



HAL
open science

Synthèse de nanoparticules de latex de polystyrène à patchs magnétiques

Elham Yammine

► **To cite this version:**

Elham Yammine. Synthèse de nanoparticules de latex de polystyrène à patchs magnétiques. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Libanaise, 2019. Français. NNT : 2019BORD0397 . tel-03494319

HAL Id: tel-03494319

<https://theses.hal.science/tel-03494319>

Submitted on 19 Dec 2021

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 EN COTUTELLE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ET DE L'UNIVERSITÉ LIBANAISE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Elham YAMMINE

**SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE LATEX DE
POLYSTYRÈNE À PATCHS MAGNÉTIQUES**

Sous la direction de : Etienne DUGUET et Michel NAKHL

Soutenue le 19 Décembre 2019

Membres du jury :

M. LAHITTE Jean-François, Maître de conférences, HDR, Université Toulouse III	Rapporteur
M. RAHME Kamil, Professeur associé, Notre Dame University	Rapporteur
Mme PENSEC Sandrine, Maître de conférences, Sorbonne Université	Examinatrice
M. EL-RASSY Houssam, Professeur associé, American University of Beirut	Examinateur, Président
M. DUGUET Etienne, Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. NAKHL Michel, Professeur, Université Libanaise	Directeur de thèse
M. MORNET Stéphane, Directeur de recherche CNRS, Université de Bordeaux	Co-directeur de thèse
M. ABOUD Maher, Professeur, Université Saint-Joseph	Co-superviseur de thèse
M. SOUAID Eddy, Professeur associé, Université Libanaise	Membre invité

« La symétrie, c'est l'ennui »

Victor Hugo

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une co-tutelle entre l'Université Libanaise et l'Université de Bordeaux. Je tiens donc tout d'abord à remercier Monsieur Fawaz EL Omar, doyen de l'École Doctorale des Sciences et de Technologie (UL) ainsi que Monsieur Thierry Toupance, directeur de l'École Doctorale des Sciences Chimiques (UBx) de m'avoir accepté en tant qu'étudiante en doctorat.

Je tiens à remercier Monsieur Michel Nakhel, directeur de la Plateforme de recherche en Nanosciences et Nanotechnologie et du Laboratoire Chimie-Physique des Matériaux (LCPM/PR₂N) et Monsieur Mario Maglione, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS) pour m'avoir accueilli au sein des deux unités de recherche.

Je remercie particulièrement l'Université Libanaise, l'association Azm & Saade et l'ICMCB pour le financement de ma thèse.

Je remercie Messieurs Jean-François Lahitte et Kamil Rahme d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail en apportant des commentaires et des remarques très constructifs. Je suis très reconnaissante à Monsieur Houssam El-Rassy pour avoir présidé le jury de thèse et avoir accepté le rôle d'examineur. Je remercie également Madame Sandrine Pensec d'avoir accepté d'intervenir dans le jury en tant qu'examinatrice. Merci pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie aussi Monsieur Eddy Souaid d'avoir accepté de faire partie du jury en tant que membre invité et pour son aide précieuse durant mes années de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Michel Nakhel, mon directeur de thèse au Liban, pour son encadrement, sa confiance et sa grande disponibilité. Votre soutien m'a permis d'avancer aussi bien scientifiquement qu'humainement au cours de ces années de thèse. De la même manière, je tiens à remercier Monsieur Etienne Duguet, pour avoir pleinement assuré le rôle de directeur de thèse, et m'avoir accueilli et placé dans les meilleures conditions lors de mes séjours à l'ICMCB depuis le stage de master. Je le remercie pour la qualité de son encadrement et sa présence tout au long de cette thèse. Je souhaite également remercier Monsieur Stéphane Mornet, mon co-directeur de thèse en France, pour les précieux conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse.

Merci de m'avoir grandement profité de votre expérience dans la synthèse des nanoparticules magnétiques.

Je tiens vivement à remercier Monsieur Maher Abboud, mon co-superviseur de thèse au Liban, avec qui j'ai aimé partagé des discussions scientifiques toujours intéressantes. Votre implication a permis d'améliorer la qualité de mon travail.

J'aimerais remercier ces quatre personnes pour leur aide lors de la rédaction de ce manuscrit et pour la préparation de la soutenance. Votre disponibilité et vos conseils constructifs ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie Monsieur Sami Youssef pour les conseils qu'il m'a donnés. J'exprime mes remerciements à Madame Valérie Ravaine et Monsieur Olivier Sandre, membres du comité de suivi de thèse en France, pour leur implication très positive.

Je remercie chaleureusement tous mes collègues et amis au LCPM/PR₂N, en particulier : Joelle, Raymond, Loraine, Cynthia, Serge, Jean, Rana, Serena, Bahia, Rabab et Nicole pour leur présence et leur soutien tout au long de ces années.

Je remercie tout le personnel de l'ICMCB, plus particulièrement Frédérique, Carole, Matthieu Abder, Stéphane et Sandrine.

Aussi je tiens à exprimer toute ma gratitude à tous les permanents du groupe 5 « Chimie des Nanomatériaux » : Mona, Marie-Hélène, Jérôme, Graziella et Glenna. Je n'oublierai jamais ma super colocataire de bureau Lydia Roudier. Merci pour ton soutien sans faille et ton aide à toute épreuve. Un grand merci à tous mes collègues à l'ICMCB qui sont devenue mes véritables amis : Weiya, Véronique, Hervé, Pierre-Étienne, Bin, Clément, Samuel, Marlène, Maxime, Alexandre, Bai, Antoine A, Fenghuan, Junjie, Maria, Arnaud, Ismail, Marie, Jiaji, Abhi, Sanaa, Cansu, Benoit, Antoine M, Laurent, Lucas F, Lucas V, David, Juan, Khawla et Issam. Merci pour la bonne ambiance, l'esprit d'équipe, les restos et la soirée Libanaise. Je garde une pensée particulière à Cyril Chomette qui m'a transmis le savoir-faire de l'équipe depuis mon stage de master.

Je tiens à remercier Jérôme Majimel pour son encouragement permanent et pour les analyses STEM-EDX. Merci aussi à Clément Vecco-Garda et Patrick Rosa pour les mesures magnétiques.

Je remercie Marion Decossas, Marion Gayot et François Weill de m'avoir formé en microscopie électronique en transmission. Merci pour vos conseils, votre patience et votre bonne humeur.

Un grand merci à Mikel Azour pour les représentations schématiques des différentes étapes de mes travaux qui ont permis au lecteur d'appréhender la démarche de ce travail.

Je remercie Louai, Monica, Amani, Hanna, Liza, David, Bachar et Farah qui sont devenus une partie de ma famille. Je n'oublie pas Elie et Pia qui ont été les premiers à m'aider dès mon arrivée en France. J'adresse également une pensée à Françoise, Clara et Quentin que j'ai eu la chance de rencontrer durant mes années passées à Bordeaux.

J'aimerais sincèrement remercier toute ma famille pour son soutien au fil des ans, et particulièrement Elham et Joséphine qui m'ont toujours encouragée. Un merci du fond du cœur à mes parents Madeleine et Joseph, ma sœur Evelyne, mon frère Halim et ma nièce Rita pour votre amour, votre patience et votre soutien continu.

Enfin, je remercie Farah pour la grande patience et le soutien moral dont il a fait preuve durant toutes mes années d'étude. Merci de ton amour, de si bien me comprendre et d'être toujours présent malgré la distance. De nouvelles aventures à deux nous attendent !

Liste des abréviations

DMF	Diméthylformamide
JPs	Particules Janus
MET	Microscopie électronique en transmission
MJPs	Particules Janus magnétiques
MPS	Méthacryloxypropyltriéthoxysilane
NP30	Éther de nonylphényle et de poly(éthylène glycol)
NPs	Nanoparticules
Part/L	Particule par litre
PS	Polystyrène
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SPC	Supraparticule colloïdale
TEOS	Tétraéthoxysilane
THF	Tétrahydrofurane

Table des matières

Introduction générale	1
Références	6
Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patchs magnétiques	9
1. Concept de particules à patchs.....	11
2. Fabrication de particules à patchs magnétiques.....	12
2.1. Décoration d'une particule Janus amagnétique par des nanoparticules magnétiques	13
2.2. Dissymétrisation d'une particule isotrope amagnétique par un film continu magnétique.....	14
2.3. Dissymétrisation d'une particule ou supraparticule magnétique par une composante amagnétique.....	16
2.4. Synthèse, assemblage ou mise en forme simultanée des composantes magnétique et amagnétique.....	19
3. Assemblage des particules à patchs magnétiques	22
3.1. Simulations numériques.....	23
3.2. Auto-assemblage	25
3.3. Assemblage dirigé par un champ magnétique.....	30
3.4. Assemblage activé par la lumière.....	34
4. Conclusion.....	35
Références	38
Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène	45
1. Elaboration de supraparticules colloïdales superparamagnétiques	47
1.1. Les supraparticules colloïdales magnétiques	47
1.2. Synthèse du ferrofluide	49
1.3. Assemblage en supraparticules colloïdales magnétiques.....	51
1.4. Enrobage dans une matrice de silice.....	54
2. Elaboration de particules Janus modèles silice/polystyrène.....	60
2.1. État de l'art sur l'élaboration de multipodes silice/polystyrène.....	60

2.2.	Synthèse de germes calibrés de silice	66
2.3.	Répétabilité du protocole de synthèse de monopodes par polymérisation en émulsion ensemencée.....	69
2.4.	Influence de la composition du mélange des tensioactifs	72
2.5.	Influence du taux de greffage de MPS	74
2.6.	Elimination des latex libres.....	78
2.7.	Vers la compréhension du mécanisme de croissance et d'arrangement des nodules de polystyrène autour des germes de silice fonctionnalisés	79
3.	Elaboration de particules Janus SPC@SiO ₂ /polystyrène	82
3.1.	Polymérisation en émulsion ensemencée par un mélange de nanoparticules de silice et de SPC@SiO ₂	82
3.2.	Optimisation de la préparation d'une faible quantité de particules Janus à partir de nanoparticules-modèles de silice	85
3.3.	Polymérisation en émulsion ensemencée par des SPC@SiO ₂ /PS.....	87
4.	Conclusion.....	92
	Références	94
	Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus	99
1.	Etat de l'art sur l'assemblage colloïdal induit en milieu solvant	101
1.1.	Comportement des macromolécules dans un mélange bon/mauvais solvants	101
1.2.	Exemples d'assemblages colloïdaux.....	102
2.	Assemblage des particules Janus silice/PS induit en milieu solvant	106
2.1.	Caractérisation physico-chimique des monopodes silice/polystyrène.....	106
2.2.	Essai d'assemblage dans un mélange THF/eau en ajoutant du sel.....	107
2.3.	Effet de la nature du solvant et du rapport volumique bon solvant/mauvais solvant.....	109
2.4.	Effet de la concentration en particules Janus	112
2.5.	Effet de la température	114
2.6.	Effet de la durée d'incubation	116
2.7.	Recroissance du cœur de silice des clusters.....	118
3.	Assemblage des particules Janus SPC@SiO ₂ /PS induit en milieu solvant	119
4.	Conclusion.....	121
	Références	123

Conclusion générale et perspectives 127

Annexe : liste des réactifs utilisés 133

Introduction générale

Introduction

Introduction

Les colloïdes sont définis comme une classe de matériaux soumis au mouvement Brownien, c'est-à-dire dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 nm et 1 μm .¹ Ils présentent un rapport surface/volume élevé, ce qui leur confère des propriétés différentes des matériaux massifs. L'assemblage contrôlé des colloïdes ou de nanoparticules (NPs) suscite actuellement un vif intérêt dans le domaine des matériaux avancés. Les approches «bottom-up» permettent ainsi l'élaboration de nanostructures hiérarchiques à propriétés uniques pour des applications potentielles.² Dans le but de contrôler la structure de ces matériaux, qu'elle soit à 1, 2 ou 3 dimensions, il est parfois nécessaire d'encoder au préalable dans les « briques élémentaires » les instructions qui vont autoriser (ou pas) des interactions spécifiques dans des directions privilégiées. Les simulations ont déjà démontré tout l'intérêt de ce concept de particules dites « à patches ».³ La fabrication de ces particules avec précision (nombre, orientation et taille des patches) et en grande quantité est un enjeu majeur actuel.

