes des groupements hydroxyles présents à la surface de la silice [30], [101]. Le PEGMA est copolymérisable avec le styrène par l'intermédiaire de la double liaison située sur le groupement acrylate (Figure II-9) et il n'est pas considéré comme un tensioactif.

(cc) BY-NC-ND

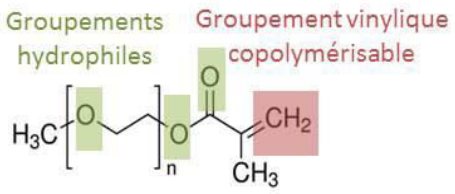


Figure II-9 : molécule de poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (PEGMA)

Ce macromonomère est comparé à d'autres molécules couramment utilisées dans des réactions de polymérisation en émulsion. Le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le polyéthylène glycol nonylphényl ether (NP30) ont été choisis car ce sont des surfactants qui possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe qui pourraient présenter une affinité avec respectivement la silice et la phase organique.

Le dodécylsulfate de sodium ou lauryl de sulfate de sodium (SDS) est un surfactant utilisé fréquemment dans les produits cosmétiques tels que les shampooings mais il est également introduit dans des réactions de polymérisation permettant d'obtenir des latex [117], [31]. Il est fourni par Fisher Scientific sous forme de poudre, sa masse molaire est de 288,38g/mol. Cette molécule amphiphile possède une partie hydrophobe constituée d'une longue chaine hydrocarbonée et une partie polaire constituée par un groupement sulfate (Figure II-10).

Figure II-10 : molécule de dodécylsulfate de sodium

Le Synperonic NP30 (NP30) également appelé polyéthylène glycol nonylphényl ether (ou encore éthoxylate de nonylphénol), est un surfactant non ionique (Figure II-11) fourni par Sigma Aldrich et de masse molaire 680g/mol. Les molécules d'éthyloxates de nonylphénol dont le NP30, sont utilisées dans des formulations pour des applications telles que le nettoyage, le traitement des textiles, etc…. La directive 2003/53/CE limite cependant leur utilisation dans le cas de rejets importants dans l'environnement et des solutions alternatives doivent être trouvées [118]. La synthèse de latex et de particules hybrides par réaction de polymérisation en émulsion a déjà été réalisée avec cette molécule [53]. La présence

(cc) BY-NC-ND

d'oxygènes dans la partie polyéthylène glycol et d'un groupement alcool terminal pourraient permettre l'adsorption, par liaisons hydrogènes, de la molécule avec les groupements hydroxyles présents à la surface de la silice [119]. La présence du groupement benzénique contribue à augmenter le caractère hydrophobe de la molécule.

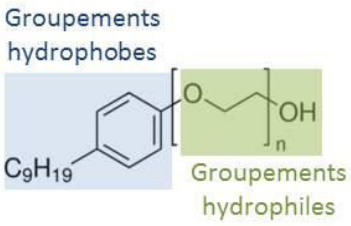


Figure II-11 : molécule de synperonic NP30

Les caractéristiques des auxiliaires organiques sont répertoriées dans le Tableau II-2.

Auxiliaires organiques	**PEGMA**	**SDS**	**NP30**
Charge	neutre	anionique	neutre
Masse molaire (g/mol)	2000	288,38	680
HLB	-	40***	17,1**
CMC (g/L)	-	2,3*	0,16**
Tension de surface (mN/m) ± 1mN/m à 20°C	61 (à 2g/L)	38 (à 2g/L)	46** (à 0,5g/L)

*à titre indicatif [120]

**à titre indicatif, valeurs données par la fiche technique du TERGITOL NP-30 Surfactant par DOW

***calculé avec la formule de Davies et Lin

Tableau II-2 : caractéristiques des molécules utilisées en tant qu'auxiliaire organique

L'indice HLB du SDS est de 40, ce surfactant est donc favorable à la formation d'émulsions O/W. Il forme par ailleurs des micelles sphériques lorsque la concentration dépasse la CMC qui est de l'ordre de 8mmol/L soit 2,3g/L à une température de 21°C [120]. Il en est de même pour le NP30, mais pour une concentration beaucoup plus faible (0,16g/L). La tension de surface des solutions contenant chaque molécule a été mesurée à 20°C pour la comparer à celle de l'eau pure (72mN/m). Le SDS est plus efficace pour faire diminuer la tension de surface de l'eau contrairement au PEGMA qui la fait très peu diminuer (Tableau II-2).

(cc) BY-NC-ND

II.3.2. Mise en œuvre des formulations de pré-émulsions

II.3.2.1. Protocole expérimental

Des émulsions basées sur le mélange de la phase aqueuse contenant de la silice et du monomère ont donc été préparées avec ou sans auxiliaire organique dans la phase aqueuse. Le protocole de préparation des pré-émulsions est présenté sur la Figure II-12. Les particules de silice sont introduites dans la phase aqueuse en présence de l'auxiliaire organique (ou non). Le monomère est ensuite ajouté et l'émulsification effectuée.

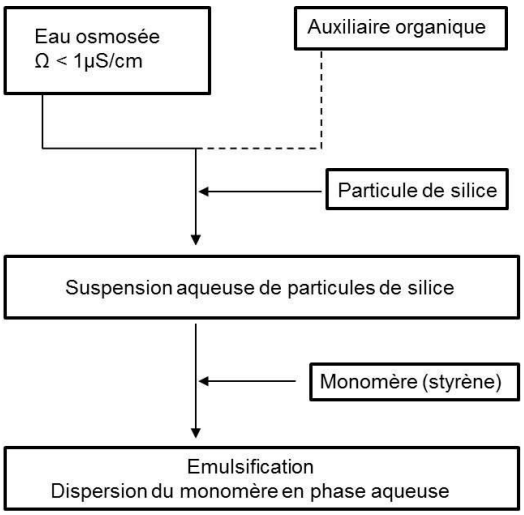


Figure II-12 : protocole de préparation des pré-émulsions

Les « pré-émulsions » ont été préparées avec un Ultra Turrax® (Janke and Kunkel T25) (Figure II-13a.) qui fonctionne sur le principe du rotor-stator (Figure II-13b.). Le mélange est aspiré verticalement et est soumis à des forces de cisaillement fortes dues au mouvement du rotor par rapport au stator. La phase organique est ainsi dispersée en gouttelettes dans la phase aqueuse en traitant la composition pendant 1min à 19000rpm.

(cc) BY-NC-ND

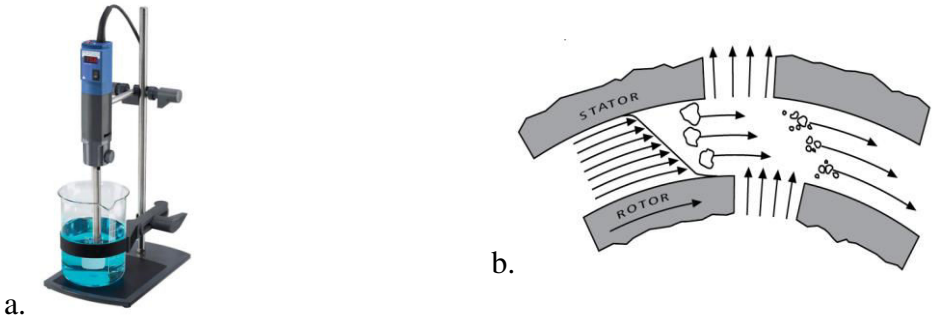


Figure II-13 : a. photo de l'Ultra-Turrax ® T25 digital – b. principe du rotor-stator

L'évolution de la stabilité des émulsions a été suivie grâce au Turbiscan Lab expert. Un échantillon d'émulsion (environ 20mL) est placé dans l'appareil 5 minutes après émulsification et l'étude de l'évolution de l'émulsion est réalisée par des mesures effectuées toutes les 10min pendant 1h puis toutes les heures pendant 24h. Les résultats de l'étude apparaissent sous forme d'un ensemble de courbes. Chaque courbe représente les scans sur l'ensemble de l'échantillon pour un temps donné. (Annexe A2). Les courbes sont traitées avec le logiciel Easysoft qui permet de synthétiser les valeurs obtenues.

Des mesures au granulomètre laser Horiba LA-950-V2 permettent de déterminer la distribution en taille des gouttelettes de monomère. Les prélèvements sont effectués environ 30 minutes après l'émulsification (Annexe A3).

II.3.2.2. Résultats et analyse

II.3.2.2.1. Influence de la nature chimique des auxiliaires organiques

Dans cette partie, l'influence des différentes molécules, présentées au II.3.1.3, sur la stabilité des pré-émulsions est étudiée. Leurs compositions ont été formulées d'après les travaux de N.Sheibat-Othman et al. [101] et adaptées au système de pré-émulsion étudié (Tableau II-3). Ainsi la concentration de PEGMA est fixée à 1,2g/L, celle du NP30 à 3,5g/L en référence à une composition de synthèse de la littérature [53] et celle du SDS à 17,3g/L pour garder le même ratio auxiliaire organique/monomère (en g/L) déterminé par une précédente étude menée au laboratoire sur l'encapsulation de silice par du latex [121]. Il est à noter que les concentrations de SDS et de NP30 sont au-delà de leur CMC.

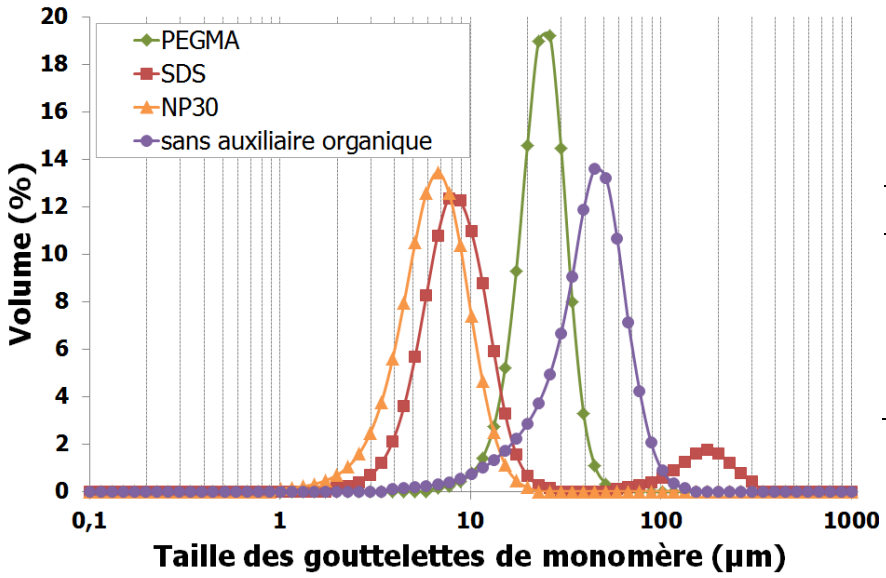
(cc) BY-NC-ND

Monomère (% en v)	Silice (% en m)	Auxiliaire organique (g/L)		
Styrène	L PX30	PEGMA	SDS	NP30
4,1	0,7	1,2 (0,32µmol/m² de silice)	17,3 (33,34µmol/m² de silice)	3,5 (2,83µmol/m² de silice)

Tableau II-3 : composition des pré-émulsions

La Figure II-14 représente la distribution granulométrique des émulsions préparées en fonction de la nature chimique de l'auxiliaire organique. Quelle que soit la formulation, la taille des gouttelettes est supérieure au micromètre, ce qui permet de classer les émulsions formées dans la gamme des macroémulsions.

Toutes les formulations présentent une distribution en taille monomodale excepté celle contenant du SDS. Les émulsions contenant du SDS et du NP30 sont constituées majoritairement de fines gouttelettes qui ont un diamètre inférieur à 10µm, une population très faible de taille supérieure à 100µm est détectée avec le SDS. Le système dont le diamètre des gouttelettes est le plus grand (40µm) est celui qui ne contient aucun auxiliaire organique. Les gouttelettes sont alors près de deux fois plus grosses que celles de l'émulsion avec le PEGMA (25µm).



	Dmoy (µm)
PEGMA	23
SDS	8 et 175
NP30	6
-	41

Figure II-14 : distribution granulométrique des gouttelettes de monomère et diamètres moyens des émulsions avec pour auxiliaires organiques le PEGMA (1,2g/L), le SDS (17,3g/L), le NP30 (3,5g/L) et une émulsion sans auxiliaire organique

(cc) BY-NC-ND

La Figure II-15 donne les résultats de la mesure de turbidité pour chaque échantillon. Elle présente les taux de rétrodiffusion et de transmission de la lumière par les émulsions après 6 heures de préparation en fonction de la hauteur du flacon. De 0 (bas du flacon) à 40mm de hauteur, la lumière est rétrodiffusée avec un pourcentage entre 0 et 20% lorsque respectivement le SDS et le NP30 sont ajoutés, et est transmise entre 40 et 50% avec le PEGMA et sans auxiliaire. Un pic de lumière rétrodiffusée apparaît entre 40 et 45 mm de hauteur pour tous les échantillons. L'intensité du pic est similaire avec le SDS et le NP30 (80%) et plus faible pour les autres formulations. D'après ces résultats, le bas du flacon se clarifie en fonction du temps, un phénomène de crémage se produit dû au fait que la phase dispersée (le styrène) est moins dense que l'eau. La dispersion initiale des gouttelettes influence aussi l'évolution de l'émulsion dans le temps. Sans additif et même avec l'ajout de PEGMA, les gouttelettes de taille élevée (Figure II-14) coalescent davantage, ce qui accélère la migration du styrène vers le haut du flacon associée à la clarification du mélange et à la séparation des deux phases. Avec l'ajout des deux surfactants SDS et NP30, les émulsions sont mieux dispersées, constituées de gouttelettes plus fines, et plus résistantes aux phénomènes de coalescence et de crémage, la clarification du flacon est beaucoup plus lente.

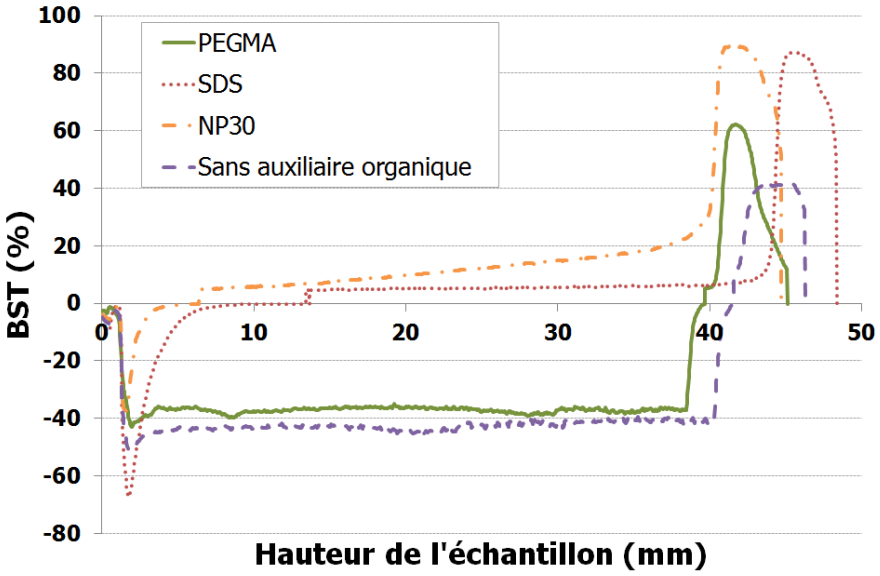


Figure II-15 : analyse en rétrodiffusion et en transmission à t=6h des émulsions avec pour auxiliaires organiques le PEGMA (1,2g/L), le SDS (17,3g/L), le NP30 (3,5g/L) et une émulsion sans auxiliaire organique

(cc) BY-NC-ND

Cette étude permet de conclure que le SDS et le NP30 en tant que tensioactifs dispersent parfaitement l'émulsion, contrairement au PEGMA qui conduit à un état intermédiaire de dispersion.

II.3.2.2.2. Influence de la quantité de silice

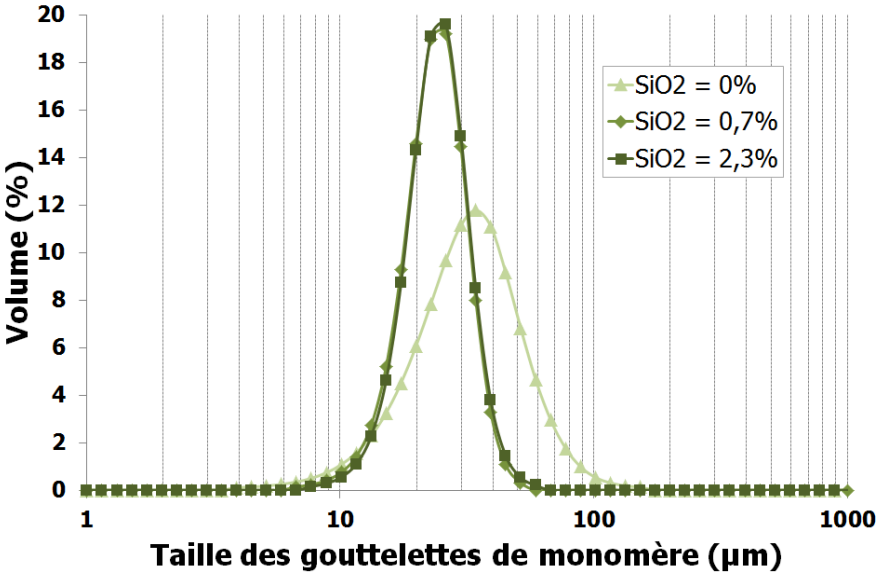
La quantité de silice peut également avoir un effet sur la stabilisation des émulsions dans le temps. L'introduction d'une quantité plus importante de silice a alors été réalisée dans le système formulé avec le PEGMA ; les compositions des pré-émulsions sont présentées dans le Tableau II-4. La teneur en silice a été augmentée d'après les valeurs de la littérature [101], elle est environ trois fois supérieure à la teneur initiale testée.

Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)		**Auxiliaire organique** (g/L)
Styrène	L. PX30		PEGMA
4,1	0,7	2,3	1,2 (0,32 et 0,10 µmol/m^2 de silice)

Tableau II-4 : composition des pré-émulsions

La distribution en taille des gouttelettes de monomère est présentée sur la Figure II-16 ; la mesure effectuée sur une émulsion sans silice est ajoutée. Quelle que soit la concentration de silice, la distribution en taille est monomodale. L'émulsion préparée sans silice présente néanmoins une distribution plus large et une moyenne de taille des gouttelettes plus grande (33µm pour 0% en masse de silice et 23 µm pour 0,7 et 2,3% en masse de silice). Lorsque la silice est présente dans l'émulsion, sa teneur n'influence pas la distribution en taille des gouttelettes de monomère, mais sa présence combinée à celle du PEGMA conduit à des gouttelettes plus fines.

(cc) BY-NC-ND



SiO_2 (%m)	Dmoy (µm)
0	33
0,7	23
2,3	23

Figure II-16 : distribution granulométrique des gouttelettes de monomère et diamètres moyens des émulsions en l'absence de silice et avec 0,7% et 2,3% en masse de silice

Les taux de rétrodiffusion et de transmission de la lumière par les émulsions 6 heures après leur préparation sont présentées Figure II-17. De 0 à 40 mm, la transmission de lumière est constante et est de 25 et 50% lorsque la teneur en silice est respectivement de 2,3 et 0,7% en masse. Pour une distribution en taille similaire, un excès de silice semble conduire à une meilleure dispersion des gouttelettes. Ces nanoparticules portant une densité élevée de charges négatives pourraient contribuer à renforcer les interactions de répulsions entre les gouttelettes de façon analogue à une dispersion sous forme de « halo » de grains céramiques [122]. Il est possible de formuler deux hypothèses ; dans le cas d'une émulsion de Pickering, les émulsions étudiées se placent dans le régime 3 (II.2.3.2) et elles contiennent de la silice en excès dans la phase aqueuse. La silice peut également ne pas se placer (ou de façon très ponctuelle) à l'interface styrène/eau.

(cc) BY-NC-ND

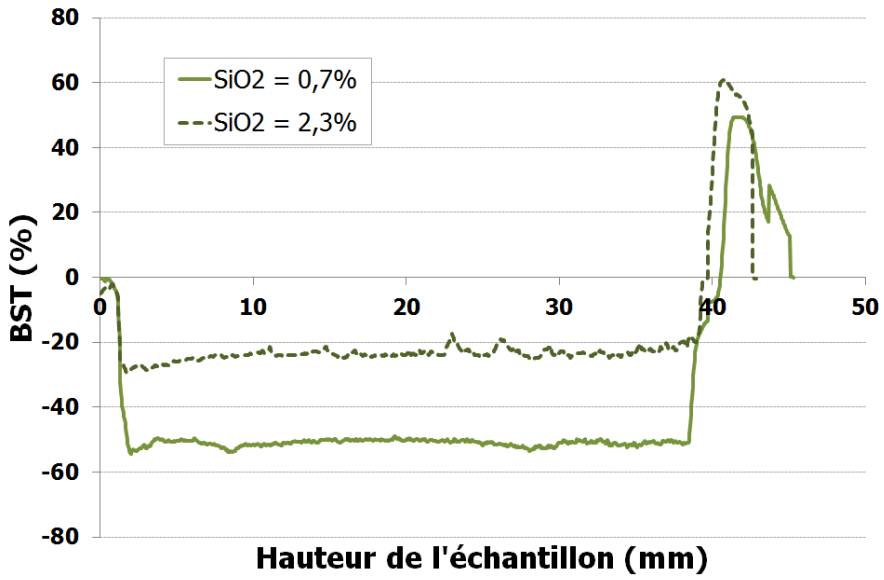


Figure II-17 : analyse en rétrodiffusion et en transmission à t=6h des émulsions lorsque la silice est introduite à 0,7% et à 2,3% en masse

Le PEGMA possédant une faible mais néanmoins réelle action tensioactive, agit pour stabiliser les gouttelettes de monomère formées par l'émulsification mais sa présence est insuffisante et ces dernières sont amenées à floculer voire coalescer. Pour favoriser les interactions silice/PEGMA et ainsi améliorer la stabilisation des gouttelettes de monomère, la suspension de silice et de PEGMA a ainsi été préparée 12 heures avant les procédures de « pré-émulsions » et de synthèse.

II.3.2.2.3. Influence du temps d'adsorption du PEGMA sur la silice

D'après la littérature, une préparation réalisée à l'avance peut être bénéfique pour l'adsorption par liaisons hydrogène entre les oxygènes des groupements éthylènes glycol du macromonomère et les groupements hydroxyles de la silice [53]. Les compositions ont été formulées avec 2,3% en masse de silice (Tableau II-5).

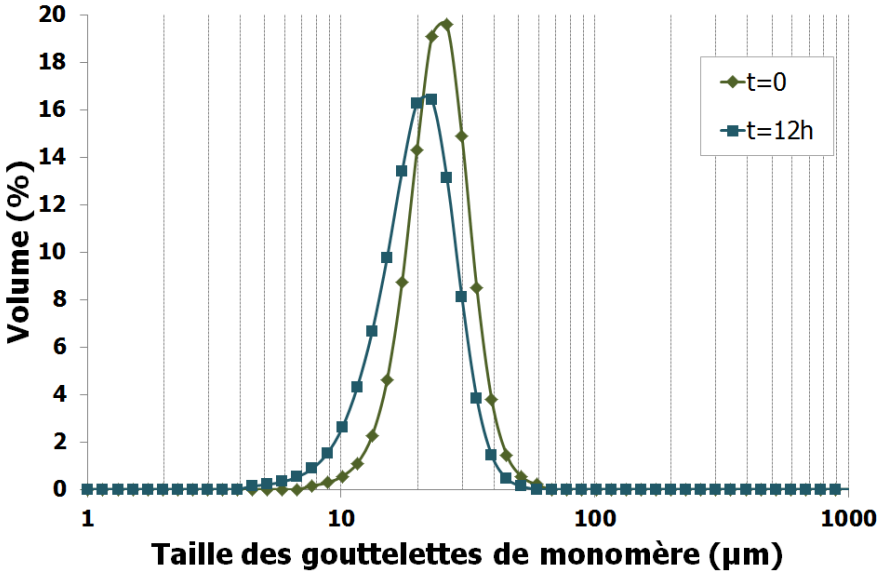
Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)	**Auxiliaire organique** (g/L)
Styrène	L. PX30	PEGMA
4,1	2,3	1,2 (0,10µmol/m^2 de silice)

Tableau II-5 : composition des pré-émulsions

(cc) BY-NC-ND

Après 12h de mélange, le monomère a été ajouté pour procéder à l'émulsification.

La distribution en taille des gouttelettes de monomères (Figure II-18) est très peu influencée par le temps d'adsorption. Les distributions en taille sont monomodales et la taille moyenne des gouttelettes de monomère est d'environ 23µm.



Temps (h)	Dmoy (µm)
0	23
12	23

Figure II-18 : distribution granulométrique des gouttelettes de monomère et diamètre moyen des émulsions avec de la silice + PEGMA avec et sans temps d'adsorption

Les taux de rétrodiffusion et de transmission de la lumière par les émulsions 6 heures après leur préparation sont présentées Figure II-19. La transmission est uniforme sur l'échantillon de 0 à 40mm. Le taux de lumière rétrodiffusé est de 15% supérieur lorsque la silice et le PEGMA ont été préalablement mélangés pendant 12 heures. Le phénomène de coalescence dans le crémage pourrait être ralenti avec un temps d'adsorption plus long.

(cc) BY-NC-ND

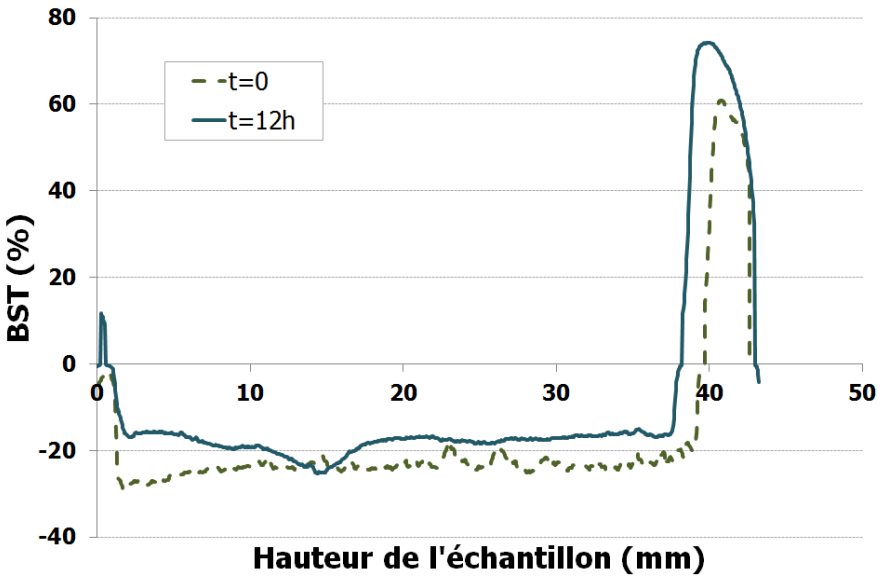


Figure II-19 : analyse en rétrodiffusion et en transmission à t=6h pour des émulsions avec de la silice + PEGMA avec et sans temps d'adsorption

De l'étude de dispersion des pré-émulsions ((eau + silice) + styrène), il s'avère qu'un additif organique est nécessaire pour à la fois limiter la coalescence des gouttelettes de styrène et rendre la silice plus hydrophobe.

A priori, une molécule anionique telle que le SDS migre à l'interface eau/styrène mais ne doit pas s'adsorber sur la silice chargée négativement. Les molécules neutres que sont le NP30 et le PEGMA doivent mieux satisfaire le compromis entre adsorption sur la silice et dispersion du styrène dans l'eau et permettre à la silice de migrer à l'interface des gouttelettes. Lorsque l'interaction entre la silice et la molécule se fait par liaisons hydrogène, un temps d'adsorption plus long et une teneur élevée de silice limite la coalescence des gouttelettes d'émulsion.

Même si le compromis entre stabilité de l'émulsion et migration de la silice aux interfaces n'est pas complétement atteint, les différentes formulations ont été mise en œuvre avec un amorceur. La pré-émulsion préparée avec le PEGMA moins stable dans le temps que celle préparée avec le SDS ou le NP30 a aussi été mise en œuvre parce que cette molécule porte une double liaison susceptible de copolymériser avec le styrène et former des liaisons covalentes PEGMA-latex favorisant ainsi l'adsorption de la silice.

(cc) BY-NC-ND

II.4. Réaction de polymérisation

II.4.1. Mise en œuvre des réactions de synthèse

II.4.1.1. Protocole expérimental

Le dispositif de synthèse est schématisé sur la Figure II-20a. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant, la pré-émulsion est introduite dans le ballon sous agitation à 700rpm. Le mélange est balayé par un flux d'azote pour le protéger de l'oxygène de l'air. La température du bain est fixée à 70°C, soit la température de synthèse utilisée habituellement pour le polystyrène. Une quinzaine de minutes est ensuite nécessaire à l'homogénéisation du mélange. L'amorceur, le persulfate de sodium NaPS fourni par Acros Organics (Figure II-20b.) est dissout dans 20mL d'eau osmosée, et est ensuite introduit dans le ballon.

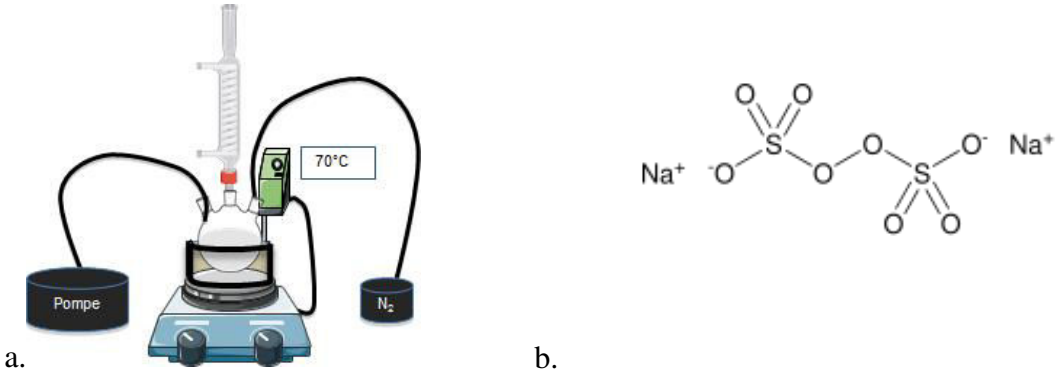


Figure II-20 : a. montage expérimental – b. molécule de persulfate de sodium NaPS

Cet amorceur, très utilisé dans les réactions de polymérisation avec des monomères tels que le styrène, est hydrophile, se solubilise dans l'eau en apportant les ions sodium et se décompose sous l'effet de la chaleur en deux radicaux $SO_4^{-\bullet}$.

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{-\bullet}$$

Quinze minutes après l'ajout de l'amorceur, le volume restant de monomère est ajouté à l'aide d'une pompe péristaltique ISMATEC IPC utilisée pour délivrer les 25g de monomère en continu avec un débit d'environ 9,15g/h [101]. Une tubulure en fluoroélastomère, adaptée au passage de certains solvants spécifiques, (Fluran HCA F-5500-A) a été utilisée.

(cc) BY-NC-ND

L'introduction de monomère de façon semi-continue par l'intermédiaire d'une pompe est réalisée dans le but d'éviter une compétition de stabilisation par les particules solides et les auxiliaires organiques entre les latex formés et les gouttelettes de monomères présentes dans le milieu. Des améliorations au niveau du taux de conversion et de la taille des particules obtenues permettent de penser qu'en introduisant le monomère en continu, la stabilisation des nuclei (prémices des latex) est favorisée dans un premier temps et la croissance de ces derniers se fait grâce au monomère apporté dans un deuxième temps [101]. Cette façon de procéder a favorisé l'obtention de particules décorées lors de précédents travaux et donc constitue notre base de travail [123].

Après l'ajout de l'amorceur, le mélange est maintenu dans le dispositif de synthèse pendant six heures durant lesquelles des prélèvements réguliers ont permis de contrôler la taille des particules et le taux de conversion du styrène en polystyrène.

La taille moyenne des particules a été mesurée à l'aide du Zetasizer nanoseries ZS de Malvern basé sur le principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) (Annexe A1). Les échantillons prélevés ont été ensuite pesés et déposés dans une étuve à 50°C afin de laisser évaporer l'eau et se volatiliser le styrène qui n'aurait éventuellement pas réagi et de pouvoir évaluer ainsi le taux de conversion du styrène en polystyrène durant la synthèse.

Le taux de conversion TC du styrène a été calculé par la formule suivante :

$$TC = \frac{m_S\% - m_A\%}{m_M\%}$$

Le pourcentage de latex en suspension est déterminé à partir du pourcentage de matière solide dans l'échantillon prélevé (m_S) auquel est soustrait le pourcentage de matière solide (m_A) introduite autre que le styrène (particules solides, auxiliaire organique, amorceur). Ce pourcentage de latex est ensuite divisé par le pourcentage de styrène dans l'émulsion (m_M) (ce qui correspond au pourcentage de latex en suspension maximal théorique, la réaction de polymérisation étant totale).

Le produit de la synthèse est ensuite dialysé pour éliminer les espèces présentes dans le milieu et n'ayant pas réagi (comme le PEGMA en surplus). La membrane de dialyse, membrane Cellu. Sep. T4 est caractérisé par une MWCO (Molecular Weight Cut Off)

(cc) BY-NC-ND

comprise entre 12000 et 14000g/mol. Les espèces de masse molaire inférieure à ces tailles peuvent donc être éliminées et la dialyse est renouvelée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une conductivité proche de celle de l'eau (de l'ordre du µS/cm). L'excès de silice n'est cependant pas éliminé car celle-ci est trop grosse pour passer à travers les pores de la membrane. En accord avec la littérature [124], [97], des essais de centrifugation et de filtration sous vide ont été réalisés mais à l'issu de ces expériences, les latex se sont trouvés déformés et cette méthode n'a pas été retenue. Les échantillons prélevés et observés au MET (JEOL 2100F) présentent donc parfois de la silice en excès visible. Cependant les dilutions importantes (environ 10000 fois avant d'être déposés respectivement sur une grille en carbone ou sur un plot poli miroir et soumis à un séchage lent (température ambiante pour ne pas dégrader les échantillons) requises pour l'observation des particules de latex décorées permettent de conclure quant à l'adsorption des particules de silice à la surface du latex.

II.4.1.2. Résultats et analyse

A partir du même protocole expérimental de synthèse, l'influence sur les caractéristiques des latex obtenus, de la composition chimique et de la concentration des auxiliaires organiques, de la teneur et de la taille de la silice, du temps d'adsorption du PEGMA sur la silice a été étudiée.

II.4.1.2.1. Influence de la nature chimique des auxiliaires organiques

Les compositions des synthèses sont celles des pré-émulsions étudiées au II.3.2.2.1 auxquelles ont été ajoutés l'amorceur et le reste du monomère (17% de la masse totale de monomère à introduire) ; elles sont présentées dans le Tableau II-6.

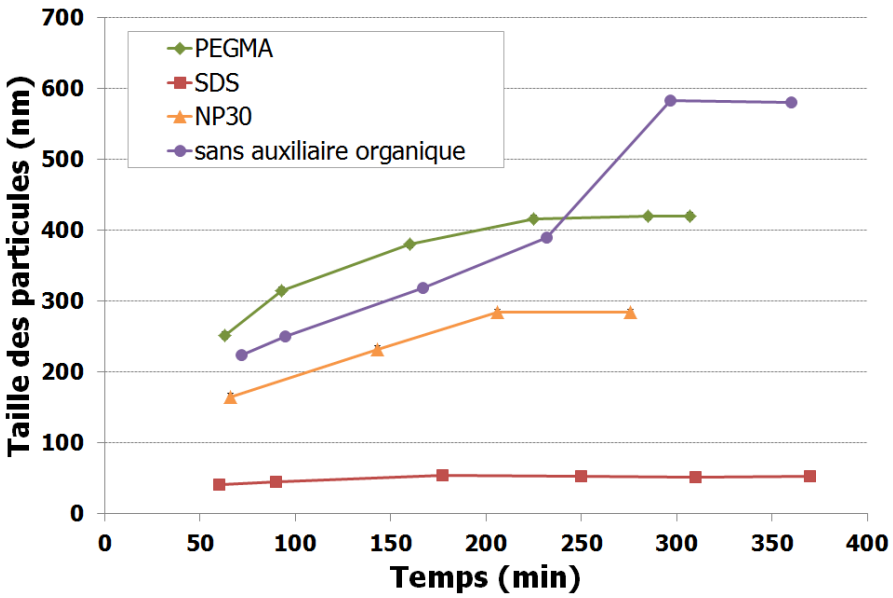
Monomère	**Silice**	**Auxiliaire organique**			**Amorceur**
(% en v)	(% en m)		(g/L)		(g/L de St)
Styrène	L. PX30	PEGMA	SDS	NP30	NaPS
15,3	0,6	1,0 (0,32µmol/m^2 de silice)	15,0 (33,34 µmol/m^2 de silice)	3,0 (2,83 µmol/m^2 de silice)	5,5

Tableau II-6 : composition des formulations pour les synthèses

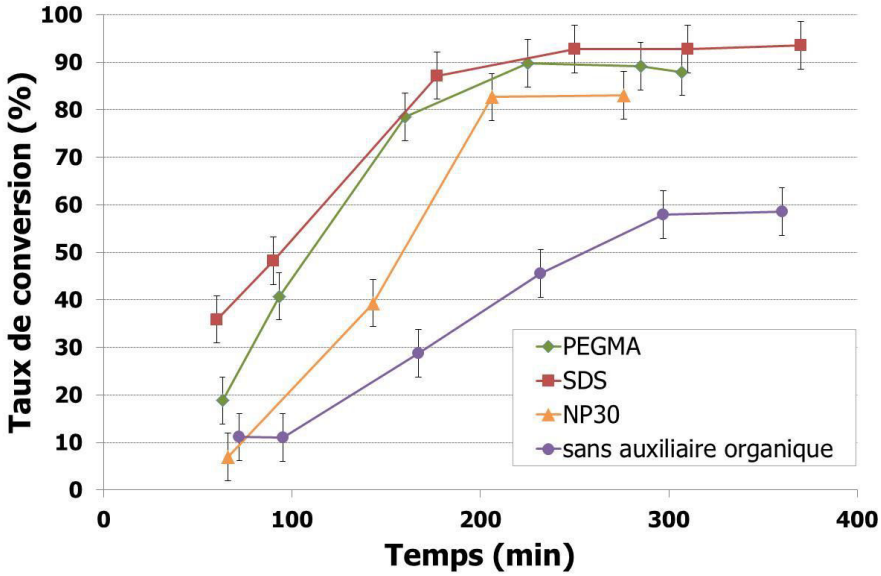
(cc) BY-NC-ND

Les Figure II-21a. et b représentent respectivement l'évolution de la valeur moyenne de la taille des latex obtenus et le taux de conversion du styrène en fonction du temps de réaction. L'évolution de la distribution en taille des latex en formation au cours de la synthèse est présentée en annexe A4. L'utilisation d'un auxiliaire organique permet de convertir au moins 80% de styrène en moins de 200 minutes de réaction. Sans auxiliaire organique, le taux de conversion ne dépasse pas 60% même après un temps très long de réaction. Généralement, les latex présentent une distribution en taille monomodale. C'est avec le tensioactif SDS, que la plus petite taille (53nm) est obtenue. Pour les autres formulations, la première mesure conduit à une taille plus élevée qui augmente pendant la synthèse pour atteindre respectivement 300, 430 et 595nm avec le NP30, le PEGMA et sans auxiliaire. Cette gamme de taille des particules de latex obtenus est très différente de celle des gouttelettes des pré-émulsions mesurée entre 20 et 43 µm. Les taux de conversion calculés au cours de la réaction (Figure II-21b.) montrent une cinétique de réaction rapide, 90% de styrène polymérisé en 4h de réaction, pour les formulations avec le PEGMA et le SDS. La synthèse avec le NP30 présente une cinétique moins rapide et un taux de conversion final de 80% et sans surfactant, le taux de conversion est le moins élevé (60%). Aucune formulation ne conduit à 100% de taux de conversion et il est possible d'observer des particules déposées sur les parois du ballon lors des réactions de synthèse. Même si la distribution granulométrique s'élargit au cours de la synthèse, ce sont les nuclei formés au début de la réaction qui augmentent leur taille jusqu'à ce que le taux de conversion atteigne son maximum (annexe A4).