Une attention particulière a été accordée aux colloïdes magnétiques anisotropes durant ces 15 dernières années.^{4,5} Leur anisotropie relève soit de leur morphologie, c'est-à-dire des particules non sphériques, soit de leur composition chimique avec notamment le décentrage de leur composante magnétique.⁶ Sous la forme assemblée, ces particules peuvent conduire à l'élaboration de nouvelles structures complexes comme des structures non-compactes, dites à faible coordinence, et les métamatériaux.⁷ De plus, l'action d'un champ magnétique statique induit leur mobilité magnétophorétique dans un fluide porteur pour favoriser leur orientation selon les lignes de champ et leur assemblage sous différentes structures colloïdales selon leur forme, leur taille et leurs propriétés physico-chimiques.

A notre connaissance, il n'existe pas de particules présentant plus d'un « patch magnétique » dans la gamme de taille de 100 nm, qui est la plus pertinente pour un certain nombre d'applications optiques, catalytiques, etc. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont ainsi pour but de mettre en œuvre une stratégie pour fabriquer des particules de latex présentant plusieurs patches magnétiques en surface.

L'équipe « Chimie des Nanomatériaux » de l'ICMCB est fortement impliquée dans la thématique de particules à patches submicrométriques et explore notamment la possibilité d'utiliser comme forces d'assemblage la chimie covalente,^{8,9} la chimie supramoléculaire⁹ ou les interactions hydrophobes.¹⁰ Dans la présente étude, la fabrication de nanoparticules de latex de polystyrène à

Introduction

patches magnétiques a été envisagée en combinant pour la 1^{ère} fois trois savoir-faire originaux de l'équipe :

- 1) la fabrication de supraparticules colloïdales superparamagnétiques selon un protocole initialement développé par Li *et al.*¹¹ et optimisé dans le cadre de la thèse de L. Adumeau.¹² Ces objets constitueront les « patches magnétiques » ;
- 2) l'élaboration de particules Janus possédant un patch magnétique par extension d'une recette de polymérisation en émulsion ensemencée du styrène initialement développée avec des germes de silice. Des protocoles de synthèse robustes de monopodes et de multipodes silice/polystyrène ont été mis en place durant les travaux de thèse successifs de S. Reculosa,¹³ A. Perro,¹⁴ D. Nguyen,¹⁵ A. Désert¹⁶ et C. Hubert¹⁷ ;
- 3) la coalescence contrôlée des lobes de polystyrène des particules Janus lorsque celles-ci sont incubées dans un mélange de bons et mauvais solvants. Cette méthode, récemment publiée, a été mise au point durant les travaux de thèse de W. Li.^{10,18} Nous espérons ainsi créer des agrégats de deux, trois,... particules Janus magnétiques qui seront autant de particules à deux, trois,... patches magnétiques.

Le premier chapitre constitue une revue bibliographique sur les différentes voies chimiques et physiques pour la synthèse de particules à patches magnétiques, et plus particulièrement celles de morphologie globalement sphérique. Un focus sur les stratégies d'assemblage spontané ou dirigé est présenté en insistant sur les mécanismes d'assemblage mis en jeu.

Le deuxième chapitre concerne d'abord la synthèse de supraparticules colloïdales magnétiques et leur consolidation dans une matrice de silice dans le but d'obtenir des particules magnétiques dans la gamme de taille de 100 nm. Ensuite, seront décrites l'optimisation des paramètres de l'étape de dissymétrisation en particules Janus à l'aide de germes-modèles de silice de taille identique et leur application aux supraparticules magnétiques.

Le troisième chapitre s'intéresse enfin à l'assemblage induit en milieu solvant des particules Janus et l'optimisation des paramètres expérimentaux.

Introduction

Références

1. Xia, Y., Gates, B., Yin, Y. & Lu, Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Adv. Mater.* 12, 693–713 (2000).
2. Boles, M. A., Engel, M. & Talapin, D. V. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: from Intricate Structures to Functional Materials. *Chem. Rev.* 116, 11220–11289 (2016).
3. Zhang, Z. & Glotzer, S. C. Self-Assembly of Patchy Particles. *Nano Lett.* 4, 1407–1413 (2004).
4. Tierno, P. Recent Advances in Anisotropic Magnetic colloids: Realization, Assembly and Applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 23515–23528 (2014).
5. Teo, B. M., Young, D. J. & Loh, X. J. Magnetic Anisotropic Particles: Toward Remotely Actuated Applications. *Part. Part. Syst. Charact.* 33, 709–728 (2016).
6. Rossi, L. Magnetic Colloids as Building Blocks for Complex Structures: Preparation and Assembly. in *Frontiers of Nanoscience* 13, 1–22 (Elsevier Ltd., 2019).
7. Smith, D. R., Padilla, W. J., Vier, D. C., Nemat-Nasser, S. C. & Schultz, S. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity. *Phys. Rev. Lett.* 84, 4184–4187 (2000).
8. Chomette, C. Design and synthesis of plasmonic meta-atoms from patchy particles. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2015).
9. Rouet, P. Synthèse et assemblages covalents de particules à patches : vers de nouvelles molécules colloïdales. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2018).
10. Li, W. Solvent-induced assembly of patchy silica nanoparticles Towards new colloidal molecules. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2019).
11. Bai, F., Wang, D., Huo, Z., Chen, W., Liu, L., Liang, X., Chen, C., Wang, X., Peng, Q. & Li, Y. A Versatile Bottom-up Assembly Approach to Colloidal Spheres from Nanocrystals. *Angew. Chemie Int. Ed.* 46, 6650–6653 (2007).
12. Adumeau, L. Développement de stratégies de biofonctionnalisation de surface de nano-objets pour des applications biologiques. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2015).
13. Reculosa, S. Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2004).
14. Perro, A. Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2006).

Introduction

15. Nguyen, D. Etudes de la nucléation contrôlé de latex polymère à la surface des nanoparticules d'oxyde pour l'élaboration de colloïdes hybrides structurés. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2009).
16. Desert, A. Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2011).
17. Hubert, C. Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle colloïdale. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2016).
18. Li, W., Ravaine, S. & Duguet, E. Clustering of asymmetric dumbbell-shaped silica/polystyrene nanoparticles by solvent-induced self-assembly. *J. Colloid Interface Sci.* 560, 639-648 (2020).

Introduction

Chapitre I.

Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patchs magnétiques

Dans cet état de l'art, nous traiterons successivement du concept de particules à patch, de la synthèse de NPs à patch magnétique et de leur assemblage sous diverses conditions.

1. Concept de particules à patches

Le terme « particules à patches » a été introduit pour la 1^{ère} fois par Glotzer et coll. pour désigner des particules spécialement texturées en surface pour favoriser des interactions directionnelles avec d'autres particules.¹⁻³ Ces zones de discontinuité en surface sont de nature soit topologique (exemples de fossettes ou d'arêtes), soit chimique. Elles sont parfois distinguées par les concepts complémentaires de patches respectivement entropiques ou enthalpiques.⁴ Lorsque les patches sont attractifs, c'est-à-dire collants, ils présentent l'intérêt de diminuer la coordinence de la particule en l'ajustant au nombre de patches et d'imposer la direction des interactions avec les particules voisines. La taille, la forme, la position et le nombre de patches sont les paramètres critiques pour le contrôle de la structure des assemblages (figure 1). Une importance particulière est accordée à l'assemblage de particules dotées de quatre patches identiques disposés selon une figure de répulsion tétraédrique, car il pourrait conduire à des cristaux colloïdaux de structure de type diamant, supposés être des précurseurs de cristaux photoniques à bande interdite complète.⁵

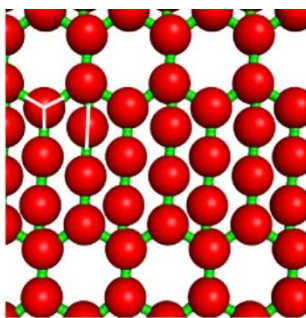


Figure 1 : Configuration minimale d'énergie pour un mélange équimolaire binaire de particules possédant deux et trois patches. La position des patches de chacune des particules est mise en évidence par des traits blancs.⁶

Les particules « Janus » (JPs) nommées ainsi par allusion au Dieu Romain aux deux visages présentent une dissymétrie assimilable à la présence d'un patch unique ; l'un des hémisphères jouant le rôle de patch en possédant des propriétés chimiques ou physico-chimiques différentes. De façon non-exhaustive, cela peut se traduire par une différence de densité, de balance hydrophile-hydrophobe, de densité de charges électrostatiques, de caractère acido-basique, de polarité, de nature de sites chimiques de surface, etc. de part et d'autre de la particule.^{7,8} La figure

2 illustre les architectures des particules Janus magnétiques (MJPs), c'est-à-dire porteuses d'un patch de nature magnétique, qui ont été décrites dans la littérature, allant du cas le plus simple de particules sphériques jusqu'aux différentes morphologies de type haltère ou bonhomme de neige.⁹ Cette figure montre aussi la possibilité de fonctionnaliser des particules d'anisotropie de forme marquées telles que des bâtonnets et des disques selon les deux plans de symétrie transversal et longitudinal.

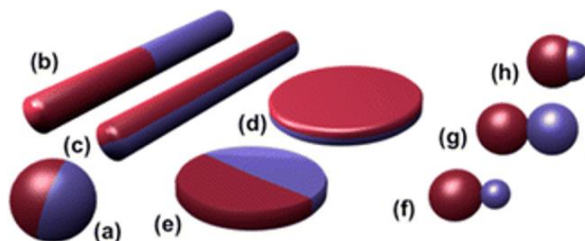


Figure 2 : Exemples d'architectures possibles de MJPs à base de sphères (a, f-h), de bâtonnets (b,c) ou de disques (d,e).⁹

2. Fabrication de particules à patches magnétiques

Les MJPs concernent généralement toute particule magnétique quelle que soit sa forme présentant une distribution dissymétrique de fonctions (chimique, physique, physico-chimique, de surface, de volume). Dans cet état de l'art, seules les MJPs globalement sphériques seront traitées et nous les distinguerons selon la forme et la position du patch (figure 3) : la composante magnétique peut être un simple dépôt de surface de quelques nanomètres d'épaisseur, une nanoparticule plus ou moins sphériques ou bien un agrégat robuste de NPs, appelé ici supraparticule colloïdale (SPC).¹⁰ Dans ces deux derniers cas, la composante magnétique peut émerger de la surface de la MJP, mais aussi être juste sous la surface. En fait, les SPCs de NPs d'oxyde de fer présentent l'avantage d'améliorer la réponse magnétique en augmentant le volume du domaine magnétique, tout en maintenant son comportement superparamagnétique.¹¹

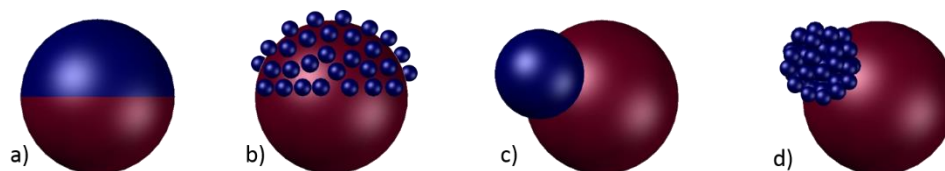


Figure 3 : Schéma montrant les diverses morphologies de colloïdes sphériques à un patch magnétique. Le patch magnétique et la composante amagnétique sont respectivement indiqués par les régions de couleur bleu et rouge. Le patch magnétique peut être a) un film mince, b) plusieurs particules concentrées dans l'un des hémisphères, c) une particule relativement sphérique ou d) une supraparticule colloïdale.

Plusieurs voies d'élaboration chimiques ou physiques sont décrites dans la littérature pour préparer des MJPs sphériques. Ces voies font appel, entre autres, à des méthodes de modification chimique de surface, ou reposent sur des propriétés de démixtion de phase ou encore utilisent un gabarit physique (substrat bidimensionnel ou particule). Il est possible de distinguer quatre stratégies de synthèse principales :

- la décoration d'une particule Janus amagnétique par des NPs magnétiques ;
- la dissymétrisation d'une particule amagnétique par l'ajout d'une composante magnétique ;
- la dissymétrisation d'une particule ou supraparticule magnétique par l'ajout d'une composante amagnétique ;
- des voies généralement mono-étapes où les composantes magnétiques et non-magnétiques sont synthétisées ou assemblées simultanément.

Parce qu'ils sont trop éloignés de nos objets d'étude, nous ne traiterons pas ici des micro-MJPs anisotropes en forme telles que des triangles,¹² des cubes,¹³ ou des cylindres¹⁴ synthétisées par exemple par photolithographie et revêtues sélectivement par un film métallique sur une de leurs faces.^{15,16,17}

2.1. Décoration d'une particule Janus amagnétique par des nanoparticules magnétiques

La méthode consiste à utiliser des JPs préformées et à exploiter leurs propriétés de surface différenciées pour sélectivement adsorber/greffer des NPs magnétiques. Ainsi, Kim *et al.* ont montré la possibilité de rendre magnétiques des micro-JPs amphiphiles polystyrène-co-poly(acétate de vinyle)/poly(tétradécyllacrylate) obtenues par polymérisation en dispersion grâce à des interactions électrostatiques entre l'hémisphère de polystyrène-co-poly(acétate de vinyle)

revêtu en surface par le polyéthylèneimine (PEI) et les NPs de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) stabilisées par le polyvinylpyrrolidone (PVP) tout en maintenant l'autre hémisphère de poly(tétradécyllacrylate) intact (figure 4).¹⁸

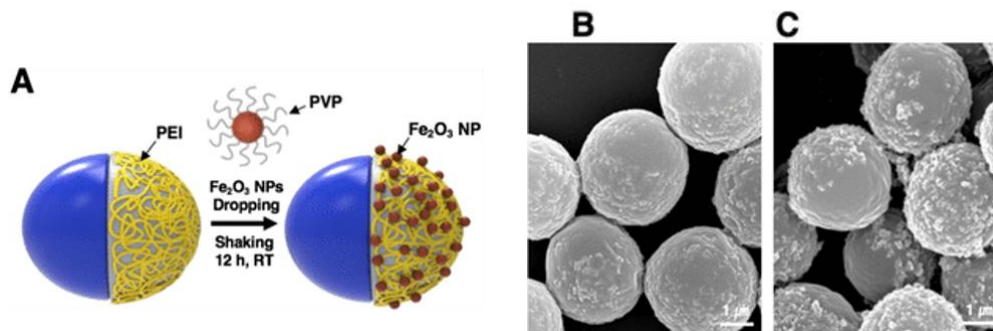


Figure 4 : Illustration schématique de l'adsorption sélective des NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur les MJPs. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des MJPs pour un rapport massique $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / JPs de (B) 0,25 et (C) 0,5. Barres d'échelle : 1 μm .¹⁸

Dans d'autres cas, il est nécessaire d'activer les fonctions chimiques de surface. C'est le cas des JPs polyacrylonitrile/polystyrène de taille nanométrique préalablement obtenues par polymérisation en émulsion ensemencée. La composante polyacrylonitrile a été sélectivement hydrolysée pour faire apparaître des groupes fonctionnels carboxyliques. Par la suite, des NPs de magnétite (Fe_3O_4) superparamagnétiques recouvertes de chitosane, c'est-à-dire positivement chargées, ont été adsorbées à la surface de la région hydrolysée par interactions électrostatiques avec les carboxylates.¹⁹

2.2. Dissymétrisation d'une particule isotrope amagnétique par un film continu magnétique

L'une des premières méthodes employées pour la synthèse des particules à un patch magnétique consiste à déposer un matériau métallique (métal ou alliage de métaux) sur une monocouche de particules préalablement immobilisées sur une surface par des techniques variées (spin-coating, dip-coating, *etc.*). Elle présente l'intérêt d'être simple et applicable pratiquement à tout type de particules quelle que soit leur taille ou leur forme. A titre d'illustration, une monocouche de microparticules sphériques de polystyrène (PS) a préalablement été préparée sur un substrat. Ensuite, les surfaces supérieures exposées ont été régio-sélectivement altérées par un dépôt métallique obtenu par évaporation d'un métal tel que le fer²⁰ ou le nickel.²¹ Cette méthode

permet également le dépôt successif de plusieurs revêtements par exemple cobalt/platine sur des microparticules de silice (SiO_2)²² ou cobalt/palladium sur des NPs de PS.²³

Par ailleurs, Ren *et al.* ont montré que la variation de la vitesse de dépôt du fer par dépôt physique en phase vapeur dans une atmosphère oxydante conduit à des particules ayant un patch d'oxyde de fer de différents degrés d'oxydation.²⁴ Nous verrons plus loin que le comportement magnétique des MJPs peut être réglé en modifiant la taille des particules et/ou l'épaisseur du revêtement magnétique. Pour ramener de 50 à 20 % la taille du patch magnétique, il est possible de « noyer » partiellement la monocouche de particules dans une résine photosensible protectrice de façon à ne laisser libre qu'une partie de la surface supérieure des particules (figure 5).²⁵

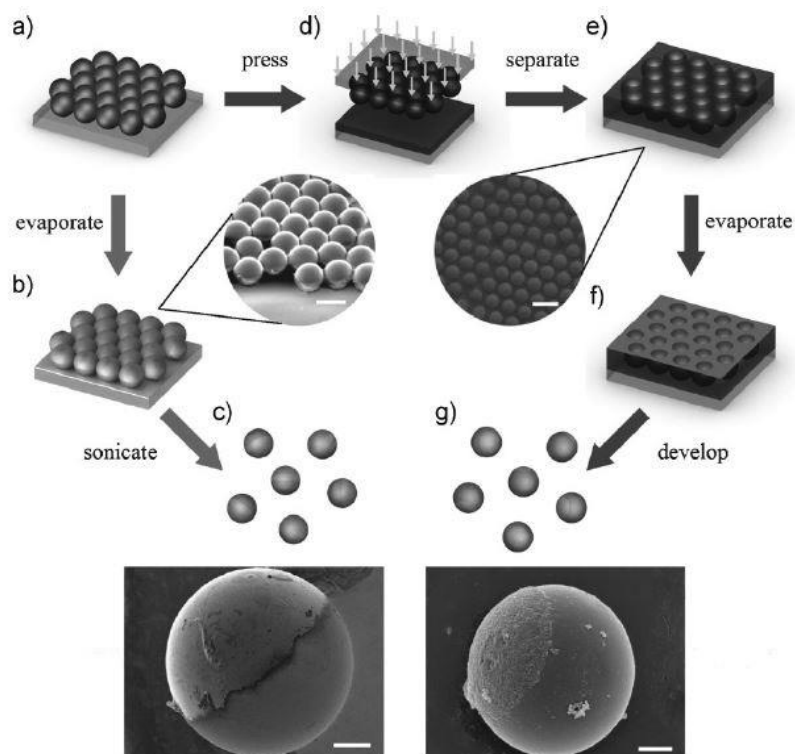


Figure 5 : Techniques de fabrication de MJPs par dissymétrisation de particules de PS par un dépôt magnétique couvrant respectivement 50% et 20% de la surface de la particule. Pour les deux procédés, une monocouche de particules de PS fluorescentes de $10\ \mu\text{m}$ est formée sur une lame de verre. L'évaporation ultérieure du cobalt sur la monocouche colloïdale permet la synthèse de MJPs recouvertes à moitié. Les MJPs recouvertes à 20% sont obtenues en pressant les particules dans une résine photosensible avant l'évaporation du cobalt. Barres d'échelle des micrographies électroniques à balayage : b) $10\ \mu\text{m}$, e) $15\ \mu\text{m}$ et c, g) $2\ \mu\text{m}$.²⁵

Bien que relativement simple à mettre en œuvre, cette technique de dépôt physique est limitée en rendement, car seules de petites quantités peuvent être dissymétrisées au cours de la même expérience. Ceci est dû au fait que l'interface solide/gaz utilisée est nécessairement réduite (typiquement quelques dizaines de centimètres carrés) pour que le substrat puisse être placé dans l'évaporateur.

2.3. Dissymétrisation d'une particule ou supraparticule magnétique par une composante amagnétique

Sacanna *et al.* ont utilisé des cubes micrométriques et monodisperses en taille d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)²⁶ synthétisés selon la méthode originale de Sugimoto.²⁷ Introduits dans une émulsion aqueuse d'un alcoxysilane porteur d'un groupe méthacrylate (MPS), les cubes se positionnent à l'interface et ils s'y trouvent définitivement piégés au fur et à mesure de l'hydrolyse-condensation du silane et de la consolidation par polymérisation radicalaire. Les particules ainsi particulièrement calibrées en taille présentent un patch cubique magnétique dont seule l'une des faces émerge de la surface de la particule (figure 6).

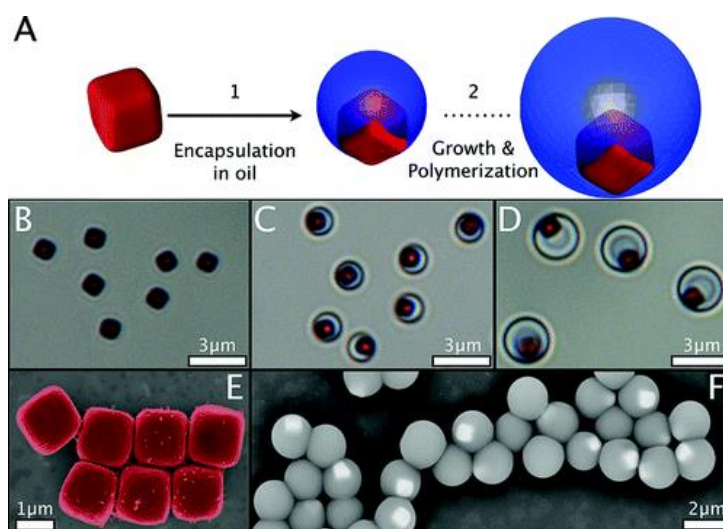


Figure 6 : (A) Schéma montrant les étapes de synthèse de particules portant un patch magnétique unique. (B-D) Encapsulation et croissance suivies par microscopie optique à différentes étapes. (E) Image de MEB de cubes d'hématite colorisés. (F) Image de MEB des MJPs obtenues. Barres d'échelle : (B-D) 3 µm, (E) 1 µm et (F) 2 µm.²⁶

Zhang *et al.* ont rapporté une méthode sol-gel en présence du tensio-actif bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) pour la synthèse de MJPs de silice mésoporeuse présentant une anisotropie de forme unidirectionnelle pour lesquelles des supraparticules de magnétite sont

utilisées comme site de nucléation et l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comme précurseur de silice (figure 7a).²⁸ Le facteur de forme des MJPs est alors contrôlé en modifiant le rapport molaire TEOS/NPs de magnétite (figures 7b-7d).

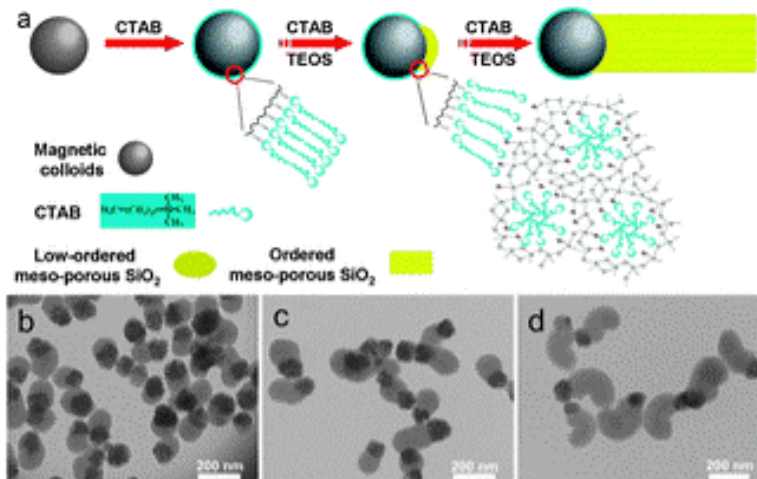


Figure 7 : (a) Stratégie de croissance d'une nanoparticule de silice mésoporeuse sur une supraparticule de magnétite. Clichés de microscopie électronique en transmission (MET) pour quelques facteurs de forme : (b) 2:1, (c) 3:1 et (d) 4:1. Barres d'échelle : 200 nm.²⁸