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure II-21 : évolution en fonction du temps a. de la taille des latex – b. du taux de conversion du styrène en latex lorsque les auxiliaires organiques PEGMA (1g/L), SDS (15g/L), NP30 (3g/L) sont présents et dans le cas d'une émulsion sans auxiliaire organique

Des observations au MET des latex obtenus ont été réalisées sur les compositions formulées avec les auxiliaires organiques (Figure II-22). Les latex observés ont une taille similaire à celle mesurée par DLS mais seule l'addition de PEGMA conduit à l'adsorption de la silice sur les latex (Figure II-22a.). En ajoutant du SDS (Figure II-22b.), les particules de latex de quelques dizaines de nanomètre sont collées les unes aux autres et avec du NP30 les latex semblent homogènes en taille (Figure II-22c.).

(cc) BY-NC-ND

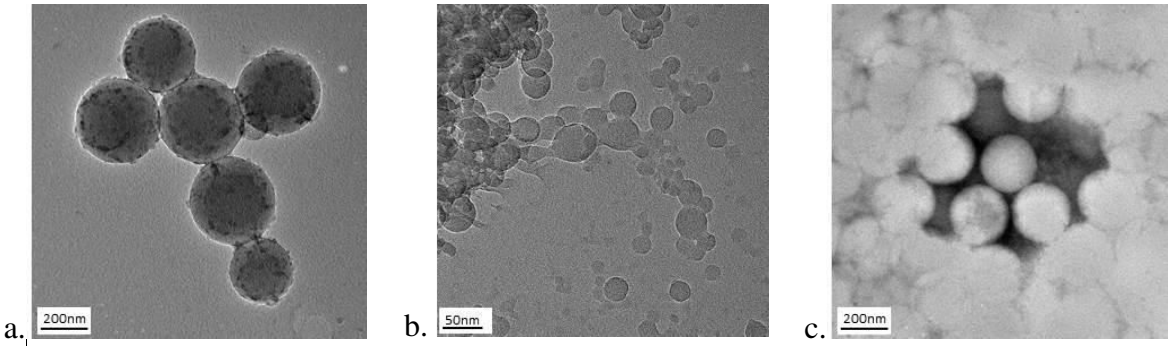


Figure II-22 : images MET de particules obtenues par polymérisation en émulsion en présence de a. PEGMA (1g/L) - b. SDS (15g/L) –c. NP30 (3g/L)

En considérant les concentrations de chaque réactif, les tailles des gouttelettes des pré-émulsions et les tailles des latex, il est possible de proposer des hypothèses sur les mécanismes de la réaction de polymérisation. Avec les tensioactifs SDS et NP30, dont les concentrations sont supérieures à leur CMC, un mécanisme de polymérisation micellaire ou hétérogène est envisagé dans lequel les micelles (5 à 10 nm) de tensioactifs « piègent » les molécules de monomères. Les radicaux, produits par l'ajout de l'amorceur, réagissent avec le monomère pour former des centres actifs qui lorsqu'ils rassemblent plusieurs molécules deviennent des oligomères. Le caractère hydrophobe de ces entités oriente leur réactivité vers les micelles, ce qui constitue alors les prémices des particules polymériques. Une étape de croissance se déroule ensuite, les gouttelettes de monomère servent de réservoir pour approvisionner la réaction de polymérisation qui se déroule à l'intérieur des micelles. Les micelles n'ayant pas accueilli de centre actif se vident de leur monomère au profit des réactions de polymérisation. La réaction de polymérisation se termine lorsque le monomère présent en phase aqueuse est complètement consommé. Le tensioactif et l'amorceur peuvent contribuer à la stabilisation des latex formés. La concentration en SDS étant largement supérieure à la CMC, les micelles nombreuses, offrent une surface de réactivité très grande ce qui produit beaucoup de nuclei et une taille de latex petite (50 nm) par rapport aux autres auxiliaires. La molécule de SDS et des radicaux de l'amorceur dispersent les latex avec une charge négative ce qui empêcherait l'adsorption de la silice [31], [42].

(cc) BY-NC-ND

II.4.1.2.2. Influence de la concentration en auxiliaire organique – cas du SDS

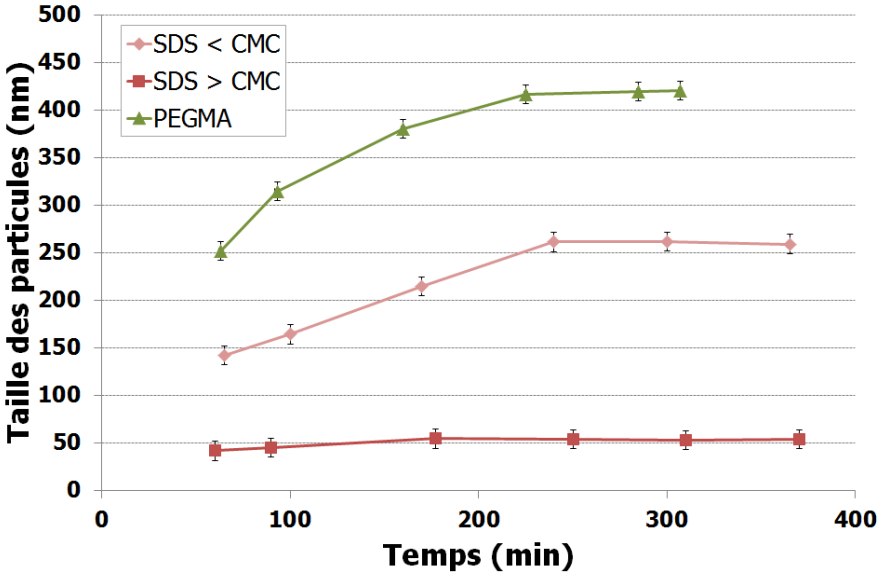
La pré-émulsion faisant intervenir une concentration en SDS inférieure à la CMC présente des caractéristiques similaires à celle préparée avec une concentration supérieure à la CMC. Les compositions des synthèses sont celles des pré-émulsions étudiées auxquelles ont été ajoutés l'amorceur et le monomère en continu ; elles sont présentées dans le Tableau II-7

Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)	**Auxiliaire organique** (g/L)			**Amorceur** (g/L de St)
Styrène	L.PX30	SDS		PEGMA (g/L)	NaPS
15,3	0,6	1,0 (< CMC) (2,22µmol/m^2 de silice)	15,0 (> CMC) (33,34µmol/m^2 de silice)	1,0 (0,32µmol/m^2 de silice)	5,5

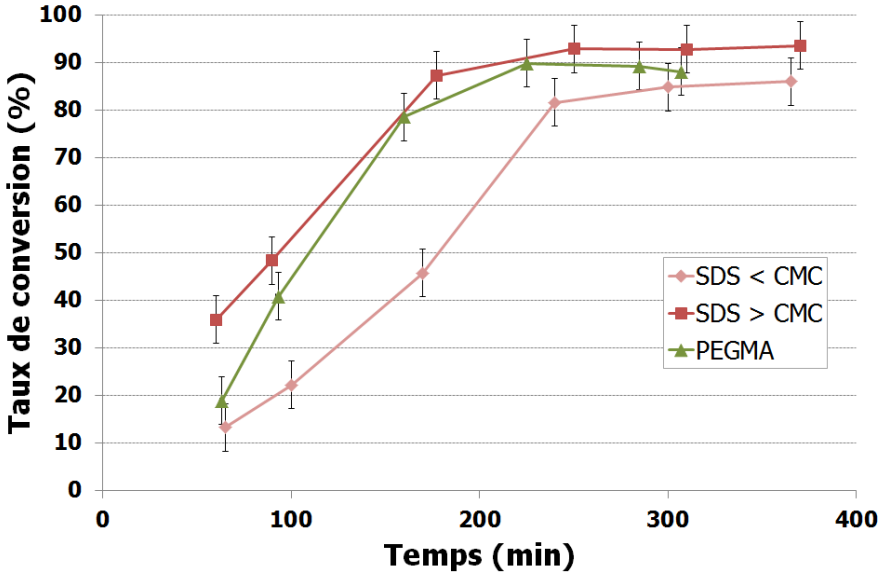
Tableau II-7 : compositions des formulations pour les synthèses

L'évolution de la taille des particules et du taux de conversion du styrène en polystyrène sont présentés sur la Figure II-23 a. et b. Lorsque la concentration en SDS est inférieure à la CMC, la taille des particules croit de façon linéaire pendant environ 250 minutes et ensuite se stabilise à 260nm ce qui est beaucoup plus élevé que la taille de 53nm obtenue pour une concentration en SDS supérieure à la CMC. La taille des latex formés reste toutefois plus petite que celle obtenue avec le PEGMA (environ 420nm). Le taux de conversion correspondant augmente de façon continue jusqu'à 250 minutes pour atteindre une valeur maximale de 85%.

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure II-23 : évolution en fonction du temps a. de la taille des latex –b. du taux de conversion du styrène en latex lorsque le SDS avec une concentration C> CMC (15g/L), C< CMC (1g/L), et le PEGMA (1g/L) sont présents

Lorsque la concentration en SDS est inférieure à celle de la CMC, les latex sont couverts partiellement par des amas de particules de silices et par les molécules de SDS (Figure II-24). Ces dernières pourraient former un film visible autour de la particule de latex. Il semblerait que la silice observée soit celle présente en excès dans l'émulsion et qu'elle ne soit pas vraiment adsorbée sur le latex.

(cc) BY-NC-ND

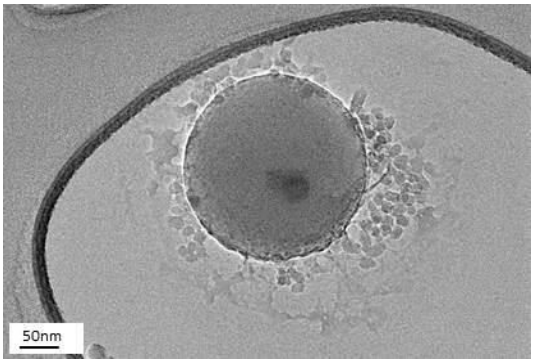


Figure II-24 : image MET de particule obtenue par polymérisation en émulsion en présence de SDS (<CMC ; 1g/L)

Sans présence de micelles en phase aqueuse, la formation de nuclei se fait par précipitation des oligomères sous forme de pelote, afin de minimiser leurs interactions avec l'eau. Ces nuclei sont stabilisés par l'amorceur hydrosoluble et le tensioactif. La croissance continue soit par alimentation des nuclei en monomère via les gouttelettes de monomère servant de réservoirs, soit par floculation avec d'autres nuclei. La taille des latex est ainsi plus élevée que celle de ceux obtenus à partir de micelles. Ce mécanisme est aussi envisagé avec le PEGMA qui ne forme pas de micelles mais qui présente néanmoins un effet tensioactif.

II.4.1.2.3. Influence de la quantité de silice

Les compositions des synthèses sont celles des pré-émulsions étudiées au II.3.2.2.2 auxquelles ont été ajoutés l'amorceur et le reste de monomère ; elles sont présentées dans le Tableau II-8.

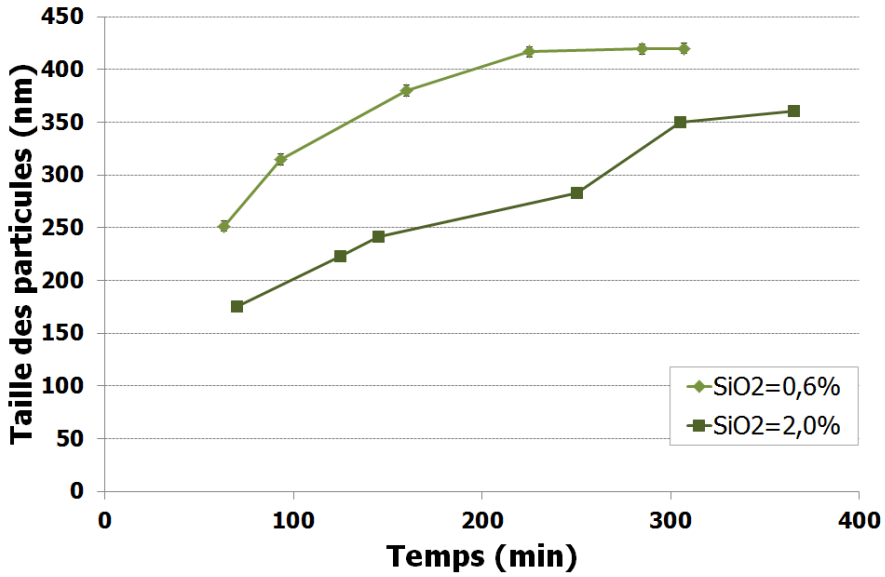
Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)	**Auxiliaire organique** (g/L)	**Amorceur** (g/L de St)
Styrène	L. PX30	PEGMA	NaPS
15,3	0,6 2,0	1,0	5,5
		(0,32µmol/m^2 de silice) (0,10µmol/m^2 de silice)	

Tableau II-8 : compositions des formulations pour les synthèses

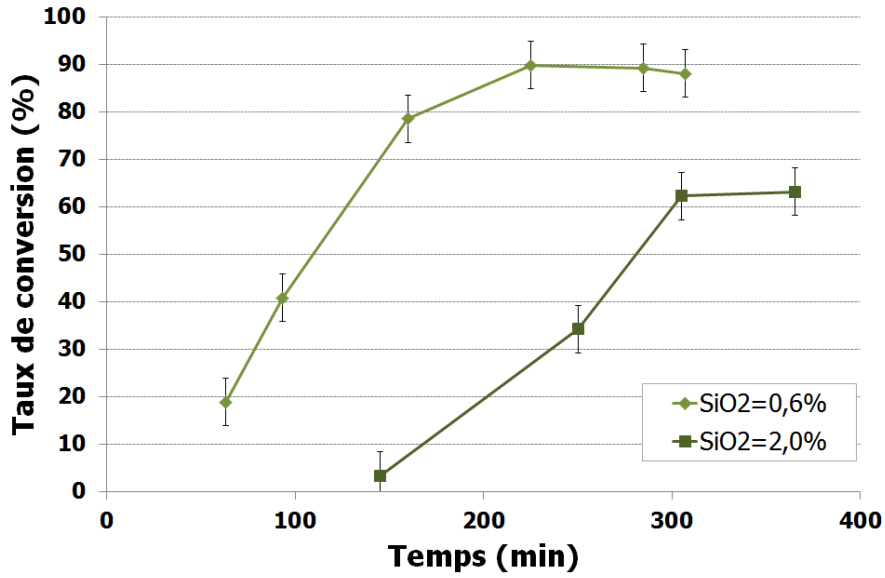
Les évolutions des tailles de latex et du taux de conversion sont présentées sur la Figure II-25 a. et b.. Une augmentation de la concentration en silice conduit à une diminution d'environ 100nm de la taille des particules obtenues. Parallèlement, le taux de conversion du styrène en polystyrène n'est seulement que d'environ 60% alors qu'il peut atteindre 90% si la

(cc) BY-NC-ND

silice est présente à 0,6% en masse. En présence de PEGMA, les nuclei sont formés à partir de la précipitation des oligomères, la silice nanométrique présente dans la phase continue de l'émulsion pourrait limiter ce phénomène de précipitation ce qui défavoriserait la réaction de polymérisation et conduirait à des latex plus petits [101].



a.

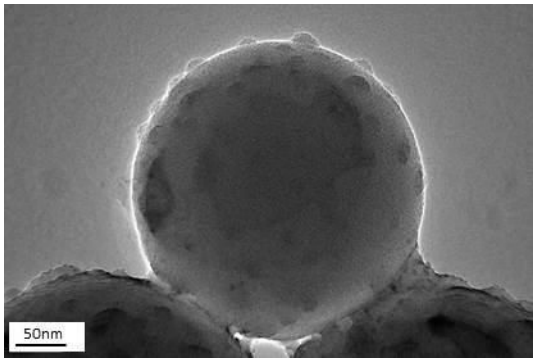


b.

Figure II-25 : évolution en fonction du temps a. de la taille des latex –b. du taux de conversion du styrène en latex lorsque la silice est présente à 0,6% et à 2% en masse

Les observations MET (Figure II-26) montrent des particules de latex avec quelques particules de silice adsorbées.

(cc) BY-NC-ND

a. 

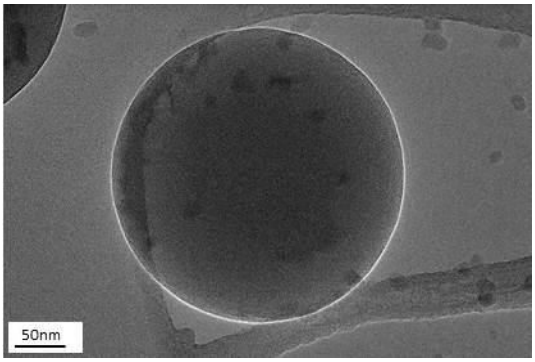
b. 

Figure II-26 : images MET de particules obtenues par polymérisation en émulsion en présence de silice a. SiO_2 =0,6% en masse, b. SiO_2 =2,0% en masse

II.4.1.2.4. Influence du temps d'adsorption du PEGMA sur la silice

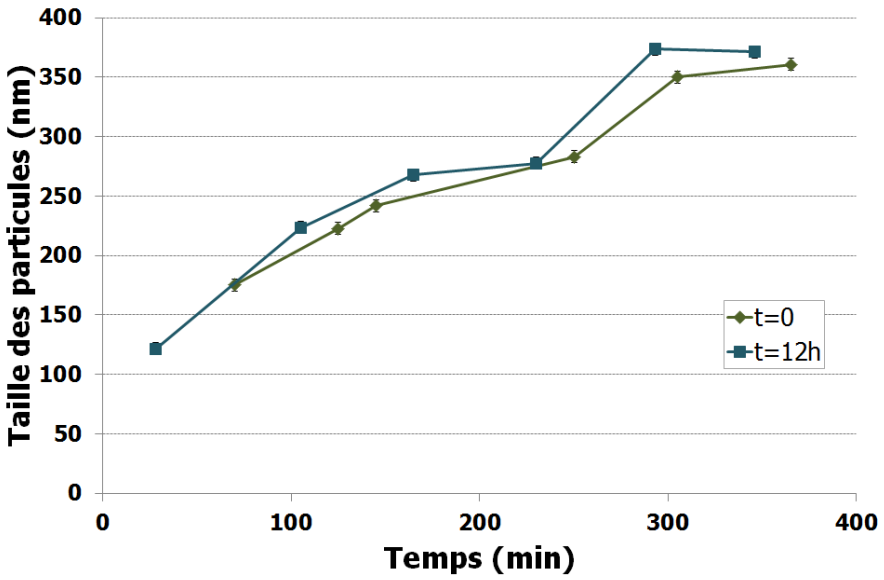
Les compositions des synthèses sont celles des pré-émulsions étudiées au II.3.2.2.3 auxquelles ont été ajoutés l'amorceur et le reste de monomère ; elles sont présentées dans le Tableau II-9.

Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)	**Auxiliaire organique** (g/L)	**Amorceur** (g/L de St)
Styrène	L. PX30	PEGMA	NaPS
15,3	2,0	1,0 (0,10µmol/m^2 de silice)	5,5

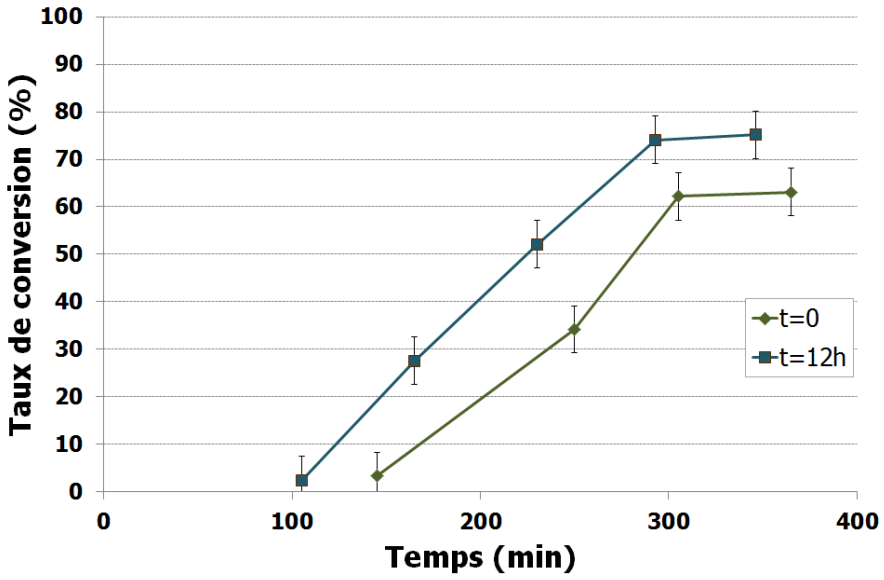
Tableau II-9 : compositions des formulations pour les synthèses

L'évolution en taille est similaire pour les deux formulations (avec et sans temps d'adsorption de 12 heures pour le PEGMA), et la taille finale des particules se situe autour de 375nm (Figure II-27a.). Le taux de conversion est plus élevé lorsque les particules de silice ont été mises en contact avec le PEGMA la veille de la synthèse (Figure II-27b.).

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure II-27 : évolution en fonction du temps a. de la taille des latex –b. du taux de conversion du styrène en latex lorsque la silice et le PEGMA sont présents avec et sans temps d'adsorption

Les images obtenues au MET (Figure II-28) montrent des particules de latex sphériques et homogènes en taille (de l'ordre de 310nm) avec des particules de silice à la surface des latex. La molécule de PEGMA favoriserait l'adsorption de la silice à la surface des latex même en présence de NaPS comme amorceur.

(cc) BY-NC-ND

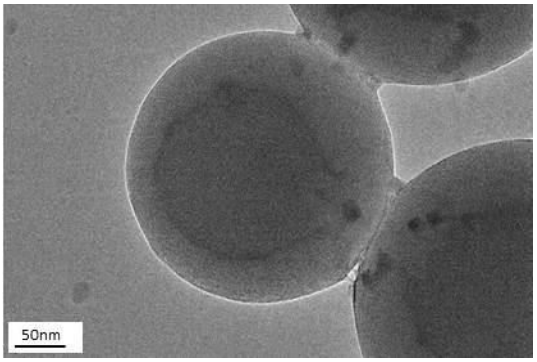


Figure II-28 : image MET de particules obtenues par polymérisation en émulsion en présence de silice + PEGMA après un temps d'adsorption de 12h

II.4.1.2.5. Influence de la taille des particules de silice

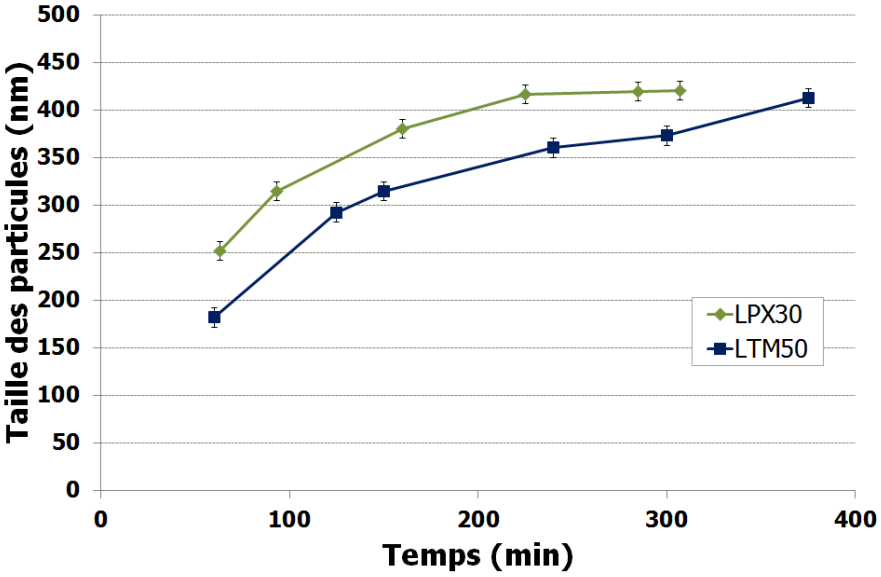
Le Ludox TM50 a été introduit à la place du Ludox PX30 ; le diamètre des grains est ainsi multiplié par deux et la surface spécifique divisée par deux. La teneur en PEGMA a été adaptée à la surface spécifique du Ludox TM50 [53]. Les compositions sont récapitulées dans le Tableau II-10.

Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)		**Auxiliaire organique** (g/L)	**Amorceur** (g/L de St)
Styrène	L. PX30	L. TM50	PEGMA	NaPS
15,3	0,6		1,0 (0,32 µmol/m^2 de silice)	5,5
21,4		0,8	0,8 (0,36 µmol/m^2 de silice)	5,5

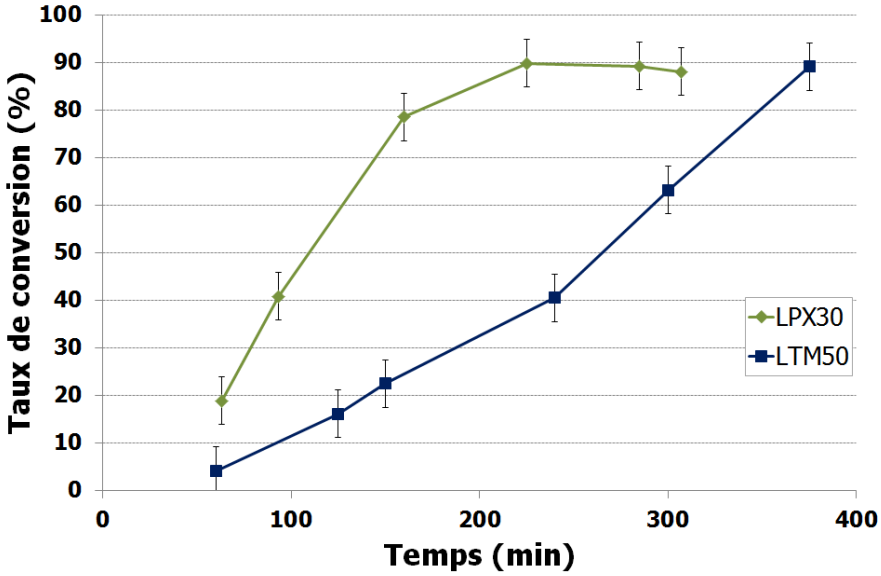
Tableau II-10 : composition des formulations pour les synthèses

Les évolutions de la taille des latex et du taux de conversion du styrène en latex de polystyrène sont présentées en Figure II-29a. et b. Dans les deux cas, les latex croissent de façon régulière au cours du temps conduisant à une taille de 420nm en fin de réaction. Les taux de conversion du styrène en polystyrène évoluent de façon continue au cours de la synthèse et atteignent dans les deux cas environ 90%. Cependant, avec le Ludox PX30, le taux de 90% est atteint au bout de 250 minutes alors qu'il faut 6 heures avec du Ludox TM50.

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure II-29 : évolution en fonction du temps a. de la taille des latex – b. du taux de conversion du styrène en latex en présence de Ludox PX30 (11nm) et de Ludox TM50 (20nm)

La Figure II-30 montre que la molécule de PEGMA permet aussi l'adsorption de la silice du Ludox TM50.

(cc) BY-NC-ND

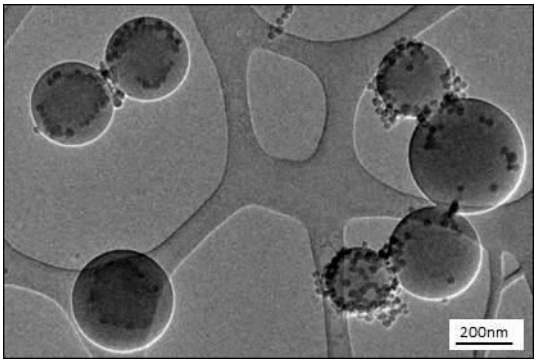


Figure II-30 : image MET de particules obtenues par polymérisation en émulsion en présence de silice Ludox TM50

II.5. Discussion

II.5.1. Dispersion de l'émulsion

L'objectif est d'obtenir des latex de polystyrène dont la surface est « décorée » de façon homogène par de la silice nanométrique ; une gamme de taille précise n'est pas forcément visée. Quel que soit le mécanisme de formation des latex, il est nécessaire d'opérer leur synthèse à partir d'une pré-émulsion dispersée et stable pendant la durée de la réaction. Parce que la silice est dispersée dans l'eau, il a été choisi d'ajouter un auxiliaire organique pour à la fois stabiliser les pré-émulsions avec le styrène et si possible donner un caractère hydrophobe à la surface de la silice. Les tensioactifs SDS et NP30 permettent de privilégier la stabilité des interfaces entre l'eau et le styrène, le crémage et la coalescence du styrène sont limités dans le temps. Le PEGMA joue un rôle mixte, il s'adsorbe à la fois à l'interface des gouttelettes et à la surface de la silice mais avec de faibles interactions par liaison hydrogène. Les formulations étudiées montrent que les pré-émulsions se classent dans le domaine des macroémulsions et que la silice reste majoritairement dispersée dans la phase aqueuse. Les répulsions électrostatiques entre le SDS et la surface de la silice, de même que les faibles interactions du NP30 et du PEGMA avec la silice limitent la migration des particules à l'interface des gouttelettes (Figure II-31).

(cc) BY-NC-ND

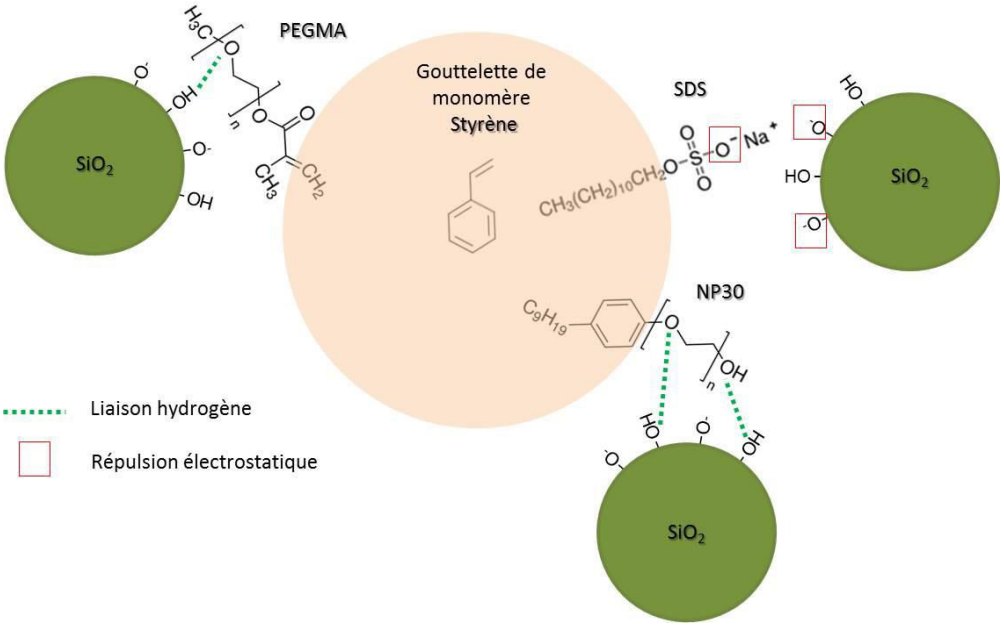


Figure II-31 : interactions auxiliaires organiques /silice et placement à l'interface eau/monomère

II.5.2. Synthèse de latex et adsorption de la silice

La réaction de polymérisation conduit à des particules qui présentent une taille submicronique. Un mécanisme de nucléation en gouttelettes ne peut pas se produire compte tenu de la différence de taille entre les gouttelettes initiales de monomère et les particules finales. Suivant la nature de l'auxiliaire organique et sa concentration, plusieurs mécanismes de synthèse sont envisagés. C'est le cas pour les molécules de tensioactif (SDS et NP30) dont la concentration par rapport à leur CMC influence la taille finale des latex. Mais l'adsorption de silice qui conduit à la « décoration » de la surface des latex n'est obtenue qu'avec l'addition du PEGMA. Plusieurs paramètres sont à prendre à compte : la chimie de l'auxiliaire organique, les interactions électrostatiques et le rapport de taille entre les deux types de particules, la teneur en silice.

La charge de surface du latex est dépendante de celle de l'amorceur introduit dans le milieu. En effet, comme expliqué dans les mécanismes de polymérisation, un amorceur soluble dans l'eau aura tendance à se placer au niveau de l'interface eau/phase organique. Les radicaux formés par le NaPS produisant des anions, la surface des latex est chargée négativement ce qui est défavorable à l'adsorption de la silice.

(cc) BY-NC-ND

Avec un tensioactif dont la concentration est supérieure à sa CMC, la polymérisation se réalise à partir des micelles qui servent de nuclei. Conduite de façon homogène, la synthèse produit des latex dispersés soumis à des interactions répulsives avec la silice (Figure II-32).

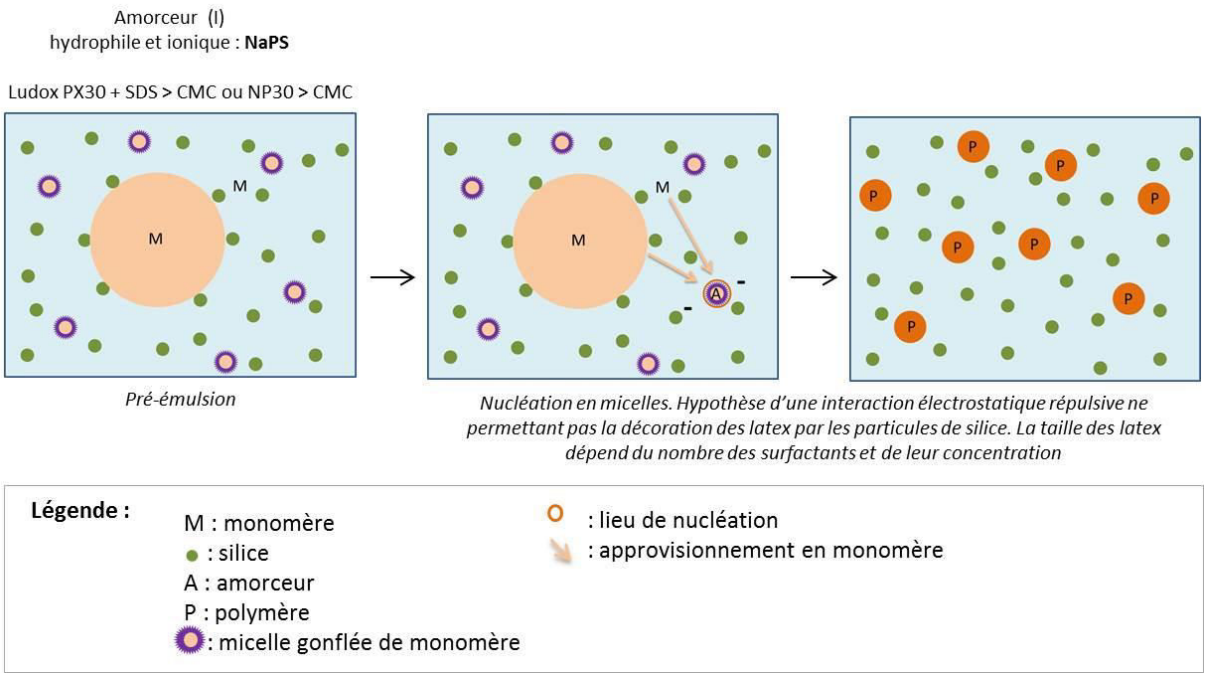


Figure II-32 : mécanisme de nucléation hétérogène

Le mécanisme qui semble prépondérant lors de l'addition de PEGMA ou lorsque la teneur en tensioactif est inférieure à sa CMC est celui de nucléation homogène coagulative. Les latex se forment donc en phase aqueuse et sont stabilisés par les ions de l'amorceur. Dans ce mécanisme, les gouttelettes de monomère servent alors de réservoir pour alimenter la réaction de polymérisation en cours dans le milieu réactionnel. Les taille des gouttelettes d'émulsions constituées au préalable n'influence pas celle des particules formées (Figure II-33).

(cc) BY-NC-ND

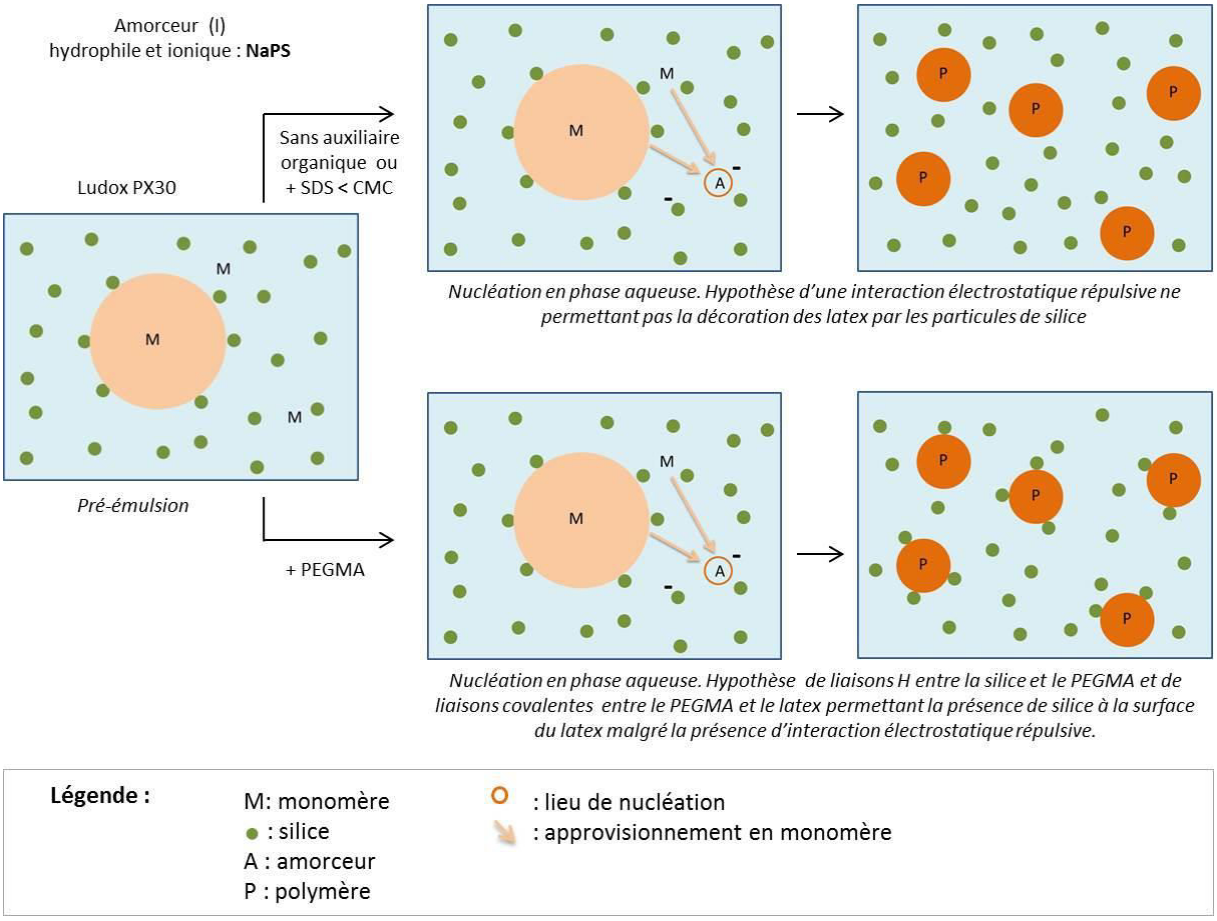


Figure II-33 : mécanisme de nucléation homogène coagulative

Le fait que le PEGMA permette d'adsorber de la silice malgré les interactions défavorables et sa faible aptitude à stabiliser les interfaces peut s'expliquer par la présence à l'extrémité de la chaîne carbonée, de la fonction éthylénique qui peut copolymériser avec le styrène et favoriser les liaisons avec la silice (Figure II-34). Augmenter la teneur en silice pour statistiquement favoriser l'adsorption de la silice peut être tentant, mais les nanoparticules dispersées dans la phase aqueuse perturbent plutôt la réaction de polymérisation en empêchant la croissance des nuclei. Diminuer la réactivité de la silice en augmentant sa taille pourrait aboutir à un meilleur compromis. Des paramètres tels que la concentration de la silice doivent alors être pris en compte. La silice sert à stabiliser les latex en formation mais constituent une barrière gênant l'absorption des oligomères [101].