La polymérisation en émulsion ensemencée est une méthode bien connue pour obtenir avec un rendement morphologique élevé des particules biphasiques de formes complexes telles que des particules haltères, bonhommes de neige, multipodes, etc.^{29,30} Ainsi, Rahman *et al.*³¹ ont préparé des micro-MJPs de latex magnétiques par polymérisation en émulsion du styrène en présence de gouttelettes huileuses contenant des nanoparticules magnétiques et d'un amorceur hydrosoluble comme le persulfate de potassium (KPS) (figure 8A) ou organosoluble comme l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (figure 8B). Sur la base d'émulsions magnétiques similaires, des MJPs de polymère magnétiques nanométriques ont été synthétisées soit par polymérisation du styrène en absence d'un agent réticulant tel que le divinylbenzène (DVB), soit par polymérisation du DVB en absence du styrène.^{32,33}

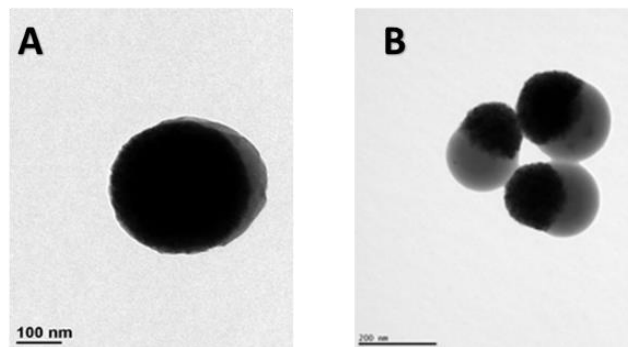


Figure 8 : Clichés de MET de nano-MJPs préparées par polymérisation en émulsion de germes magnétiques à des rapports (A) styrène/KPS de 50:1 et (B) styrène/AIBN de 50:1. Barres d'échelle : (A) 100 nm et (B) 200 nm.³¹

En admettant qu'un patch puisse être positionné juste sous la surface de la particule, Ge *et al.* ont produit des particules présentant un cœur magnétique décentré par polymérisation en émulsion du styrène en présence de supraparticules de magnétite enrobées de silice et fonctionnalisées par le MPS et le dodécylsulfate de sodium comme tensioactif (figure 9A).³⁴ Xu *et al.* ont également développé des structures décentrées selon le même principe mais sans agents tensioactifs (figure 9B).³⁵ La tension de surface, le rapport massique styrène/supraparticules magnétiques et le degré de réticulation sont les paramètres critiques permettant le contrôle morphologique.

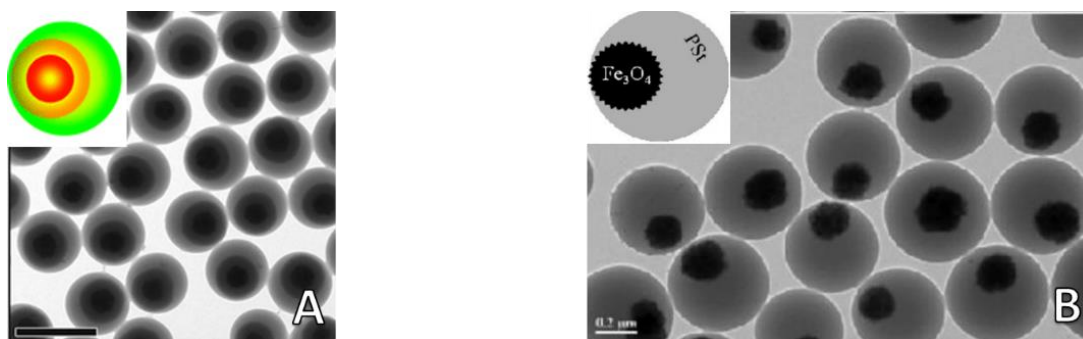


Figure 9 : Clichés de MET de (A) composite SPC $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{PS}$ respectivement représentés en rouge, jaune et vert (barre d'échelle : 400 nm)³⁴ et (B) microsphères composites SPC $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ respectivement représentés en noir et gris pour un rapport massique styrène/supraparticule de Fe_3O_4 de 30:1 (barre d'échelle : 200 nm).³⁵

2.4. Synthèse, assemblage ou mise en forme simultanée des composantes magnétique et amagnétique

L'assemblage de particules par confinement dans une gouttelette d'émulsion a été décrit à l'origine par Manoharan *et al.*³⁶ Il s'agit de stabiliser des gouttelettes d'un liquide organique dispersé dans l'eau par des tensio-actifs et des microparticules de silice ou de PS et de laisser la phase organique s'évaporer pour forcer les particules à s'assembler en des clusters dont la géométrie dépend de leur nombre. Zerrouki *et al.* ont montré que la méthode peut s'appliquer à des systèmes plus complexes tels que des microsphères de silice³⁷ mais aussi des NPs d'oxyde de fer³⁸ pour produire des MJPs (figure 10).

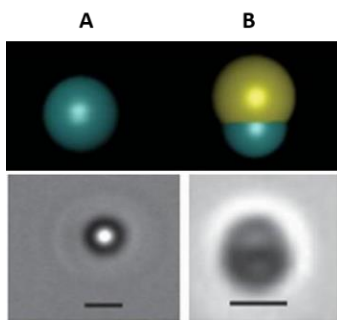


Figure 10 : Représentation schématique et micrographies optiques de (A) particules sphériques de maghémite (en bleu) et de (B) microparticules de silice (en jaune) à un patch magnétique. Barre d'échelle : 1 μm .³⁷

D'autres procédés faisant intervenir des milieux dispersés par exemple, les émulsions, ont été développés pour obtenir des MJPs. Des particules de PS magnétique dissymétriques ont été fabriqués, en évaporant une émulsion.^{39,40} Les macromolécules de PS sont au préalable solubilisées dans la phase organique contenant les NPs de maghémite et le mélange est émulsifié dans une phase aqueuse afin de créer des gouttelettes huileuses stabilisées par un tensioactif. L'évaporation ultérieure du solvant organique aboutit à la précipitation du polymère et les NPs magnétiques s'accumulent à la surface des particules sphériques. Le nombre de couches magnétiques est proportionnel au rapport NPs magnétiques/polymère dans la gouttelette huileuse.

La technique microfluidique est très utilisée pour produire en une étape des particules Janus biphasiques monodisperses en taille dans la gamme 20-100 μm avec différentes morphologies et compositions chimiques.^{41,42} Elle implique l'écoulement simultané de deux fluides non miscibles. En effet, les forces de capillarité et de tension de surface dominent vite la force de gravité pour des

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

systèmes micrométriques. Les JPs se forment dans les canaux microfluidiques par photopolymérisation (irradiation UV ou chauffage) des gouttelettes formées par rupture d'un mélange de deux flux parallèles ou par photopolymérisation à travers les flux en utilisant une lithographie à flux continu. Shah *et al.* ont ainsi employé cette approche liée à la séparation de phase des NPs magnétiques dans des gouttelettes pour préparer des microparticules Janus sphériques.⁴³ Yuet *et al.* ont montré l'élaboration de sphères Janus hydrogel de 50 μm de taille ayant des composantes superparamagnétiques localisées dans une phase grâce à un dispositif microfluidique (figure 11).⁴⁴

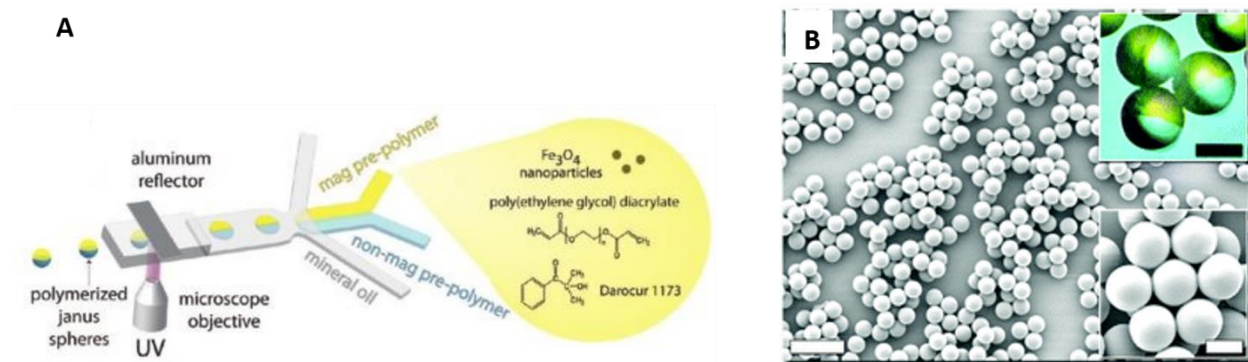


Figure 11 : (A) Schéma de principe du dispositif microfluidique utilisé pour la synthèse de MJPs. (B) Clichés de MEB et de microscopie à contraste interférentiel différentiel (CID) (encart haut) des MJPs après séchage. Barres d'échelle : 100 μm et 25 μm pour les encarts.⁴⁴

L'anisotropie magnétique peut aussi être générée grâce à l'emploi d'un champ magnétique en complément du procédé microfluidique⁴⁵ ou de l'utilisation d'une émulsion.⁴⁶ Dans ce dernier cas, une émulsion magnétique a par exemple été fabriquée à partir d'une huile polymérisable contenant des NPs de magnétite et stabilisée par un tensioactif anionique. Afin d'éviter la coalescence entre les gouttelettes, la phase aqueuse a été astucieusement gélifiée avec de l'agarose avant l'application d'un champ magnétique (figure 12). Puis, la polymérisation des gouttelettes est amorcée par chauffage de l'émulsion magnétique gélifiée tandis que les NPs se concentrent dans un hémisphère de la particule en fonction de la direction du gradient de champ magnétique externe. Lors d'une étape ultime, le gel est liquéfié par chauffage et les micro-MJPs obtenues sont dispersées en milieu aqueux.

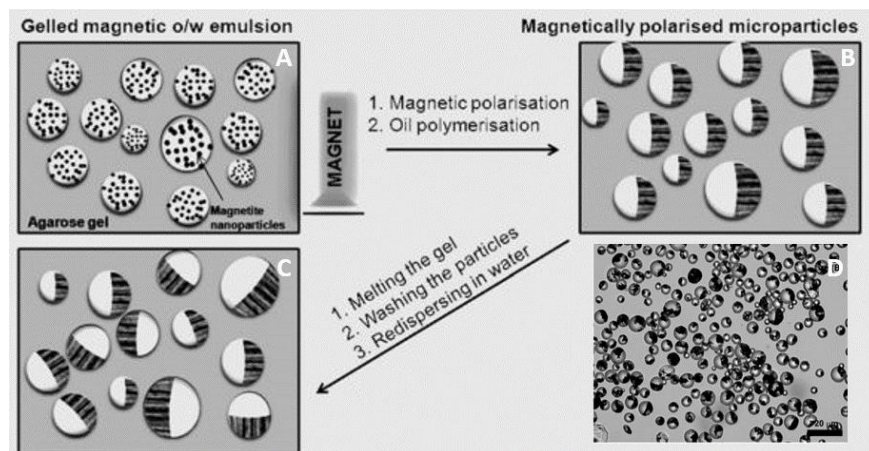


Figure 12 : (A-C) Représentation schématique des étapes de synthèse de micro-MJPs à partir d'une émulsion magnétique huile dans l'eau polymérisable et (D) micrographie optique de micro-MJPs contenant 3% massique de NPs de magnétite. Barre d'échelle : 20 μm .⁴⁶

Le procédé sol-gel combiné avec des milieux dispersés comme la miniémulsion permet aussi d'élaborer des nanocomposites Janus superparamagnétiques constituées d'un cœur de PS entouré d'une écorce incomplète de silice contenant des NPs de magnétite (figure 13).⁴⁷

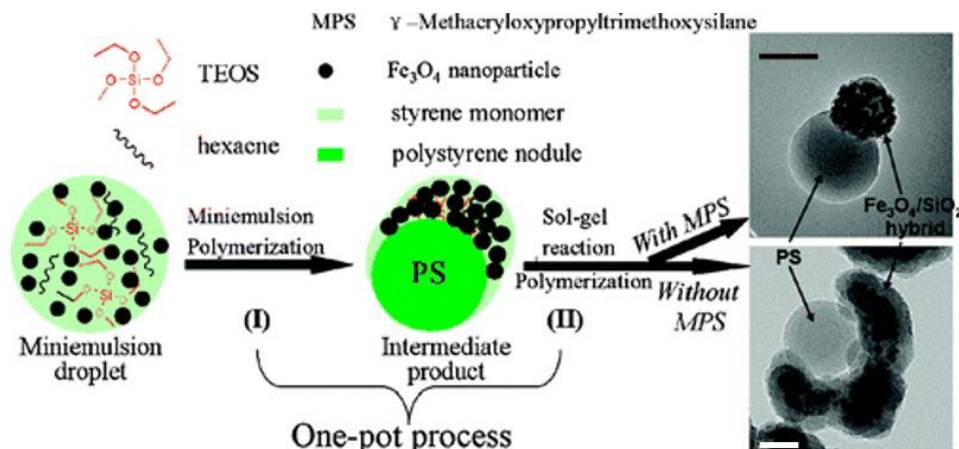


Figure 13 : Schéma du procédé de synthèse mettant en jeu une réaction sol-gel en miniémulsion. Images de MET correspondantes, avec et sans agent de couplage MPS. Barres d'échelle : 200 nm (en haut) et 50 nm (en bas).⁴⁷

D'autres combinaisons de procédés mettant en jeu des émulsions ont été rapportées dans la littérature. Teo *et al.*⁴⁸ ont synthétisé des MJPs composés de silice et de PS chargé de NPs magnétiques par miniémulsion de la magnétite, du TEOS et du styrène en amorçant la polymérisation sous ultrasons (figure 14). La morphologie du composite magnétique peut être

contrôlée en faisant varier différentes conditions expérimentales telles que l'utilisation de l'agent de couplage MPS, le pH de solution ou les conditions sonochimiques.