(cc) BY-NC-ND

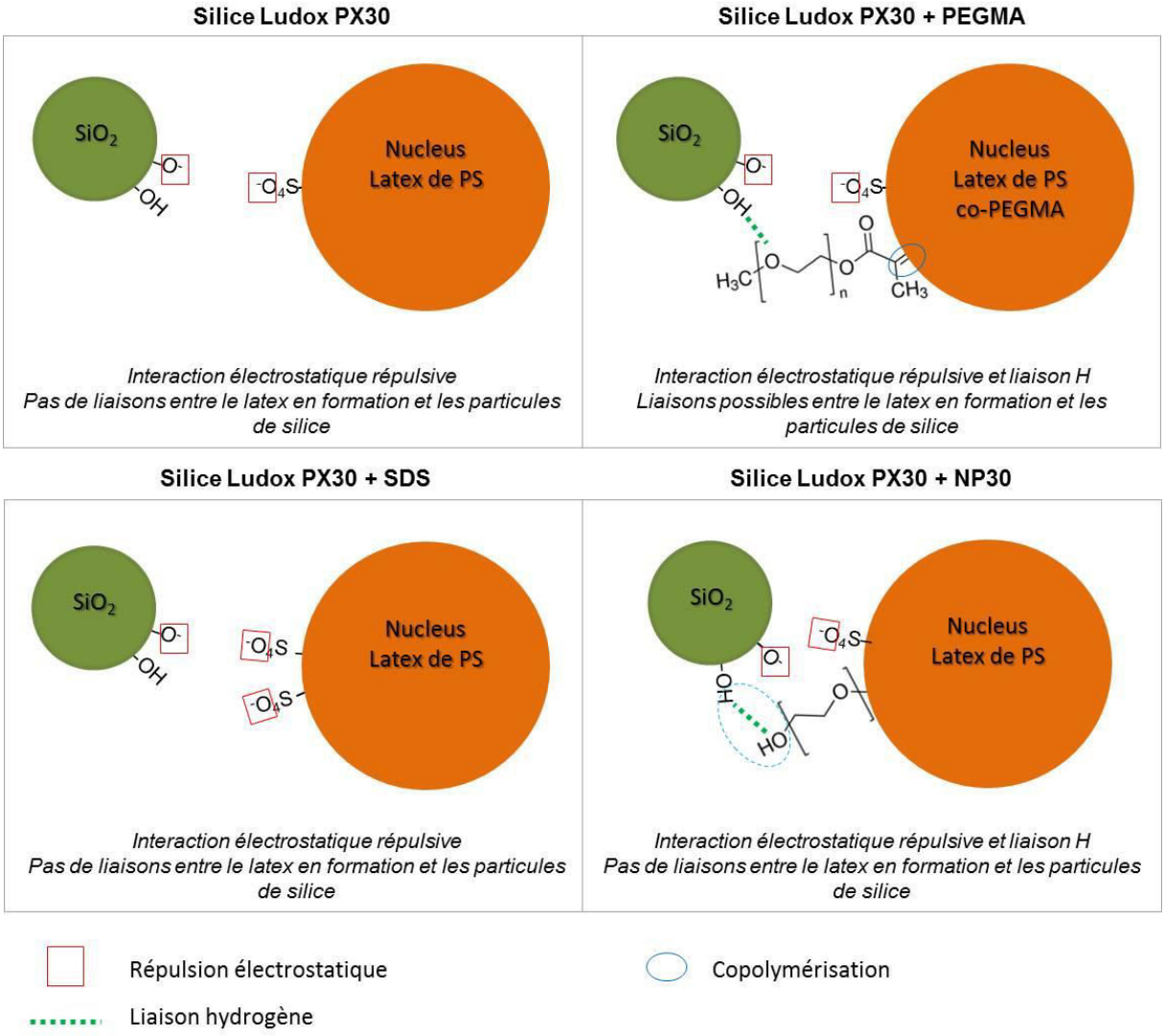


Figure II-34 : interactions entre la silice et le latex selon les différents constituants introduits

II.6. Conclusion

Avec les formulations sélectionnées lors de cette première approche expérimentale, la « décoration » des latex par les nanoparticules de silice s'opère difficilement. La surface est faiblement recouverte et rarement de façon homogène et c'est avec le PEGMA que l'adsorption s'effectue le mieux. Les résultats de ce chapitre montrent aussi que le choix de l'amorceur de la réaction de polymérisation est un paramètre clé parce qu'il détermine à la fois la dispersion des latex et le sens des interactions avec la silice. Des silices de caractéristiques (taille et surface spécifique) proches de celles du Ludox TM50 sont à

(cc) BY-NC-ND

privilégier pour éviter des teneurs en auxiliaires organiques trop élevées qui influencent le pH et la force ionique du système.

Cette première analyse de ces systèmes complexes qui font intervenir plusieurs phénomènes tels que la stabilisation d'interfaces hydrophile/hydrophobe, l'adsorption de molécules aux interfaces, les interactions électrostatiques entre surfaces, a permis de poser les bases de nouvelles formulations exploitées dans la suite de ce manuscrit, et d'amorcer la compréhension des mécanismes mis en jeu dans ces synthèses.

(cc) BY-NC-ND

Chapitre III : Mécanismes de synthèse d'objets hybrides silice/latex

III.1. Introduction 80
III.2. Caractérisation des interactions entre les auxiliaires organiques et les silices ... 81
III.2.1. Les matières premières 81
III.2.1.1. Les silices 81
III.2.1.2. Les auxiliaires organiques 83
III.2.2. Adsorption des auxiliaires organiques sur les silices 85
III.2.2.1. Propriétés électrocinétiques 85
III.2.2.2. Analyse thermogravimétrique 87
III.3. Etude des pré-émulsions 89
III.3.1. Compositions étudiées 89
III.3.2. Distributions granulométriques des pré-émulsions 90
III.3.3. Stabilité des pré-émulsions 91
III.4. Réaction de polymérisation 94
III.4.1. Le système Ludox TM50/PEGMA 95
III.4.1.1. Caractéristiques des produits de polymérisation 95
III.4.1.2. Proposition de mécanismes 99
III.4.2. Le système Ludox CL/PSS 101
III.4.2.1. Caractéristiques des produits de polymérisation 101
III.4.2.2. Proposition de mécanismes 105
III.4.3. Discussion 108
III.5. Conclusion 110

(cc) BY-NC-ND

III.1. Introduction

Ce chapitre, en s'appuyant sur les résultats du chapitre II, a pour but d'améliorer le taux de recouvrement des latex par la silice, ainsi que de préciser les conditions d'obtention et les mécanismes de la synthèse des particules hybrides.

Les auxiliaires organiques jouent un rôle prépondérant et les expériences précédentes montrent que les tensioactifs qui migrent aux interfaces styrène/eau sans nécessairement modifier la surface de la silice sont à éviter. Le macromonomère PEGMA a été retenu parce qu'il permet de modifier la surface de la silice et qu'il intervient aussi dans la polymérisation permettant l'obtention de latex décorés. Il a été remarqué que le mécanisme dominant de formation des latex est basé sur une polymérisation dont la nucléation se déroule en phase aqueuse. Par ailleurs, la littérature et les résultats obtenus dans le chapitre II, montrent que les interactions entre les particules inorganiques et le polymère en formation (via la nature chimique de l'initiateur) déterminent la structure des particules hybrides.

Pour favoriser la décoration des particules de latex et ainsi mieux atteindre les objectifs, plusieurs composants de la formulation ont été modifiés. Tout d'abord, deux types d'amorceur ont été sélectionnés : le persulfate de sodium (NaPS), de nature hydrophile et de charge négative, déjà utilisé dans les expériences précédentes, et l'azobisisobutyronitryle (AIBN), de nature hydrophobe et non ionique. Deux silices aux propriétés de surface différentes ont été utilisées, une dispersée en milieu basique (Ludox TM50) et l'autre traitée en surface par de l'alumine (Ludox CL) et dispersée en milieu acide. Pour donner un caractère amphiphile aux particules de silice, deux auxiliaires organiques complètent la formulation, le PEGMA associé au Ludox TM50 et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), polyélectrolyte anionique devant s'adsorber sur la surface du Ludox CL.

Le protocole expérimental de synthèse est simplifié de sorte que la quantité totale de monomère soit ajoutée en une seule fois afin de ne pas approvisionner les sites de nucléation en phase aqueuse durant la réaction de synthèse par un apport en continu de styrène. L'élimination de cet apport a pour but d'aider à mettre en évidence les mécanismes en jeu durant la polymérisation et à évaluer la stabilité de l'émulsion.

(cc) BY-NC-ND

Plusieurs formulations combinant les différents systèmes amorceur / silice modifiée ont donc été mises en œuvre pour déterminer, suivant les interactions qui opèrent entre les différents constituants, leur influence sur la structure des matériaux obtenus par polymérisation en émulsion.

III.2. Caractérisation des interactions entre les auxiliaires organiques et les silices

III.2.1. Les matières premières

III.2.1.1. Les silices

Deux suspensions aqueuses de silice ont été sélectionnées dans ce chapitre : le Ludox TM50 et le Ludox CL (notés respectivement LTM50 et LCL), commercialisés par Grace Davison (Columbia USA).
Les caractéristiques de ces silices sont répertoriées dans le Tableau III-1.

	Propriétés	**Ludox TM50**	**Ludox CL**
Données fournisseur	Surface spécifique (m^2/g)	140	230
	Taille (nm)	20	12
	pH	9	4,5
	Contre-ion stabilisant	Na^+	Cl^-
	Concentration (% en masse)	50	30
Mesures	d_{max} (nm) ± 10nm	21	33
	pH ± 0,3	9	4
	Potentiel zêta (mV) ± 5mV	-65	70

Tableau III-1 : caractéristiques des suspensions de silice

Les particules du Ludox CL présentent la particularité d'être recouvertes d'une couche d'alumine et d'être dispersées en milieu acide ; le potentiel zêta mesuré au pH naturel de 4 est de +70mV.

La valeur des tailles de silice a été calculée à partir de celle de la surface spécifique et elle a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (annexe A1). Les distributions granulométriques obtenues sont présentées sur la Figure III-1. La valeur du

(cc) BY-NC-ND

diamètre maximal coïncide avec celle calculée à partir de la surface spécifique dans le cas du Ludox TM50 mais pas pour le Ludox CL (le diamètre maximal est mesuré à 33nm tandis que la taille est évaluée à 12nm). Les particules de silice de Ludox CL doivent être légèrement agglomérées.

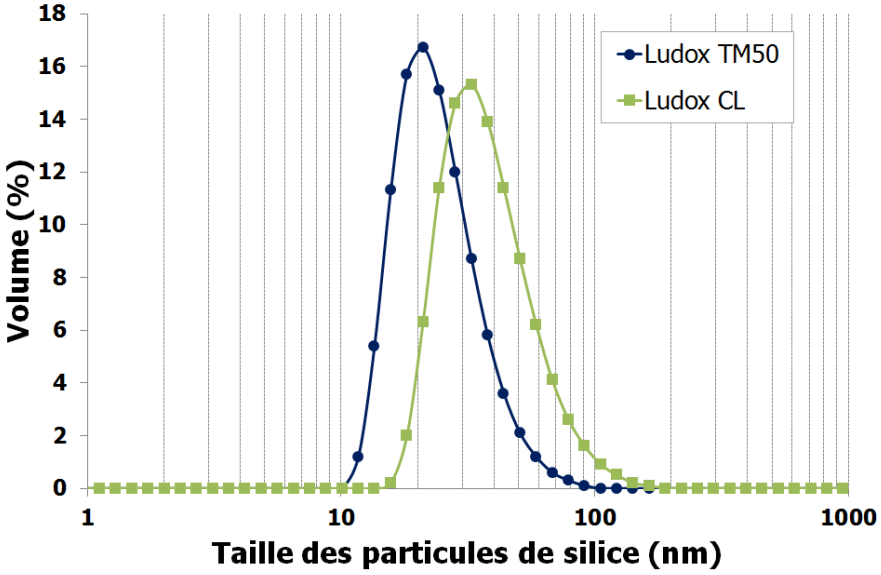


Figure III-1 : distribution en taille des particules de silice

Les variations du potentiel zêta en fonction du pH des suspensions ont été étudiées à l'aide d'un acoustophoromètre (Acoustosizer II, Colloidal Dynamics) (Annexe A5). Une solution d'acide HCl et une solution de base NaOH ont été utilisées pour réaliser respectivement la titration en pH du Ludox TM50 et du Ludox CL. Les résultats sont présentés sur la Figure III-2.

Au pH naturel de 9, les particules de Ludox TM50 sont fortement chargées négativement (ξ = -65mV) et donc très bien dispersées. Au fur et à mesure que le pH diminue avec l'ajout d'acide, le potentiel zêta diminue pour s'annuler à un pH de 2. La suspension de Ludox CL montre des propriétés électrocinétiques similaires à celles d'une alumine. Le potentiel des particules s'annule à un pH de 8,9 et les particules présentent une charge de surface élevée en milieu acide (ξ = +70mV à pH = 4).

(cc) BY-NC-ND

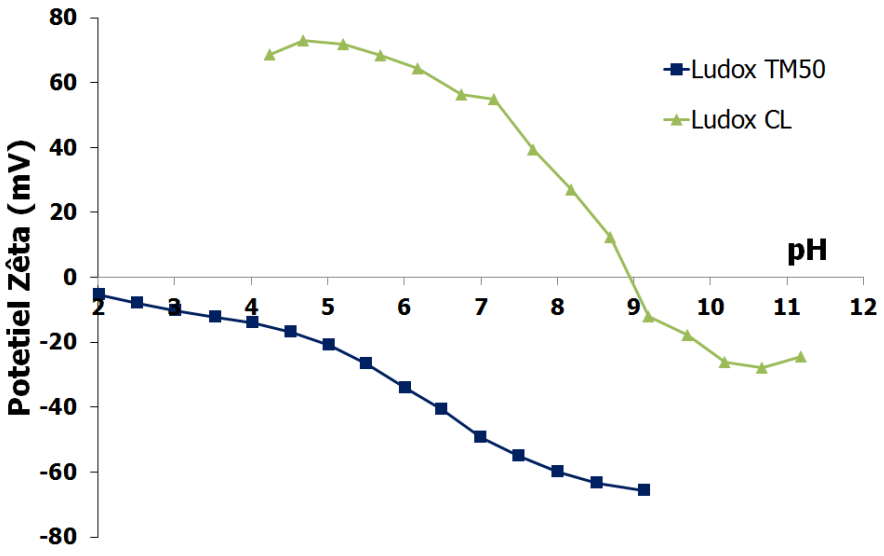


Figure III-2 : potentiel zêta des Ludox TM50 et Ludox CL en fonction du pH

III.2.1.2. Les auxiliaires organiques

Les particules de silice dont la surface est électriquement chargée, se dispersent facilement en phase aqueuse et une modification de surface est nécessaire pour que celles-ci puissent se placer à l'interface eau/monomère lors de la synthèse en émulsion.

Le poly(éthylène glycol)méthyl éther méthacrylate (PEGMA) en tant que macromonomère est utilisé pour améliorer l'affinité de la silice Ludox TM50 avec la phase organique en formant des liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles de la silice et les oxygènes du groupement éthylène glycol du PEGMA. Ce dernier possède en outre une double liaison capable de copolymériser avec le styrène pour former des liaisons covalentes [101], [78].

Le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) fourni par Aldrich est un polyélectrolyte c'est-à-dire un polymère composé de macromolécules dans lesquels une importante portion d'unités constitutives contient des groupements ioniques, ionisables ou les deux [125]. Le PSS se dissocie dans l'eau en apportant des ions sulfonates attachés au styrène et des contre-ions sodium, c'est donc un polyélectrolyte anionique (Figure III-3). La masse moléculaire en poids est d'environ 10^6g/mol. Cette molécule est synthétisée de différentes façons : par post-sulfonatation du polystyrène, ou par polymérisation radicalaire du monomère post-sulfonaté, le styrène sulfonate de sodium (NaSS). La première voie de synthèse est la plus utilisée et

(cc) BY-NC-ND

conduit à une molécule de structure moins linéaire que par la deuxième voie de synthèse [126].

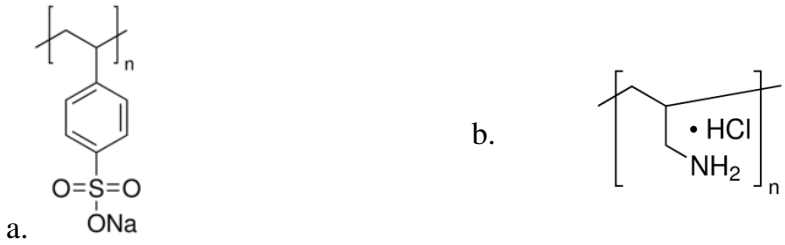


Figure III-3 : a. molécule de poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) – b. molécule de poly-allylamine hydrochloride (PAH)

Cette molécule s'adsorbe sur les particules ou d'autres polyélectrolytes de charge positive via des interactions électrostatiques attractives dues aux groupements sulfonates de charge négative [127]. Ce dernier est considéré comme fortement chargé puisque la grande majorité de ces groupements sulfonates sont ionisés en milieu polaire [128]. Les groupements benzéniques hydrophobes lui confèrent une affinité pour la phase organique.

Le PSS est ainsi utilisé le plus souvent dans un procédé dit couche par couche reposant sur le principe d'adsorption alternée de polyélectrolytes de charge opposée ; l'association du PSS avec le poly-allylamine hydrochloride (PAH) (Figure III-3b.) est particulièrement étudiée. L'élaboration de tels matériaux conduit à des applications très diverses telles que la filtration [129], [130] ou l'imagerie médicale [131]. Dans le cadre de la fabrication d'émulsions, le procédé couche par couche permet l'obtention d'interfaces robustes pour la constitution de capsules qui sont utilisées notamment dans le domaine médical en tant que vecteurs de principes actifs et d'agents spécifiques pour le traitement local [132]. Dans les travaux de Stöver et al [127], des silices Ludox CL dont la surface est modifiée par le PSS stabilisent des émulsions xylène/eau formant des émulsions de Pickering. Ces dernières servent ensuite de base à un assemblage couche par couche de polyélectrolytes (Figure III-4) conduisant ainsi à l'obtention de microcapsules.

(cc) BY-NC-ND

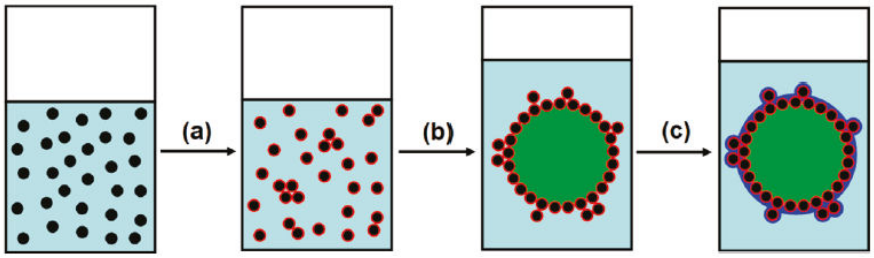


Figure III-4 : formation de microcapsule : (a) modification de la surface du Ludox CL par le PSS (b) émulsification pour former une émulsion de Pickering O/W (c) assemblage couche par couche de polyélectrolytes pour former des microcapsules

Reproduit avec la permission de [127]. Copywright © 2010, American Chemical Society

Les caractéristiques des auxiliaires organiques sont répertoriées dans le Tableau III-2.

Auxiliaires organiques	**PEGMA**	**PSS**
Charge	neutre	anionique
Masse molaire (g/mol)	2000	~10^6
Tension de surface (mN/m) ± 1mN/m à 20°C	61	71

Tableau III-2 : caractéristiques des molécules utilisées en tant qu'auxiliaire organique

Les molécules utilisées dans cette étude influent peu sur la tension de surface qui reste proche de celle de l'eau (72mN/m à 20°C).

III.2.2. Adsorption des auxiliaires organiques sur les silices

Les interactions entre les auxiliaires organiques et les particules de silice ont été étudiées selon deux aspects : l'influence de la concentration des auxiliaires organiques sur les propriétés électrocinétiques des suspensions de silice, et leur adsorption par une étude thermogravimétrique.

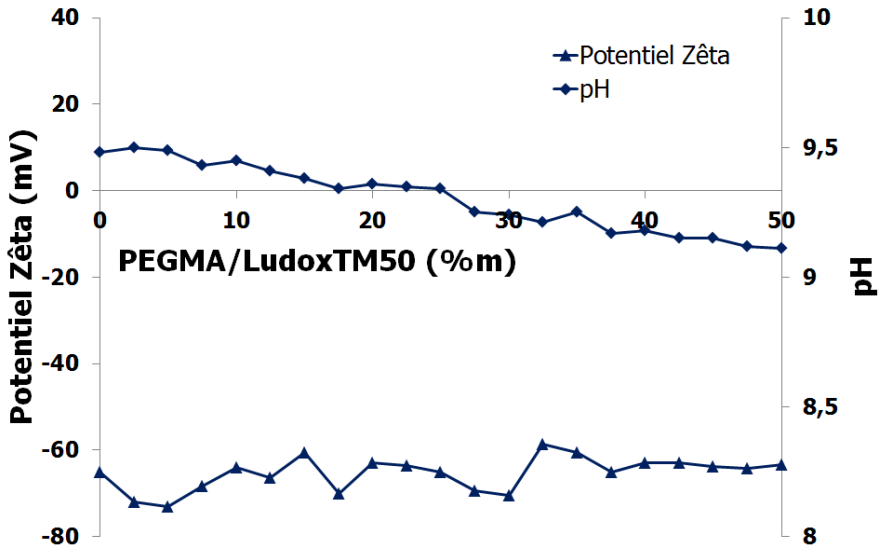
III.2.2.1. Propriétés électrocinétiques

La variation du potentiel zêta et du pH des suspensions de silice a été étudiée en fonction de la quantité d'auxiliaire ajoutée, respectivement le PEGMA pour le Ludox TM50 et le PSS pour le Ludox CL. Une suspension de silice avec du Ludox à 0,1 % en masse est préparée et une solution d'auxiliaire organique est ajoutée automatiquement dans la suspension pour procéder aux mesures (Figure III-5a. et b.).

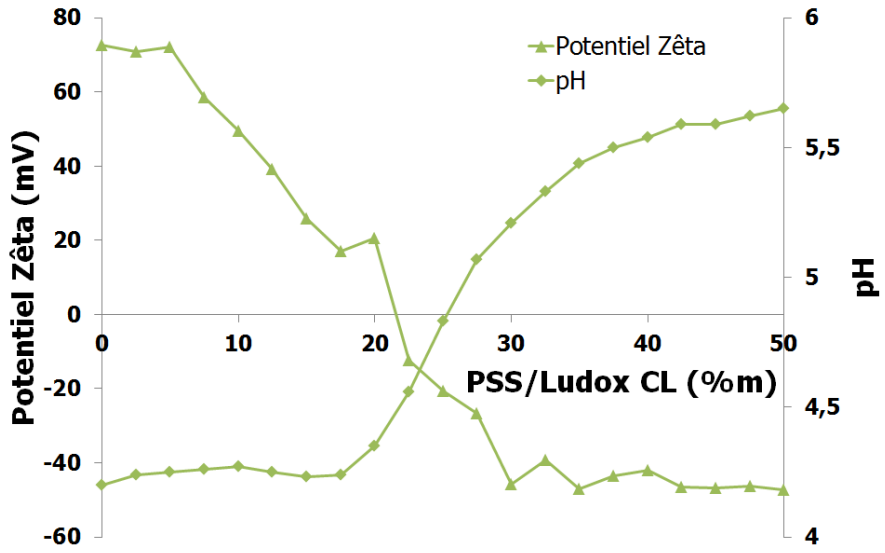
(cc) BY-NC-ND

Alors que la valeur du pH diminue très peu (de 9,5 à 9), le potentiel zêta du Ludox TM50 de -65mV reste quasi inchangé par addition de PEGMA. L'addition du PEGMA ne modifie donc pas la charge de surface de la particule de silice, même à très haute concentration (50% en masse), ce qui pourrait être expliqué soit par une très faible adsorption soit par le caractère neutre de la molécule de PEGMA (Figure III-5a.). Au contraire, l'addition du PSS sur le Ludox CL conduit à une forte diminution du potentiel zêta de 70mV à -50mV, avec une augmentation de pH de 4,2 à 5,6 lors de l'ajout de 50% en masse de PSS par rapport à la silice. L'augmentation du pH est expliquée par la nature basique du PSS. Jusqu'à 21,5% en masse cette addition conduit à l'écrantage des charges positives à la surface de la silice par les charges négatives des groupements sulfonates [127]. Le point isoélectrique est atteint pour un pH de 4,5 correspondant à un ratio PSS/silice de 21,5% en masse. La charge de surface des particules est ensuite régie par les fonctions négatives du PSS conduisant à un potentiel zêta négatif qui décroit jusqu'à 35% de PSS. Une valeur constante de potentiel zêta de -50mV est finalement atteinte pour un ratio PSS/Ludox CL de 35% en masse correspondant à une saturation du PSS en surface de la silice.

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure III-5 : variation du potentiel zêta et du pH des silices a. du Ludox TM50 avec ajout de PEGMA – b. du Ludox CL avec ajout de PSS

III.2.2.2. Analyse thermogravimétrique

Les silices ont été dispersées à 1% en masse dans la phase aqueuse. L'auxiliaire organique, soit le PEGMA pour le Ludox TM50, soit le PSS pour le Ludox CL, a été introduit à une concentration de 10% par rapport à la masse de silice. Après un temps d'homogénéisation de deux jours, les suspensions sont lavées afin d'éliminer les éléments en surplus, contre-ions et auxiliaires organiques libres en suspension. Des dialyses ont été

(cc) BY-NC-ND

effectuées pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la conductivité soit proche de celle de l'eau (environ 1µS/cm). Le PSS étant trop volumineux pour passer à travers les pores de la membrane de dialyse et provoquant un effet d'agglomération au contact de la silice, une centrifugation a pu être effectuée à 10000rpm pendant 5 minutes.
Une fois lavées, les suspensions ont été placées à l'étuve à 50°C pendant 24h. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées par le TGA NETZSCH STA 449 F3 Jupiter sous air avec le cycle thermique suivant : une montée lente (10°C/min) durant laquelle les matières organiques sont éliminées du matériau. La température maximale atteinte est 800°C pour garantir le départ de tous les organiques.

Les courbes obtenues à l'issue de l'analyse thermogravimétrique sont présentées sur la Figure III-6. Une perte de masse observée tout au long du cycle thermique est attribuée à un départ d'eau à 100°C et à une déshydroxylation de la surface [133] (Figure III-6, courbes en pointillés). La différence entre les silices Ludox TM50 et Ludox CL peut être attribuée à la différence de la chimie de surface (respectivement Si-OH pour le Ludox TM50 et Al-OH pour le Ludox CL). La perte de masse additionnelle est attribuée aux auxiliaires organiques adsorbés. Les calculs des taux d'adsorption se basent sur la quantité d'auxiliaire organique introduite initialement dans la suspension.

Le départ du PEGMA s'effectue à 180°C, en accord avec la littérature [134] et la proportion mesurée est de 2,3%. La quantité d'auxiliaire organique introduite dans la suspension étant de 10% en masse par rapport à la silice, l'adsorption est donc estimée à 23% en masse. Le départ du PSS semble se faire à une température plus élevée (vers 550°C) et son adsorption sur la silice est estimée à 72% en masse.

Il apparait que l'adsorption du PSS sur la silice est plus importante que celle du PEGMA. Cette différence peut être expliquée par le type d'interaction en jeu. Sur les courbes de potentiel zêta (Figure III-5), la diminution de la charge de la surface du Ludox CL est attribuée à la présence de PSS qui s'adsorbe progressivement. Ainsi, à 10% en masse, la valeur du potentiel zêta a diminué de 30mV par rapport à sa valeur initiale. En ce qui concerne le PEGMA, l'invariance de potentiel zêta peut être liée à sa faible adsorption à la surface de la silice. Les liaisons électrostatiques existantes entre les groupements hydroxyles ionisés de la silice Ludox CL et les groupements sulfonates du PSS sont plus fortes que les liaisons hydrogènes existantes entre les oxygènes des groupements éthylène glycol du PEGMA et les hydrogènes des groupements hydroxyles de la silice.

(cc) BY-NC-ND

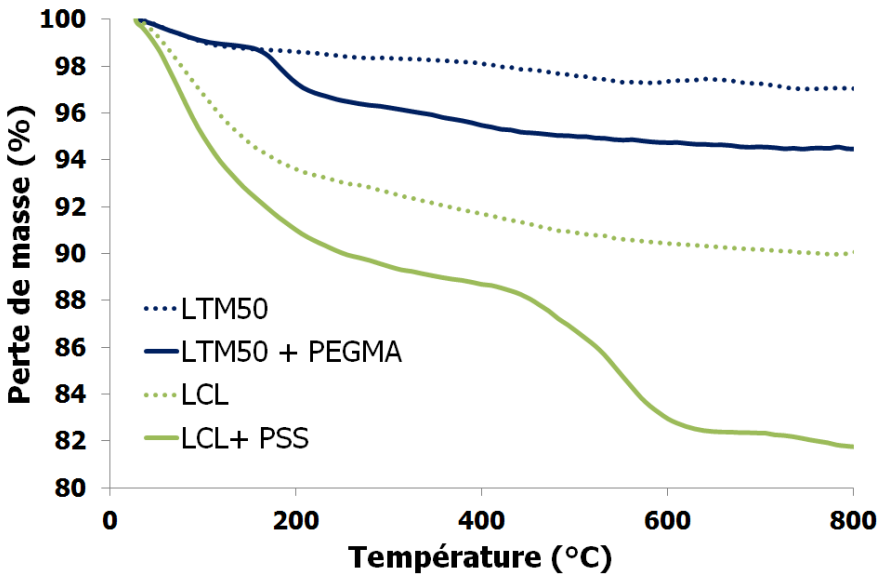


Figure III-6 : analyses thermogravimétriques des silices Ludox TM50 et Ludox CL seules et après adsorption respectivement du PEGMA et du PSS

Les particules de silices modifiées ou non par les auxiliaires organiques sont utilisées pour stabiliser les émulsions eau/styrène créées lors de l'étape de pré-émulsion.

III.3. Etude des pré-émulsions

III.3.1. Compositions étudiées

Plusieurs pré-émulsions ont été préparées, leur formulation est basée sur les deux systèmes Ludox TM50/PEGMA et Ludox CL/PSS. L'influence de la présence d'auxiliaires organiques est étudiée grâce à des analyses effectuées sur les pré-émulsions juste après l'émulsification puis après un temps de repos. Les compositions ont été formulées dans le cas de la silice Ludox TM50 et du PEGMA en se basant sur les résultats du chapitre II et dans le cas de la silice Ludox CL et du PSS en adaptant les compositions des travaux réalisées par E. Souron [135], se basant sur l'étude de Stöver [127].

Les compositions utilisées sont récapitulées dans le Tableau III-3.

(cc) BY-NC-ND

Monomère (% en v)	Silice (% en m)		Auxiliaire organique (g/L)	
Styrène	LTM50	LCL	PEGMA	PSS
9,9	1,0	1,0	1,0 (0,36µmol/m^2 de silice)	1,3 (5,4. 10^{-4} µmol/m^2 de silice)

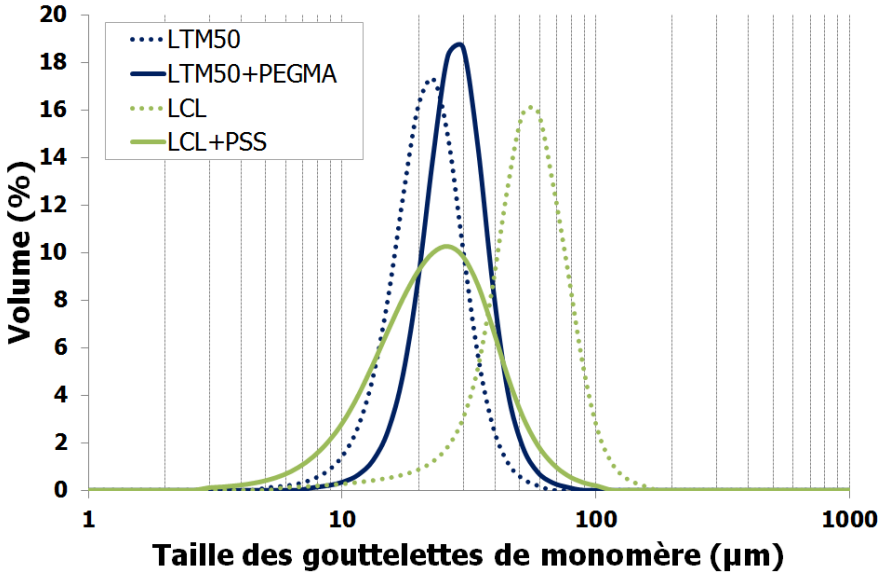
Tableau III-3 : compositions des pré-émulsions

Suivant le même protocole qu'au chapitre II (II.3.2.1), les suspensions étudiées sont mélangées avec le monomère et sont émulsifiées pendant une minute à 19000rpm. La distribution granulométrique des gouttelettes de monomère formées est analysée à l'aide du granulomètre laser, et la stabilité des pré-émulsions est suivie par une analyse au turbidimètre.

III.3.2. Distributions granulométriques des pré-émulsions

L'examen de la distribution granulométrique des gouttelettes de monomère formées dans les pré-émulsions (Figure III-7), montre que celle-ci est monodisperse pour tous les systèmes étudiés. Les émulsions préparées avec du Ludox TM50 sans ou avec PEGMA présentent une taille moyenne similaire (21 et 27 µm), alors que l'addition du PSS dans une suspension de Ludox CL conduit à fortement diminuer la taille des gouttelettes de 51 à 25µm.

(cc) BY-NC-ND



	Dmoy (µm)
LTM50	21
LTM50 + PEGMA	27
LCL	51
LCL+PSS	25

Figure III-7 : distribution granulométrique des gouttelettes de monomère et diamètres moyens des émulsions stabilisées par le Ludox TM50, le Ludox CL, en présence ou non d'auxiliaires organiques (respectivement le PEGMA et le PSS)

III.3.3. Stabilité des pré-émulsions

Les taux de rétrodiffusion et de transmission de la lumière par les pré-émulsions 6 heures après leur préparation en fonction de la hauteur du flacon sont présentées Figure III-8. Les données obtenues sont à comparer avec les photos des émulsions prises à la sortie de l'appareil de mesure pour une meilleure compréhension des phénomènes (Figure III-9). Entre 6h et 24h, il n'y a pas de changement au niveau de l'évolution de l'émulsion, ce qui rend possible la comparaison entre les deux types de résultats.

La pré-émulsion réalisée à partir d'eau et de styrène uniquement est très instable comme le montrent les photos correspondantes, une pellicule translucide semble être visible en surface de l'échantillon après l'émulsification et la séparation des phases très nette à t=24h.

En ce qui concerne les pré-émulsions avec le Ludox TM50 en présence ou non de PEGMA, de 0 à 35mm, la transmission mesurée est uniforme sur l'ensemble de l'échantillon.

(cc) BY-NC-ND

Il est possible de distinguer une transmission un peu plus élevée au niveau du fond de l'échantillon (20% et 40% à 0mm dans les cas respectifs du Ludox TM50 et Ludox TM50+PEGMA) et, une forte rétrodiffusion (environ 80%) de 35 à 40mm. Sur les photos correspondantes, une phase blanche représentant 1/5 du volume de l'échantillon correspond à la partie de l'émulsion qui a crémé, une phase nettement moins opaque est présente sur le reste de l'échantillon. Le PEGMA contribue peu à la stabilisation des émulsions dont les gouttelettes migrent vers le haut de l'échantillon. Les phénomènes de coalescence peuvent être alors également présents. Cela est dû à la nature hydrophile des particules de silice et à la faible adsorption du PEGMA à leur surface (Figure III-6).

Lorsque l'émulsion est réalisée avec du Ludox CL, de 7 à 37mm, une transmission continue peut être observée (54%), la transmission augmente progressivement jusqu'à atteindre près de 90% au bas de l'échantillon. De 37 à 40mm, une transmission nulle est observée. Sur la photo, il possible de distinguer une couleur blanche opalescente caractéristique de la présence de particules de Ludox CL dans la phase aqueuse. Une phase transparente semble être présente en haut de l'échantillon. La déstabilisation de l'émulsion est dans ce cas très rapide, conduisant à une séparation très nette des deux phases en présence.

Concernant l'émulsion avec le Ludox CL en présence de PSS, de 0 à 13mm, la transmission est d'environ 90%. Puis entre 13 et 40mm, une rétrodiffusion importante d'environ 45% est visible. Sur la photo correspondante, la phase sous nageante est très claire et la migration des gouttelettes de monomère semble assez limitée (7/10 du volume de l'échantillon) et ce, avec une fraction volumique de styrène assez faible (10%). Cela peut être expliqué par l'adsorption du PSS à la surface de la silice (Figure III-6) ; conduisant à une meilleure affinité des particules de silice pour les gouttelettes de monomère. La stabilisation des gouttelettes de monomère peut être alors due à des phénomènes stériques et électrostatiques qui maintiennent les gouttelettes de monomère dispersées. En effet, la masse molaire élevée du PSS signifie que les chaines de polyélectrolyte sont longues et donc à l'origine d'un encombrement stérique important. De plus, les valeurs de potentiel zêta mesurées (Figure III-5b) pour une concentration de 12,5% en masse de PSS par rapport au Ludox CL (correspondant à une concentration de 1,3g/L de PSS) indiquent que la charge de surface des silices est fortement positive (+40mV) en présence de PSS ce qui induit aux interfaces eau/styrène une charge électrostatique qui maintient les gouttelettes de monomère à distance les unes des autres par des forces de répulsion.

(cc) BY-NC-ND

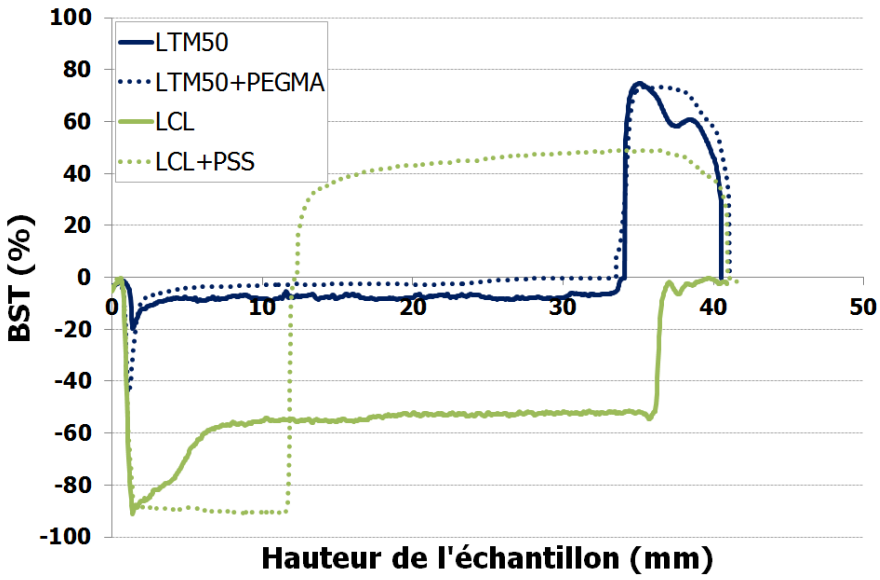


Figure III-8 : analyse de la turbidité en rétrodiffusion et en transmission à t=6h des émulsions stabilisées par le Ludox TM50 avec et sans PEGMA et le Ludox CL avec et sans PSS

Type de silice	Aucun	LTM50	LTM50 +PEGMA	LCL	LCL +PSS
t=0					
t=24h					

Figure III-9 : pré-émulsions après émulsification (t=0) et après 1 jour (t=24h)

Les interactions entre les deux composants ont été schématisées Figure III-10. Le taux d'adsorption important (72%) mesuré avec le PSS sur la silice positive Ludox CL est dû à un taux de charge important. De nombreuses liaisons de type électrostatiques peuvent ainsi être créées avec la silice. Le PEGMA peut, quant à lui, se lier à la silice par la présence de liaisons hydrogènes. Ces interactions semblent faibles (23%) mais sont néanmoins existantes et permettent l'approche de la silice à la surface du monomère dans l'étape de synthèse.