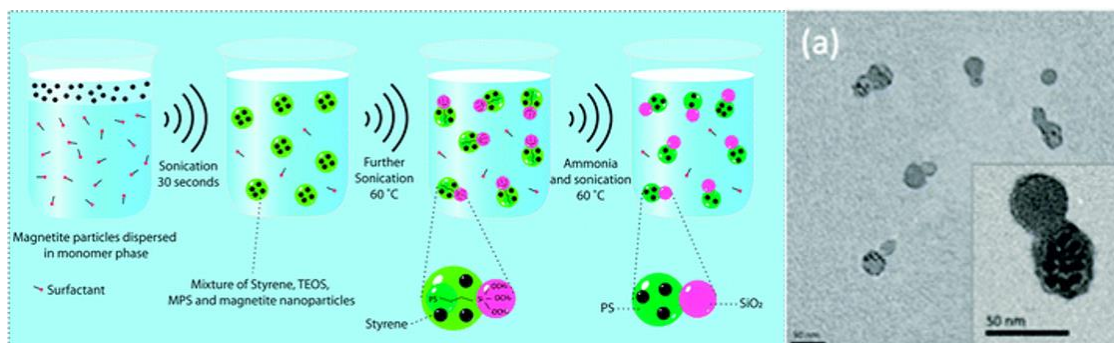


Figure 14 : Schéma de la stratégie de synthèse de nano-MJPs par polymérisation en miniémulsion déclenchée par sonochimie et (a) image de MET correspondante. Barre d'échelle : 50 nm.⁴⁸

Par ailleurs la technique de projection thermique permet la synthèse en continu de MJPs de type maghémite/silice.⁴⁹ Dans ces travaux, aucun gaz a été introduit pour pulvériser la solution organique des précurseurs pendant leur combustion. Les précurseurs de silice et de fer forment préalablement un mélange solide au voisinage de la flamme lors de l'évaporation et de la combustion du solvant organique. L'augmentation de la température engendre ensuite leur pyrolyse. Quand la température atteint 1100 °C, la silice et la maghémite formées se trouvent à l'état liquide et subissent une séparation de phase induite par l'énergie libre du système. Ces particules dissymétriques évoluent en particules cœur-écorce à l'intérieur de la flamme.

3. Assemblage des particules à patches magnétiques

Sur la base des MJPs dont la synthèse vient d'être décrite, un certain nombre d'expériences d'assemblage ont été rapportées dans la littérature : auto-assemblage, assemblage dirigé par un champ magnétique ou par la lumière. Dans un 1^{er} paragraphe, nous décrirons succinctement quelques études de simulation des comportements lors de l'assemblage, puis différentes approches expérimentales permettant d'obtenir des assemblages discrets ou étendus.

3.1. Simulations numériques

Les expériences de simulation sont devenues incontournables pour prédire le comportement des particules lors de leur assemblage et mettre à jour les configurations énergétiques minimales. Les systèmes isotropes, c'est-à-dire possédant un dipôle magnétique centré, ont été largement étudiés ; ils s'assemblent principalement en chaînes, en structures cycliques ou ramifiées.⁵⁰⁻⁵² En augmentant la force et le gradient du champ magnétique, les chaînes évoluent en structures cristallines de type tétragonal centré,⁵³ cubique à faces centrées,⁵⁴ ou hexagonal compact⁵⁵ dont certaines ont été réalisées expérimentalement à partir de NPs cœur-écorce magnétiite@silice^{56,57}.

Ces dernières années, les simulateurs se sont intéressés à l'effet du décentrage des dipôles magnétiques. Deux modèles ont été particulièrement étudiés : celui où le dipôle magnétique décentré est orienté radialement, c'est-à-dire parallèlement au rayon vecteur de la particule,^{58,59} et celui où il est orienté latéralement, c'est-à-dire perpendiculairement au rayon vecteur de la particule (figure 15).^{60,61} Le premier modèle introduit par Holm *et al.* décrit des particules présentant un hémisphère magnétique par exemple des microparticules de silice présentant un hémisphère de cobalt/platine. Ces MJPs sont capable de s'assembler en clusters discrets (structures 0D) en absence de champ magnétique (figure 15A),⁶² tout comme ceux dont le dipôle magnétique est orienté latéralement (figure 15B). Les configurations possibles dépendent du volume du patch magnétique et de façon générale de son encombrement. Quand ces clusters sont soumis à un champ magnétique homogène, ils sont forcés à se réorganiser sous forme de chaînes décalées en quinconce. Ces résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales de Sacanna *et al.*⁶³ Ce modèle paraît plus pertinent pour imiter l'assemblage de particules à un patch magnétique en structure 0D et 1D. Les simulations - avec ou sans champ magnétique - ont principalement examiné les effets de l'anisotropie de forme et du décentrage du dipôle magnétique sur le comportement du système à l'état d'équilibre. En accentuant ce décentrage, les deux types de particules montrent une transition de l'organisation en quinconce formant des chaînes vers des petites structures cycliques ou clusters discrets plus compacts. L'évolution de tel système en fonction du temps a été étudiée très récemment par la méthode de simulation dynamique brownienne.⁶⁴ Pour un faible décentrage du dipôle, la vitesse de formation des clusters ainsi que leur taille dépendent de la force des interactions magnétiques. Alors que pour un décentrage plus prononcé, l'assemblage des MJPs est plus rapide et donnent des clusters de plus petite taille.

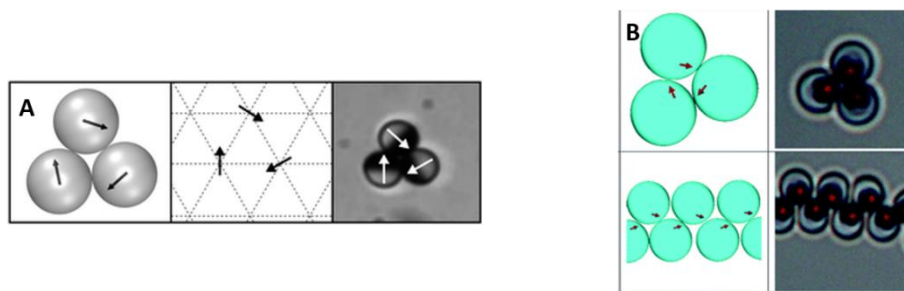


Figure 15 : A) Cluster stable de trois MJPs observé expérimentalement (à droite) et reproduit par les simulations (à gauche).⁵⁸ B) Comparaison entre les simulations (à gauche) et les résultats expérimentaux (à droite) de l'assemblage de MJPs disposées en clusters de trois entités ou en quinconce formant une chaîne. Les flèches indiquent la direction du moment magnétique.⁶³

L'atout important de la simulation des systèmes-modèles est que la direction du dipôle magnétique décentré et son décentrage peuvent être ajustés à volonté ; ce qui est beaucoup plus difficile à contrôler expérimentalement. Morpew et Chakrabarti ont modélisé des structures sphéroïdales creuses à partir de MJPs sphériques stabilisées par des charges (figure 16a). Les motifs triangulaires de ces structures résultent de l'assemblage des particules colloïdales alors que les autres faces proviennent de l'auto-assemblage hiérarchique de ces motifs.⁶⁵ Ces structures sphériques de porosité contrôlée s'ouvrent suite à l'application d'un champ magnétique externe. De façon générale, Dijkstra *et al.* ont étudié le mécanisme d'assemblage d'haltères asymétriques sous champs extérieurs par la méthode de simulation de Monte Carlo (MC) (figure 16b).⁶⁶ Chaque particule Janus est constituée d'une grande et d'une petite sphère de diamètres σ_L et σ_S et de forces dipolaires p_L et p_S . Le diagramme de phases de leur assemblage est défini en fonction de l'énergie potentielle de la configuration. Sous champs extérieurs, l'une des sphères ou les deux s'alignent selon la direction du champ et le rapport du moment dipolaire entre les deux entités. Si le moment dipolaire des grandes sphères domine, les structures décalées obtenues présentent des grandes sphères alignées et des petites sphères écartées. Si le moment dipolaire des petites sphères est suffisamment grand, plusieurs configurations sont possibles en fonction du rapport de taille $q = \sigma_S/\sigma_L$. Quand $q > 0,5$ des colonnes, des configurations tête-tête et décalées sont attendues, alors qu'à un ratio de taille $q < 0,5$ les colonnes ou les structures hélicoïdales sont favorisées en fonction du rapport dipolaire. Si les deux entités des JPs sont composées du même matériau – le moment

dipolaire sera proportionnel à la taille – les structures tête-à-tête ou décalées peuvent être formées en fonction du rapport de taille illustré par la ligne pointillée.

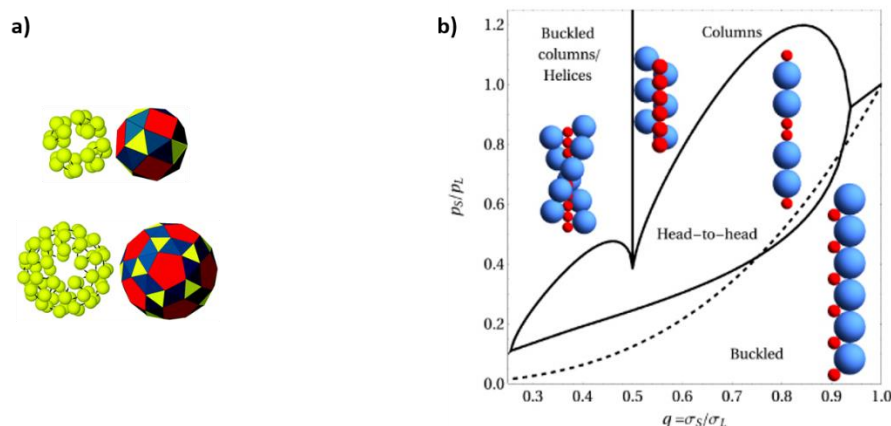


Figure 16 : (a) Structures stables et représentation des polyèdres correspondants pour 24 et 60 MJPs stabilisées par des charges, illustrant des structures sphéroïdales creuses.⁶⁵ (b) Diagramme de phase représentant des domaines où différentes configurations de chaînes formées de 15 haltères dissymétriques sont stables selon les critères géométriques et le rapport des moments dipolaires magnétiques.⁶⁶

3.2. Auto-assemblage

En général, le contrôle de l'auto-assemblage des particules à patches est régi par la nature des interactions (chimiques ou électrostatiques) créées entre elles par des techniques de fonctionnalisation. Ce processus s'effectue sans intervention de forces externes et tend à former le système le plus stable, c'est-à-dire sous contrôle thermodynamique. En fait, les conditions environnementales (pH, température, composition du solvant) du milieu ont un impact direct sur la taille et les propriétés des structures auto-assemblées. Cette auto-organisation en solution conduit à diverses géométries d'assemblages comme des entités discrètes (0D) ou étendues (3D). En revanche, l'auto-assemblage des particules à un patch magnétique peut être aussi induit par des interactions magnétostatiques indépendantes des propriétés physico-chimiques du solvant. Les forces magnétiques impliquées doivent être suffisamment fortes pour assembler les particules voisines en une structure organisée tout en évitant la floculation.