(cc) BY-NC-ND

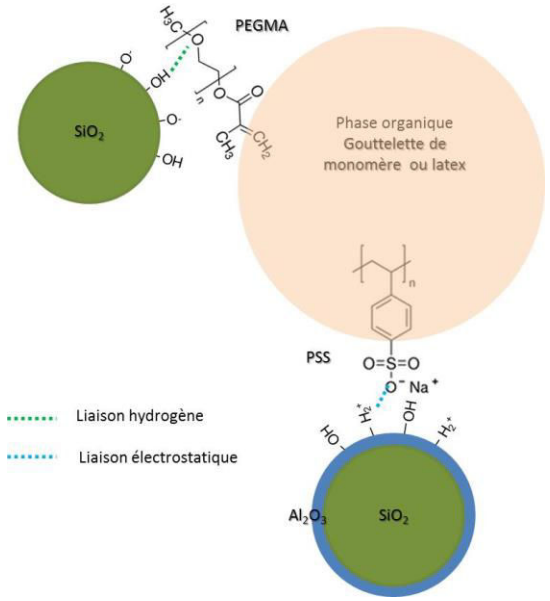


Figure III-10 : interactions des auxiliaires organiques avec la silice et la phase organique

L'intérêt de l'utilisation des auxiliaires organiques parait évidente dans l'étape de pré-émulsion dans le cas du PSS qui associé au Ludox CL permet l'obtention d'émulsions stables. Les particules de silice dont la surface est recouverte de PSS stabilisent les gouttelettes de monomère en formant une barrière stérique et des interactions électrostatiques répulsives. Dans le cas du Ludox TM50 avec ou sans PEGMA, la stabilité des émulsions semble moins importante que celle obtenue dans le cas de l'émulsion avec le Ludox CL et le PSS car les interfaces eau/monomère ne sont pas aussi solides.

Les émulsions créées lors de cette étape de pré-émulsion sont ensuite introduites dans le dispositif de synthèse afin d'effectuer les réactions de polymérisation.

III.4. Réaction de polymérisation

Le protocole de synthèse est le même que celui présenté au chapitre II (II.4.1.1) avec ajout de la totalité du monomère dès le début. La pré-émulsion est placée dans le ballon de synthèse. La température du bain est fixée à 70°C et le mélange est placé sous flux d'azote et sous agitation constante. Le début de la réaction de polymérisation se fait grâce à l'introduction soit de l'amorceur NaPS présenté précédemment, soit de l'amorceur azobisisobutyronitrile (AIBN) (Figure III-11). L'AIBN est un amorceur neutre et hydrophobe

(cc) BY-NC-ND

contrairement au NaPS, hydrophile et chargé. Il se décompose sous l'effet de la chaleur en deux radicaux $NC(CH_3)_2$ et dégage du diazote.

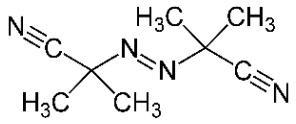


Figure III-11 : molécule d'azobisisobutyronitrile (AIBN)

Le suivi des réactions de polymérisation ainsi que l'analyse des produits de synthèse permettent de comprendre le rôle des différents constituants et de proposer des mécanismes réactionnels pouvant expliquer les différents types de particules formées.

III.4.1. Le système Ludox TM50/PEGMA

III.4.1.1. Caractéristiques des produits de polymérisation

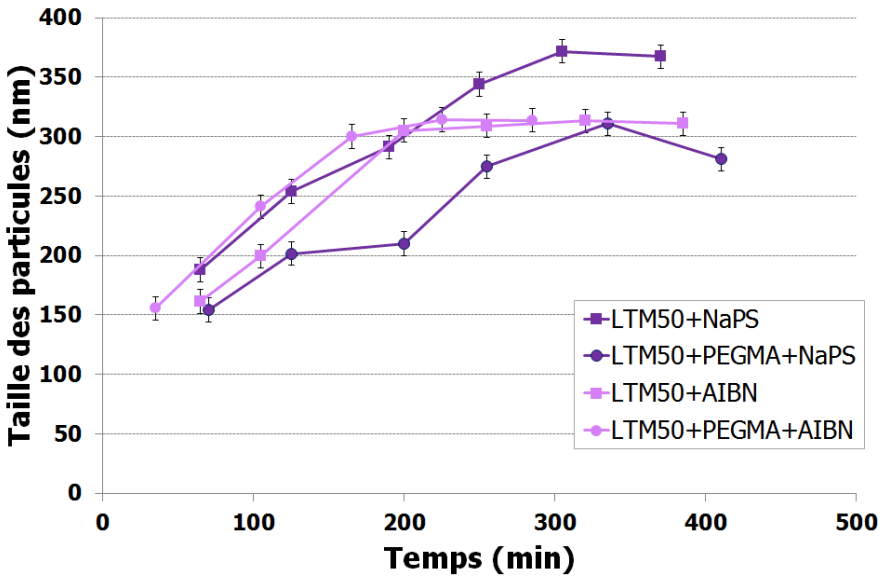
Les compositions des synthèses sont répertoriées dans le Tableau III-4.

Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)	**Auxiliaire organique** (g/L)	**Amorceur** (g/L de St)	
Styrène	LTM50	PEGMA	NaPS	AIBN
6,2	0,7	0,7 (0,36µmol/m^2 de silice)	8,3	8,3

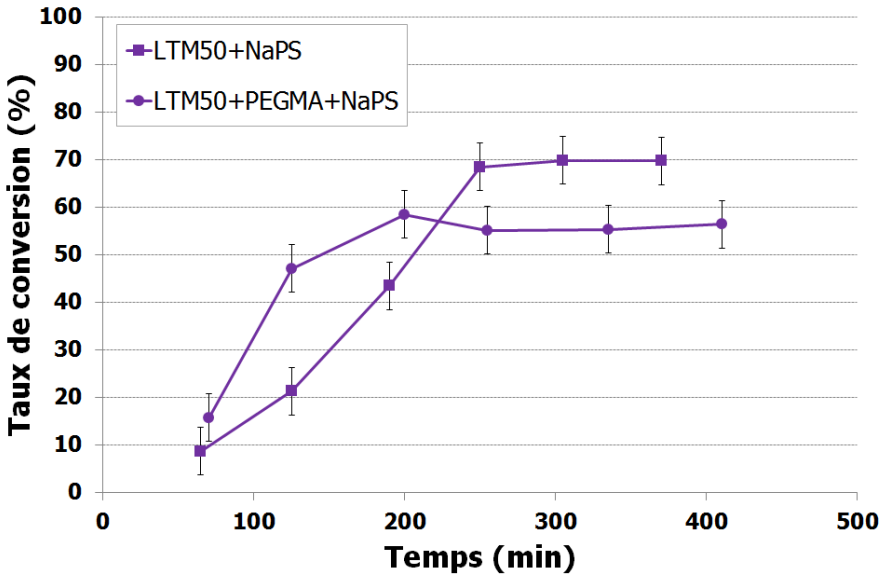
Tableau III-4 : compositions des formulations pour les synthèses

Les Figure III-12a. et b. représentent respectivement la valeur moyenne de la taille des latex obtenus et le taux de conversion du styrène en fonction du temps de synthèse.

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure III-12 : évolution en fonction du temps a. de la taille des latex –b. du taux de conversion du styrène en latex en présence de Ludox TM50 (+ PEGMA) et pour une réaction de polymérisation amorcée par le NaPS où l'AIBN

Dans le cas d'une réaction de polymérisation amorcée par le NaPS, les particules croissent de façon progressive pendant 350minutes. Dans le cas d'une réaction de polymérisation amorcée par l'AIBN, les particules croissent de façon similaire mais avec un décalage dans le temps (environ 30minutes). Un arrêt de la croissance des particules est observé à t=200minutes environ.

(cc) BY-NC-ND

Les valeurs mesurées pour le taux de conversion correspondent au styrène polymérisé en latex de polystyrène (Figure III-12b.). Dans le cas d'une réaction de polymérisation amorcée par le NaPS, en présence de PEGMA, la réaction de polymérisation semble s'arrêter vers 200minutes et le taux de conversion mesuré est légèrement plus faible que dans le cas où le PEGMA est présent (respectivement 55% et 70%). Dans le cas d'une réaction de polymérisation amorcée par l'AIBN, les taux de conversion sont faibles (<20%) et ne sont pas montrés sur les figures car ils ne sont pas représentatifs de la polymérisation effective. En effet, en présence d'AIBN une importante polymérisation en masse est observée dans le ballon en fin de synthèse et le taux de conversion calculé ne prend en compte que les latex en suspension.

Le PEGMA doit permettre à la silice de stabiliser efficacement les latex en formation conduisant à des particules de plus petite taille. Cette hypothèse ne semble cependant pas se vérifier dans le cas d'une synthèse ayant pour amorceur l'AIBN.

Les caractéristiques des produits obtenus en fin de synthèse sont répertoriées dans le Tableau III-5.

Amorceur	NaPS		AIBN	
Agent de couplage	-	PEGMA	-	PEGMA
Diamètre moyen (nm) ±10nm	367	281	311	314
Taux de conversion (%) ± 5%	70	56	-	-
Potentiel zêta (mV) ± 5mV	-34	-49	-46	-48
pH ± 0,3	2,3	2,5	8,0	8,8

Tableau III-5 : caractéristiques des produits de synthèse pour les compositions dans lesquelles la silice est le Ludox TM50 (+PEGMA) et la réaction de polymérisation est amorcée par le NaPS ou l'AIBN

Le potentiel zêta négatif et élevé (<-30mV) mesuré sur tous les produits de synthèse indique que les particules synthétisées sont dispersées.

La valeur du pH mesurée en suspension correspond à la valeur du pH de la silice introduite. Cependant, dans le cas des compositions faisant intervenir du Ludox TM50 avec ou sans PEGMA lorsque la réaction de polymérisation est amorcée par le NaPS, le pH devient

(cc) BY-NC-ND

acide au cours de la synthèse. Ce phénomène peut résulter de l'hydrolyse de l'ion sulfate [136].

$$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + SO_4^{2-} + H^+$$

Les taux de conversion permettent d'évaluer la quantité effective de particules polymérisées en dispersion dans le milieu réactionnel. Dans le cas d'une réaction de polymérisation amorcée par le NaPS, les valeurs de taux de conversion mesurées sont relativement élevées (>50%). Par contre, dans le cas d'une réaction de polymérisation amorcée par l'AIBN, ils sont particulièrement faibles, une importante polymérisation en masse a été observée dans le cas de synthèses amorcées avec l'AIBN.

La taille des particules observées au MET est de l'ordre de grandeur de 300nm (Figure III-13).

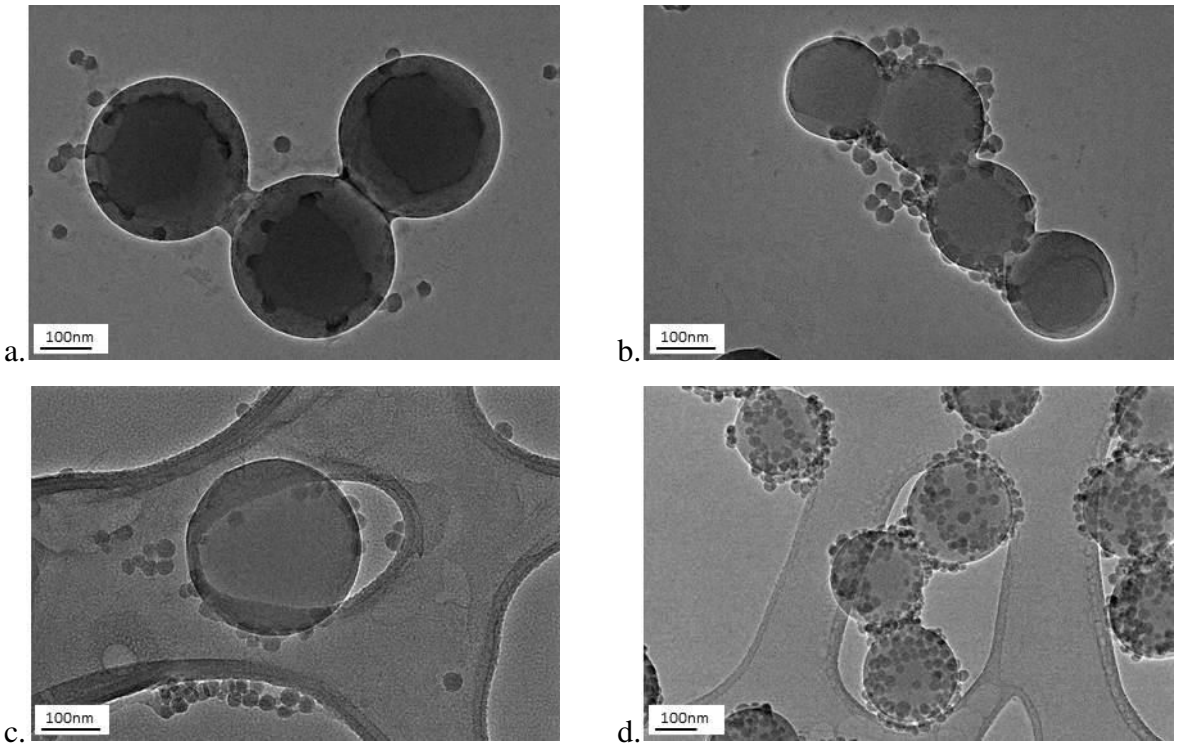


Figure III-13 : images MET de particules obtenues par polymérisation en émulsion en présence de différentes silices et amorceurs a. LudoxTM50 + NaPS - b. LudoxTM50 + PEGMA + NaPS – c. LudoxTM50 + AIBN – d. LudoxTM50 + PEGMA + AIBN

Dans tous les cas, les latex sont sphériques et semblent homogènes en taille. Pour une réaction de polymérisation amorcée par le NaPS, la décoration des particules n'est pas visible

(cc) BY-NC-ND

dans le cas de la synthèse en l'absence de PEGMA, les particules de silice semblent un peu plus localisées à la surface du latex (Figure III-13a. et b.) comme il a été vu au chapitre II. Dans le cas de réactions de polymérisation amorcées par l'AIBN, quelques particules sont visibles en surface du latex de polystyrène lorsque le Ludox TM50 est présent seul (Figure III-13c.). La décoration des latex par les particules de silice est renforcée lorsque le Ludox TM50 est introduit avec du PEGMA avec l'AIBN comme amorceur de polymérisation (Figure III-13d.).

III.4.1.2. Proposition de mécanismes

Des réactions de polymérisations aux mécanismes de nucléation différents peuvent intervenir comme expliqué au chapitre I. Dans notre cas, les conditions initiales n'impliquent pas la présence de micelles et les nucléations possibles sont alors une nucléation en phase aqueuse (également appelée nucléation homogène coagulative) et une nucléation en gouttelettes de monomères. Un schéma des différents mécanismes envisagés est présenté sur la Figure III-14.

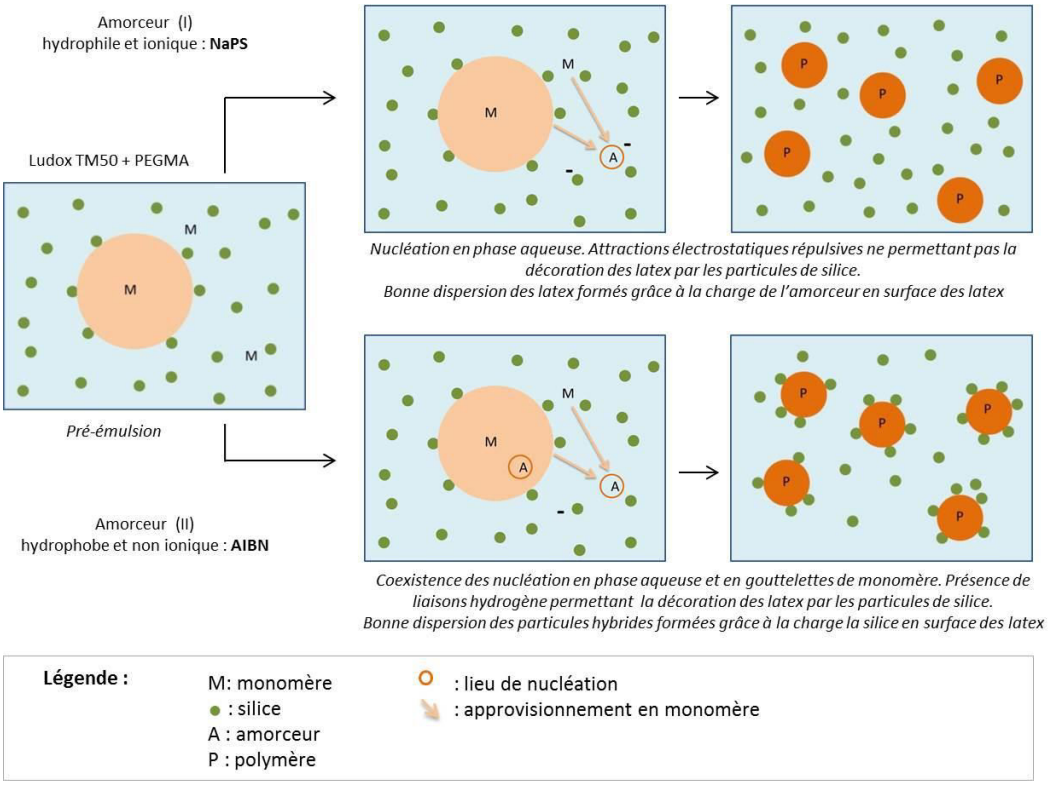


Figure III-14 : mécanismes suivis dans les réactions de polymérisation de l'émulsion stabilisée avec du Ludox TM50 +PEGMA

(cc) BY-NC-ND

Les particules de silice Ludox TM50, très hydrophiles, sont dispersées dans l'eau et certaines se placent à la surface des gouttelettes de monomère lors de l'émulsification en présence ou non de PEGMA.

L'introduction d'un amorceur anionique et hydrophile (NaPS) dans le milieu réactionnel déclenche la réaction de polymérisation. Celle-ci se déroule dans la phase aqueuse à cause du caractère hydrophile de l'amorceur. Les radicaux réagissent avec le monomère présent en phase aqueuse pour former des oligomères et ces derniers, à partir d'un certain nombre d'unités de monomère (styrène) deviennent insolubles et précipitent formant ainsi des nuclei. Lors de ce phénomène, le radical en bout de chaine est préférentiellement tourné vers la phase aqueuse (à cause de son affinité avec l'eau) et se retrouvent donc en surface du latex. La stabilisation des latex par les particules de silice présentes dans le milieu ne s'effectue pas ou très peu en raison d'interactions électrostatiques répulsives entre les deux entités toutes deux portant une charge de surface négative. La décoration des latex par les particules de silice est donc faible voire inexistante sans PEGMA dans le produit de la réaction (Figure III-13a. et b.). La phase de croissance des nuclei s'effectue par l'apport de monomère présent dans les gouttelettes qui jouent le rôle de réservoir. Dans le cas de l'introduction du PEGMA, une copolymérisation à lieu avec le styrène formant ainsi des latex de polystyrène. Les groupements éthylènes glycols présents sur le PEGMA permettent aux particules de silice de pourvoir s'adsorber en surface du latex malgré les phénomènes de répulsion avec le latex.

Si un amorceur neutre et hydrophobe est introduit (AIBN), les radicaux formés se dirigeront préférentiellement vers les gouttelettes de monomère. La polymérisation au sein de ces dernières conduira à une forte polymérisation en masse qui coexistera avec les latex issus de la nucléation en phase aqueuse telle qu'expliquée précédemment. La surface des latex peut porter des groupements des radicaux $NC(CH_3)_2$ et des liaisons hydrogènes peuvent s'établir ponctuellement avec les groupements hydroxyles de la silice (Figure III-13c.) [137]. Le PEGMA formant des liaisons covalentes avec le styrène et des liaisons hydrogènes avec la silice renforce la présence de cette dernière à la surface des latex conduisant à une meilleure stabilisation des nuclei. La croissance des nuclei se fait grâce aux molécules de styrène issues des gouttelettes de monomères. Par expansion du latex pendant la phase de croissance, les particules de silice se trouvant en surface s'éloignent les unes des autres [97], [89].

(cc) BY-NC-ND

III.4.2. Le système Ludox CL/PSS

Les compositions des synthèses sont répertoriées dans le Tableau III-6.

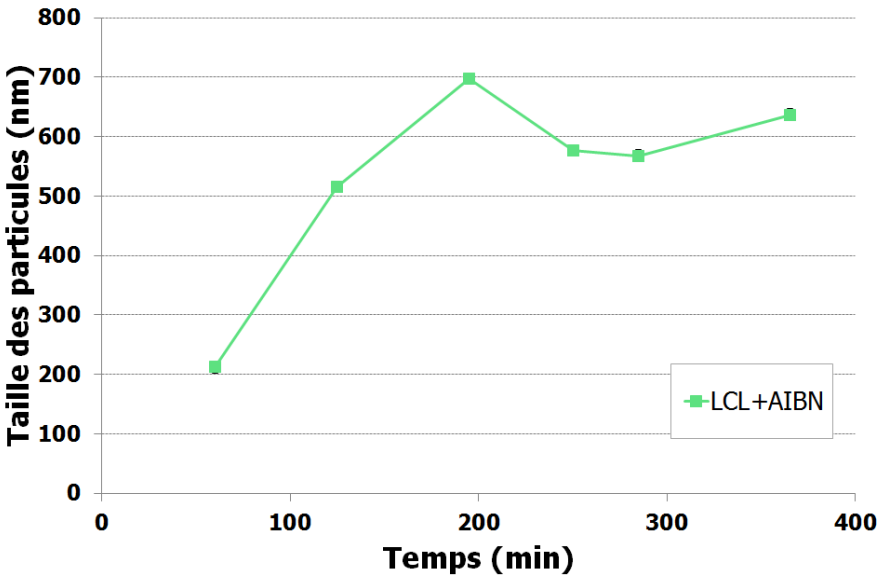
Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)	**Auxiliaire organique** (g/L)	**Amorceur** (g/L de St)	
Styrène	LCL	PSS	NaPS	AIBN
6,2	0,7	0,9 ($5,4.10^{-4}$µmol/m^2 de silice)	8,3	8,3

Tableau III-6 : compositions des formulations pour les synthèses

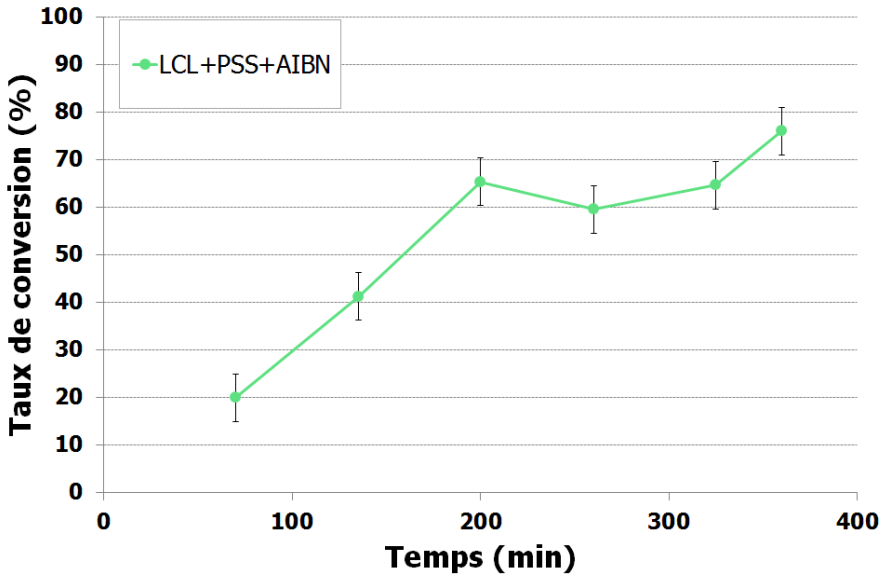
III.4.2.1. Caractéristiques des produits de polymérisation

Les Figure III-15a. et b. représentent respectivement la valeur moyenne de la taille des latex obtenus et le taux de conversion du styrène en fonction du temps de synthèse.

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure III-15 : évolution en fonction du temps a. de la taille des latex –b. du taux de conversion du styrène en latex en présence de Ludox CL (+PSS) pour une réaction de polymérisation amorcée par l'AIBN

Le suivi de l'évolution de la taille des particules (Figure III-15a.) n'a été possible que lorsque la polymérisation est réalisée sans PSS et amorcée par l'AIBN. Dans les autres cas, le contenu des prélèvements avait tendance à sédimenter et la taille des particules était trop importante pour être mesurée par DLS. A la fin de la synthèse, une mesure finale de taille a alors été réalisée au granulomètre laser (Tableau III-7).

(cc) BY-NC-ND

Le taux de conversion, quant à lui, n'est présenté que dans le cas d'une synthèse en présence de PSS et amorcée par l'AIBN (Figure III-15b.). Les particules atteignent leur taille maximale vers 200minutes ; une conversion importante de styrène en latex peut être observée à près de 75%. Dans les autres cas, une proportion variable de polymérisation en masse a pu être observée, ce qui perturbe la mesure du taux de conversion.

Les caractéristiques des produits obtenus en fin de synthèse sont montrées dans le Tableau III-7.

Amorceur	NaPS		AIBN	
Agent de couplage	-	PSS	-	PSS
Diamètre moyen (nm) ±10nm	3µm	50µm	637	30µm
Taux de conversion (%) ± 5%	-	-	-	76
Potentiel Zêta (mV) ± 5mV	30	1	53	17
pH ± 0,3	4.1	3,8	3,8	4,0

Tableau III-7 : caractéristiques des produits de synthèse pour les compositions dans lesquelles la silice est le Ludox CL (+PSS) et la réaction de polymérisation est amorcée par le NaPS ou l'AIBN

Le pH mesuré en fin de synthèse pour chaque produit correspond au pH de la silice du Ludox CL (environ de 4,0).

Les valeurs mesurées du taux de conversion sont faibles et ne sont pas présentées dans le tableau de résultat excepté dans le cas d'une polymérisation amorcée par l'AIBN en présence de Ludox CL+PSS dont le taux de conversion atteint 76%.

Les valeurs de potentiel zêta des latex sont différentes sur les produits de synthèse. Il a été vu précédemment (III.2.2.1) que l'ajout de PSS conduit par adsorption en surface de la silice à une diminution de la charge de surface de la silice. Le NaPS, apportant lui aussi des charges négatives contribue également à faire baisser le potentiel zêta.

Il est également possible de remarquer que la taille des particules croît avec la diminution de la valeur du potentiel zêta et que la gamme de taille des particules est très large comparée au cas de polymérisations en présence de Ludox TM50 (+PEGMA). En effet, cette dernière s'étend de 600nm à 50µm.

Les observations réalisées au MEB sont présentées Figure III-16.

(cc) BY-NC-ND

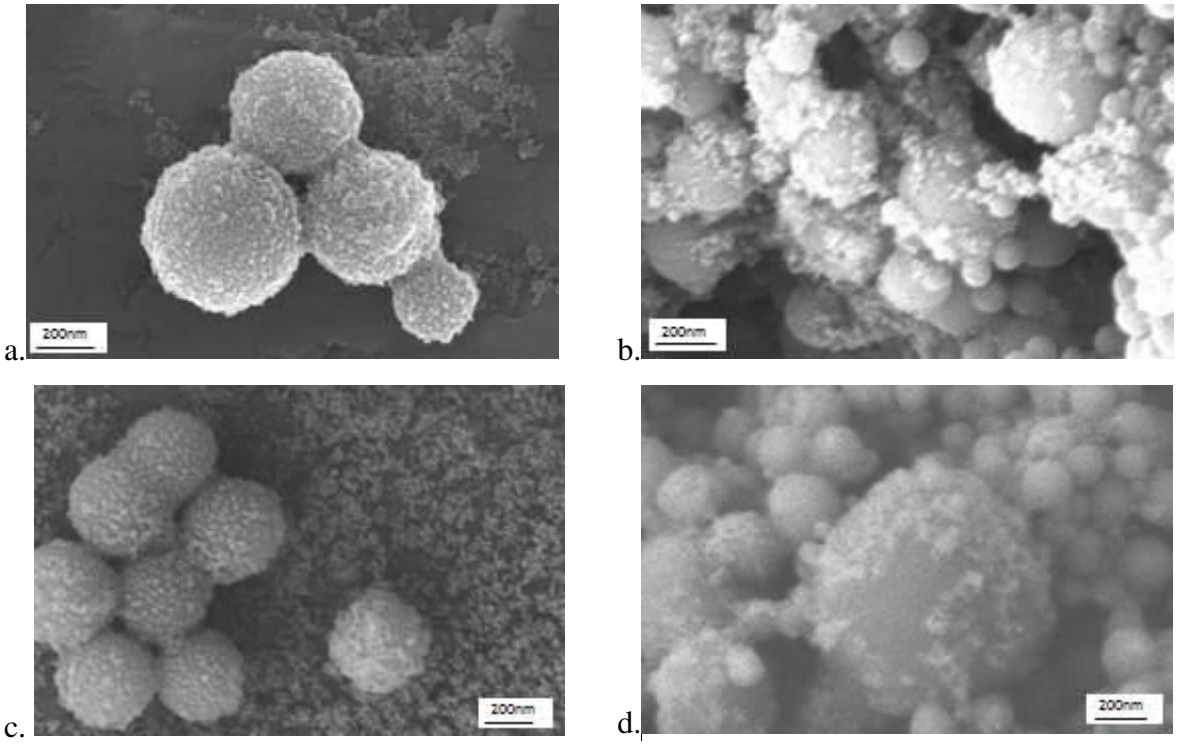
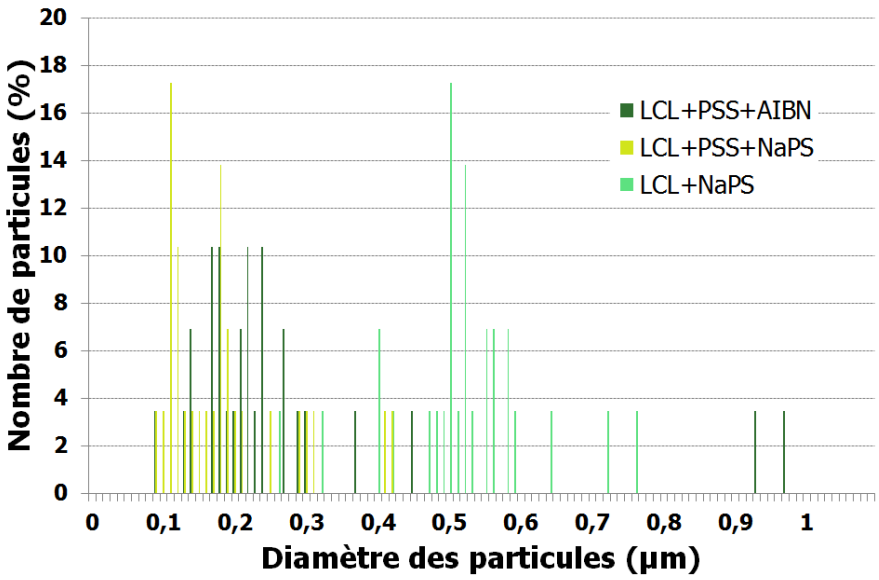


Figure III-16 : images MET de particules obtenues par polymérisation en émulsion en présence de différentes silices et amorceurs a. Ludox CL+ NaPS - b. Ludox CL + PSS + NaPS –c. Ludox CL +AIBN –d. Ludox CL + PSS + AIBN

Les particules dont la taille est mesurée par granulométrie laser sont des agglomérats de latex. La synthèse réalisée avec l'amorceur NaPS (Figure III-16a.), montre un agglomérat de quelques latex présentant à leur surface de nombreuses particules de silice. L'ajout de PSS conduit à des agglomérats plus importants en taille et ce pour des synthèses amorcées avec le NaPS (Figure III-16b.) ou l'AIBN (Figure III-16d.) Les latex sont de tailles très diverses et leur décoration semble très faible et répartie de façon inhomogène. Dans le cas de la synthèse réalisée avec l'amorceur AIBN, la taille des particules est homogène (Figure III-16c.). Le recouvrement des latex par les particules de silice semble partiel.

Pour évaluer l'ordre de grandeur des latex et de leur distribution en taille, des mesures ont été effectuées avec le logiciel Image J (Figure III-17).

(cc) BY-NC-ND



amorceur	polyélectrolyte	Dmoy (nm)
AIBN	PSS	276
NaPS	PSS	190
	-	519

Figure III-17 : distribution en taille des latex contenus dans les agglomérats

Pour les synthèses obtenues avec le PSS, la taille moyenne des latex dans les deux cas est d'environ 200nm. Il est à noter que ces derniers montrent une distribution similaire sur la gamme [0,1-0,45] µm. Cependant, dans le cas de l'utilisation de l'amorceur AIBN, il est possible de mesurer des particules d'environ 1µm tandis que dans le cas de l'utilisation de l'amorceur NaPS, les tailles des particules obtenues sont uniquement que de quelques centaines de nanomètres. Pour la synthèse amorcée par le NaPS dans laquelle le Ludox CL est présent sans PSS, le diamètre moyen est de 519nm et la distribution en taille se trouve décalée par rapport aux réactions où le Ludox CL est introduit avec le PSS.

III.4.2.2. Proposition de mécanismes

Comme montré lors de l'étude des pré-émulsions, les émulsions introduites dans le ballon de synthèse sont très différentes. Sans PSS, l'émulsion est instable alors que des émulsions très stables peuvent être produites lorsque le PSS est adsorbé à la surface de la silice. Les mécanismes seront décrits en fonction de ces deux systèmes.

(cc) BY-NC-ND

III.4.2.2.1. Emulsion stabilisée par le Ludox CL (sans PSS)

Les mécanismes et les produits obtenus sont représentés sur la Figure III-18.

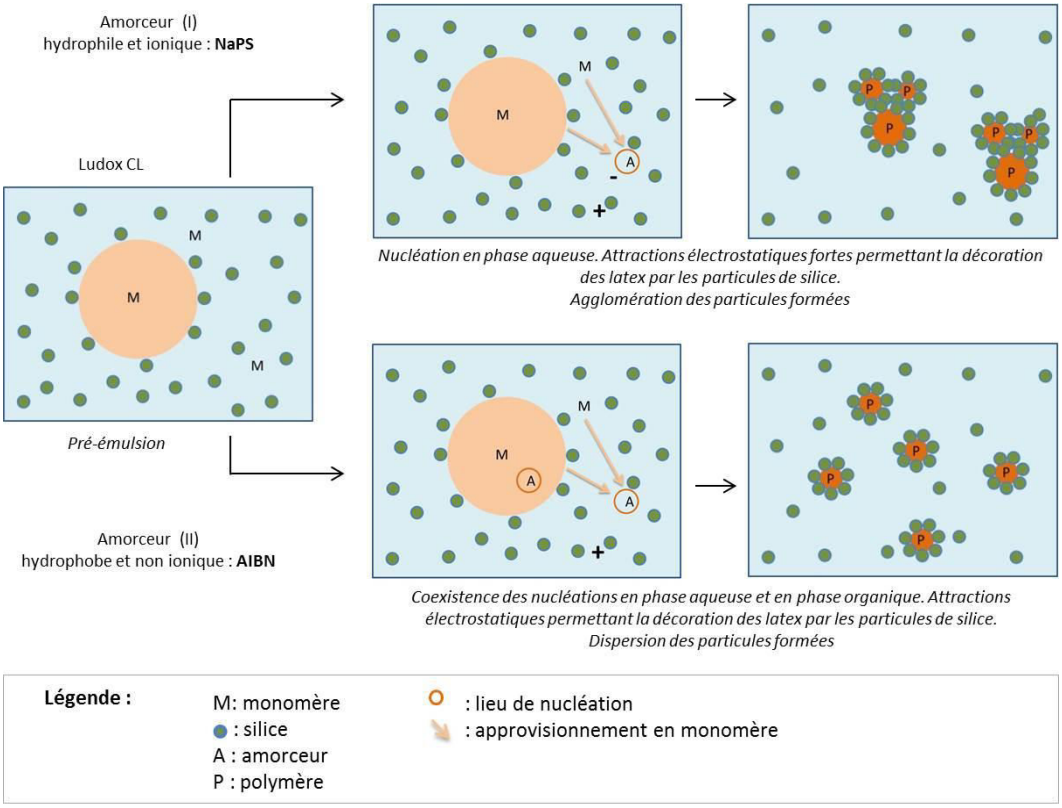


Figure III-18 : mécanismes suivis dans les réactions de polymérisation de l'émulsion stabilisée avec du Ludox CL

Dans le cas du NaPS, les oligomères s'assemblent pour former les centres de nucléation et sont rapidement stabilisés par les particules de silice de charge opposée (les oligomères portant la charge de l'amorceur introduit). Les particules se développent ensuite de façon plus ou moins importante, la silice créant une barrière stérique et électrostatique gênant le passage d'éventuels oligomères supplémentaires. La taille des particules obtenue finalement est donc variable (environ 500 nm) et le taux de conversion n'est seulement que de l'ordre de 35%. Tout au long de la polymérisation, les particules de silice peuvent venir s'adsorber à la surface des latex en formation par interactions électrostatiques attractives et compléter la décoration.

(cc) BY-NC-ND

Dans le cas de l'AIBN, les radicaux hydrophobes se dirigent préférentiellement vers les gouttelettes de monomère conduisant à une polymérisation en masse. Ce mécanisme coexiste cependant avec une polymérisation en phase aqueuse. Dans ce mécanisme secondaire, la précipitation d'oligomères se fait en présence de la silice qui aide à la stabilisation des latex en formation. La croissance est plus homogène entre toutes les particules et celles-ci arrivent à une taille individuelle moyenne d'environ 400nm.

III.4.2.2.2. Emulsions stabilisées avec le Ludox CL+PSS

Une représentation des mécanismes et des produits obtenus est faite sur la Figure III-19.

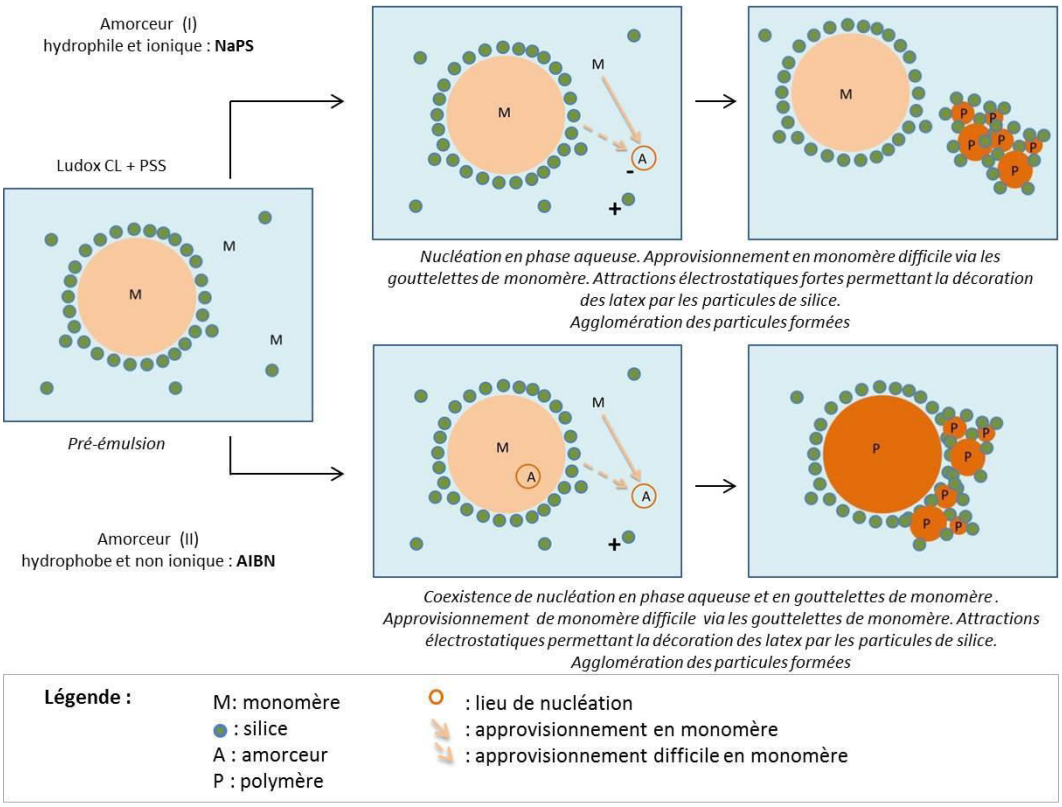


Figure III-19 : mécanismes suivis dans les réactions de polymérisation de l'émulsion stabilisée avec du Ludox CL+PSS

La proposition de mécanismes s'appuie sur ceux décrits dans la littérature en présence d'émulsions de Pickering [138], [99]. En effet, les interfaces des gouttelettes de monomère sont stables grâce à la présence de silice. Ainsi, peu de silice est disponible en suspension. Le monomère se trouve isolé de la phase aqueuse par la barrière stérique créée par la silice. La

(cc) BY-NC-ND

diffusion vers la phase aqueuse est gênée et diminue la possibilité de créer des sites de nucléation et limite leur croissance conduisant à un faible taux de conversion.

Lorsque la réaction de polymérisation est amorcée par le NaPS, les radicaux formés réagissent avec le monomère présent en phase aqueuse. Au moment où les oligomères deviennent insolubles, ils précipitent formant des nuclei, leur charge de surface est négative du fait de la présence des groupements sulfonates de l'amorceur NaPS. La silice qui vient les stabiliser limite la diffusion du monomère depuis les gouttelettes. Ces derniers portant une charge négative par la présence à leur surface de groupements sulfonates sont stabilisés par les particules de silice en suspension. Les nuclei grossissent grâce à la coalescence avec d'autres oligomères et au styrène qui diffuse éventuellement des gouttelettes de monomère. Cette diffusion étant limitée, les latex formés créées ne croissent pas entièrement et sont donc de taille hétérogène, peu décorés et le taux de conversion mesuré est donc faible.

Lorsque l'amorceur AIBN est introduit dans le milieu réactionnel, les radicaux formés se dirigent préférentiellement vers les gouttelettes de monomère et conduit à des latex de taille micronique. Une hypothèse pour expliquer la différence de taille entre celle des latex et celle des gouttelettes de monomère s'appuie sur le fait qu'il y a coexistence de deux mécanismes de polymérisation et par conséquent qu'il pourrait y avoir de la diffusion du monomère par les interstices présents entre les particules de silice situées à l'interface eau/monomère pour alimenter une autre réaction de polymérisation. Le taux de conversion du styrène en polystyrène est alors plus élevé que dans le cas où la réaction de polymérisation est amorcée par le NaPS.

III.4.3. Discussion

Pour les réactions de polymérisation, il peut être possible de distinguer plusieurs facteurs d'influence : la stabilité de la pré-émulsion et la nature de l'amorceur vont conditionner le mécanisme de polymérisation (plus précisément la phase de nucléation), le choix des auxiliaires organiques et des amorceurs va conditionner la présence des particules de silice à la surface des latex. La dispersion des particules synthétisées est également un facteur important à prendre en compte.

(cc) BY-NC-ND

Les amorceurs hydrophiles tels que le NaPS amènent la réaction de polymérisation à se faire dans la phase aqueuse (des latex submicroniques sont obtenus) tandis que des amorceurs hydrophobes tels que le AIBN conduisent les réactions de polymérisation à se faire préférentiellement dans les gouttelettes de monomère (des latex microniques sont obtenus). Cependant, dans ce dernier cas, l'obtention de latex submicroniques lors de la réaction de polymérisation pourrait conduire à une coexistence de ce mécanisme de nucléation en gouttelettes de monomère avec le mécanisme de nucléation en phase aqueuse. Ces constatations sont en accord avec la littérature [86]. La stabilité des pré-émulsions est également un paramètre clé dans le déroulement des mécanismes et l'obtention de particules hybrides ; elle peut intervenir via une quantité suffisante de particules de silice [99], dans notre cas, il s'agit plutôt de stabiliser les interfaces eau/monomère. La polymérisation, dans le cas où l'émulsion est instable, comme le cas des émulsions formulées avec le Ludox CL et le Ludox TM50 (+PEGMA), seuls des latex d'une centaine de nanomètres sont obtenus issus du mécanisme de nucléation en phase aqueuse quel que soit l'amorceur utilisé. Une polymérisation en masse est observée dans le cadre de synthèses avec l'AIBN et est attribuée à une polymérisation en gouttelettes de monomère qui ont dû subir un phénomène de coalescence, car étant peu stables. Le cas de la polymérisation en présence d'une émulsion stable comme l'est une émulsion de Pickering et en particulier dans le cadre de cette étude, des émulsions stabilisées avec le Ludox CL et le PSS, permet de préserver la configuration sous forme d'émulsion quel que soit l'amorceur choisi ; une « barrière » est ainsi créée. Cela signifie que la diffusion du styrène pour alimenter la réaction de polymérisation en phase aqueuse (pour le cas de la nucléation en phase aqueuse) ainsi que le nombre de particules de silice disponibles sont limités ; par ailleurs, la nucléation en gouttelettes de monomère permet d'obtenir des latex microniques. Cela conduit donc à l'obtention de latex de quelques centaines de nanomètre en présence ou non de latex de taille micrométrique selon que l'amorceur soit hydrophobe (AIBN) ou hydrophile (NaPS).

Les charges apportées par les amorceurs conditionnent la charge de surface des latex formés. La décoration de ces derniers par les particules de silice dépend alors du type d'interactions en jeu. Le choix de l'amorceur est alors primordial car la charge portée par ces derniers va conditionner la charge des latex formés [89], [90]. Ainsi, un amorceur de charge négative tel que le NaPS permet de former des latex de charge négative. Des interactions électrostatiques répulsives se produisent avec une silice de charge opposée (Ludox TM50) ou

(cc) BY-NC-ND

attractives avec une silice de même charge (Ludox CL). Un amorceur neutre tel que l'AIBN permet de mettre en place des liaisons hydrogènes entre le groupement azote des radicaux qui peuvent se trouver en surface du latex et les hydrogènes des groupements hydroxyles de la silice [137]. Dans les deux cas, l'ajout d'un auxiliaire organique tel que le PEGMA facilite l'approche des particules de silice vers le latex en formation via la formation de liaisons hydrogènes entre les oxygènes du groupement éthylène glycol et les hydrogènes du groupement hydroxyle [53].

Dans tous les cas, la dispersion des particules obtenues dépend de leur charge de surface. Les particules hybrides les mieux dispersées sont les particules obtenues par les compositions d'émulsion eau/styrène stabilisée par le Ludox TM50+PEGMA et le Ludox CL, les réactions de polymérisation étant amorcées par l'AIBN dans les deux cas. Le taux de conversion est légèrement meilleur pour la silice de charge de surface négative.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, des particules hybrides latex/silice ont été obtenues et les conditions de leur obtention ont pu être précisées. Aucun système présenté ici n'est cependant optimal en terme à la fois de haut taux de conversion et de présence de silice en surface de latex. Si l'obtention de latex par le biais d'une nucléation en phase aqueuse semble acquise, ce n'est pas le cas de l'obtention de latex submicroniques dont certains résultats sont néanmoins prometteurs.

Les particules dispersées hybrides silice Ludox TM50/latex, malgré leur faible concentration, ont donc été utilisées par la suite dans une technique de granulation. L'hétéroagglomération du système silice/alumine présentée dans de précédents travaux de recherche [7], est ainsi étudiée avec l'introduction d'un troisième matériau : le latex.

(cc) BY-NC-ND

Chapitre IV : Granulation d'alumine à l'aide d'objets hybrides silice/latex

IV.1. Introduction **112**
IV.2. Etat de l'art : la granulation par voie colloïdale **112**
IV.2.1. La granulation par hétéroagglomération 112
IV.2.2. Granulation dans le système silice/alumine 114
IV.2.2.1. Les matières premières 114
IV.2.2.2. Hétérocoagulation silice/alumine 115
IV.2.2.3. Formation des granules par hétérocoagulation 117
IV.2.2.4. Microstructure des granules et problématique associée 118
IV.3. Expériences de granulation d'alumine **119**
IV.3.1. Caractéristiques des latex et particules hybrides mis en œuvre dans le procédé de granulation 119
IV.3.2. Hétérocoagulation de l'alumine à l'aide de particules hybrides silice/latex 122
IV.3.2.1. Propriétés électrocinétiques 122
IV.3.2.2. Mesures de sédimentation 124
IV.3.3. Granulation 130
IV.3.3.1. Formation des granules 130
IV.3.3.2. Analyse thermogravimétrique 131
IV.3.3.3. Caractérisation des granules frittées 132
IV.4. Conclusion **138**

(cc) BY-NC-ND

IV.1. Introduction

Ce chapitre présente la mise en œuvre du procédé de granulation dans le système silice/alumine à l'aide des particules hybrides silice/latex synthétisées au chapitre III. Le procédé de granulation par voie colloïdale est présenté ainsi que les propriétés des objets. Un bref rappel des résultats obtenus pour le système silice/alumine permet d'introduire notre étude. Puis la suspension d'alumine est étudiée en présence de plusieurs agents agglomérants (la silice, la silice et le latex introduits ensemble, les particules hybrides silice/latex et le latex seul). Les latex, notamment par l'intermédiaire des particules hybrides silice/latex, sont ajoutés dans le but d'améliorer la microstructure des granules, plus particulièrement au cours de l'étape de séchage. Les agents agglomérants dont l'effet est le plus important pour la déstabilisation de la suspension d'alumine par les phénomènes d'hétérocoagulation sont retenus pour l'étape de granulation. Les objets obtenus sont ensuite densifiés par un traitement thermique, et analysés en termes de morphologie et de microstructure, afin mettre en évidence l'influence des latex sur l'objet final.

IV.2. Etat de l'art : la granulation par voie colloïdale

Un état de l'art est réalisé afin de présenter le procédé de granulation par hétéroagglomération et les différents travaux réalisés jusqu'à présent sur ce sujet au sein de notre laboratoire. Une attention particulière est portée au système silice/alumine dans lequel notre étude s'inscrit et qui permet par ailleurs de décrire les paramètres et les mécanismes importants pour comprendre le procédé et les résultats obtenus.

IV.2.1. La granulation par hétéroagglomération

La granulation des poudres est un procédé par lequel de fines particules sont agglomérées pour former des granules de plus grande taille. Ce procédé, est très utilisé au niveau industriel car il permet de former des grains de taille et de composition homogène pouvant constituer des produits intermédiaires à la compression en assurant ainsi un meilleur écoulement. Cela permet également de réduire les émanations de particules fines lors de la manipulation ainsi que les risques d'explosion [139].

(cc) BY-NC-ND

La granulation par hétéroagglomération est une méthode permettant de former des granules en voie liquide. Elle se distingue des techniques usuelles de granulation de l'industrie céramique (granulation en voie humide, ou par atomisation) parce qu'elle est basée sur des mécanismes d'hétérocoagulation dus principalement à des interactions électrostatiques attractives entre des particules de charge de surface opposée.

Plusieurs études sur ce procédé ont été réalisées au sein du laboratoire SPCTS. P.Garcia Perez a ainsi étudié les mécanismes de granulation de poudre d'oxydes, notamment d'une alumine micrométrique de charge de surface positive ($Al\text{-}OH_2^+$) déstabilisée par la silice de charge négative (SiO^-) [7]. Des travaux de modélisation effectués par M. Cerbelaud et M. A. Piechowiak ont permis de proposer un modèle théorique en accord avec les résultats expérimentaux [140], [141]. Le procédé d'hétérocoagulation a ensuite été repris par A. Pringuet en vue de répondre à plusieurs objectifs : ouvrir des applications dans le domaine de la catalyse par la mise en forme de poudre à haute surface spécifique et améliorer la structure interne ainsi que la pureté des granules. Pour cela, une poudre d'oxyde de titane (TiO_2 anatase) a été utilisée en présence de polyélectrolytes constituant un « agent liant » pour former des granules dont la structure est homogène. Des granules de porosité contrôlée ont ensuite été obtenus via l'ajout de billes de latex commercial micrométrique [128]. Enfin, F. Belounis a récemment granulé des particules hybrides constituées d'un cœur de boehmite dont la surface est greffée par une molécule de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) permettant le recouvrement par du latex de polystyrène [4]. L'intérêt de l'utilisation de ce type d'objet est qu'il présente une surface de charge à la fois positive et négative par un recouvrement partiel de la boehmite par le latex et que par conséquent, aucun additif n'est utilisé lors de l'expérience de granulation, les interactions se font directement entre les charges de surface opposées des deux matériaux.

Les travaux de P.Garcia Perez [7] constituant le système de référence de notre étude, ses principaux résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

(cc) BY-NC-ND

IV.2.2. Granulation dans le système silice/alumine

IV.2.2.1. Les matières premières

L'alumine utilisée pour la granulation est l'alumine AKP30 de Sumimoto Chemicals. Les principales caractéristiques de la poudre et d'une suspension aqueuse à 3% en volume sont présentées dans le Tableau IV-1. La masse volumique de l'alumine est de 3,98g.cm^{-3}.

	Propriétés	Alumine AKP30
Poudre	Surface spécifique (m^2/g)	6,7
	d_{50} (µm)	0,27
Suspension	pH ± 0,3	6,5
	Potentiel zêta (mV) ± 5mV	46
	Conductivité (µS/cm) ±1µS/cm	12

Tableau IV-1 : caractéristiques de la poudre d'alumine AKP30

L'alumine en suspension à 3% en volume présente une charge de surface positive (+46mV) pour un pH naturel de 6,5. L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure IV-1) montre que cette poudre est composée de grains de 400nm environ présentant une forme relativement équiaxe.

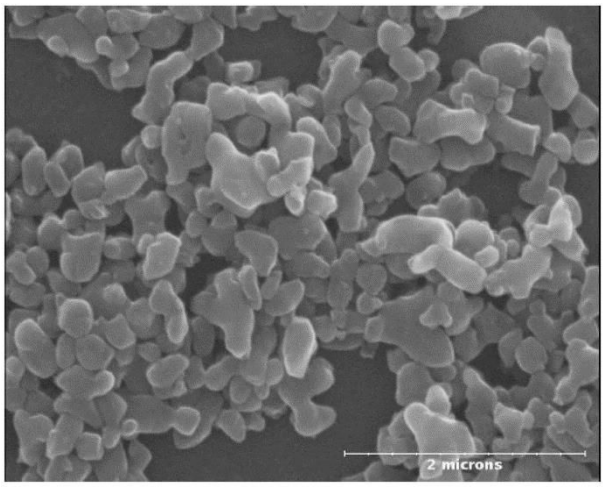


Figure IV-1 : image MEB de l'alumine AKP30 [7]

La suspension aqueuse de silice Ludox TM50 commercialisée par Grace Davison (Columbia USA) est également utilisée.

(cc) BY-NC-ND

Les variations du potentiel zêta en fonction du pH des suspensions d'alumine et de silice ont été étudiées à l'aide de l'acoustophormètre (Acoustosizer II, Colloidal Dynamics) (Figure IV-2). Une solution d'acide HCl et une solution de base ont été utilisées pour réaliser les titrations en pH.

Au pH naturel de 9, les particules de Ludox TM50 sont fortement chargées négativement (ξ = -65mV) et donc très bien dispersées. Au fur et à mesure que le pH diminue avec l'ajout d'acide, le potentiel zêta diminue pour s'annuler à un pH de 2. En ce qui concerne les particules d'alumine AKP30, le point isoélectrique est mesuré à pH 9 et les particules présentent une charge de surface élevée en milieu acide (ξ = +80mV à pH 2).

Les propriétés électrocinétiques de l'alumine et de la silice permettent de mettre en évidence une gamme de pH [5,5-8] dans laquelle les particules d'alumine et de silice possèdent des charges de surface opposées, et donc favorable au procédé d'hétérocoagulation.

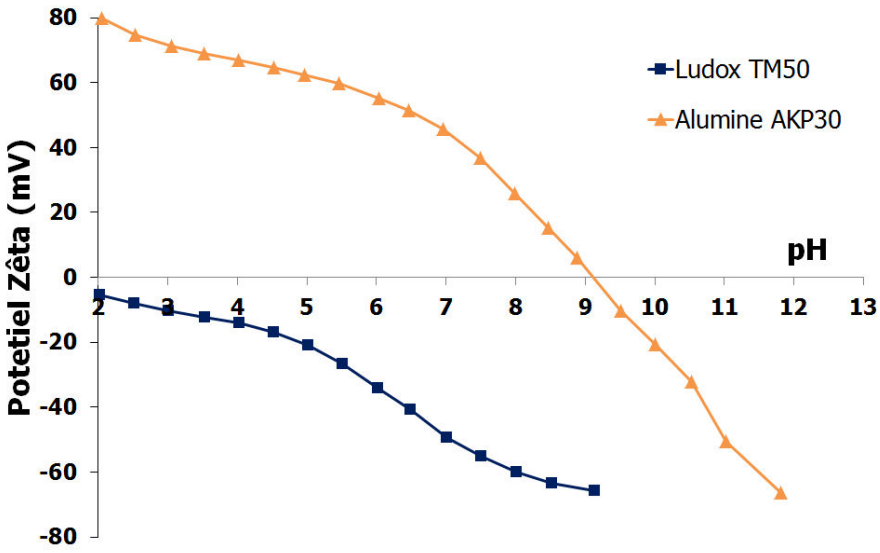


Figure IV-2 : potentiel zêta de la silice Ludox TM50 et de l'alumine AKP30 en fonction du pH

IV.2.2.2. Hétérocoagulation silice/alumine

Le potentiel zêta de la suspension d'alumine ainsi que sa distribution granulométrique ont été mesurés pour des ajouts de silice croissants notés R=mSiO_2/mAl_2O_3 (Figure IV-3).

(cc) BY-NC-ND

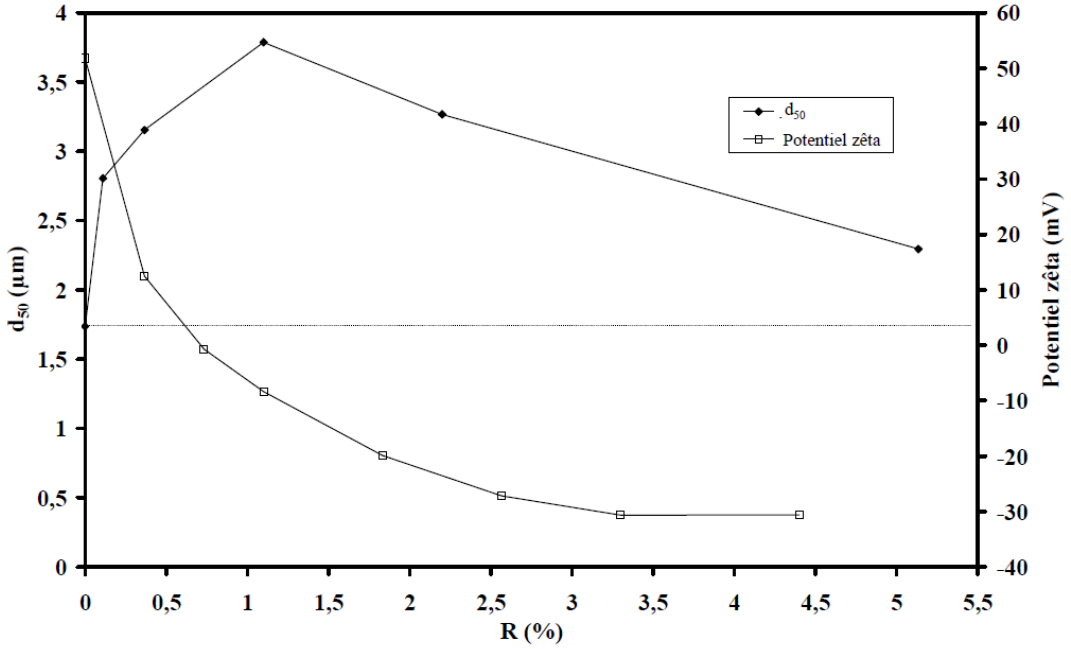


Figure IV-3 : évolution du d_{50} et du potentiel zêta d'une suspension d'alumine AKP30 en fonction de la quantité de Ludox TM50 introduite ($R=mSiO_2/mAl_2O_3$) [7].

Le potentiel zêta naturel de l'alumine est de 50mV. Il décroit rapidement lors de l'ajout de la silice. Cette dernière possède une charge de surface négative qui compense la charge initiale de l'alumine. Une stabilisation de la valeur du potentiel zêta à environ -30mV est observée à partir de R=2,5%. Le PIE de ce système est atteint autour de R=0,6%. Dans le même temps, le d_{50} de la suspension augmente très rapidement, indiquant une agglomération des particules.

L'analyse au MEB équipé d'une cellule cryogénique d'une suspension d'alumine en présence de silice introduite tel que R=1,1% montre l'aspect des agglomérats formés. Des particules de silice sont adsorbées à la surface de l'alumine qui présente alors des parties positives et d'autres négatives conduisant à un potentiel zêta nul (Figure IV-4). Le taux d'adsorption des particules de silice à la surface des particules d'alumine varie avec le rapport R.

(cc) BY-NC-ND

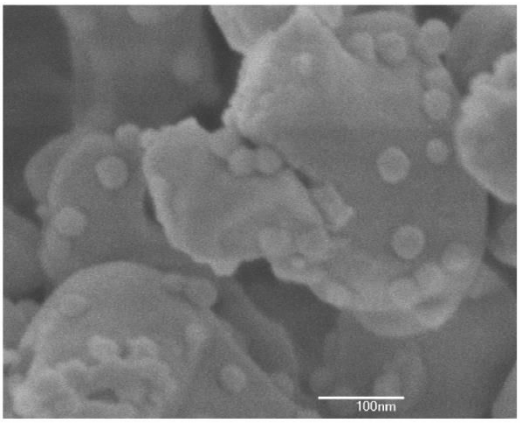


Figure IV-4 : micrographie en cryo-MEB de l'hétéroagglomération silice/alumine pour R=1,1% [7]

IV.2.2.3. Formation des granules par hétérocoagulation

Les suspensions ainsi préparées sont placées sur un agitateur basculant de type Rock n' Roll pendant 7 jours. Le contrôle de l'agitation, les chocs entre les agglomérats entre eux et avec la paroi du flacon, entraînent la formation de granules sphériques de l'ordre du millimètre de diamètre, présentant une bonne homogénéité en taille (Figure IV-5). Le mécanisme d'hétérocoagulation dans le cas du système silice/alumine est présenté Figure IV-6.

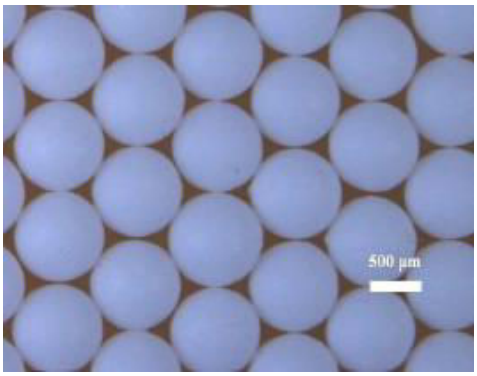


Figure IV-5 : granules obtenus par hétérocoagulation pour un système silice/alumine (Al_2O_3=3% en volume et R = 1,1%) [7]

(cc) BY-NC-ND

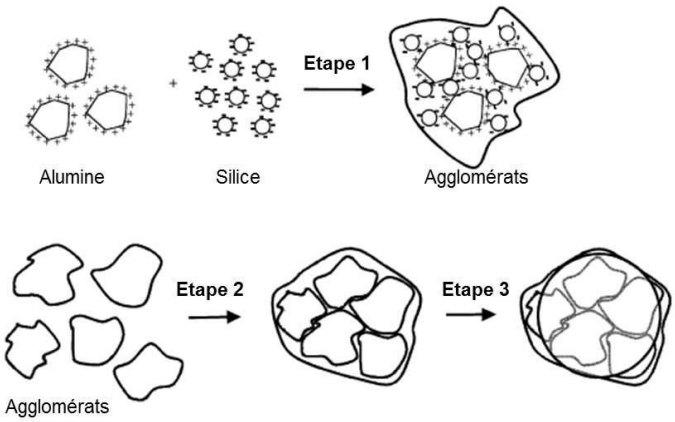


Figure IV-6 : schéma des étapes du procédé d'hétérocoagulation [7]

L'alumine de charge de surface positive et la silice de charge de surface négative forment dans un premier temps des agglomérats élémentaires (étape1). L'agitation en continue de la suspension provoque la collision de ces agglomérats et leur grossissement par effet boule de neige jusqu'à ce que les surfaces soient couvertes et toute la poudre agglomérée (étape 2). Ensuite les frottements entre les objets et la paroi du flacon conduisent à des sphères dont la distribution est homogène en forme et en taille (étape 3).

IV.2.2.4. Microstructure des granules et problématique associée

La microstructure interne des granules ainsi obtenus peut être observée au MEB et est comparée à celles de granules produits par électrofusion et oil drop, méthodes permettant de produire des granules d'alumine denses (Figure IV-7). Des fissures sont observées au centre des granules obtenus par hétérocoagulation, ce qui n'est pas le cas par les deux autres procédés.

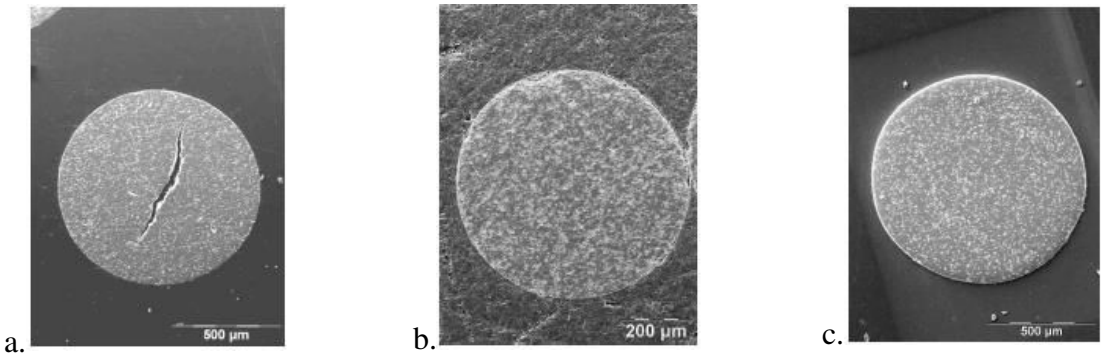


Figure IV-7 : images MEB de microstructure interne des granules obtenus par a. hétérocoagulation – b. électrofusion – c. oil drop [7]

(cc) BY-NC-ND

Les défauts observés ont été attribués au déplacement des particules durant la phase de séchage. Les sphères en suspension résultent d'un empilement d'agglomérats peu denses. Lors du séchage, l'eau s'évacuant par la surface induit un gradient d'humidité dans les sphères. Un mouvement des particules s'opère alors, faisant apparaitre des espaces vides à l'origine des fissurations.

Le procédé de granulation par hétérocoagulation ne peut donc pour l'instant pas constituer une réelle alternative aux méthodes classiques pour la production de granules d'alumine denses. Il a été montré dans les travaux d'A. Pringuet qu'une réduction des fissurations était observée lors de l'introduction de matière organique [128]. Ainsi l'utilisation d'un liant comme le chitosan permet de former des ponts, et de limiter la mobilité des particules au sein des granules lors du séchage. L'introduction de latex pour former des granules poreux modifie le mécanisme de séchage, et diminue également la fissuration grâce à ses propriétés d'élasticité. L'utilisation de particules organiques associées à la silice permettrait donc potentiellement de former des granules d'alumine par hétérocoagulation tout en facilitant le séchage. C'est pourquoi les particules hybrides synthétisées au chapitre III ont été mises en œuvre par hétérocoagulation, et comparées entre autres au système de référence silice/alumine.

IV.3. Expériences de granulation d'alumine

Après la description des latex et hybrides utilisés pour les expériences d'hétérocoagulation, une étude des suspensions d'alumine en présence de différents agents agglomérants potentiels permettra de définir les compositions qui seront retenues pour le procédé de granulation. Les granules obtenus seront alors caractérisés pour comprendre l'influence du latex sur la morphologie et la microstructure des objets fabriqués.

IV.3.1. Caractéristiques des latex et particules hybrides mis en œuvre dans le procédé de granulation

A l'issue du chapitre III, les particules hybrides présentant un recouvrement intéressant de la surface du latex par la silice, et les mieux dispersées en suspension, sont celles synthétisées avec le Ludox TM50, le PEGMA, et l'AIBN. Pour les besoins de l'étude

(cc) BY-NC-ND

sur l'hétérocoagulation, plusieurs synthèses ont été conduites et seront notées par la suite H1 et H2. En parallèle, des latex non décorés par la silice ont également été synthétisés et utilisés dans la suite de l'étude. Les compositions des synthèses des particules hybrides et du latex seul sont présentées dans le Tableau IV-2.

	Monomère (% en v)	**Silice** (% en m)	**Auxiliaire organique** (g/L)	**Amorceur** (g/L de St)	
	Styrène	LTM50	PEGMA	NaPS	AIBN
Particule hybride silice/latex	6,2	1,1	0,7 (0,24µmol/m^2 de silice)		8,3
Latex seul	6,2	-	0,7	8,3	

Tableau IV-2 : composition des synthèses des particules hybrides et du latex seul

Les caractéristiques des particules hybrides et du latex non décoré sont présentées dans le Tableau IV-3. Ces particules ont un diamètre moyen d'environ 400nm. Leur potentiel zêta est négatif, de l'ordre de -40mV.

Propriétés	**Hybrides H1**	**Hybrides H2**	**Latex**
Taille (nm) ± 10nm	400	400	370
pH ± 0,3	4,2	5,0	3,7
Potentiel zêta (mV) ± 5mV	-36	-41	-40
Conductivité (µS/cm)	23	18	114
Solide (%)	2,5	2,4	5,0

Tableau IV-3 : caractéristiques des particules hybrides et latex utilisés

Le cliché obtenu au MET d'une particule hybride est présentée sur la Figure IV-8 ; le latex sphérique est recouvert de particules de silice.

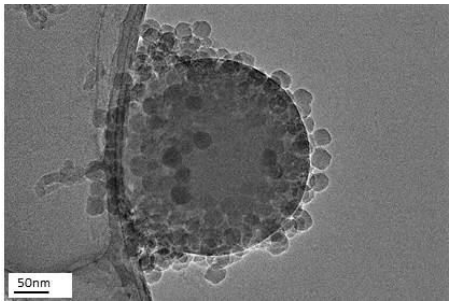


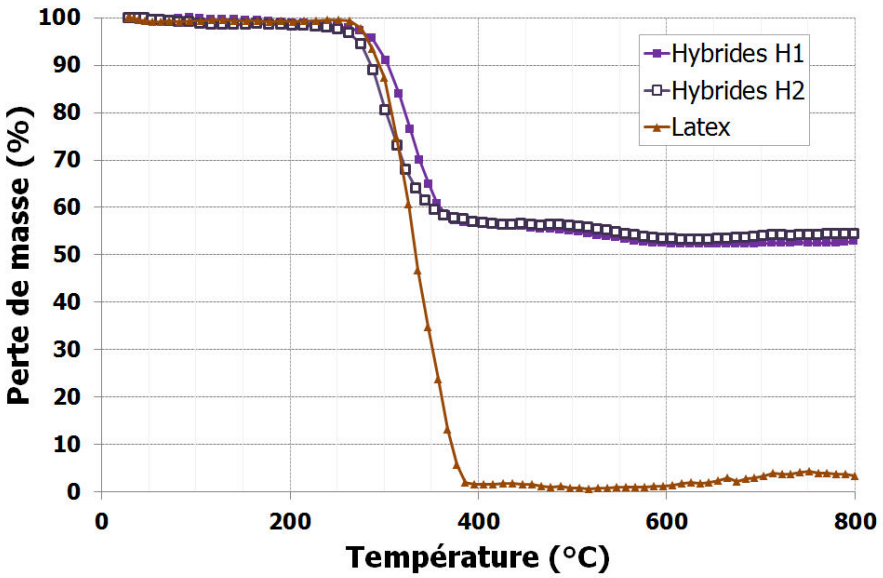
Figure IV-8 : image MET d'une particule hybride obtenue par polymérisation en émulsion en présence de Ludox TM50 : synthèse H1

(cc) BY-NC-ND

Les proportions de silice et de latex en suspension ont été déterminées par des mesures thermogravimétriques. A titre de comparaison le latex de polystyrène seul a également été étudié. Après séchage à l'étuve à 50°C du produit de synthèse dialysé, la matière sèche obtenue a subi un traitement thermique, réalisée avec l'appareil TGA NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Une montée lente (10°C/min) jusqu'à 800°C, pour garantir le départ de tous les organiques a été appliquée. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-9.

Le graphique obtenu montre dans le cas des particules hybrides, une faible perte de masse jusqu'à 250°C qui peut correspondre au départ de groupements hydroxyles. Une perte de masse importante est ensuite observée un peu avant 400°C correspondant au départ du latex de polystyrène. Entre 400°C et 600°C, la perte de masse peut être attribuée à une réaction de thermooxydation [89], [142].

Le latex de polystyrène est totalement dégradé en fin de cycle thermique. Les deux échantillons de particules hybrides, quant à eux, montrent une perte de masse de 46% correspondant au taux de latex contenu dans la suspension séchée de particules hybrides, qui contiennent par conséquent un taux de silice de 54%. Etant donné que la silice en excès n'est pas éliminée après la synthèse, elle peut se trouver soit en surface des latex, soit libre dans la suspension. La proportion de silice déterminée correspond donc alors à la silice se trouvant globalement dans l'échantillon.



	H1	H2
Silice (%)	54	55
Latex (%)	46	45

Figure IV-9 : analyse thermogravimétrique des particules hybrides et du latex de polystyrène

(cc) BY-NC-ND

Les particules hybrides synthétisées par H1 et H2 présentent des caractéristiques très proches, montrant la reproductibilité de la synthèse, et seront donc utilisées indifféremment dans la suite de l'étude.

IV.3.2. Hétérocoagulation de l'alumine à l'aide de particules hybrides silice/latex

L'hétérocoagulation de l'alumine a été étudiée en présence de plusieurs agents agglomérants, dont la caractéristique commune est de porter une charge de surface négative :

- La silice Ludox TM50, correspondant au système de référence,
- Le latex de polystyrène seul (non décoré),
- La silice LudoxTM50 et le latex non décoré introduits ensemble,
- Les particules hybrides silice/latex synthétisés et présentées dans le paragraphe précédent.

Pour comparer ces systèmes qui comptent parfois jusqu'à trois composants, les taux de silice et de latex, indiqués par les nombres R et R' et définis selon les relations présentées ci-dessous, seront utilisés :

$$R = \frac{mSiO_2}{mAl_2O_3} \times 100 \qquad R' = \frac{mlatex}{mAl_2O_3} \times 100$$

IV.3.2.1. Propriétés électrocinétiques

Les propriétés électrocinétiques de la suspension d'alumine en fonction de l'ajout des différents agents agglomérants a été étudiée par acoustophorométrie. La Figure IV-10 montre l'évolution du potentiel zêta d'une suspension d'alumine à 3% en volume en fonction de la quantité de silice Ludox TM50 ajoutée. Le potentiel zêta naturel de l'alumine est de 45mV. Il décroit progressivement avec l'ajout de la silice pour se stabiliser autour de R=2,5% à environ -10mV. Le PIE de ce système est de 7,8 et est atteint pour R =1,5%. Dans le même temps, le pH de la suspension augmente de 7 à 8 car la suspension de silice introduite a un pH basique.

(cc) BY-NC-ND

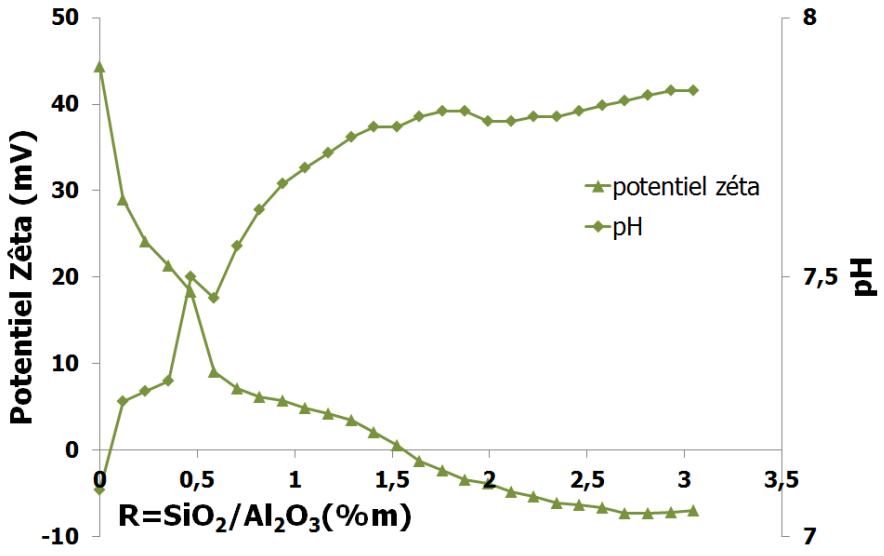
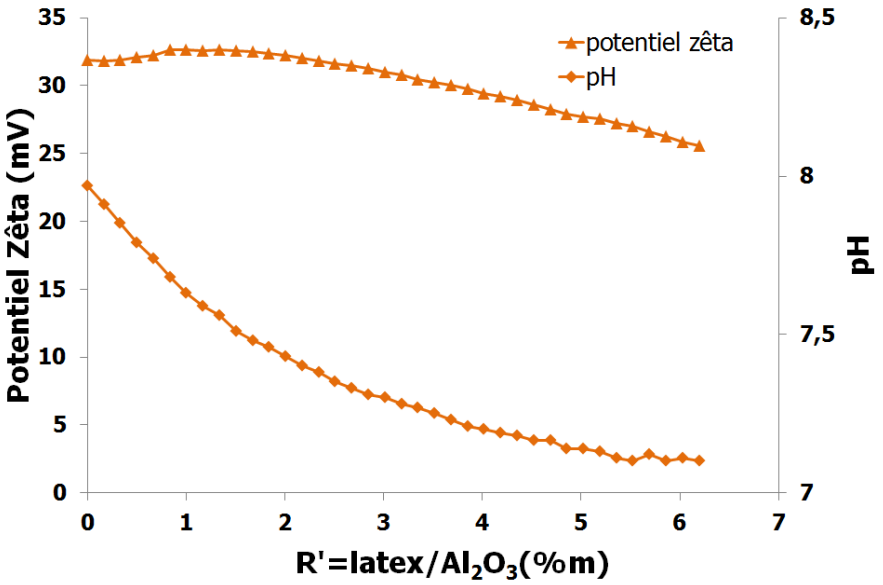


Figure IV-10 : évolution du potentiel zêta et du pH d'une suspension d'alumine 3%v en fonction de l'ajout progressif de Ludox TM50

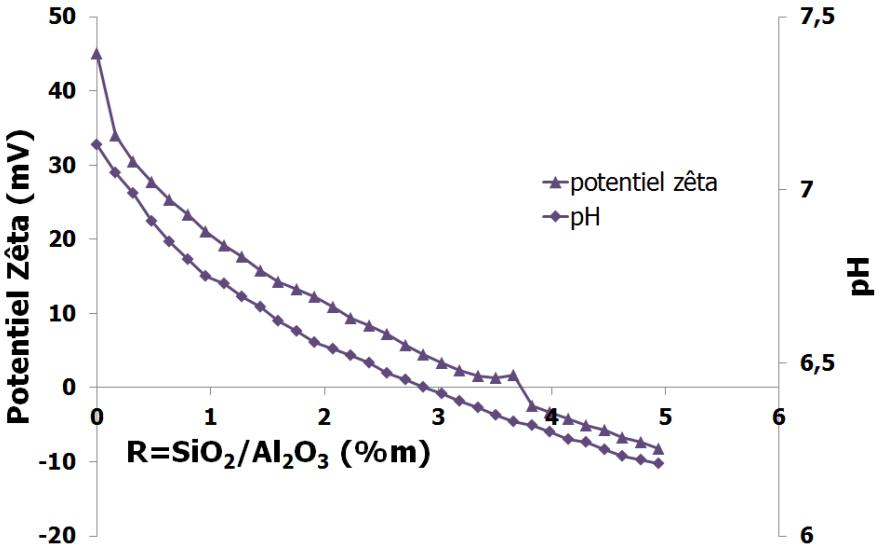
L'évolution du potentiel zêta de la suspension d'alumine à 3% en volume a également été suivie lors de l'ajout de latex seul (non décoré) (Figure IV-11a.), et de particules hybrides (Figure IV-11b.). Le latex seul affecte modérément le potentiel zêta de l'alumine, qui reste dispersée avec un potentiel zêta positif élevé (>25mV) jusqu'à des taux R'= 6%. Au contraire, l'ajout des particules hybrides dans la suspension d'alumine entraîne une diminution progressive du potentiel zêta, avec un PIE mesuré à R=3,7%. Dans le même temps, le pH diminue, car que ce soit le latex seul ou les particules hybrides, leur pH en suspension est compris entre 4 et 5.

Les particules hybrides permettent donc l'hétérocoagulation de l'alumine, ce qui n'est pas le cas des latex non décorés, bien qu'ils présentent une charge de surface similaire (Tableau IV-3). Il est possible que la suspension de latex, dont la conductivité est supérieure, contienne des ions libres en quantité supérieure à ceux présents dans les suspensions de particules hybrides après la dialyse (Tableau IV-4). Ces ions peuvent être attirés par la charge de surface positive de l'alumine et permettre ainsi le maintien en dispersion des différents constituants. Il semble donc que la présence de silice colloïdale soit nécessaire pour permettra l'hétérocoagulation.