3.2.1. Auto-assemblage sans contribution des patches magnétiques

Lattuada *et al.* ont été les premiers à examiner l'auto-assemblage de nano-MJPs composées de nanoparticules de magnétite de 5 nm enrobées de polymères pH-sensibles tels que le poly(acide acrylique) (PAA) sur lesquelles est greffé partiellement un second polymère.⁶⁷ Ce polymère peut être indépendant du pH (polystyrène sulfonate de sodium, PSSNa), thermosensible (poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAM) ou chargé positivement (polydiméthylaminoéthylméthacrylate, PDMAEMA). A des valeurs de pH élevées, les MJPs greffées de PSSNa sont hydrophiles et stabilisées par des répulsions électrostatiques. Lorsque le pH est inférieur au pKa du PAA (environ 4,5), la partie PAA devient hydrophobe (non chargée) et induit alors l'assemblage des particules en petits clusters stables. De même, l'assemblage des MJPs greffées de PDMAEMA se produit à un pH inférieur à 4 où le PDMAEMA est fortement chargé positivement. De plus, une température supérieure à la température de solution critique inférieure (LCST) du PNIPAM (environ 30°C dans l'eau) favorise la formation des clusters. La force motrice de cet assemblage est le déplacement de la balance hydrophile-lipophile du PNIPAM au passage de la température de solution critique inférieure (LCST).⁶⁸ Tous les assemblages réalisés sont réversibles et la taille des clusters dépend de la surface occupée par le polymère greffé et de sa masse molaire. Les simulations MC confirment que le mécanisme d'assemblage est sous contrôle cinétique et la taille des clusters est déterminée par exemple par la consommation totale de toutes les composantes hydrophobes des MJPs (figure 17). Ainsi une densité de greffage plus importante conduit à un assemblage plus rapide.

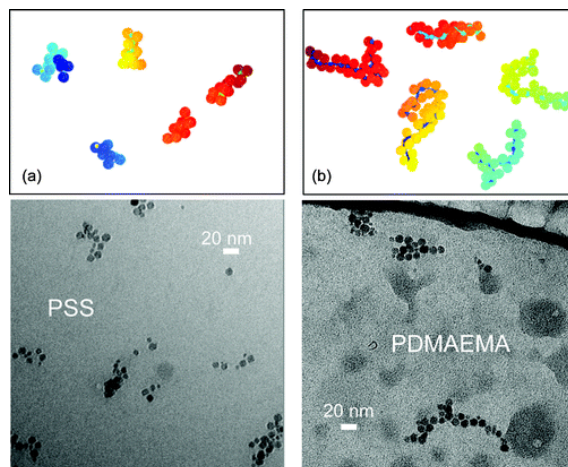


Figure 17 : En haut : Simulation de Monte Carlo de clusters de nano-MJPs fonctionnalisées par (a) PSSNa et (b) PDMAEMA avec un taux de recouvrement respectif de 14,9% et 22,2% à pH 2. En bas : images cryo-MET correspondantes. Barre d'échelle : 20 nm.⁶⁷

En modifiant la chimie de surface des MJPs Au/Fe₃O₄ par greffage covalent de molécules de PS ou de polyéthylène glycol sur la composante amagnétique, ces particules s'assemblent en clusters lorsqu'elles sont dispersées dans un mélange en proportions précises de bon et mauvais solvants du polymère (figure 18, à gauche).⁶⁹ Récemment, une stratégie polyvalente associant des activateurs régénérés par transfert d'électrons pour la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ARGET-ATRP) et des émulsions de Pickering a été proposée par Li *et al.* pour la synthèse de nano-MJPs de Fe₃O₄/PMMA amphiphiles.⁷⁰ Le comportement de ces nano-MJPs (12 nm) a été étudié dans différents solvants et des polymères fluorescents ont été greffés à l'extrémité du PMMA pour comprendre le mécanisme des assemblages observés (figure 18, à droite). Dans l'eau, les chaînes de PMMA se regroupent par attraction hydrophobe laissant les hémisphères hydrophiles des MJPs orientées vers l'extérieur, ce qui forme un assemblage de morphologie ellipsoïdale. En revanche, les chaînes de PMMA ont tendance à s'étirer dans le diméthylformamide (DMF) alors que les autres hémisphères se dirigent vers l'intérieur des structures présentant ainsi une morphologie sphérique. Ces structures auto-organisées de taille comprise entre 35 et 150 nm permettent de minimiser l'énergie libre du système. Notons que, comme pour l'exemple précédent, la taille moyenne des assemblages obtenus est proportionnelle au degré de polymérisation du PMMA.

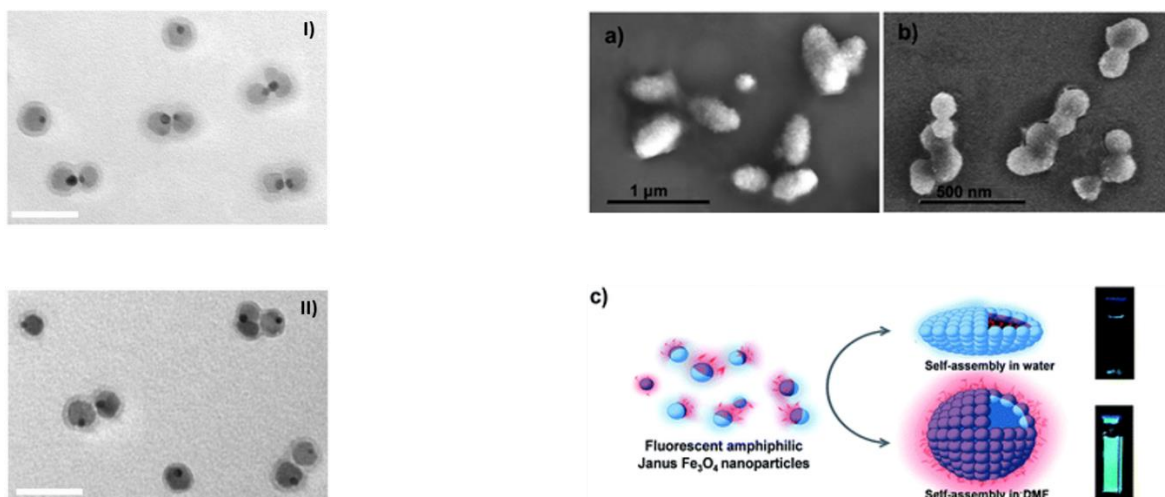


Figure 18 : A gauche : clichés MET de dimères obtenues par auto-assemblage de MJPs Au/Fe₃O₄ dans (I) un mélange acétone-eau contenant 20% volumique d'eau et dans (II) un mélange acétone-dioxane contenant 65% volumique de dioxane. Barres d'échelle : 50 nm.⁶⁹ A droite : images de MEB des assemblages des MJPs amphiphiles obtenus dans (a) l'eau ou (b) le DMF. (c) Représentation schématique du comportement d'auto-assemblage des JPs marquées au pyrène dans l'eau ou dans le DMF, ainsi que les images fluorescentes correspondantes.⁷⁰

Une autre étude montre que des patches d'oxyde de fer sur des microsphères de latex ont été sélectivement couverts d'une couche d'acide gras thermosensible entraînant l'assemblage réversible de ces particules en clusters via des forces capillaires (Figure 19b-19e).⁷¹ Les simulations MC complémentaires confirment que la morphologie des clusters à l'équilibre dépend des caractéristiques du patch, c'est-à-dire son épaisseur et sa forme (figure 19a). En effet, l'origine de l'interaction capillaire est la tension de surface entre le liquide dispersant et le liquide de mouillage superficiel. Ce mécanisme physique diffère du mécanisme moléculaire de l'attraction hydrophobe, où c'est le gain d'entropie résultant de la perte de molécules d'eau au cours du processus d'assemblage qui est la force motrice.

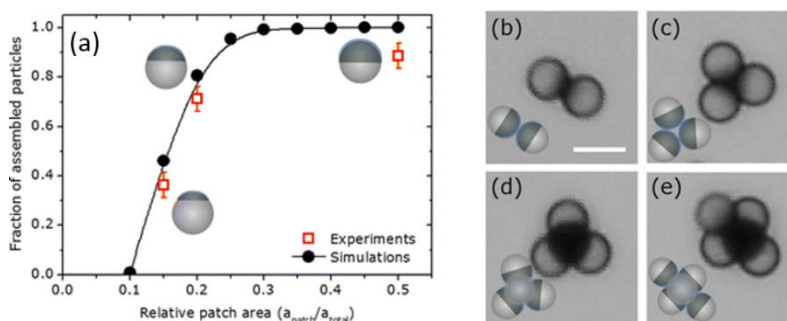


Figure 19 : Micrographies optiques illustrant l'auto-assemblage de MJPs (en gris clair : PS, gris foncé : oxyde de fer) mouillées par l'acide gras (en bleu) en clusters colloïdaux ordonnés en milieu aqueux. Barre d'échelle : 5 μm . La fraction de particules assemblées est proportionnelle à la surface relative du patch (a) dans les simulations (cercles) et les expériences (carrés).⁷¹

3.2.2. Auto-assemblage grâce aux patches magnétiques

Baraban *et al.* ont rapporté des clusters stables formés par interaction entre des MJPs ayant des moments magnétiques prédéfinis qui s'orientent librement dans l'espace et s'organisent en clusters de 3, 12 ou 27 particules.⁶² La configuration de l'état fondamental de ces clusters est imposée par les règles de compensation du moment magnétique total et les principes de symétrie locale. Les énergies d'interaction typiques entre les particules sont du même ordre de grandeur que l'énergie thermique kT , ainsi les particules connaissent différentes phases par activation thermique jusqu'à ce que la configuration stable soit atteinte. De la même façon, les particules à un patch magnétique synthétisées par Sacanna *et al.* forment des petits clusters stables de deux ou trois entités (selon les contraintes stériques) lors de l'ajout d'une forte concentration en sels dans le milieu (Figure 20).²⁶ La présence de contre-ions a pour effet d'écranter partiellement les charges de surface des particules et d'abaisser leur potentiel électrostatique répulsif. Ainsi, les MJPs s'assemblent en clusters en absence de champ magnétique sous l'action des forces magnétostatiques entre les patches possédant un moment magnétique permanent. Par contre, l'application d'un champ magnétique puissant de 30 G perpendiculairement au plan de la lamelle d'observation induit le changement de l'orientation des dipôles magnétiques et la dissociation par la suite des clusters.

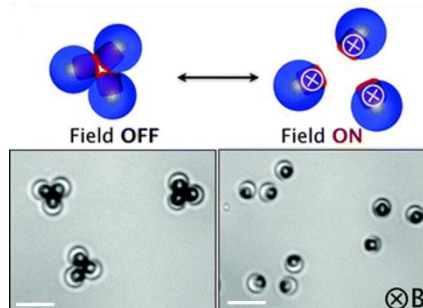


Figure 20 : Assemblage des particules à un patch en clusters de trois entités en présence d'une forte concentration en sels lors de l'arrêt du champ magnétique et leur désassemblage quand un champ magnétique de 30 G est appliqué perpendiculairement au plan. Barres d'échelle : 3 μm .²⁶

3.3. Assemblage dirigé par un champ magnétique

Les particules à patches sensibles aux champs électriques ou magnétiques peuvent être dirigées afin de s'assembler en multiples structures. La possibilité de réaliser des assemblages sous champ électrique a été largement exploré par les groupes de Velev⁷² et de Kretzschmar⁷³. Dans ce cas, des particules Janus métallodiélectriques comprenant deux hémisphères de charges ou de polarisabilité opposées s'orientent selon les lignes de champ et la fréquence appliquée formant ainsi différentes structures.

En comparaison avec les particules isotropes, l'assemblage des MJPs sous champ magnétique dépend généralement de la compétition entre les interactions magnétiques et l'encombrement stériques. L'intérêt des assemblages favorisés par des interactions magnétiques est leur indépendance vis-à-vis des conditions physico-chimiques du milieu dans lesquelles elles sont dispersées. Toutefois, ces forces d'attraction magnétique suffisamment fortes, car supérieures à l'énergie thermique kT , devraient être associées à des forces répulsives (comme les forces électrostatiques dépendant de l'étendue de la double couche ionique) afin de garantir la stabilité colloïdale durant tout le processus d'assemblage. Dans cette partie, nous présentons l'assemblage des MJPs sous l'effet de champs magnétiques statiques ou alternatifs.