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure IV-11 : évolution du potentiel zêta et du pH d'une suspension d'alumine 3%v en fonction de l'ajout progressif a. latex seul – b. particules hybrides silice/latex

IV.3.2.2. Mesures de sédimentation

Les expériences de sédimentation permettent de déterminer l'état de dispersion de particules en suspension à partir de la mesure de la hauteur de sédiment en fonction du temps. Un système stable conduit à une faible hauteur de sédiment, tandis qu'un système aggloméré conduit à une hauteur de sédiment plus importante. En effet, dans un système dispersé, les particules se repoussent et sédimentent lentement ce qui permet leur réorganisation. Au

(cc) BY-NC-ND

contraire, les particules agglomérées sédimentent plus rapidement sans se réorganiser [143] (Figure IV-12).

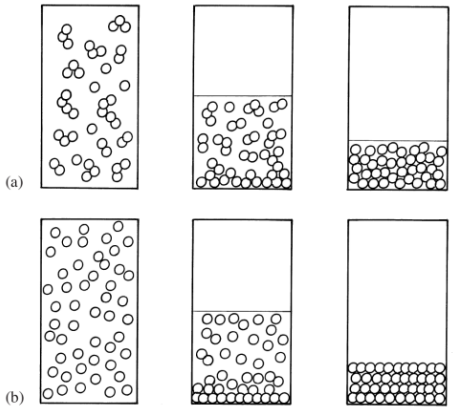


Figure IV-12 : principe du test de sédimentation a. système aggloméré- b. système dispersé [143]. Copyright © 2005 PPUR Lausanne. Tous droits réservés

Différents mélanges ont été préparés à partir d'une suspension d'alumine AKP30 à 3% en volume avec différents agents agglomérants (Tableau IV-4). Les taux R et R' donnés pour l'introduction de particules hybrides ont été calculés en considérant que ces particules comptaient 46% de latex et 54% de silice (d'après les résultats de l'analyse thermogravimétrique, Figure IV-9). Le protocole de préparation est donné Figure IV-13. Une suspension d'alumine à 3% en volume est préparée et désagglomérée à l'aide des ultrasons. Les suspensions de silice, latex, ou particules hybrides sont ensuite ajoutées de manière à obtenir un volume total de 10mL tout en respectant les ratios indiqués. Les suspensions sont ensuite laissées au repos pour commencer les mesures de sédimentation.

	A		**B**		**C**		**D**		**E**	
Agent agglomérant	**R (%)**	**R' (%)**	**R (%)**	**R' (%)**	**R (%)**	**R' (%)**	**R (%)**	**R' (%)**	**R (%)**	**R' (%)**
Silice Ludox TM50	1,3	-	1,9	-	2,5	-				
Latex	-	1,6	-	2,3	-	3,0	-	4,2	-	5,5
Silice Ludox TM50 + latex *(introduits ensemble)*	1,3	1,6	1,9	2,3	2,5	3,0				
Particules hybrides silice/latex	1,6	1,3	2,3	1,9	3,0	2,5				

Tableau IV-4 : compositions des mélanges pour l'hétérocoagulation

(cc) BY-NC-ND

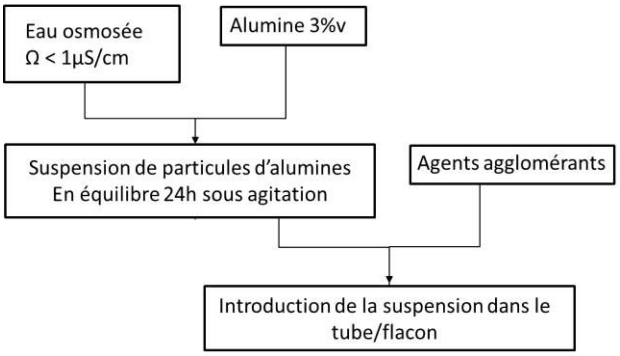


Figure IV-13 : protocole de préparation des tubes de sédimentation et des flacons pour la granulation

Les tests de sédimentation ont été effectués pour les différents mélanges (Tableau IV-4) et présentés dans les Figure IV-14 à Figure IV-17. Les tubes notés O sont les tubes de référence où la suspension d'alumine à 3% en volume est introduite seule. La hauteur de sédiment, exprimée en pourcentage, représente la hauteur de sédiment mesurée rapportée à la hauteur de dispersion initiale. Les photographies prises à la fin du test de sédimentation (à 28 jours) permettent d'illustrer l'état de sédimentation observé.

Les résultats dans le cas d'un système silice/alumine sont présentés sur la Figure IV-14. Les valeurs de potentiel zêta indiquées ont été relevées sur la Figure IV-10 pour les compositions étudiées.

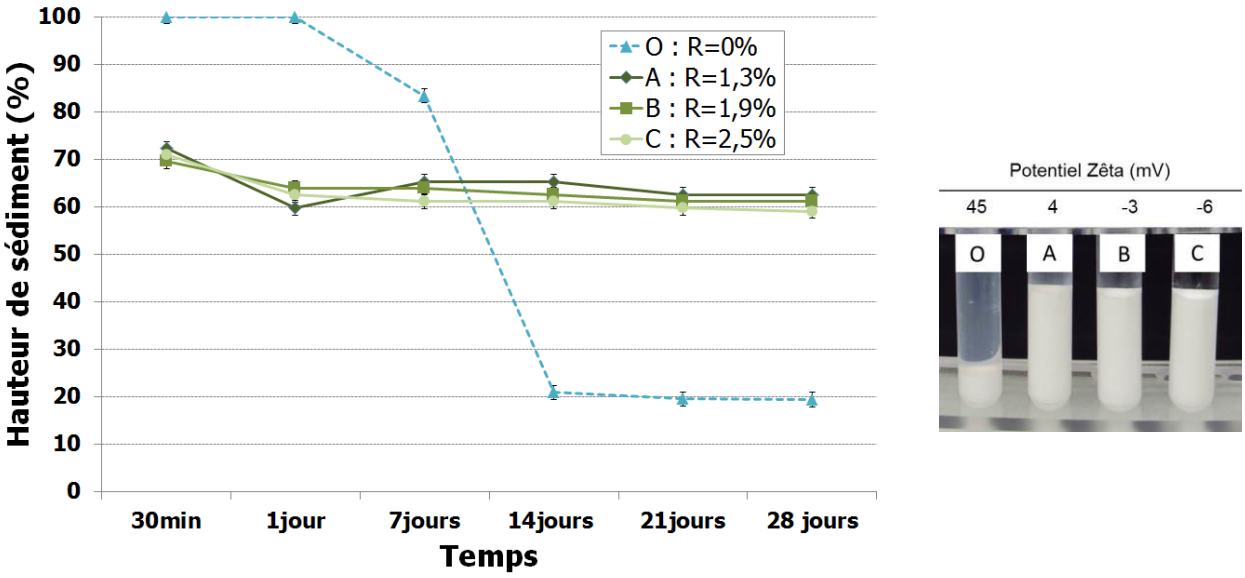


Figure IV-14 : test de sédimentation du système de référence silice/alumine

(cc) BY-NC-ND

Le sédiment le plus compact, représentant 20% de la hauteur de la dispersion initiale, est obtenu pour la composition d'alumine seule dont le potentiel zêta mesuré est de 45mV. A l'introduction de la silice, la hauteur finale de sédiment qui représente environ 60% de la dispersion initiale est obtenue quasi-instantanément pour les trois compositions étudiées. Le potentiel zêta est alors proche de 0mV.

Les résultats de sédimentation dans le cas de l'ajout de latex à la suspension d'alumine sont présentés sur la Figure IV-15. Les valeurs de potentiel zêta indiquées ont été relevées sur la Figure IV-11a pour les compositions étudiées.

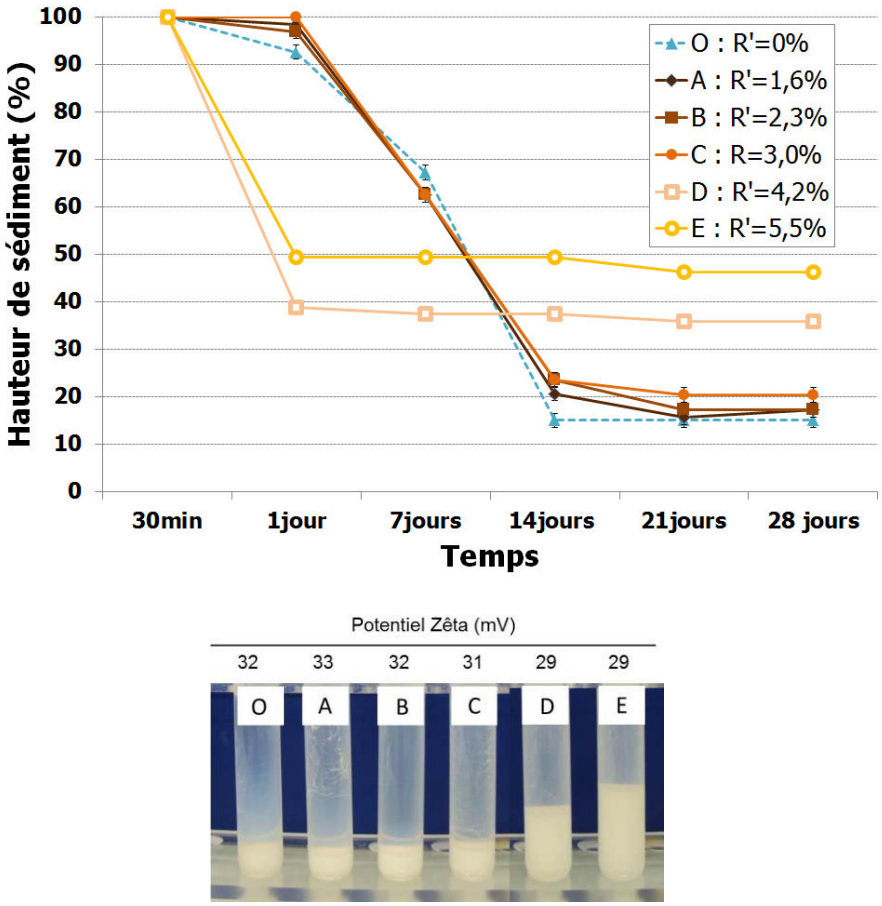


Figure IV-15 : tests de sédimentation pour l'ajout de latex seul à la suspension d'alumine

Les sédiments les plus compacts, représentant environ 20% de la hauteur de la dispersion initiale, sont obtenus pour les compositions d'alumine seule et lors d'ajouts de latex avec R'<3%, pour lesquelles le potentiel zêta mesuré est élevé et de l'ordre de 32mV. Pour R'>3%, la hauteur de sédiment est plus importante et peut atteindre environ 50% de la

(cc) BY-NC-ND

valeur de la hauteur de la dispersion initiale, malgré une valeur de potentiel zêta qui reste élevée (autour de 30mV), et ne peut donc pas être à l'origine du phénomène d'hétérocoagulation observé.

Les résultats de sédimentation obtenus lorsque la silice Ludox TM50 est introduite avec le latex sont présentés sur la Figure IV-16.

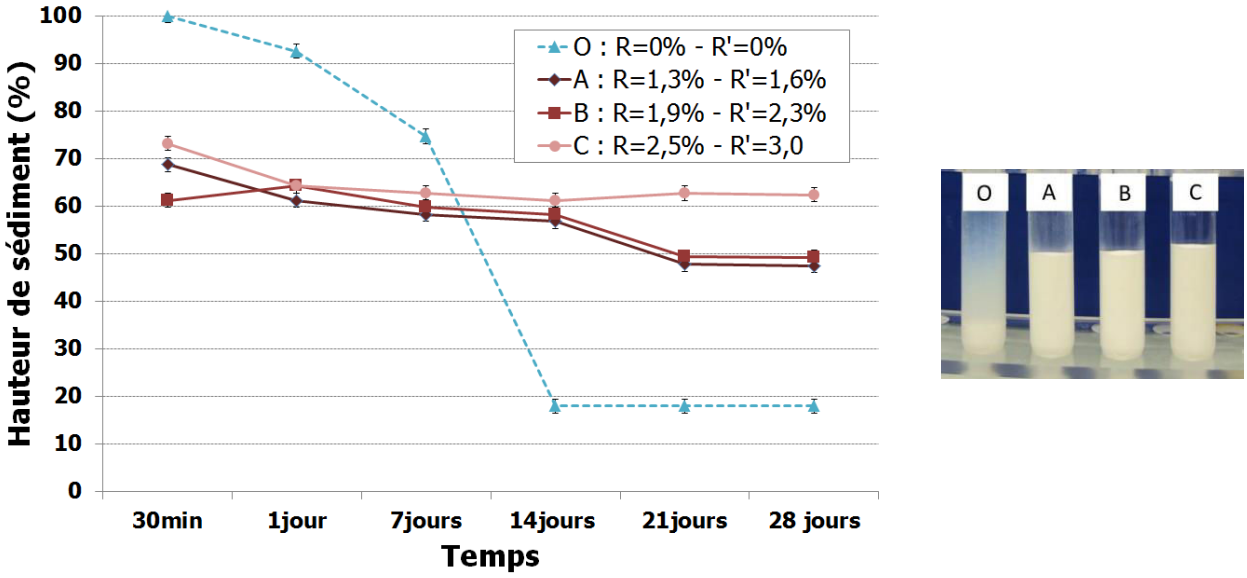


Figure IV-16 : tests de sédimentation pour l'ajout de silice et de latex à la suspension d'alumine

A l'introduction de la silice et du latex, la hauteur finale de sédiment qui représente 50 à 60% de la dispersion initiale est obtenue rapidement pour les trois compositions étudiées, même pour des valeurs de R'<3%. La présence de silice semble donc nécessaire pour l'hétéroagglomération de l'alumine avec des latex de polystyrène.

Les résultats de sédimentation obtenus lors de l'ajout de particules hybride silice/latex à la suspension d'alumine sont présentés sur la Figure IV-17. Les valeurs de potentiel zêta indiquées ont été relevées sur la Figure IV-11b. pour les compositions étudiées.

(cc) BY-NC-ND

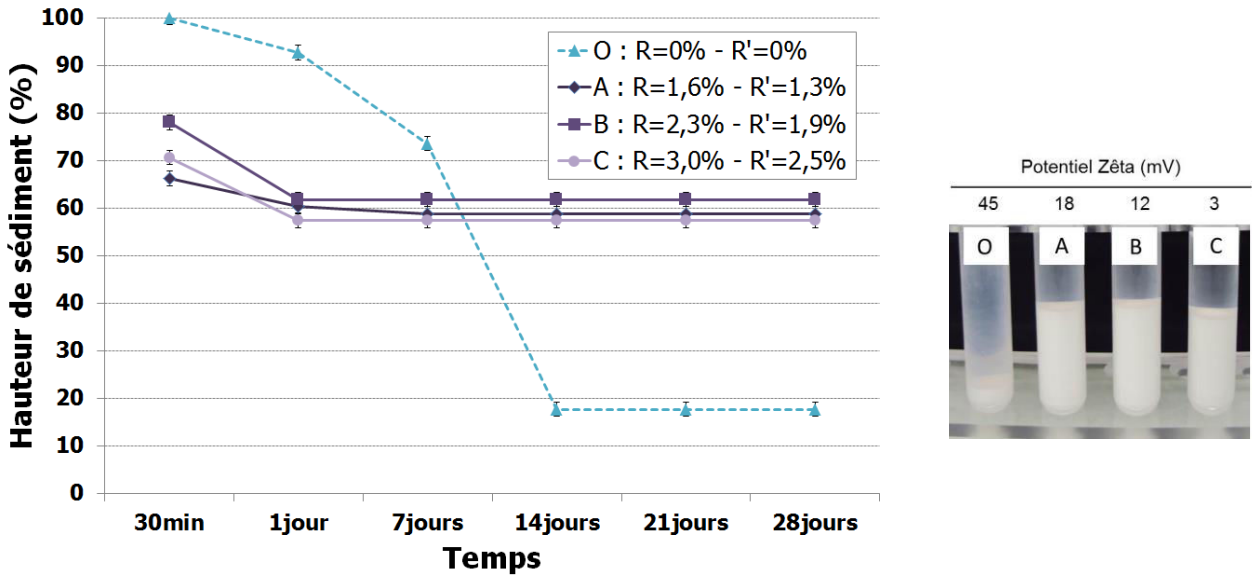


Figure IV-17 : tests de sédimentation pour l'ajout de particules hybrides silice/latex à la suspension d'alumine

Le sédiment le plus compact, représentant environ 20% de la hauteur de la dispersion initiale, est obtenu pour la composition d'alumine seule dont le potentiel zêta mesuré est de 45mV. Après l'introduction des particules hybrides, la hauteur finale de sédiment qui représente 60% de la dispersion initiale est obtenue quasi-instantanément pour les trois compositions étudiées. Le potentiel zêta diminue avec les quantités R et R' croissants, et atteint une valeur quasi nulle pour la composition C.

Le comportement de la suspension d'alumine en présence d'un mélange de particules de silice et de latex, et avec les particules hybrides silice/latex, est similaire à celui du système de référence silice/alumine. A l'introduction des agents agglomérants, la suspension d'alumine est déstabilisée et sédimente rapidement à cause de la formation d'agglomérats, les sédiments sont alors très poreux, et le potentiel zêta diminue et atteint des valeurs proches de zéro. Le latex seul, en revanche, ne semble pouvoir déstabiliser la suspension d'alumine que pour des quantités introduites importantes (R'>3%), il est alors possible d'observer des sédiments de plus en plus poreux montrant que l'alumine commence à hétérocoaguler avec le latex, malgré une valeur de potentiel zêta qui reste élevée (environ 30mV), probablement liée à la présence de charges négatives présentes en concentration importante dans la suspension.

(cc) BY-NC-ND

Dans la suite, les études de granulation seront donc réalisées sur les suspensions d'alumine avec pour agents agglomérants la silice, les particules hybrides silice/latex et le mélange des particules de silice et de latex.

IV.3.3. Granulation

IV.3.3.1. Formation des granules

Une suspension d'alumine à 3% en volume est préparée. Les suspensions d'agent agglomérant (silice, particules hybrides et (silice+latex)) sont ensuite ajoutées de façon à obtenir un volume total de 10mL tout en respectant les ratios R et R' déterminés (Tableau IV-4).

Les suspensions préparées sont introduites dans des petits flacons en verre de contenance 20mL, et placées sur un agitateur basculant de type Rock'n Roll (labo modern CAT RM5) (Figure IV-18) à une vitesse d'environ 40 tours par minute (soit 0,3m/s).

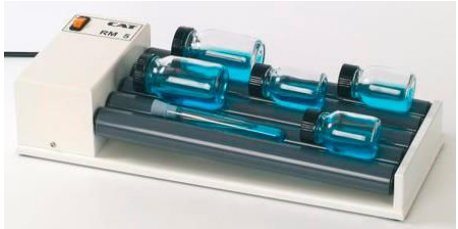


Figure IV-18 : agitateur de type Rock'n Roll (labo modern CAT RM5)

Le procédé de granulation décrit dans de précédents travaux est observé (Figure IV-19).

Dans un premier temps, un lit de poudre se forme et la distance entre les particules diminue (a). Les particules commencent à s'agglomérer (b) puis le surnageant se clarifie et les granules atteignent leur taille et leur forme finale (c).

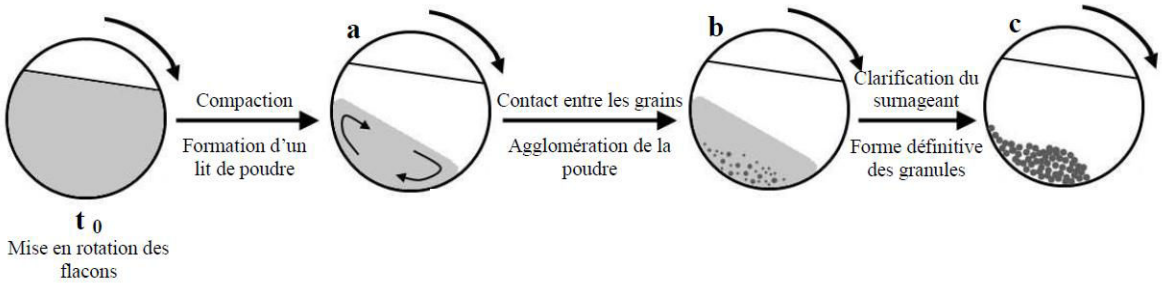


Figure IV-19 : schématisation du procédé de granulation [128]

(cc) BY-NC-ND

A la fin de la granulation, les granules sont prélevés à l'aide d'une pipette et déposés dans des coupelles en aluminium pour séchage à l'air libre. Dans certains cas, le surnageant n'est pas totalement clair. Une étude thermogravimétrique permettra de déterminer précisément la quantité de latex intégrée dans les granules formés. Les granules seront ensuite traités thermiquement afin d'éliminer la partie organique et d'être frittés. Ils seront enfin caractérisés par des mesures de densité, et des observations microscopiques pour étudier leur morphologie et leur microstructure.

IV.3.3.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée avec l'appareil TGA NETZSCH STA 449 F3 Jupiter sous air. Une montée lente (10°C/min) jusqu'à 800°C, pour garantir le départ de tous les organiques a été appliquée. Le graphique obtenu (Figure IV-20) montre dans tous les cas une faible perte de masse jusqu'à 250°C qui peut correspondre au départ de groupements hydroxyles. Une deuxième perte de masse plus importante est observée un peu avant 400°C et correspond au départ du latex de polystyrène. Entre 400°C et 600°C, la perte de masse peut être attribuée à une réaction de thermooxydation [89], [142].

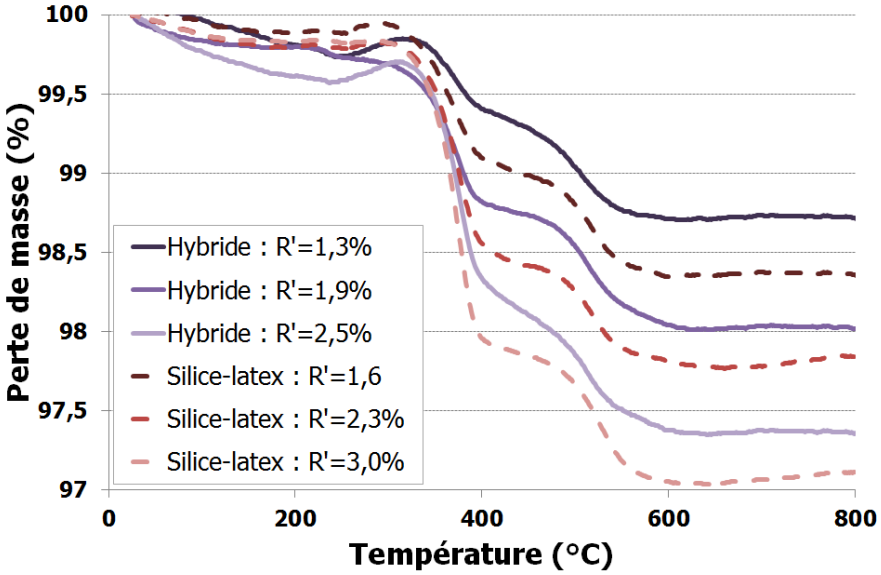


Figure IV-20 : analyse thermogravimétrique sur les granules – en trait plein : les granules formés avec les particules hybrides silice/latex –en trait pointillés : les granules formés avec la silice et le latex introduits ensemble

La comparaison des quantités de latex introduites et mesurées grâce à l'analyse thermogravimétrique montre des valeurs très proches (Tableau IV-5). Les granules

(cc) BY-NC-ND

contiennent bien le latex en quantité équivalente à celle introduite initialement, que ce soit sous forme de latex seul ou de particules hybrides.

	Compositions	Taux de latex introduit dans la suspension - R' (%)	Taux de latex mesuré par thermogravimétrie - R' (%)
Hybrides	A	1,3	1,1
	B	1,9	1,7
	C	2,5	2,3
Silice +latex	A	1,6	1,6
	B	2,3	2,0
	C	3,0	2,8

Tableau IV-5 : taux de latex introduits dans la suspension et mesuré par thermogravimétrie pour les différentes compositions étudiées

IV.3.3.3. Caractérisation des granules frittées

IV.3.3.3.1. Traitement thermique

Les granules sont ensuite traités thermiquement à 1500°C [144] pendant trois heures, à une température inférieure à la température de fusion de la silice qui est autour de 1650-1700°C. Le traitement thermique est effectué dans le four Nabertherm LHT 04/17. La montée du cycle thermique est lente (3,3°C/min) pour permettre une dégradation progressive des organiques. Les granules frittés accrochent légèrement au creuset à la fin du cycle de traitement thermique donc la température n'a pas été modifiée par la suite.

IV.3.3.3.2. Masse volumique

La masse volumique des granules après traitement thermique, est mesurée par le pycnomètre à hélium (AccuPyc II 1340, Micromeritics). Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-6.

Les masses volumiques les plus élevées sont mesurées pour les systèmes silice/alumine qui doivent former une structure plus dense ; la masse volumique mesurée (3,9-4,0 g.cm^{-3}) est proche de celle de l'alumine pure (3,98 g.cm^{-3}).

Lorsque du latex est introduit également, les masses volumiques mesurées sont égales à 3,8g.cm^{-3}, et 3,6 g.cm^{-3} avec les particules hybrides et le taux de latex plus élevé R'=2,5%.

(cc) BY-NC-ND

	Masses volumiques ($g.cm^{-3}$) des granules obtenus à partir des compositions		
Agent agglomérant	**A**	**B**	**C**
Silice	4,0	3,9	3,9
Silice + latex	3,8	3,8	3,8
Particules hybrides	3,8	3,8	3,6

Tableau IV-6 : masse volumique des granules

IV.3.3.3.3. Morphologie des granules

Les observations en microscopie optique (Nikon Eclipse 50i avec source de lumière externe (Schott KL 1500 LCD)) des granules obtenus par hétéroagglomération sont présentés en Figure IV-21. La taille des granules a été évaluée en les supposant sphériques.

Les granules d'alumine formés avec de la silice (Figure IV-21a. à c.) sont sphériques et leur diamètre est compris entre 210 et 410µm. Les granules formés avec de la silice et du latex (Figure IV-21d. à f.) mesurent entre 240 et 580µm et paraissent plus sphériques et homogènes lorsque R et R' augmentent. Dans les deux cas, des trous sont parfois visibles à la surface du granule, ils sont présents également sur les granules secs et ne sont donc pas liés à la dégradation du latex durant la phase de traitement thermique.

Avec des particules hybrides, la taille finale des objets est plus faible, comprise entre 150 et 380µm. Il est possible de constater que pour R = 1,6% (et R' = 1,3%), les granules sont sphériques et homogènes en taille (Figure IV-21g.). Lorsque R et R' augmentent, la distribution en taille s'élargit et les granules sont plus déformés (Figure IV-21h.i.).

(cc) BY-NC-ND

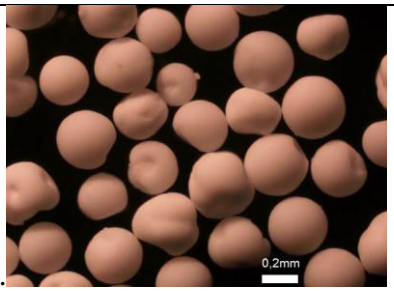
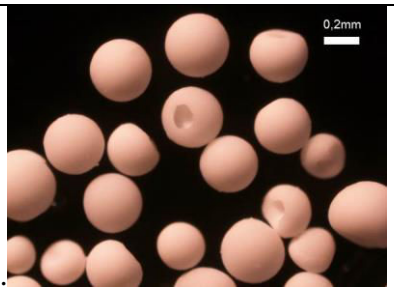
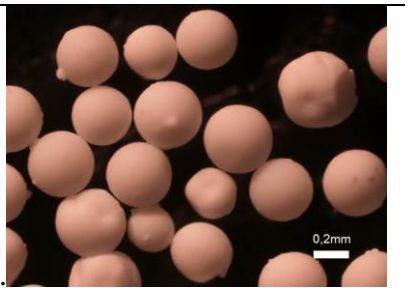
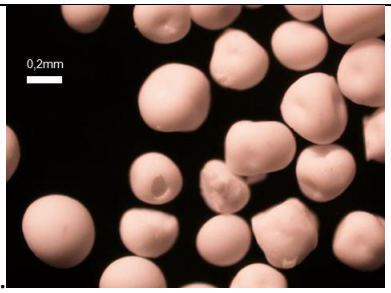
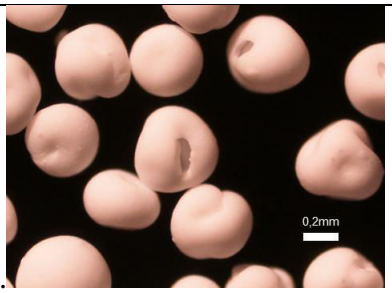
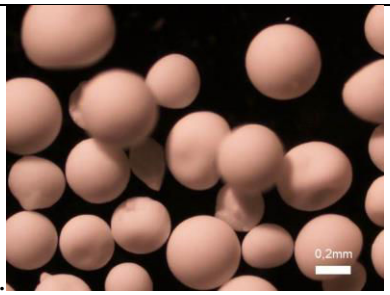
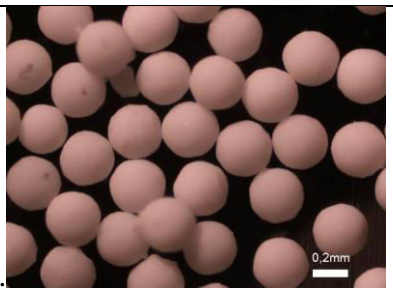
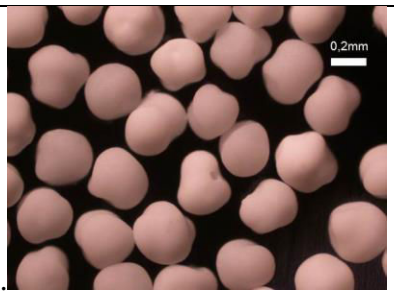
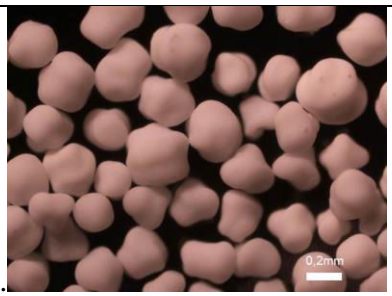
Composition	A	B	C
		Alumine + silice	
a. 	b. 	c. 	
		Alumine + silice +latex	
d. 	e. 	f. 	
		Alumine + particules hybrides silice/latex	
g. 	h. 	i. 	

Figure IV-21 : observation en microscopie optique des granules après traitement thermique avec pour agent agglomérant : la silice a. R=1,3%– b. R=1,9% –c. R=2,5% ; la silice et le latex d. R=1,3% –e. R=1,9% –f. R=2,5% ; les particules hybrides silice/latex g. R=1,6% -h. R=2,3% -i. R=3,0%

Les granules sont déformés sur un grand nombre de photos. Le moment marquant le début de la granulation (b. sur la Figure IV-19) est difficile à évaluer d'autant plus que la poudre a tendance à se coller sur les parois du flacon. Le surnageant n'est par ailleurs pas parfaitement clair à l'issue du procédé de granulation, l'ensemble des particules en suspension ne contribue alors pas à la formation des granules, ce qui peut être préjudiciable pour l'étape c. présentée sur la Figure IV-19. Par ailleurs, la vitesse prise pour la granulation (0,3m/s) est

(cc) BY-NC-ND

suffisamment rapide pour induire des défauts (tels que la présence de trous) observés sur les granules.

En ce qui concerne les granules d'alumine formés avec la silice et le latex introduits ensemble dans la suspension, il est possible de penser que la répartition des deux éléments lors de la granulation au sein de chaque agglomérat est moins homogène que lorsqu'elle est introduite sous forme de particule hybride [145]. Lors de la granulation, l'hétérocoagulation pourrait être générée principalement par la silice. La silice et les latex seraient répartis plus aléatoirement dans les granules, les conduisant à présenter une gamme de taille et de formes plus large. Au contraire, le procédé d'hétérocoagulation mené avec les particules hybrides, semble former des granules plus sphériques et homogènes en taille pour les valeurs de R et R' les plus faibles. Cependant, les granules se déforment lorsque R (et R') augmentent et distribution en taille s'élargit.

IV.3.3.3.4. Microstructure interne des granules

Après une étape de polissage, la microstructure des granules a pu être réalisée au MEB (Cambridge, Stereoscan 260) (Figure IV-22).

Dans le cas du système de référence, des granules d'alumine formés avec la silice (Figure IV-22 a. à c.), la microstructure interne présente des creux quelle que soit la proportion de silice introduite. La même observation peut être faite pour des granules obtenus avec de la silice et du latex (Figure IV-22 d. à f.). Les sphères semblent cependant être moins creuses que dans le cas précédent.

Dans le cas des granules où le latex est intégré via les particules hybrides (Figure IV-22 g. à i.), la microstructure interne reste relativement homogène. Par endroit, la présence de fissures ou de porosité peut être observée. La microstructure semble être différente autour des fissures pour les taux de latex et de silice les plus élevés (R=1,6% et 2,3%).

(cc) BY-NC-ND

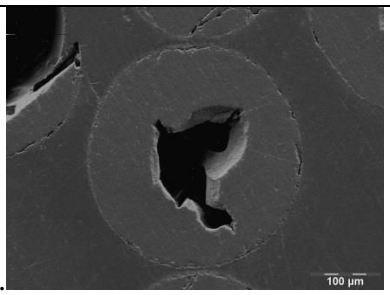
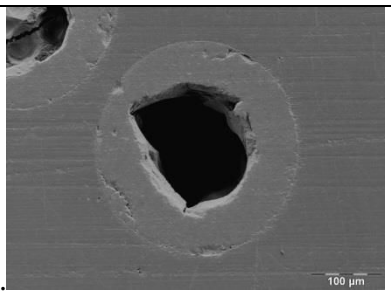
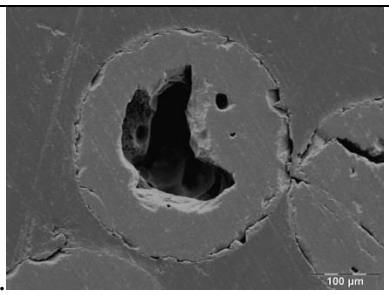
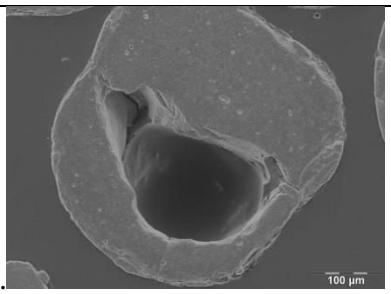
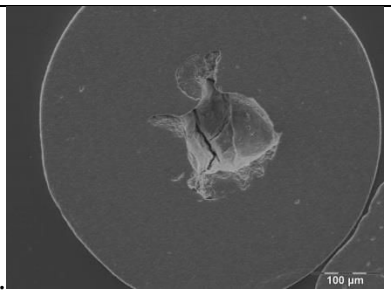
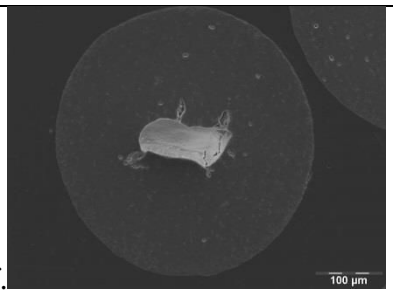
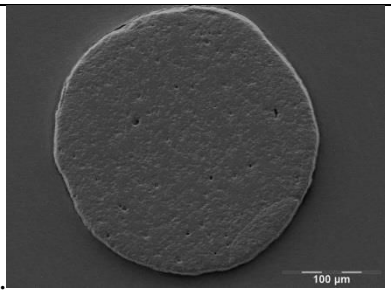
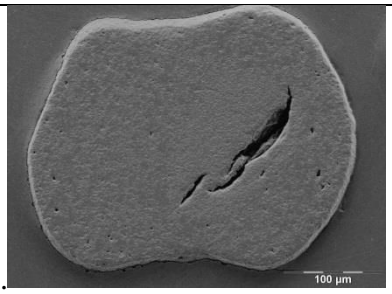
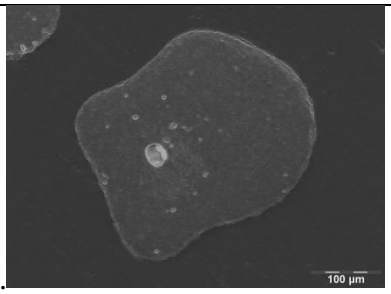
Composition	**A**	**B**	**C**
		Alumine + silice	
	a. 	b. 	c. 
		Alumine + silice + latex	
	d. 	e. 	f. 
		Alumine + particules hybrides silice/latex	
	g. 	h. 	i. 

Figure IV-22 : images MEB montrant la microstructure interne des granules après traitement thermique avec pour agent agglomérant : la silice a. R=1,3%– b. R=1,9% –c. R=2,5% ; la silice et le latex d. R=1,3% –e. R=1,9% –f. R=2,5% ; les particules hybrides silice/latex f. R=1,6% -g. R=2,3% -h. R=3,0%

Les observations sont réalisées sur une quantité plus importante de granules (entre 30 et 50) afin de déterminer plus précisément le pourcentage de granules fissurés et évaluer sur quelques granules présentant des défauts le pourcentage de fissuration grâce au logiciel Image J. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-7.

Les granules d'alumine agglomérée avec la silice présentent pour environ 70% d'entre eux des creux ou des fissures très visibles pouvant constituer jusqu'à 33% de la surface des

(cc) BY-NC-ND

granules. Les granules d'alumine agglomérée grâce à la silice et au latex ne sont fissurés qu'entre 33 et 61%. La taille des fissures semble diminuer lorsque la quantité de latex introduite augmente (R'croissant).

Enfin, les granules d'alumine agglomérée avec les particules hybrides présentent très peu de fissures et ces dernières sont peu étendues (<10% de la surface du granule quelle que soit la composition).

		Composition		
	Agent agglomérant	**A**	**B**	**C**
Pourcentage de granules « fissurés » (%)	Silice	70	72	74
	Silice + Latex	61	33	47
	Hybride	11	13	5
Pourcentage maximal de la surface fissurée dans le granule (%)	Silice	27	33	23
	Silice + Latex	27	15	11
	Hybride	1	7	3

Tableau IV-7 : étude statistique de la microstructure interne des granules

Les granules d'alumine formés avec la silice présentent pour la grande majorité d'entre eux des creux en leur centre, certains conduisant à la présence de trous en surface comme vus dans l'étude de la morphologie. Ces creux sont liés à un phénomène de migration des particules vers la surface du granule lors du séchage [7].

Une réduction de la proportion de granules fissurés ou présentant des creux ainsi que de la taille de ces défauts peut être observée avec l'introduction de latex, en particulier lorsque celui-ci est introduit sous la forme de particules hybrides menant à une porosité mieux répartie au sein du granule. Les latex semblent modifier le mécanisme de séchage et du fait de leur plasticité, il peut être supposé que le déplacement des grains d'alumine vers la périphérie du granule est plus limité, ce qui permet de maintenir une microstructure plus homogène En contrepartie, ils créent une porosité fermée (Figure IV-23), les granules présentent donc une masse volumique inférieure à celle de l'alumine.

(cc) BY-NC-ND

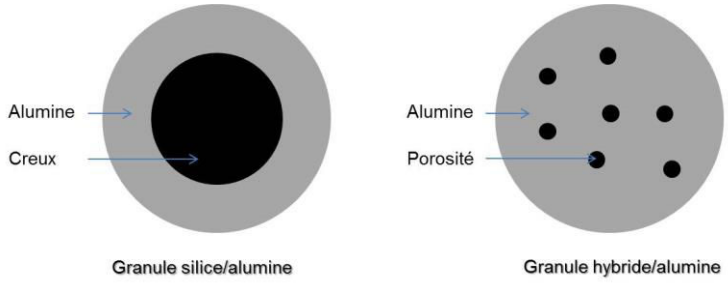


Figure IV-23 : schéma de la structure interne des granules

IV.4. Conclusion

La granulation par hétérocoagulation d'alumine avec des particules hybrides silice/latex a pu être mise en œuvre.

L'introduction de ces particules hybrides dans une suspension d'alumine permet d'obtenir des résultats très similaires à ceux obtenus avec la silice au niveau de l'étude électrocinétique et au niveau de la granulation. Les latex seuls ne permettent pas de déstabiliser une suspension d'alumine malgré leur charge de surface négative, et la présence de silice semble être nécessaire pour permettre la granulation.

La vitesse de rotation choisie pour la mise en œuvre de la granulation conduit à des granules creux pour le système de référence silice/alumine. La présence de latex, du fait de leur plasticité, permet de limiter la présence de creux et de fissures au cœur des granules qui étaient causés par le déplacement des particules au séchage. La quantité de granules fissurées et la taille de ces défauts diminuent d'autant plus lorsque des particules hybrides silice/latex sont utilisées en tant qu'agents agglomérants. Une meilleure répartition des composants silice et latex pourrait expliquer la plus grande homogénéité microstructurale et morphologique, notamment pour les plus faibles taux de silice et de latex R = 1,6% (et R' = 1,3%). La masse volumique des granules reste inférieure à celle de l'alumine lorsque du latex est introduit, certainement dû fait de la présence de porosité fermée. Néanmoins, l'utilisation de ces particules hybrides qui permettent d'apporter à la fois de la silice colloïdale pour l'hétérocoagulation, et une partie organique pour la plasticité, semble une voie prometteuse pour la mise en forme de matériaux aux propriétés améliorées, comme dans cette application pour la granulation de l'alumine.

(cc) BY-NC-ND

Conclusion générale

Le travail de recherche réalisé au cours de ce doctorat s'est focalisé sur l'étude de systèmes complexes basés sur des émulsions directes contenant une phase organique, le styrène, et une phase minérale, la silice colloïdale, pour synthétiser des nano-objets hybrides sous la forme de latex « décorés » par la silice. Cette nouvelle thématique au laboratoire a pour objectif de développer une famille de matériaux alliant propriétés des organiques et des minéraux, adaptés à la mise en forme d'oxydes par voie colloïdale, afin d'améliorer leurs propriétés.

L'état de l'art montre l'intérêt croissant des chercheurs pour les matériaux hybrides, et la nécessité de croiser les compétences dans des domaines variés (chimie, biologie, électronique, optique, procédés…) pour faire émerger des applications. L'innovation en matière de voies de synthèse est très riche par sa diversification et aussi par les propriétés originales qu'octroient ces nouvelles architectures. Plus particulièrement dans le système étudié, c'est la polymérisation en émulsion de la phase organique in-situ en présence des nanoparticules de silice qui a été sélectionnée. Les premières formulations mises en œuvre s'appuyaient sur la préparation d'une émulsion dispersée avec des tensioactifs (SDS ou NP30). Elles n'ont pas conduit à la décoration des latex parce que la présence de ces molécules aux interfaces monomère/eau favorise plutôt la dispersion des latex, et empêche l'adsorption de la silice. La nature de l'amorceur choisi pour la réaction de polymérisation influence également la charge de surface des particules organiques et donc leurs interactions avec la silice ; par exemple le NaPS conduit à des charges négatives induisant des répulsions électrostatiques avec la silice. Plusieurs phénomènes tels que la stabilisation d'interfaces hydrophile/hydrophobe, l'adsorption de molécules aux interfaces, les interactions électrostatiques entre surfaces interviennent et il a été nécessaire de repenser les formulations pour obtenir les objets décorés. Seule la molécule de PEGMA, qui permet d'interagir avec la silice et avec le latex par sa liaison éthylénique, s'est avérée bénéfique.

L'adsorption d'un auxiliaire organique à la surface de la silice a alors été privilégiée et deux systèmes, l'un basé sur une silice dont la surface chargée négativement est modifiée par le PEGMA, l'autre basé sur une silice dont la surface chargée positivement est modifiée par le PSS, ont permis de maîtriser les interactions entre chaque constituant et d'aboutir à la décoration des latex par la silice. En particulier, les interactions électrostatiques attractives

(cc) BY-NC-ND

entre la silice « positive » et l'auxiliaire organique (le PSS) associées à l'effet stérique favorisent la dispersion de l'émulsion. La taille finale des latex, quant à elle, dépend des mécanismes réactionnels de polymérisation conditionnés par la nature de l'amorceur et la stabilité de la pré-émulsion. La nucléation en phase aqueuse conduisant à l'obtention de latex nanométriques est le mécanisme prédominant dans le cas d'une polymérisation dont l'amorceur est hydrophile (NaPS) et le mécanisme secondaire dans le cas d'une polymérisation dont l'amorceur est hydrophobe (AIBN). Les latex synthétisés sont homogènes en taille lorsque la pré-émulsion est peu stable, en revanche, les différences de taille sont beaucoup plus marquées lorsque l'émulsion est mieux dispersée. Dans ce cas, la diffusion du monomère est limitée par une barrière constituée par les particules de silice à l'interface eau/monomère : la phase de croissance est perturbée pour les latex en formation dans la phase aqueuse et l'obtention de latex micrométriques issus d'une polymérisation au sein des gouttelettes de monomère peut être observée en suspension si un amorceur hydrophobe est utilisé.

Cette étude sur la synthèse de latex décorés par la silice a permis de mettre en évidence l'importance des interactions électrostatiques et de la nature de l'amorceur dans le mécanisme de polymérisation. Les meilleurs résultats de cette étude en terme de décoration ont été obtenus avec l'amorceur AIBN par un mécanisme de nucléation homogène mais avec de faibles rendements. Dans de futures études, il pourrait être intéressant d'utiliser un amorceur hydrosoluble neutre en présence de PEGMA [87] ou portant une charge positive [94], [145] pour favoriser les interactions attractives entre la silice et les latex en formation. Dans ce cas, les rendements devraient être améliorés. Le taux de décoration pourrait être mieux contrôlé, permettant une gamme plus grande dans les applications. Par ailleurs, le deuxième mécanisme dit de nucléation en gouttelettes, favorisé avec l'amorceur AIBN, pourrait également être mieux contrôlé, en introduisant des inhibiteurs de réaction [138], et mener à des particules hybrides de tailles microniques. Enfin, afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes, il pourrait être intéressant de faire un suivi de l'évolution des réactions de polymérisation par un couplage rhéologie/spectroscopie infra-rouge sur des échantillons prélevés tout au long des synthèses.

Ces objets hybrides ont pu être mis en œuvre dans le procédé de granulation par voie colloïdale ; leur structure hybride améliore l'étape de séchage des granules. En contrôlant la

(cc) BY-NC-ND

quantité de latex introduite, il est possible de conserver la sphéricité des granules et de limiter les tensions capillaires lors de l'évacuation de l'eau par la surface ce qui empêche l'apparition de fissures dans la microstructure. L'étude amorcée ici mériterait d'être approfondie, notamment pour améliorer cette étape, en faisant varier la composition et également les conditions du séchage.

Ces objets hybrides sont obtenus en suspension à de faibles concentrations ce qui limite leur application au rôle d'adjuvant pour la mise en forme des céramiques. Cette étude a néanmoins montré le potentiel de ces nouveaux matériaux pour des applications céramiques comme la granulation en voie colloïdale, qui étaient peu étudiées jusqu'ici. Ces matériaux pourraient ainsi être utilisés dans d'autres applications. On peut imaginer des objets hybrides portant des fonctions particulières, qui amélioreraient la dispersion, fixeraient la viscosité, ou réagiraient sous l'effet d'un laser comme dans le procédé de stéréolithographie. Dans le futur, l'étude de ces matériaux est également envisagée dans le but de contrôler les interactions colloïdales en ajustant les propriétés des différentes phases organiques et minérales. L'objectif est de développer des architectures intelligentes et de nouveaux assemblages. Le développement de nouvelles voies de synthèse, plus robustes, est cependant nécessaire, et nécessitera de nouvelles études expérimentales. En parallèle, des études de simulation numérique ont déjà été amorcées pour développer des modèles permettant de prédire le comportement en suspension entre des particules colloïdales complexes.

(cc) BY-NC-ND

(cc) BY-NC-ND

Bibliographie

[1] K. A. Khalil, *Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials*. INTECH Open Access Publisher, 2012.

[2] Lewis, « Colloidal Processing of Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, nº 10, p. 2341‑2359, 2000.

[3] J. C. Conrad, S. R. Ferreira, J. Yoshikawa, R. F. Shepherd, B. Y. Ahn, et J. A. Lewis, « Designing colloidal suspensions for directed materials assembly », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 16, nº 1, p. 71‑79, 2011.

[4] F. Belounis, « Structuration par voie colloïdale de nanopoudres de boehmite à partir de systèmes mixtes organique/inorganique », thèse, Limoges, 2015.

[5] « Nano poudres - FINAL MATERIALS ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.final-materials.com/materiaux/produits/nano-poudres-10.html.

[6] S. Lebrette, « Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux. Elaboration de couches céramiques par électrophorèse », thèse, Limoges, 2002.

[7] P. G. Perez, « Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux : étude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension », thèse, Université de Limoges, 2007.

[8] C. Sanchez, « Matériaux hybrides multifonctionnels : du champ d'investigation pluridisciplinaire aux applications », *Lett. Acacdémie Sci. N°23*, p. 11‑19, 2008.

[9] A. van Blaaderen, « Chemistry : Colloidal Molecules and Beyond », *Science*, vol. 301, nº 5632, p. 470‑471, 2003.

[10] V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, et D. J. Pine, « Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres », *Science*, vol. 301, nº 5632, p. 483‑487, 2003.

[11] A. Perro, E. Duguet, O. Lambert, J.-C. Taveau, E. Bourgeat-Lami, et S. Ravaine, « A Chemical Synthetic Route towards "Colloidal Molecules" », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, nº 2, p. 361‑365, 2009.

[12] T. T. Ngo, C. M. Liddell, M. Ghebrebrhan, et J. D. Joannopoulos, « Tetrastack: Colloidal diamond-inspired structure with omnidirectional photonic band gap for low refractive index contrast », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, nº 24, p. 241920, 2006.

[13] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, et D. J. Pine, « Lock and key colloids », *Nature*, vol. 464, nº 7288, p. 575‑578, 2010.

[14] C. Sanchez et F. Ribot, « Chemical Design of Hybrid Organic-Inorganic Material Synthesized Via Sol-Gel Chemistry », *New J Chem*, nº 18, p. 1007‑1047, 1994.

[15] H.-B. Yao, J. Ge, L.-B. Mao, Y.-X. Yan, et S.-H. Yu, « 25th Anniversary Article: Artificial Carbonate Nanocrystals and Layered Structural Nanocomposites Inspired by Nacre: Synthesis, Fabrication and Applications », *Adv. Mater.*, vol. 26, nº 1, p. 163‑188, 2014.

(cc) BY-NC-ND

[16] A. Doménech, M. T. Doménech-Carbó, M. Sánchez del Río, M. L. Vázquez de Agredos Pascual, et E. Lima, « Maya Blue as a nanostructured polyfunctional hybrid organic–inorganic material: the need to change paradigms », *New J. Chem.*, vol. 33, nº 12, p. 2371, 2009.

[17] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, et M. Popall, « Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, nº 35‑36, p. 3559, 2005.

[18] C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes, et C. Sassoye, « Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials », *Chem. Mater.*, vol. 26, nº 1, p. 221‑238, 2013.

[19] Daniel J.C, Pichot C., « Les latex synthétiques, Elaboration, propriétés, applications », Ed Tec&Doc, Lavoisier., 2006, p. 3‑11.

[20] Daniel J.C, Pichot C., « Les latex synthétiques, Elaboration, propriétés, applications », Ed Tec&Doc, Lavoisier., 2006, p. 1037‑1094.

[21] R. Backov, « La chimie intégrative : une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire », *Actual. Chim.*, nº 329, p. 3‑11, 2009.

[22] G. Schottner, « Hybrid Sol−Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials », *Chem. Mater.*, vol. 13, nº 10, p. 3422‑3435, 2001.

[23] J. Wen et G. L. Wilkes, « Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol−Gel Approach », *Chem. Mater.*, vol. 8, nº 8, p. 1667‑1681, 1996.

[24] B. Boury et R. J. P. Corriu, « Auto-organisation of hybrid organic–inorganic materials prepared by sol–gel chemistry », *Chem. Commun.*, nº 8, p. 795‑802, 2002.

[25] G. Férey, « Hybrid porous solids: past, present, future », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, nº 1, p. 191‑214, 2007.

[26] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, et V. Cabuil, « Designed Hybrid Organic−Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks », *Chem. Mater.*, vol. 13, nº 10, p. 3061‑3083, 2001.

[27] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, et N. T. Whilton, « Sol−Gel Synthesis of Organized Matter », *Chem. Mater.*, vol. 9, nº 11, p. 2300‑2310, 1997.

[28] M. Antonietti et G. A. Ozin, « Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso? », *Chem. – Eur. J.*, vol. 10, nº 1, p. 28‑41, 2004.

[29] O. De Los Cobos, B. Fousseret, M. Lejeune, F. Rossignol, M. Dutreilh-Colas, C. Carrion, C. Boissière, F. Ribot, C. Sanchez, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, et J.-O. Durand, « Tunable Multifunctional Mesoporous Silica Microdots Arrays by Combination of Inkjet Printing, EISA, and Click Chemistry », *Chem. Mater.*, vol. 24, nº 22, p. 4337‑4342, 2012.

[30] E. Bourgeat-Lami et M. Lansalot, « Organic/Inorganic Composite Latexes: The Marriage of Emulsion Polymerization and Inorganic Chemistry », in *Hybrid Latex Particles*, A. M. van Herk et K. Landfester, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 53‑123.

(cc) BY-NC-ND

[31] Daniel J.C, Pichot C., « Les latex synthétiques, Elaboration, propriétés, applications », Ed Tec&Doc, Lavoisier., 2006, p. 207‑257.

[32] H. E. Bergna, « Colloid Chemistry of Silica: An Overview », in *The Colloid Chemistry of Silica*, vol. 234, H. E. Bergna, Éd. Washington DC: American Chemical Society, 1994, p. 1‑47.

[33] S. H. Behrens et D. G. Grier, « The charge of glass and silica surfaces », *J. Chem. Phys.*, vol. 115, nº 14, p. 6716–6721, 2001.

[34] N. N. Greenwood et A. Earnshaw, Éd., « 9 - Silicon », in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, p. 328‑366.

[35] H. Zou, S. Wu, et J. Shen, « Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 108, nº 9, p. 3893‑3957, 2008.

[36] M. Ricaud, « Les silices amorphes ». INRS.

[37] W. Stöber, A. Fink, et E. Bohn, « Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, nº 1, p. 62‑69, 1968.

[38] K. S. Finnie, J. R. Bartlett, C. J. A. Barbé, et L. Kong, « Formation of Silica Nanoparticles in Microemulsions », *Langmuir*, vol. 23, nº 6, p. 3017‑3024, 2007.

[39] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, et T. Tatsumi, « Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 42, p. 13664‑13665, 2006.

[40] M. A. Snyder, J. A. Lee, T. M. Davis, L. E. Scriven, et M. Tsapatsis, « Silica Nanoparticle Crystals and Ordered Coatings Using Lys-Sil and a Novel Coating Device », *Langmuir*, vol. 23, nº 20, p. 9924‑9928, 2007.

[41] Daniel J.C, Pichot C., « Les latex synthétiques, Elaboration, propriétés, applications », Ed Tec&Doc, Lavoisier., 2006, p. 519‑529.

[42] C. S. Chern, « Emulsion polymerization mechanisms and kinetics », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, nº 5, p. 443‑486, 2006.

[43] W. D. Harkins, « A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, nº 6, p. 1428‑1444, 1947.

[44] C. P. Roe, « Surface chemistry aspects of emulsion polymerization », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 60, nº 9, p. 20‑33, 1968.

[45] P. J. Feeney, D. H. Napper, et R. G. Gilbert, « Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization », *Macromolecules*, vol. 17, nº 12, p. 2520‑2529, 1984.

[46] R. F. A. Teixeira et S. A. F. Bon, « Physical Methods for the Preparation of Hybrid Nanocomposite Polymer Latex Particles », in *Hybrid Latex Particles*, A. M. van Herk et K. Landfester, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 19‑52.

[47] M. A. Hood, M. Mari, et R. Muñoz-Espí, « Synthetic Strategies in the Preparation of Polymer/Inorganic Hybrid Nanoparticles », *Materials*, vol. 7, nº 5, p. 4057‑4087, 2014.

(cc) BY-NC-ND

[48] J. Wang et X. Yang, « Raspberry-like polymer/silica core-corona composite by self-assemble heterocoagulation based on a hydrogen-bonding interaction », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, nº 3, p. 283‑291, 2007.

[49] R. Li, X. Yang, G. Li, S. Li, et W. Huang, « Core−Corona Polymer Composite Particles by Self-Assembled Heterocoagulation Based on a Hydrogen-Bonding Interaction », *Langmuir*, vol. 22, nº 19, p. 8127‑8133, 2006.

[50] T. Song, T. Liu, X. Yang, et F. Bai, « Raspberry-like particles via the heterocoagulated reaction between reactive epoxy and amino groups », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 469, p. 60‑65, 2015.

[51] C. S. Wagner, S. Shehata, K. Henzler, J. Yuan, et A. Wittemann, « Towards nanoscale composite particles of dual complexity », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 355, nº 1, p. 115‑123, 2011.

[52] F. Caruso et H. Möhwald, « Preparation and Characterization of Ordered Nanoparticle and Polymer Composite Multilayers on Colloids », *Langmuir*, vol. 15, nº 23, p. 8276‑8281, 1999.

[53] S. Reculusa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, et E. Bourgeat-Lami, « Syntheses of Raspberrylike Silica/Polystyrene Materials », *Chem. Mater.*, vol. 14, nº 5, p. 2354‑2359, 2002.

[54] S. Reculusa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, et S. Ravaine, « Hybrid Dissymmetrical Colloidal Particles », *Chem. Mater.*, vol. 17, nº 13, p. 3338‑3344, 2005.

[55] E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, et A. Guyot, « Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica », *Polymer*, vol. 36, nº 23, p. 4385‑4389, 1995.

[56] P. Espiard et A. Guyot, « Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 2. Grafting process onto silica », *Polymer*, vol. 36, nº 23, p. 4391‑4395, 1995.

[57] P. Espiard, A. Guyot, J. Perez, G. Vigier, et L. David, « Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 3. Morphology and mechanical properties of reinforced films », *Polymer*, vol. 36, nº 23, p. 4397‑4403, 1995.

[58] E. Bourgeat-Lami et J. Lang, « Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 197, nº 2, p. 293‑308, 1998.

[59] E. Bourgeat-Lami et J. Lang, « Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 2. Effect of Silica Size and Concentration on the Morphology of Silica–Polystyrene Composite Particles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 210, nº 2, p. 281‑289, 1999.

[60] F. Corcos, E. Bourgeat-Lami, C. Novat, et J. Lang, « Poly(styrene-b-ethylene oxide) copolymers as stabilizers for the synthesis of silica–polystyrene core–shell particles », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 277, nº 12, p. 1142‑1151, 1999.

[61] E. Bourgeat-Lami et J. Lang, « Silica-polystyrene composite particles », *Macromol. Symp.*, vol. 151, nº 1, p. 377‑385, 2000.

(cc) BY-NC-ND

[62] S. Chalaye, E. Bourgeat-Lami, J.-L. Putaux, et J. Lang, « Synthesis of composite latex particles filled with silica », *Macromol. Symp.*, vol. 169, nº 1, p. 89‑96, 2001.

[63] X. Ding, J. Zhao, Y. Liu, H. Zhang, et Z. Wang, « Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene via surface grafting and in situ emulsion polymerization », *Mater. Lett.*, vol. 58, nº 25, p. 3126‑3130, 2004.

[64] X. Ding, Z. Wang, D. Han, Y. Zhang, Y. Shen, Z. Wang, et L. Niu, « An effective approach to synthesis of poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites », *Nanotechnology*, vol. 17, nº 19, p. 4796, 2006.

[65] K. Nagai, Y. Ohishi, K. Ishiyama, et N. Kuramoto, « Polymerization of surface-active monomers. III. Polymer encapsulation of silica gel particles by aqueous polymerization of quaternary salt of dimethylaminoethyl methacrylate with lauryl bromide », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 38, nº 12, p. 2183‑2189, 1989.

[66] K. Furusawa, Y. Kimura, et T. Tagawa, « Syntheses of composite polystyrene latices with silica particles in the core », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 109, nº 1, p. 69‑76, 1986.

[67] T. Pongprayoon, N. Yanumet, et E. A. O'Rear, « Admicellar Polymerization of Styrene on Cotton », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 249, nº 1, p. 227‑234, 2002.

[68] K. Nagai, « Polymerization of surface-active monomers and applications », *Macromol. Symp.*, vol. 84, nº 1, p. 29‑36, 1994.

[69] Z. Zeng, J. Yu, et Z.-X. Guo, « Preparation of epoxy-functionalized polystyrene/silica core–shell composite nanoparticles », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 42, nº 9, p. 2253‑2262, 2004.

[70] Z. Zeng, J. Yu, et Z.-X. Guo, « Preparation of Carboxyl-Functionalized Polystyrene/Silica Composite Nanoparticles », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 205, nº 16, p. 2197‑2204, 2004.

[71] Z. Zeng, J. Yu, et Z.-X. Guo, « Preparation of polymer/silica composite nanoparticles bearing carboxyl groups on the surface via emulsifier-free emulsion copolymerization », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 43, nº 13, p. 2826‑2835, 2005.

[72] K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, Z. Cui, et B. Yang, « Monodisperse Silica-Polymer Core-Shell Microspheres via Surface Grafting and Emulsion Polymerization », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 288, nº 4, p. 380‑385, 2003.

[73] K. Zhang, L. Zheng, X. Zhang, X. Chen, et B. Yang, « Silica-PMMA core-shell and hollow nanospheres », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 277, nº 1‑3, p. 145‑150, 2006.

[74] X. Xu et S. A. Asher, « Synthesis and Utilization of Monodisperse Hollow Polymeric Particles in Photonic Crystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, nº 25, p. 7940‑7945, 2004.

[75] E. Bourgeat-Lami, M. Insulaire, S. Reculusa, A. Perro, S. Ravaine, et E. Duguet, « Nucleation of Polystyrene Latex Particles in the Presence of γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilane: Functionalized Silica Particles », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, nº 2, p. 432‑444, 2006.

(cc) BY-NC-ND

[76] S. Reculusa, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, et S. Ravaine, « Synthesis of Daisy-Shaped and Multipod-like Silica/Polystyrene Nanocomposites », *Nano Lett.*, vol. 4, nº 9, p. 1677‑1682, 2004.

[77] K. Horie, M. Barón, R. B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, E. Maréchal, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, E. S. Wilks, et W. J. Work, « Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, nº 4, p. 889‑906, 2004.

[78] A. Perro, S. Reculusa, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, et S. Ravaine, « Synthesis of hybrid colloidal particles: From snowman-like to raspberry-like morphologies », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 284‑285, p. 78‑83, 2006.

[79] A. Perro, D. Nguyen, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, O. Lambert, J.-C. Taveau, et E. Duguet, « Planar submicronic silica–polystyrene particles obtained by substrate-directed shaping », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, nº 24, p. 4225‑4230, 2009.

[80] P. G. de Gennes, « Soft Matter, Nobel Lecture, December 9, 1991 », 1992.

[81] L. Hong, S. Jiang, et S. Granick, « Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity », *Langmuir*, vol. 22, nº 23, p. 9495‑9499, 2006.

[82] S. Jiang et S. Granick, « Controlling the Geometry (Janus Balance) of Amphiphilic Colloidal Particles », *Langmuir*, vol. 24, nº 6, p. 2438‑2445, 2008.

[83] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, et S. Ravaine, « Production of large quantities of "Janus" nanoparticles using wax-in-water emulsions », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 332, nº 1, p. 57‑62, 2009.

[84] A. Perro, S. Reculusa, F. Pereira, M.-H. Delville, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, et S. Ravaine, « Towards large amounts of Janus nanoparticles through a protection–deprotection route », *Chem. Commun.*, nº 44, p. 5542‑5543, 2005.

[85] Q. Shang, M. Wang, H. Liu, L. Gao, et G. Xiao, « Facile fabrication of superhydrophobic raspberry-like SIO2/polystyrene composite particles », *Polym. Compos.*, vol. 34, nº 1, p. 51‑57, 2013.

[86] J. L. Guanghui Ma, « Compromise between dominant polymerization mechanisms in preparation of polymer microspheres », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, p. 1711‑1721, 2004.

[87] H. Ma, M. Luo, S. Sanyal, K. Rege, et L. L. Dai, « The One-Step Pickering Emulsion Polymerization Route for Synthesizing Organic-Inorganic Nanocomposite Particles », *Materials*, vol. 3, nº 2, p. 1186‑1202, 2010.

[88] W. H. Zhang, « Polystyrene/nano-SiO2 composite microspheres fabricated by Pickering emulsion polymerization: Preparation, mechanisms and thermal properties », *Express Polym. Lett.*, vol. 6, nº 7, p. 532‑542, 2012.

[89] H. Ma et L. L. Dai, « Synthesis of polystyrene–silica composite particles via one-step nanoparticle-stabilized emulsion polymerization », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 333, nº 2, p. 807‑811, 2009.

(cc) BY-NC-ND

[90] J. Lee, C. K. Hong, S. Choe, et S. E. Shim, « Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 310, nº 1, p. 112‑120, 2007.

[91] P. J. Colver, C. A. L. Colard, et S. A. F. Bon, « Multilayered Nanocomposite Polymer Colloids Using Emulsion Polymerization Stabilized by Solid Particles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, nº 50, p. 16850‑16851, 2008.

[92] J. Ji, S. Shu, F. Wang, J. Liu, et Z.-Z. Yu, « Revisit to the self-assembled hybrid acrylate/silica core-shell structured particles in the presence of unmodified silica particles », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 446, p. 156‑162, 2014.

[93] J. Ji, S. Shu, F. Wang, Z. Li, J. Liu, Y. Song, et Y. Jia, « Core-shell-structured silica/polyacrylate particles prepared by Pickering emulsion: influence of the nucleation model on particle interfacial organization and emulsion stability », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, nº 1, p. 1‑9, 2014.

[94] A. Schmid, S. Fujii, et S. P. Armes, « Polystyrene-silica nanocomposite particles via alcoholic dispersion polymerization using a cationic azo initiator », *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 22, nº 11, p. 4923‑4927, 2006.

[95] A. Schmid, S. Fujii, S. P. Armes, C. A. P. Leite, F. Galembeck, H. Minami, N. Saito, et M. Okubo, « Polystyrene−Silica Colloidal Nanocomposite Particles Prepared by Alcoholic Dispersion Polymerization », *Chem. Mater.*, vol. 19, nº 10, p. 2435‑2445, 2007.

[96] G. K. Agarwal, J. J. Titman, M. J. Percy, et S. P. Armes, « Characterization of Vinyl Polymer/Silica Colloidal Nanocomposites Using Solid State NMR Spectroscopy: Probing the Interaction between the Inorganic and Organic Phases on the Molecular Level », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, nº 45, p. 12497‑12502, nov. 2003.

[97] A. Schmid, J. Tonnar, et S. P. Armes, « A New Highly Efficient Route to Polymer-Silica Colloidal Nanocomposite Particles », *Adv. Mater.*, vol. 20, nº 17, p. 3331‑3336, 2008.

[98] D. Yin, Q. Zhang, C. Yin, Y. Jia, et H. Zhang, « Effect of particle coverage on morphology of SiO2-covered polymer microspheres by Pickering emulsion polymerization », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 367, nº 1‑3, p. 70‑75, 2010.

[99] H. Zhou, T. Shi, et X. Zhou, « Preparation of polystyrene/SiO2 microsphere via Pickering emulsion polymerization: Synergistic effect of SiO2 concentrations and initiator sorts », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 266, p. 33‑38, 2013.

[100] K. Zhang, W. Wu, H. Meng, K. Guo, et J.-F. Chen, « Pickering emulsion polymerization: Preparation of polystyrene/nano-SiO2 composite microspheres with core-shell structure », *Powder Technol.*, vol. 190, nº 3, p. 393‑400, 2009.

[101] N. Sheibat-Othman et E. Bourgeat-Lami, « Use of Silica Particles for the Formation of Organic−Inorganic Particles by Surfactant-Free Emulsion Polymerization », *Langmuir*, vol. 25, nº 17, p. 10121‑10133, 2009.

[102] C. Barthet, A. J. Hickey, D. B. Cairns, et S. P. Armes, « Synthesis of Novel Polymer–Silica Colloidal Nanocomposites via Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers », *Adv. Mater.*, vol. 11, nº 5, p. 408‑410, 1999.

(cc) BY-NC-ND

[103] M. Chen, L. Wu, S. Zhou, et B. You, « Synthesis of Raspberry-like PMMA/SiO2 Nanocomposite Particles via a Surfactant-Free Method », *Macromolecules*, vol. 37, nº 25, p. 9613‑9619, 2004.

[104] H. Karbstein et H. Schubert, « Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 34, nº 3, p. 205‑211, 1995.

[105] J. T. Davies, « Drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, nº 5, p. 839‑842, 1985.

[106] P. Brochette, *Emulsification : Elaboration et étude des émulsions*, Techniques de l'ingénieur. .

[107] W. D. Bancroft, « The Theory of Emulsification V. », *JPhysical Chem.*, vol. 17, p. 501‑519, 1913.

[108] W. C. Griffin, « Classification of Surface-Active Agents by HLB », *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 1, p. 311‑326, 1949.

[109] W. Ramsden, « Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and "Suspensions" (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation). -- Preliminary Account », *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 72, nº 477‑486, p. 156‑164, 1903.

[110] S. U. Pickering, « CXCVI.—Emulsions », *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 91, nº 0, p. 2001‑2021, 1907.

[111] Y. Chevalier et M.-A. Bolzinger, « Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 439, p. 23‑34, 2013.

[112] R. Aveyard, B. P. Binks, et J. H. Clint, « Emulsions stabilised solely by colloidal particles », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 100‑102, p. 503‑546, 2003.

[113] B. P. Binks et J. H. Clint, « Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions », *Langmuir*, vol. 18, nº 4, p. 1270‑1273, 2002.

[114] T. Hunter, R. Pugh, G. Franks, et G. Jameson, « The role of particles in stabilising foams and emulsions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 137, nº 2, p. 57‑81, 2008.

[115] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, et Y. Chevalier, « Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 351, nº 2, p. 348‑356, 2010.

[116] N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, B. La Rocca, M. Flacy, et O. Schneider, « Styrène - fiche toxicologique ». INRS, 2012.

[117] G. Lichti, R. G. Gilbert, et D. H. Napper, « The mechanisms of latex particle formation and growth in the emulsion polymerization of styrene using the surfactant sodium dodecyl sulfate », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 21, nº 1, p. 269‑291, 1983.

[118] J.-M. Brignon, « Nonylphénols et éthoxylates ». INERIS, 2005.

(cc) BY-NC-ND

[119] P. Somasundaran et S. Krishnakumar, « Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 123‑124, p. 491‑513, 1997.

[120] M. Schwing, « Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) du dodécylsulfate de sodium », *Bull. Union Phys.*, vol. 97, p. 323‑328, 2003.

[121] C. Aharonian, « Synthèse de colloides spécifiques », ENSCI -SPCTS, Limoges, Projet de fin d'études - Master, 2011.

[122] D. Kong, H. Yang, Y. Yang, S. Wei, J. Wang, et B. Cheng, « Dispersion behavior and stabilization mechanism of alumina powders in silica sol », *Mater. Lett.*, vol. 58, nº 27‑28, p. 3503‑3508, 2004.

[123] Q. Monégier du Sorbier, « Immobilisation de particules colloidales par les émulsions de Pickering », ENSCI -SPCTS, Limoges, Projet de fin d'étude - Master, 2012.

[124] M. Chen, S. Zhou, B. You, et L. Wu, « A Novel Preparation Method of Raspberry-like PMMA/SiO2 Hybrid Microspheres », *Macromolecules*, vol. 38, nº 15, p. 6411‑6417, 2005.

[125] M. Hess, R. G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvíl, P. Kubisa, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, et E. S. Wilks, « Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, nº 11, p. 2067–2074, 2009.

[126] A. K. Sen, S. Roy, et V. A. Juvekar, « Effect of structure on solution and interfacial properties of sodium polystyrene sulfonate (NaPSS) », *Polym. Int.*, vol. 56, nº 2, p. 167‑174, 2007.

[127] J. Li et H. D. H. Stöver, « Pickering Emulsion Templated Layer-by-Layer Assembly for Making Microcapsules », *Langmuir*, vol. 26, nº 19, p. 15554‑15560, oct. 2010.

[128] A. Pringuet, « Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques »:, thèse, Université de Limoges.

[129] F. E. Jurin, C. C. Buron, C. Magnenet, M. Quinart, S. Lakard, C. Filiâtre, et B. Lakard, « Predictive tools for selection of appropriate polyelectrolyte multilayer film for the functionalization of organic membranes », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 486, p. 153‑160, 2015.

[130] S. Lakard, C. Magnenet, M. A. Mokhter, M. Euvrard, C. C. Buron, et B. Lakard, « Retention of Cu(II) and Ni(II) ions by filtration through polymer-modified membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 149, p. 1‑8, 2015.

[131] S. Huang, Z. Cheng, Y. Chen, B. Liu, X. Deng, P. Ma, et J. Lin, « Multifunctional polyelectrolyte multilayers coated onto Gd2O3:Yb3+,Er3+@MSNs can be used as drug carriers and imaging agents », *RSC Adv.*, vol. 5, nº 52, p. 41985‑41993, 2015.

[132] U. Bazylińska, J. Pietkiewicz, J. Saczko, M. Nattich-Rak, J. Rossowska, A. Garbiec, et K. A. Wilk, « Nanoemulsion-templated multilayer nanocapsules for cyanine-type photosensitizer delivery to human breast carcinoma cells », *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 47, nº 2, p. 406‑420, 2012.

(cc) BY-NC-ND

[133] J. Cognard, « Science et Technologie du collage », in *Science et technologie du collage*, PPUR presses polytechniques, 2000, p. 129‑133.

[134] « Produits de dégradation thermique des matières plastiques - Article de revue - INRS ».

[135] E. Souron, « Immobilisation de liquides ioniques au sein de matrices polymères et applications », thèse, Université de Caen, Caen, France, 2012.

[136] P. D. Bartlett et K. Nozaki, « Polymerization of allyl compounds. IV. Emulsion polymerization of allyl acetate », *J. Polym. Sci.*, vol. 3, nº 2, p. 216‑222, 1948.

[137] G. K. Agarwal, J. J. Titman, M. J. Percy, et S. P. Armes, « Characterization of Vinyl Polymer/Silica Colloidal Nanocomposites Using Solid State NMR Spectroscopy: Probing the Interaction between the Inorganic and Organic Phases on the Molecular Level », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, nº 45, p. 12497‑12502, 2003.

[138] D. Yin, Q. Zhang, C. Yin, Y. Jia, et H. Zhang, « Effect of particle coverage on morphology of SiO2-covered polymer microspheres by Pickering emulsion polymerization », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 367, nº 1‑3, p. 70‑75, 2010.

[139] K. Saleh et P. Guignon, « Mise en œuvre des poudres -Granulation humide : bases et théorie ». Techniques de l'Ingénieur, 2009.

[140] M. Cerbelaud, « Hétéroagglomération de suspensions céramiques : une étude numérique », thèse, Université de Limoges.

[141] M. A. Piechowiak, « Hétéroagrégation en suspension aqueuse de colloïdes modèles, de type oxyde, préalablement synthétisés : une étude expérimentale et numérique », thèse, Limoges, 2011.

[142] S. Bourbigot, J. W. Gilman, et C. A. Wilkie, « Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 84, nº 3, p. 483‑492, 2004.

[143] J.-M. Haussonne et al, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*. Traité des matériaux vol 16 Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2005.

[144] G. Bernard-Granger, C. Guizard, et A. Addad, « Sintering of an ultra pure α-alumina powder: I. Densification, grain growth and sintering path », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, nº 15, p. 6316‑6324, 2007.

[145] A. Schmid, P. Scherl, S. P. Armes, C. A. P. Leite, et F. Galembeck, « Synthesis and Characterization of Film-Forming Colloidal Nanocomposite Particles Prepared via Surfactant-Free Aqueous Emulsion Copolymerization », *Macromolecules*, vol. 42, nº 11, p. 3721‑3728, 2009.

(cc) BY-NC-ND

Annexe

A1. Mesure de la taille des particules par diffusion dynamique de la lumière

Principe

L'interaction entre la lumière et de petites particules en suspension dans un liquide entraîne un phénomène de diffusion dans toutes les directions.
Une fluctuation de l'intensité lumineuse est alors constatée, due au mouvement brownien des particules. L'intensité diffusée par des grosses particules (moins mobiles) varie moins vite au cours du temps que pour des petites particules. Cette variation permet, par autocorrélation du signal, d'obtenir la taille moyenne et la distribution de tailles des particules en suspension. Cette technique est appelée diffusion dynamique de la lumière (ou DLS pour Diffusion Light Scattering).

Plus précisément, lorsque plusieurs particules sont éclairées en même temps, la lumière va diffuser dans toutes les directions, créant des interférences. Ce phénomène se traduit par la présence sur un écran placé après l'échantillon, de taches (Figure A1-1a.). Les taches blanches sont les ondes de la lumière diffusées par les particules qui arrivent avec la même phase sur l'écran. Au contraire, les taches noires sont les ondes de la lumière diffusée qui arrivent avec une phase opposée (Figure A1-1b.). Le mouvement brownien des particules occasionne des variations d'intensité des zones blanches et noires.

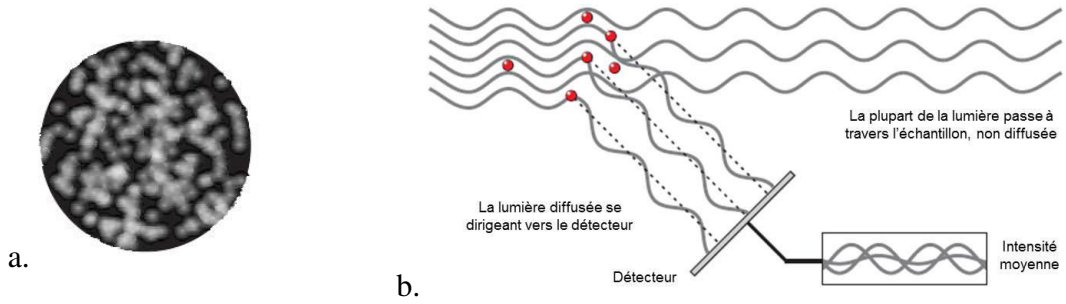


Figure A1-1 : a. écran- interférence des ondes diffusées par les particules (d'après [1])

L'interprétation des résultats se fait grâce à un corrélateur digital qui mesure le degré de similarité entre les deux signaux sur une période de temps donnée. Ainsi l'intensité à t=0

(cc) BY-NC-ND

est comparée à celle mesurée à t+δt. Comparé à lui-même, le signal conduit à une parfaite corrélation notée 1. Les signaux mesurés à t+δt, t+2δt,…. ressemblent de moins en moins à celui mesuré à t. Finalement pour un temps t'>>t, les deux signaux ne correspondent plus du tout car les particules bougent dans des directions aléatoires. La corrélation est donc égale à 0. Les grosses particules bougeant plus lentement que les petites particules, les variations des intensités lumineuses seront donc plus lentes, et la courbe de corrélation s'étendra sur des temps plus longs. Un exemple est présenté en Figure A1-2.

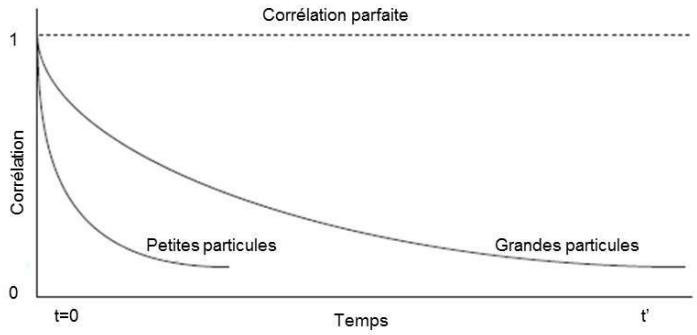


Figure A1-2 : corrélation pour petites et grandes particules (d'après [1])

Les informations issues du calcul de cette fonction de corrélation sont ensuite utilisées pour déterminer la distribution en taille des particules par la relation de Stokes-Einstein.

Dispositif

Le dispositif de granulométrie par DLS est le Zetasizer Nanoseries de Malvern (NanoZS ZEN 3600).