3.3.1. Application d'un champ magnétique statique

Si le champ magnétique est constant au cours du temps, les MJPs s'assemblent en chaînes (1D) où leurs dipôles magnétiques s'orientent en vis-à-vis pour minimiser l'énergie magnétique de la structure finale. Plusieurs études ont ainsi montré l'assemblage de MJPs sous forme de chaînes décalées orientées selon la direction du champ appliqué. A titre d'exemple, des particules à un

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

patch paramagnétique³⁷ ou superparamagnétique³⁴ s'organisent en chaînes décalées compte-tenu des interactions stériques.

Smoukov *et al.* ont observé initialement la formation de chaînes décalées en quinconce ou de doubles chaînes pour des JPs présentant un patch de fer ferromagnétique de 34 nm et de 8 nm d'épaisseur respectivement (figure 21, I).²⁰ L'épaisseur du patch a alors une influence géométrique en rapport avec le moment dipolaire et la force du champ magnétique. Ensuite, les travaux de Ren *et al.* ont montré l'assemblage de plusieurs types de micro-MJPs PS/oxyde de fer à différents degrés d'oxydation du fer.²⁴ Ainsi, trois types de comportements peuvent être distingués en présence d'un champ magnétique externe : (A) des chaînes décalées pour un patch de type $Fe_{1-x}O$ avec $0,05 < x < 0,16$, (B) des doubles chaînes pour un patch de type Fe_3O_4 et (C) aucun assemblage dans le cas de l'hématite (figure 21, II). L'état $Fe_{1-x}O$ stable est ferromagnétique (aimantation à saturation $M_S(Fe_{1-x}O) = 65-198 \text{ emu/cm}^3$) alors que la magnétite est ferrimagnétique ($M_S(Fe_3O_4) = 254-480 \text{ emu/cm}^3$), ce qui explique l'assemblage des MJPs préférentiellement en chaînes décalées et doubles respectivement sous champ magnétique constant de 0,08 T. En fait, la structure et la stabilité des chaînes dépendent de la pré-orientation des doublets initialement formés et de la susceptibilité magnétique des divers oxydes de fer. En revanche, les MJPs présentant un patch d'hématite antiferromagnétique de susceptibilité faible ($M_S(\alpha-Fe_2O_3) = 3 \text{ emu/cm}^3$) ne s'assemble pas sous le champ appliqué. Leur assemblage nécessite alors l'application d'un champ extrêmement élevé pour saturer l'hématite afin de devenir paramagnétique au-delà de la température de Néel ($T_{Néel} = 198K$). En comparaison avec l'étude précédente, il a été démontré que le comportement d'assemblage est similaire pour des MJPs présentant un même patch d'oxyde de fer d'épaisseur différente. De plus, la fraction volumique des particules et le temps d'assemblage ont un effet prédominant sur la vitesse de croissance et la longueur des chaînes.

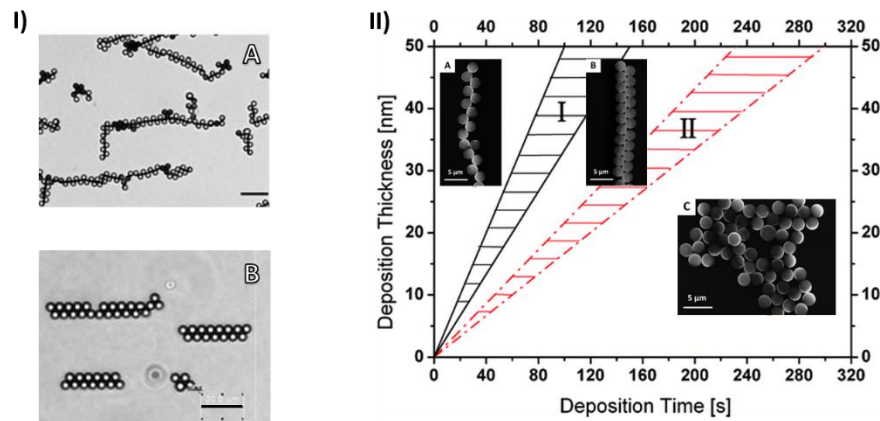


Figure 21 : (I) Assemblage des (IA) MJPs présentant un patch magnétique de 8 nm en doubles chaînes et de (IB) celles présentant un patch magnétique de 34 nm en chaînes décalées. Barre d'échelle : 20 μm .²⁰ (II) Graphe montrant les trois comportements des MJPs en fonction de l'épaisseur du dépôt et du temps de dépôt : (IIA) chaîne en quinconce, (IIB) double chaîne et (IIC) aucun assemblage. Les zones de transition hachurées sont les domaines de coexistence de deux phases adjacentes. Barre d'échelle : 5 μm .²⁴

3.3.2. Application d'un champ magnétique alternatif

Bien que les champs magnétiques statiques permettent l'organisation des particules en structures complexes mais figées, les champs dépendant du temps offrent la possibilité d'élaborer des assemblages dynamiques, c'est-à-dire hors équilibre.

3.3.2.1. Assemblages 1D

L'équipe de Granick a étudié l'assemblage de MJPs sphériques recouvertes de Ni sous champ magnétique de précession et ont observé comment la synchronisation de leurs mouvements peut conduire à la formation de structures tubulaires micrométriques.⁷⁴ Le champ magnétique de précession produit sur chaque sphère un couple de deux composantes orthogonales : l'une incite les particules à tourner autour de l'axe de précession avec un angle φ , et l'autre entraîne l'oscillation des particules perpendiculairement au plan de rotation avec un angle α (figure 22a). Les fréquences de rotation et d'oscillation sont contrôlées en modifiant l'angle de précession θ du champ magnétique appliqué ou sa fréquence. A des faibles valeurs de θ , les MJPs synchronisent leur mouvement et s'organisent en structures tubulaires bien définies. Contrairement aux assemblages magnétiques dirigés par un encombrement stérique, ces microtubes sont achiraux et peuvent être considérés comme étant des empilements décalés de polygones réguliers. En particulier, des

simulations ont confirmé l'auto-assemblage hiérarchique de MJPs stabilisées par des charges en structures tubulaires résultant également de l'empilement de sous-unités plan-carré dans une configuration anti-prismatique (figure 22b).⁷⁵

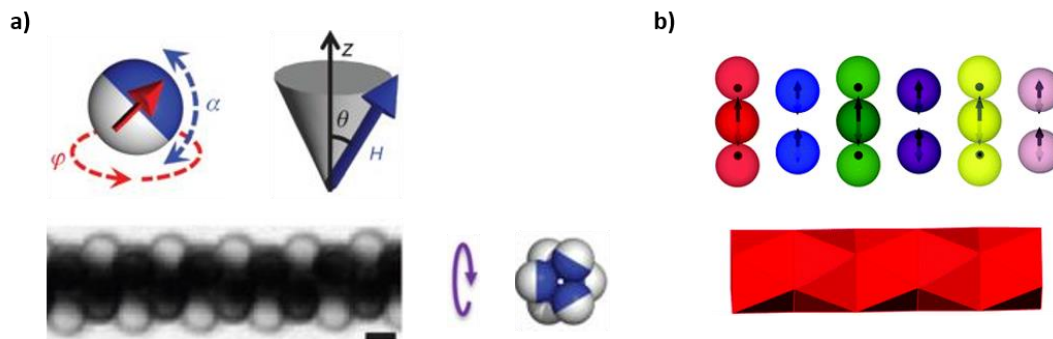


Figure 22 : (a) Microtubes issus de l'assemblage de MJPs recouverts de Ni sous champ magnétique de 5 mT et de 20 Hz de fréquence adoptant un angle de précession autour d'un axe z. Barre d'échelle : 3 μm .⁷⁴ (b) (en haut) La structure tubulaire identifiée comme la structure d'énergie globale minimale pour 24 MJPs stabilisées par des charges. Le code de couleur permet de distinguer les unités plan-carré identiques auto-assemblées au niveau intermédiaire ; (en bas) représentation polyédrique de la structure tubulaire.⁷⁵

3.3.2.2. Assemblages 2D

Les travaux de la même équipe ont confirmé la transition structurale, prédite initialement par Klapp *et al.*,⁷⁶ d'un état désordonné à un cristal hexagonal ordonné.⁷⁷ Au-delà d'une force-seuil du champ magnétique rotatif, les MJPs s'assemblent en différentes structures selon la force du champ appliqué. Lorsque l'état cristallin hexagonal est atteint, toutes les particules apparaissent opaques en microscopie optique en raison de l'orientation uniforme des hémisphères métalliques perpendiculairement au champ pour minimiser la distance dipôle-dipôle (figure 23b). Le mécanisme consiste en une transition dynamique au niveau d'une seule particule suivie par la rotation consécutive (asynchrone) des particules voisines. De plus, la diminution de l'épaisseur du patch de 18 nm à 7,6 nm aboutit à un cristal de symétrie carrée où les particules se superposent dans deux directions opposées selon deux plans parallèles (figure 23c).⁷⁸ Selon les auteurs, l'empilement de plans supplémentaires pourrait conduire à l'élaboration de réseaux 3D.⁵⁵ Une transition inattendue a été observée lorsque la force du champ magnétique a été augmentée à

environ 30 mT : le cristal se transforme alors en haltères formées de deux particules qui font face à leurs hémisphères magnétiques (figure 23d).

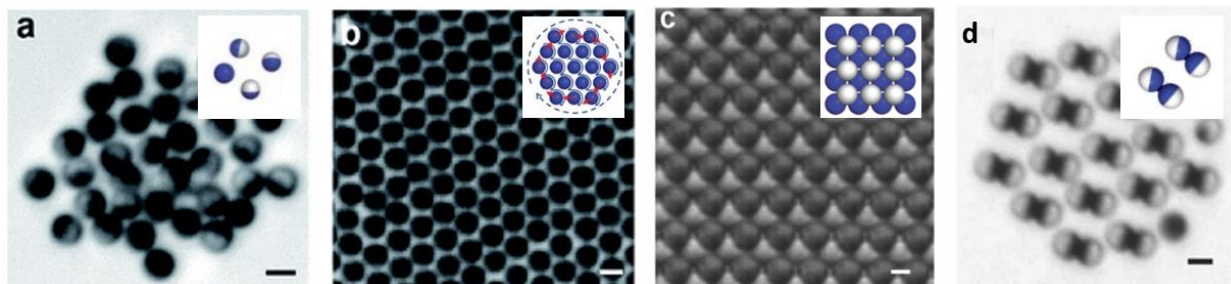


Figure 23 : (a) Image d'un assemblage désordonné formé sous un champ magnétique rotatif d'intensité B_0 de 0,6 mT, à une fréquence de 20 Hz. (b) Image d'un cristal hexagonal formé sous un champ magnétique rotatif de 1 ou 2 mT à 20 Hz.⁷⁷ (c) Image d'un cristal de symétrie carrée formé sous un champ magnétique rotatif de 5 mT à 20 Hz. (d) Clusters formés sous un champ magnétique rotatif de 30 mT.⁷⁸ Barres d'échelle : 2 μm .

3.4. Assemblage activé par la lumière

D'autres stimuli externe comme la lumière peuvent également diriger l'assemblage vers des structures inédites. Le processus est dissipatif et emploie un matériau photocatalytique tel que l'hématite. A titre d'exemple, des micro-MJPs phototactiques sont capables de se propulser sur une surface en verre par diffusiophorèse par le biais de la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène.⁷⁹ Sous irradiation de la lumière bleue-violette (λ entre 430 nm et 490 nm), ces particules composées d'un cube d'hématite intégré dans une sphère de polymère de MPS s'assemblent spontanément en cristal bidimensionnel. La structure du cristal est conservée si toutes les particules sont alignées lors de l'application postérieure d'un champ magnétique. D'ailleurs, l'assemblage peut se déconstruire instantanément par diffusion thermique quand la lumière est éteinte (figure 24, à gauche). Récemment, Aubret *et al.* ont également révélé des MJPs hématite/PS capables de migrer (à λ entre 425 nm et 500 nm) à la surface par photocatalyse et de s'arranger (à λ égale à 404 nm) sous forme de réseau hexagonal formé de 7 particules (figure 24a et 24b).⁸⁰ Tant que la lumière est allumée, ces clusters peuvent particulièrement tourner sur eux-mêmes et se rassembler ainsi en structures d'ordre supérieur (figure 24c). Une nouvelle étude théorique a montré l'importance des interactions hydrodynamiques lors de la formation de structures dynamiques et des assemblages chiraux à partir de tels colloïdes Janus actifs sur une surface.⁸¹ Donc, le contrôle d'un système par le biais d'irradiation lumineuse offre un degré de liberté supplémentaire afin d'accéder à de nouveaux assemblages.