L'appareil permet de mesurer la granulométrie de particules ayant un diamètre compris entre 0,6nm et 6µm. Le laser utilisé est un laser rouge de longueur d'onde 633nm. Les échantillons doivent être dilués pour éviter les phénomènes de diffusion multiple.

Le dispositif de mesure est représenté en Figure A1-3. Lorsqu'une mesure est effectuée, le laser (1) illumine la cellule contenant les particules à analyser (2). Le détecteur placé à 173° (3) mesure l'intensité de la lumière rétro-diffusée. L'atténuateur permet d'ajuster l'intensité du laser envoyé sur l'échantillon de particules afin que l'intensité de la lumière diffusée soit adaptée pour être mesurée par le détecteur.

(cc) BY-NC-ND

L'intensité diffusée à t est analysée par le corrélateur (5) qui la compare aux intensités diffusées à t+δt, t+2δt,…. L'information est ensuite transmise à l'ordinateur (6) qui analyse les données grâce au logiciel Zetasizer.

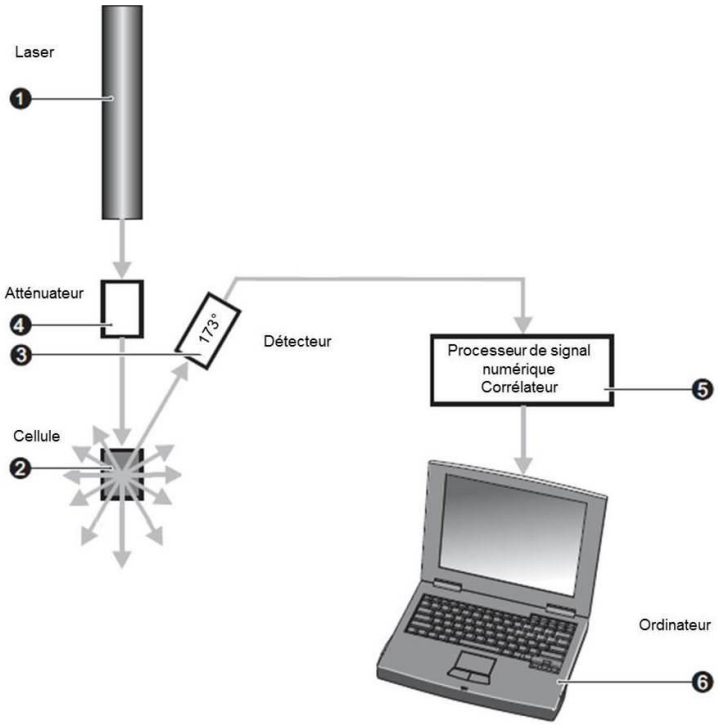


Figure A1-3 schéma du dispositif (d'après [1])

Bibliographie

[1] Malvern, « Zetasizer nanoseries User manual »

(cc) BY-NC-ND

Annexe

A2. Etude de la turbidité des émulsions à l'aide du Turbiscan

Principe de mesure

L'étude de la turbidité permet de connaitre l'évolution de la stabilité d'une suspension ou d'une émulsion. Le principe du turbidimètre Turbiscan repose sur le phénomène de diffusion multiple de la lumière qui intervient si le milieu étudié est concentré. Une plateforme sur laquelle se trouvent une diode luminescente infrarouge (de longueur d'onde 850nm) et deux détecteurs, se déplace le long de la cellule de mesure contenant l'émulsion (Figure A2-1). Des photons sont envoyés sur la cellule de mesure contenant l'échantillon. Ils sont déviés plusieurs fois par la présence d'une concentration importante de gouttelettes de l'émulsion avant de ressortir de l'échantillon avec une direction aléatoire. Les capteurs situés à 180° et à 45° mesurent les flux de lumière respectivement transmis (T) et rétrodiffusés (R ou BS).

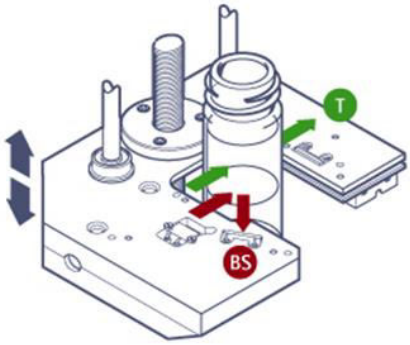


Figure A2-1 : montage expérimental du Turbiscan (source Formulaction)

Pour un échantillon transparent qui aura tendance à laisser passer la lumière, l'étude du flux de lumière transmis est privilégiée tandis que pour les échantillons opaques ayant donc tendance à réfléchir la lumière, l'étude du flux de lumière rétrodiffusé est choisie. Pour plus de précisions dans l'étude des phénomènes de déstabilisation, il est également possible de travailler en prenant en référence l'analyse d'un échantillon homogène, une analyse de ΔBS ou de ΔR est alors réalisée.

(cc) BY-NC-ND

L'ensemble des valeurs de transmission et de réflexion mesurées le long de l'échantillon (tous les 40µm) forment des courbes permettant de comprendre l'évolution de la stabilité de l'émulsion dans le temps.

Interprétation des courbes pour l'étude de la stabilité des émulsions

La stabilité d'une émulsion se traduit par une constance de son état dans le temps, la mesure de la lumière transmise et rétrodiffusée par le Turbiscan est alors stable. Plusieurs phénomènes de déstabilisation présentés dans le chapitre II (II.2.2) peuvent cependant se produire, ils sont regroupés en deux catégories : les phénomènes de migration des gouttelettes par crémage ou sédimentation, et les phénomènes de variation de taille par floculation, coalescence, ou murissement d'Ostwald. Dans le premier cas, la migration des gouttelettes conduit à une variation du flux de lumière transmis et rétrodiffusés sur la hauteur de l'échantillon : lors du crémage, les gouttelettes remontant à la surface, le signal de rétrodiffusion augmente en haut de la cellule, alors que le signal transmis augmente en bas de la cellule. C'est l'inverse qui est observé lors de la sédimentation. Dans le deuxième cas, la taille des particules mesurées varie, entraînant une fluctuation de l'intensité du signal transmis et rétrodiffusé, qui reste cependant uniforme sur toute la hauteur de l'échantillon [1]. Ces évolutions sont représentées schématiquement sur la Figure A2-2 qui présente le cas d'un échantillon opaque et donc pour lequel seule la rétrodiffusion est mesurée.

(cc) BY-NC-ND

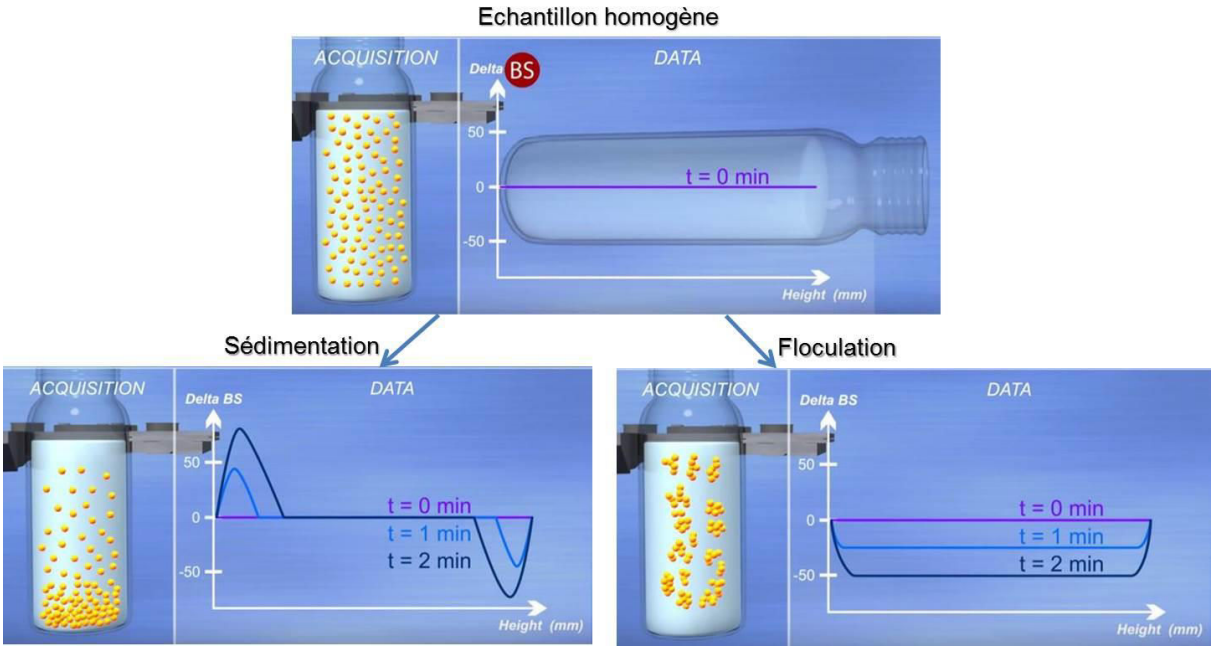


Figure A2-2 : évolutions possibles (sédimentation et floculation) et données analysées correspondantes dans le cas d'un échantillon opaque) (d'après [1])

Le traitement des données avec le logiciel Easysoft permet de visualiser sur un même graphique les courbes de transmission et de rétrodiffusion. Si T>0,2%, la valeur –T est affichée et si T<0,2%, la valeur BS est affichée.

Les paramètres influant sur une mesure de turbidité sont la concentration ϕ et la taille des éléments mesurés. Les variations des flux de lumière rétrodiffusés et transmis sont présentées sur la Figure A2-3 [1].

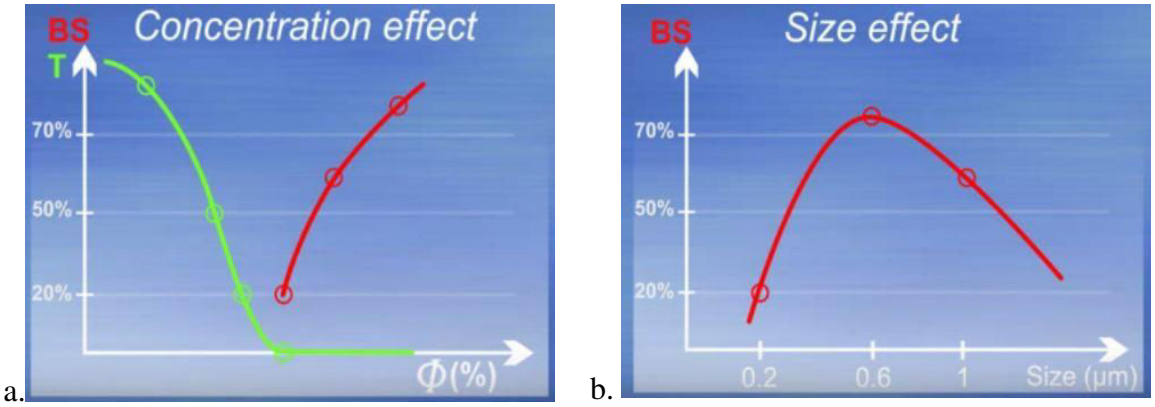


Figure A2-3 : flux de lumière transmis et rétrodiffusés en fonction de a. la concentration – b. la taille des objets (d'après [1])

(cc) BY-NC-ND

Dans les cas étudiés durant ce travail, les phénomènes de déstabilisation possibles sont le crémage et la floculation pouvant conduire à la coalescence.

Un phénomène de crémage implique une migration des gouttelettes de monomère vers la collerette. La concentration d'objets dans cette zone augmente fortement, (celle-ci devient très opaque) et l'analyse en rétrodiffusion est alors privilégiée. Dans le reste de l'échantillon, au contraire, il y a de moins en moins de gouttelettes, la concentration en objets diminue et l'échantillon devient alors transparent ; l'analyse en transmission est privilégiée.

Un phénomène de coalescence entraine une diminution en concentration des objets ainsi qu'une augmentation en taille de ces derniers (la taille initiale est supérieure à 0,6µm). Cela conduit pour la variation de ces deux paramètres, à une diminution du flux de lumière rétrodiffusée.

Bibliographie

[1] Formulaction SA, Turbiscan - Formulaction dispersion stability. 2011.

(cc) BY-NC-ND

Annexe

A3. Mesure de la taille des particules par granulométrie à diffraction laser

Principe

La granulométrie à diffraction laser s'appuie sur une source de lumière monochromatique envoyée sur un échantillon de particules dispersées en milieu liquide (le solvant est l'eau en général). La détermination de la taille des particules repose sur le fait que les grosses particules diffractent de façon intense aux petits angles et les petites particules diffractent faiblement aux grands angles (A3-1).

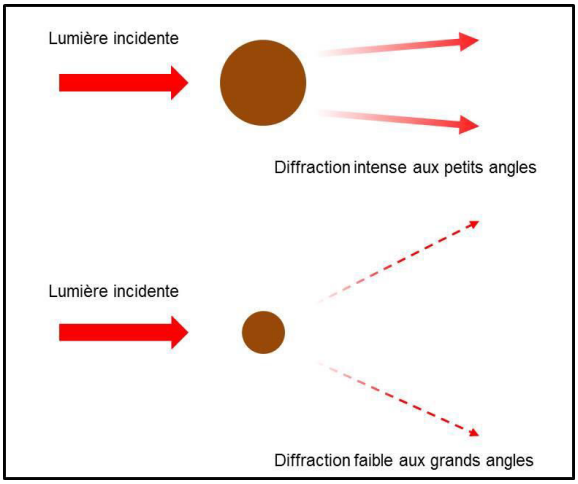


Figure A3-1 : diffraction de la lumière incidente dans le cas d'une grosse particule et d'une petite particule

C'est donc la mesure de l'angle et de l'intensité diffractée qui va permettre de déterminer la taille des particules analysées. Les deux modèles les plus courants sont les modèles de Fraunhofer et de Mie.

Le modèle de Fraunhofer se base sur la diffraction seulement, et permet de calculer la taille des particules en faisant quelques approximations : les particules sont supposées être sphériques, non-transparentes, diffuser de façon identique aux grands angles comme aux petits angles, et interagir avec la lumière de façon différente qu'avec le milieu. Les calculs

(cc) BY-NC-ND

reposant sur cette théorie permettent de déterminer la taille de grosses particules (pour un diamètre qui n'est pas sensiblement égal à celui de la longueur d'onde de la lumière, ou encore, supérieur à 20µm) mais induit généralement des erreurs de mesure sur des particules de taille plus petite.

Pour des particules plus petites, dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière utilisée, le modèle de Mie est plus approprié. Il s'appuie sur la résolution des équations de Maxwell pour la diffraction d'ondes électromagnétiques pour les particules sphériques et permet alors de prendre en compte la diffraction et la diffusion de la lumière sur des particules supposées sphériques. Il faut pour cela connaitre également les indices de réfraction des particules et du milieu dans lequel ces dernières sont dispersées [1], [2].

Dans ce travail, les particules étudiées sont en fait des gouttelettes d'émulsion d'une vingtaine de nanomètres dont la surface est susceptible d'être recouverte de silice. La nature de l'élément étudié de taille suffisamment grande (20µm) n'étant alors pas forcément bien défini, les mesures granulométriques ont donc été réalisées en utilisant la théorie de Fraunhofer.

Dispositif

Le dispositif utilisé pour la granulométrie à diffraction laser est le granulomètre Horiba LA-950V2, qui permet d'effectuer des mesures sur la gamme [10nm-3mm].
Le dispositif de mesure est schématisé Figure A3-2. Deux sources sont présentes (3) : un laser rouge de longueur d'onde 650nm pour les particules de taille supérieure à 500nm (1) et une LED bleue de longueur d'onde 405nm qui permet de préciser la mesure pour les particules de taille inférieure à 500nm. La diffraction est mesurée ensuite par une série d'analyseurs. Il est possible de distinguer le détecteur à faible angle pour les grosses particules (4) des détecteurs de côté et arrière (5) pour les particules plus petites [1], [2].

(cc) BY-NC-ND

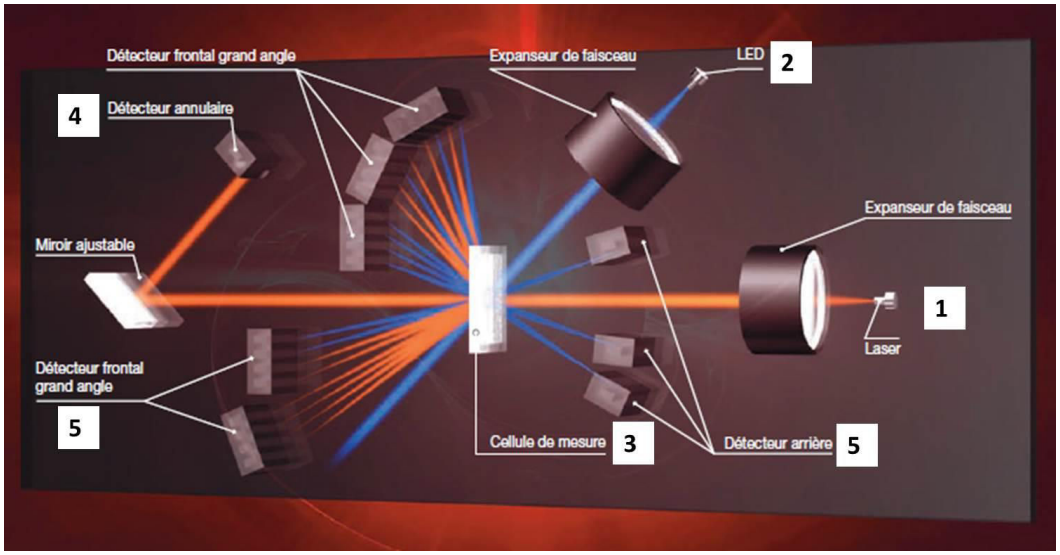


Figure A3-2 : représentation du dispositif de mesure du LA-950V2 (source HORIBA)

Bibliographie

[1] J. Chatelet, « Systèmes optroniques semi-actifs : Application du laser à la granulométrie », 1996.

[2] Horiba, « A guidebook to particule size analysis ». 2014.

(cc) BY-NC-ND

Annexe

A4. Mesure de la distribution granulométrique des latex en cours de synthèse (étude de l'influence des auxiliaires organiques)

Cette annexe regroupe les résultats de mesure de taille et distributions granulométriques effectués par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sur les prélèvements effectués au cours de la synthèse de latex. Les évolutions observées peuvent être reliées aux mécanismes décrits dans le chapitre II selon le type d'auxiliaire organique choisi (II.4.1.2.1). Le cas des synthèses en présence de surfactants sera distingué de celles menées en présence de macromonomère et sans auxiliaire organique.

Synthèses en présence de surfactants (SDS et NP30)

Les courbes de distribution en taille des latex au cours de la synthèse en présence de surfactants SDS et NP30 en concentration supérieure à la CMC sont présentées respectivement sur la Figure A4-1a. et b..

Au cours de la synthèse, la distribution reste monomodale et ne change pas lorsque la réaction de polymérisation est terminée (au bout d'environ 3 heures de synthèse).

Des différences de taille entre les latex formés lors d'une synthèse faisant intervenir du SDS et du NP30 sont observées. La gamme de taille pour le SDS [10-200]nm tandis qu'elle est de [70-600]nm pour le NP30. Cela doit être dû à la nature du surfactant utilisé (qui conditionne le type de micelle, la CMC…).

Ces observations viennent renforcer la proposition de mécanisme de polymérisation comportant une étape de nucléation hétérogène présentée dans le chapitre II.

(cc) BY-NC-ND

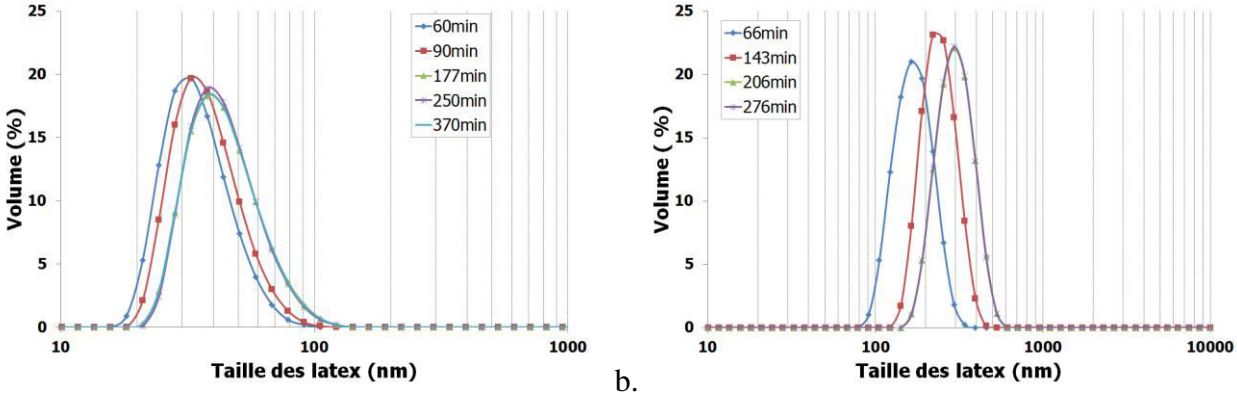


Figure A4-1: évolution des distributions granulométriques des latex formés au cours des synthèses a. en présence de SDS (C>CMC) – b. en présence de NP30 (C>CMC)

Synthèse en présence de macromonomère et sans auxiliaire organique

Les courbes de distribution en taille des latex au cours de la synthèse en présence de macromonomère PEGMA et sans auxiliaire organique sont présentées sur la Figure A4-2a. et b.

Il est possible de remarquer dans les deux cas une distribution en taille monomodale tout au long de la synthèse excepté une seule fois dans la synthèse avec le PEGMA où un pic est par ailleurs observé à 5000nm. Il semble que l'allure des distributions évolue au cours des synthèses. Un élargissement de la distribution en taille des latex peut être observé (approximativement entre 90 et 230min) ; suivi sur la fin de la synthèse par un affinement de la distribution en taille. Une hypothèse est alors faite pour la phase de croissance qui n'est plus constituée uniquement de l'approvisionnement des sites de nucléation par le monomère contenu dans les gouttelettes formées mais également de la coalescence des nuclei du fait de leur faible stabilité. Une fois stable, les latex continuent à croitre et tendent à avoir finalement une certaine homogénéité en taille.

La gamme de taille dans les deux cas est de [100-1000] nm.

(cc) BY-NC-ND

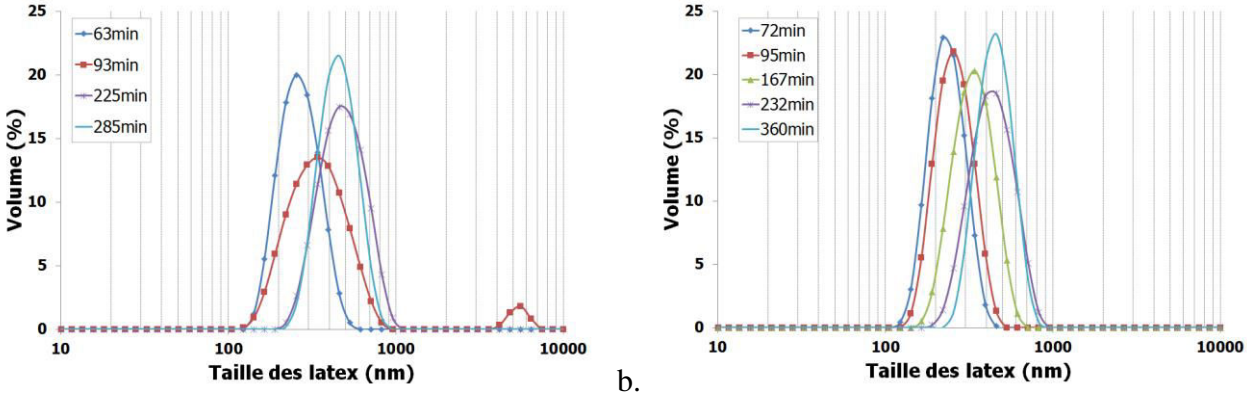


Figure A4-2 : évolution des distributions granulométriques des latex formés au cours des synthèses a. en présence de macromonomère PEGMA – b. sans auxiliaire organique

(cc) BY-NC-ND

Annexe

A5. Mesure du potentiel zêta

Principe

Définition du potentiel zêta

Quand une particule est dispersée dans un liquide, sa surface s'hydrate permettant aux atomes de compléter leur coordinence. Des réactions acido-basiques avec l'eau permettent à la surface d'acquérir une charge positive ou négative suivant le pH appelée charge électrique superficielle et notée σ_0. Elle est située dans le plan 0 (Figure A5-1). Des ions de charge opposée vont être attirés vers la surface de l'oxyde. Ces contre-ions sont localisés dans une couche compacte structurée du solvant appelée couche de Stern. Le plan dans lequel ils sont localisés est appelé plan interne de Helmoltz (IHP), il porte une densité de charge σ_b. Des ions de charge opposée à l'ensemble des charges ($\sigma_0+\sigma_b$) sont présents, mais liés de façon beaucoup moins forte à la surface. Ils constituent la couche diffuse présente autour de la particule. L'interface entre ces deux couches est appelée plan externe de Helmoltz de charge $\sigma_d = \sigma_0+\sigma_b$. Il constitue un plan de glissement lors du déplacement de la particule dans le liquide et le potentiel mesuré sur ce plan est appelé potentiel zêta (Figure A5-1).

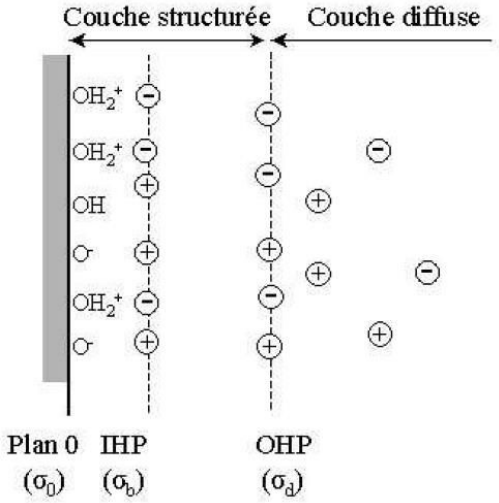


Figure A5-1 : répartition des charges à la surface d'une particule et évolution du potentiel zêta [1]

(cc) BY-NC-ND

Etude du potentiel zêta

Il est admis que lorsque des particules présentent une charge de surface supérieure à 30mV en valeur absolue, les répulsions électrostatiques dominent sur les forces attractives de Van der Waals. Les particules ont alors tendance à se repousser et restent stables en suspension.

Certains paramètres peuvent affecter la charge de surface des particules. Le paramètre le plus important est le pH. L'ajout d'espèces acides ou basiques peut faire respectivement diminuer ou augmenter la charge de surface des particules. Il est ainsi très utile de tracer la courbe d'évolution du potentiel zêta des particules en fonction du pH (Figure A5-2). Le pH pour lequel le potentiel zêta est nul est appelé le point isoélectrique. C'est le point où le système est le moins stable. D'autres paramètres comme la force ionique du milieu, ou l'adsorption d'espèces chargées comme par exemple des dispersants de type polyélectrolytes, modifient la valeur du potentiel zêta.

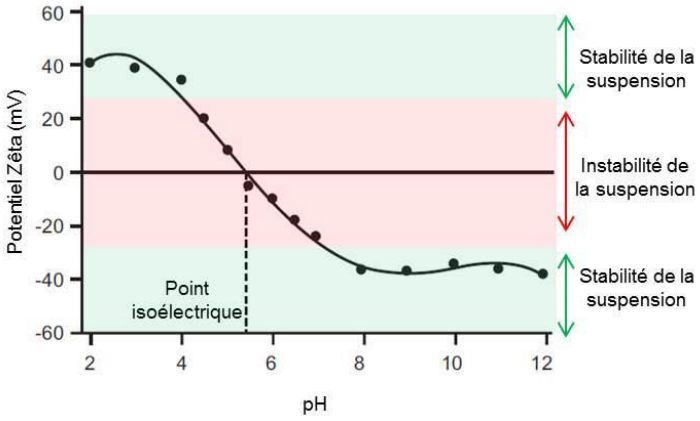


Figure A5-2 : exemple d'évolution du potentiel zêta d'une particule en fonction du pH (d'après [2])

Techniques expérimentales de mesure du potentiel zêta

Mesure du potentiel zêta par électrophorèse

La première technique disponible pour la mesure du potentiel zêta est l'électrophorèse via le dispositif Zetasizer Nanoseries de Malvern (NanoZS ZEN 3600).

(cc) BY-NC-ND

Quand un champ électrique est appliqué à une suspension de particules chargées, celles-ci sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces de viscosité s'opposent au mouvement des particules. Quand l'équilibre est atteint, les particules bougent à vitesse constante appelée mobilité électrophorétique.

Le potentiel zêta peut être obtenu par l'équation de Henry :

$$U_E = \frac{2\varepsilon Z f(\kappa a)}{3\eta}$$

où ε est la constante diélectrique, Z est le potentiel zêta, f(κa) la fonction de Henry dépendant de l'épaisseur de la double couche électronique (κ^{-1}) et du rayon de la particule (a), et η est la viscosité.

Des approximations peuvent être faites sur la fonction de Henry :

- L'approximation de Smoluchowski pour des particules de taille supérieure à 0,2µm dispersées dans un milieu modérément dilué (contenant une concentration en sels supérieure à 10^3 M) et de façon plus générale, les suspensions aqueuses. Dans ce cas-là, f(κa) = 1,5.
- L'approximation de Huckel est utilisée pour les petites particules dispersées dans un milieu très dilué ou une suspension non aqueuse. Dans ce cas, f(κa) = 1,0

La cellule utilisée pour la mesure est pourvue de deux électrodes (A5-3a.). A l'application d'un champ électrique, les particules chargées contenues dans la suspension se dirigent vers l'électrode de charge opposée. Leur vitesse est alors mesurée, dans le dispositif utilisé pour les mesures, en utilisant la vélocimétrie laser Doppler (A5-3b.). Le faisceau diffusé à 17° est combiné à celui de référence et produit un signal dont l'intensité est fluctuante de façon proportionnelle à la vitesse des particules.

(cc) BY-NC-ND

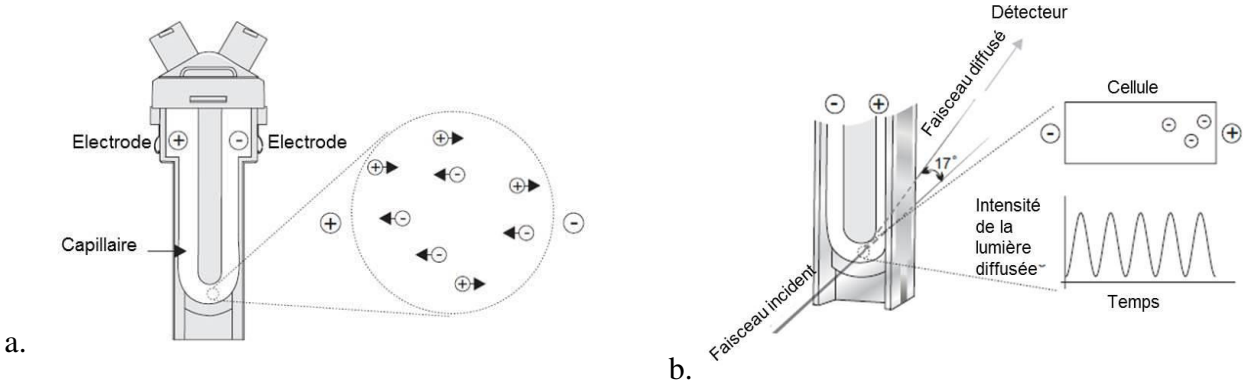


Figure A5-3 : a. cellule de mesure du potentiel zêta – b. principe de la mesure par vélocimétrie laser Doppler (d'après [2])

Les parois de la cellule de mesure étant chargées, un phénomène appelé électroosmose peut avoir lieu et perturber la mesure. La technique M3-PALS permet d'effectuer des mesures en tout point de la cellule et de mesurer avec précision le potentiel zêta des particules à faible mobilité.

La configuration optique du dispositif est présentée sur la Figure A5-4. Le laser (1) produit un faisceau qui est divisé en deux, l'un sert de référence et l'autre passe à travers l'échantillon contenu dans la cellule de mesure (2). Le faisceau diffusé à 17° est recombiné avec le faisceau incident. Lorsque le champ électrique est appliqué, le mouvement des particules va induire une fluctuation de la lumière avec une fréquence proportionnelle à la vitesse des particules. Le détecteur (3) envoie les informations au processeur de signal numérique (4) qui fait apparaitre les résultats sur l'ordinateur (5). Un atténuateur (6) permet d'ajuster l'intensité du faisceau incident afin que l'intensité du faisceau diffusé soit adapté pour être mesuré par le détecteur ; et un système de compensation (7) permet de corriger les différences entre l'épaisseur de la paroi de la cellule et l'indice de réfraction du dispersant.

(cc) BY-NC-ND

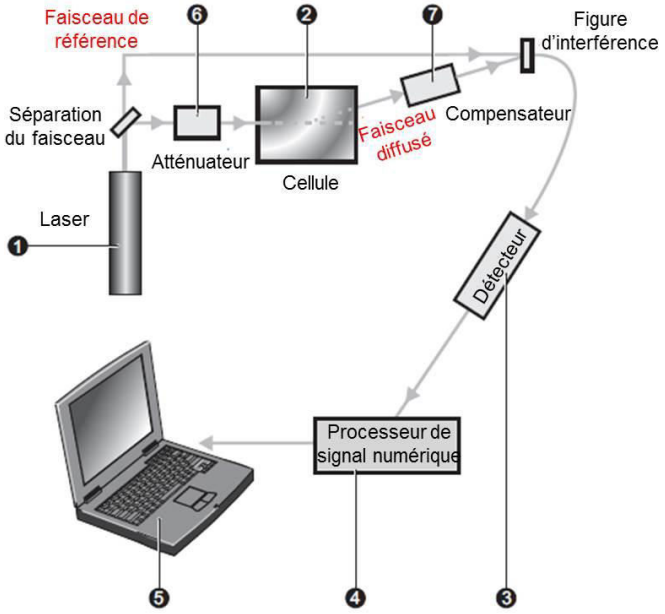


Figure A5-4 : dispositif d'étude (d'après [2])

Mesure du potentiel zêta par acoustophorèse

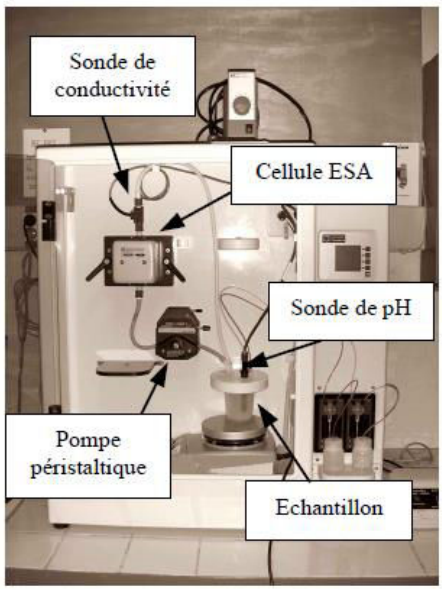
La deuxième technique disponible pour la mesure du potentiel zêta est l'acoustophorèse via le dispositif Acoustosizer IIS de chez Colloidal Dynamics.

A l'application d'un champ électrique alternatif haute fréquence à la suspension, les particules chargées présentes dans la suspension vont se mettre à bouger générant une onde acoustique de même fréquence que le champ appliqué. Cette onde est appelée amplitude sonore électrocinétique ESA (Electrokinetic sonic amplitude). La valeur du potentiel zêta peut ensuite être calculée à partir de la valeur du signal ESA mesuré.

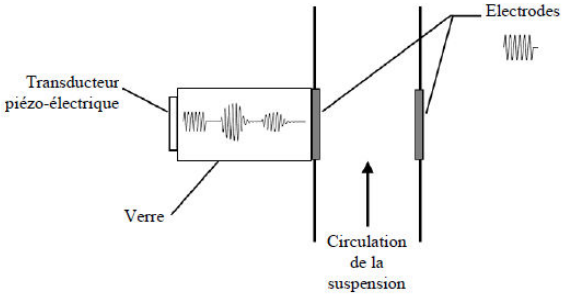
Les différents modules constituant l'appareil sont présentées sur la Figure A5-5a.. La suspension circule par l'intermédiaire de tubulures dans l'appareil et son flux est imposé au moyen d'une pompe péristaltique. La mesure du potentiel zêta, en particulier, est effectuée au niveau de la cellule ESA dont la configuration est montrée sur la Figure A5-5b..

Un champ électrique est appliqué par les électrodes présentes de part et d'autre de la suspension qui traverse la cellule. L'onde acoustique générée par l'ensemble des particules traverse alors une pièce de verre accolée à l'une des électrodes et atteint ensuite le transducteur piézo-électrique qui permet la conversion de l'onde acoustique reçue en signal électrique. La pièce de verre sert de retardateur et permet de différencier le signal électrique émis du signal électrique reçu [3], [4], [5].

(cc) BY-NC-ND



a.



b.

Figure A5-5 : a. appareil –b. configuration de la cellule ESA [5]

Bibliographie

[1] P. G. Perez, « Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux : étude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension », thèse, Université de Limoges.

[2] Malvern, « Zetasizer nanoseries User manual »,

[3] Colloidal Dynamics « How to do the zetaprobe and acoustosizer II measure zeta potential and particle size? »

[4] Colloidal Dynamics « An introduction to electroacoustics »

[5] A. Pringuet, « Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques. », thèse, Université de Limoges.

(cc) BY-NC-ND

Synthèse par polymérisation en émulsion d'objets hybrides dans le système silice/latex

Application à la granulation par voie colloïdale de l'alumine

La synthèse d'objets hybrides silice/latex constitue le cœur de ce travail de doctorat ; il s'agit de recouvrir partiellement des particules de polystyrène par de la silice nanométrique. Pour cela la polymérisation en émulsion de la phase organique in-situ en présence de nanoparticules de silice a été sélectionnée, en présence d'auxiliaires organiques pour rendre les surfaces amphiphiles. Les premières formulations mises en œuvre avec des tensioactifs n'ont pas conduit à la décoration des latex parce que la présence de ces molécules aux interfaces favorise plutôt la dispersion des latex, empêchant l'adsorption de la silice. Par la suite, l'étude de deux systèmes composés respectivement d'une silice chargée négativement et du PEGMA, et d'une silice chargée positivement et du PSS, ont permis d'obtenir des latex « décorés » caractérisés par ATG et MET. Les mécanismes proposés s'appuient, selon les conditions, sur des mécanismes de nucléation homogène ou de nucléation en gouttelettes. Il apparait que la maîtrise des interactions pouvant être produites à la surface du latex est très importante pour permettre à la silice de se placer à sa surface. Ainsi, le choix de l'amorceur ou de l'auxiliaire organique est un paramètre clé pour obtenir des particules hybrides.

Dans la dernière partie de cette étude, la silice a été introduite sous la forme d'objets hybrides silice/latex dans une suspension d'alumine pour procéder à l'hétérocoagulation des deux matériaux et à la granulation de l'alumine. La combinaison des propriétés des matériaux organique et inorganique constituant les particules hybrides a permis de conduire à l'amélioration de l'organisation microstructurale interne du granule lors de l'étape de séchage, en diminuant de manière significative les fissurations au sein des granules.

Mots clés : polymérisation en émulsion, hybrides, silice, latex, granulation, alumine

Emulsion polymerization of hybrids particles in the silica/latex system

Application to processing alumina spheres by colloidal route

This work is centered on the silica/latex hybrid particles synthesis: the aim of the study is to partially cover the polystyrene beads with silica nanoparticles. For this purpose, in-situ emulsion polymerization of the organic phase with silica has been selected with organic auxiliaries to make the surfaces amphiphilic. The first compositions processed with surfactants did not lead to latex decoration because the presence of the molecules at the interface favors the dispersion of the latex impeding silica adsorption. Then, the study of two systems with, in one hand negatively charged silica and PEGMA, and in the other hand positively charged silica and PSS, allowed to get "decorated" latex characterized by TGA and TEM. The proposed mechanisms are based on the homogeneous nucleation or the droplet nucleation mechanisms depending on the conditions. It appears that the control of the interactions that could be produced at the surface of the latex is very important to allow the silica to go at the surface. Thus, the initiator or organic auxiliary choice is a key parameter to get hybrid particles.

In the last part of this study, silica has been introduced via hybrid particles in an alumina suspension to proceed to heterocoagulation of both materials leading to alumina granulation. The combination of the properties of the organic and inorganic material that constitute the hybrid particles leads to the improvement of the microstructural organization inside the spheres during the drying step by reducing significantly the cracks in the spheres.

Keywords: emulsion polymerization, hybrids, silica, latex, granulation, alumina