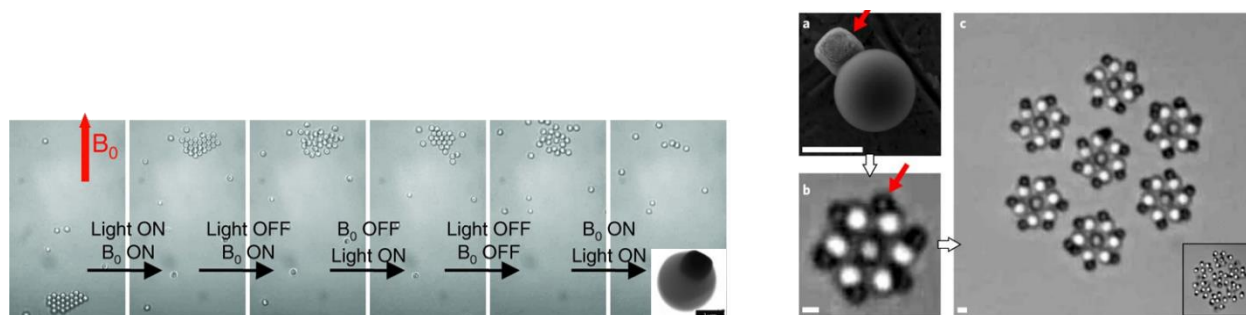


Figure 24 : Assemblages 2D hors équilibre de MJPs : (à gauche) dynamique d'assemblage et de dispersion de particules exposées progressivement à un champ magnétique B_0 d'1 mT (flèche rouge) et à une source lumineuse.⁷⁹ Image de MET insérée d'une particule Janus. Barre d'échelle : 1 μm . (à droite) Arrangement dissipatif en réseaux hexagonaux rotatifs et assemblages résultants de symétrie d'ordre supérieur. Image insérée montrant le système en équilibre en absence de lumière. La flèche rouge indique l'hématite photoactive.⁸⁰ Barres d'échelle : 1 μm .

4. Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et l'assemblage de particules à patches magnétiques. Ces particules possédant un moment dipolaire magnétique sont évidemment des briques élémentaires potentielles pour des assemblages spécifiques. Bien que des structures inédites aient été obtenues par assemblage de particules à patches magnétiques non sphériques, ce chapitre concerne uniquement les particules sphériques. Nous avons constaté la grande diversité des voies de synthèse et d'assemblage de ces particules de taille micro- ou nanométriques. La technique de dépôt physique d'un matériau métallique sur une particule isotrope amagnétique est simple, mais le rendement est faible. D'autres méthodes ont été alors développées pour des synthèses à plus grande échelle telles que la dissymétrisation à l'interface liquide-liquide ou solide-liquide. En fait, l'émulsion ou le colloïde (particules ou supraparticules magnétiques) offre une surface plus importante. Aussi, le contrôle de la chimie de surface de JPs préformées est un moyen pour lui conférer un caractère magnétique. Les particules obtenues diffèrent par la forme, la taille et les propriétés physico-chimiques du patch magnétique alors qu'expérimentalement le contrôle précis de la position du patch reste un challenge. Par contre, les études théoriques permettent de maîtriser le déplacement et l'orientation du dipôle magnétique décentré. Les simulations sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'assemblage - avec ou sans champ magnétique - et la prédiction des structures les plus stables.

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

L'assemblage est régi par les interactions dipolaires ainsi que les contraintes stériques imposées par la géométrie des MJPs. Par conséquent, le décentrage du dipôle des colloïdes magnétiques donne un degré de liberté supplémentaire lors de l'assemblage et élargit considérablement le potentiel de ces objets. L'assemblage des particules à patches magnétiques peut être spontané (couplage magnétique) ou dirigé par un stimulus externe (champ magnétique ou lumière). L'application d'un champ magnétique statique conduit à des structures linéaires alors qu'un champ variable dans le temps aboutit à la formation d'assemblages dynamiques (0D, 1D et 2D). En particulier, les particules Janus magnétiques avec un lobe de polymère s'assemblent non seulement sous champ magnétique mais aussi suite au changement du pH, de la température ou des propriétés chimiques de la surface. Finalement, certains oxydes de fer photocatalytiques sont des particules actives pour la propulsion et l'élaboration de nouveaux assemblages dynamiques.

Cependant nous avons constaté que l'immense majorité des systèmes synthétisés et étudiés concerne des particules à un seul patch magnétique. Mais que se passerait-il avec deux ou plusieurs patches ? En fait, toutes les simulations rapportées dans la littérature sur les particules à patches magnétiques impliquent un unique patch. Il serait évidemment avantageux d'implanter des modèles de particules à plusieurs patches magnétiques afin d'identifier le nombre de patches et leur position optimale pour réaliser des assemblages complexes. L'utilisation de la technique microfluidique utilisant des modèles à double émulsion permet de synthétiser des particules hydrogel magnétiques dotées de caractéristiques anisotropes uniformes et bien définies. En particulier, deux cœurs magnétiques peuvent être encapsulés dans les gouttelettes suite à l'augmentation du débit interne.⁸² Ces objets devraient d'abord être solidifiés par exemple par photopolymérisation avant d'être utilisés. Cet unique exemple de synthèse de particules à deux patches magnétiques nous a incités à mettre en œuvre une autre stratégie pour élaborer des particules présentant plus d'un patch magnétique (figure 25). La taille du patch magnétique choisie pour notre étude sera aux alentours de 100 nm, donc largement inférieure à celle de la majorité des exemples reportés dans la littérature.

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patchs magnétiques

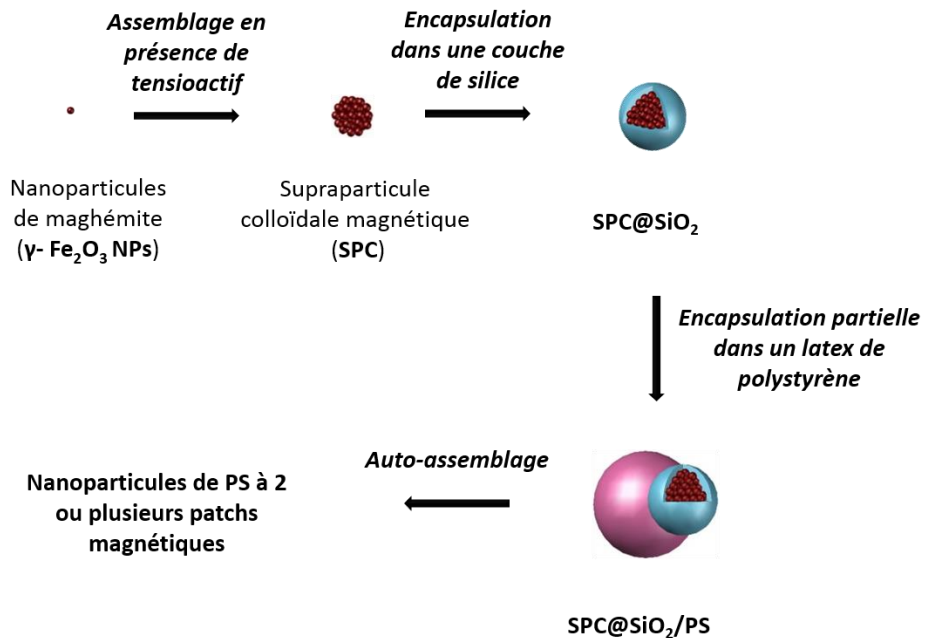


Figure 25 : Stratégie employée pour la synthèse de particules Janus magnétiques et leur auto-assemblage induit en milieu solvant pour obtenir des particules à plusieurs patchs magnétiques.

Références

1. Zhang, Z. & Glotzer, S. C. Self-Assembly of Patchy Particles. *Nano Lett.* 4, 1407–1413 (2004).
2. Pawar, A. B. & Kretzschmar, I. Fabrication, Assembly, and Application of Patchy Particles. *Macromol. Rapid Commun.* 31, 150–168 (2010).
3. Bianchi, E., Blaak, R. & Likos, C. N. Patchy Colloids: State of The Art and Perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 6397–6410 (2011).
4. Anders, G. Van *et al.* Digital Alchemy for Materials Design : Colloids and Beyond. *ACS Nano* 9, 9542–9553 (2015).
5. Ho, K. M., Chan, C. T. & Soukoulis, C. M. Existence of a Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures. *Phys. Rev. Lett.* 65, 3152–3155 (1990).
6. Doppelbauer, G., Bianchi, E. & Kahl, G. Self-assembly Scenarios of Patchy Colloidal Particles in Two Dimensions. *J. Phys. Condens. Matter* 22, 104105 (2010).
7. de Gennes, P. G. Soft Matter. *Rev. Mod. Phys.* 64, 645–648 (1992).
8. Poggi, E. & Gohy, J.-F. Janus Particles: from Synthesis to Application. *Colloid Polym. Sci.* 295, 2083–2108 (2017).
9. Walther, A. & Müller, A. H. E. Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications. *Chem. Rev.* 113, 5194–5261 (2013).
10. Wintzheimer, S. *et al.* Supraparticles: Functionality from Uniform Structural Motifs. *ACS Nano* 12, 5093–5120 (2018).
11. Lu, Z. & Yin, Y. Colloidal Nanoparticle Clusters: Functional Materials by Design. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6874–87 (2012).
12. Choi, S. Q. *et al.* Synthesis of Multifunctional Micrometer-Sized Particles with Magnetic, Amphiphilic, and Anisotropic Properties. *Adv. Mater.* 23, 2348–2352 (2011).
13. Han, K. *et al.* Sequence-Encoded Colloidal Origami and Microbot Assemblies from Patchy Magnetic Cubes. *Sci. Adv.* 3, e1701108 (2017).
14. Shields IV, C. W. *et al.* Field-Directed Assembly of Patchy Anisotropic Microparticles with Defined Shape. *Soft Matter* 9, 9219–9229 (2013).
15. Yan, J., Chaudhary, K., Chul Bae, S., Lewis, J. A. & Granick, S. Colloidal Ribbons and Rings from Janus Magnetic Rods. *Nat. Commun.* 4, 1–9 (2013).

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

16. Erb, R. M., Son, H. S., Samanta, B., Rotello, V. M. & Yellen, B. B. Magnetic Assembly of Colloidal Superstructures with Multipole Symmetry. *Nature* 457, 999–1002 (2009).
17. Joseph, A. & Mathew, S. Ferrofluids: Synthetic Strategies, Stabilization, Physicochemical Features, Characterization, and Applications. *Chempluschem* 79, 1382–1420 (2014).
18. Kim, H., Cho, J., Cho, J., Park, B. J. & Kim, J. W. Magnetic-Patchy Janus Colloid Surfactants for Reversible Recovery of Pickering Emulsions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 1408–1414 (2018).
19. Tang, C. *et al.* Large Scale Synthesis of Janus Submicrometer Sized Colloids by Seeded Emulsion Polymerization. *Macromolecules* 43, 5114–5120 (2010).
20. Smoukov, S. K., Gangwal, S., Marquez, M. & Velev, O. D. Reconfigurable Responsive Structures Assembled From Magnetic Janus Particles. *Soft Matter* 5, 1285–1292 (2009).
21. Sinn, I. *et al.* Magnetically Uniform and Tunable Janus Particles. *Appl. Phys. Lett.* 98, 024101 (2011).
22. Valadares, L. F. *et al.* Catalytic Nanomotors: Self-Propelled Sphere Dimers. *Small* 6, 565–72 (2010).
23. Albrecht, M. *et al.* Magnetic Multilayers on Nanospheres. *Nat. Mater.* 4, 203–206 (2005).
24. Ren, B., Ruditskiy, A., Song, J. H. (Kevin) & Kretzschmar, I. Assembly Behavior of Iron Oxide-Capped Janus Particles in a Magnetic Field. *Langmuir* 28, 1149–1156 (2012).
25. Erb, R. M., Jenness, N. J., Clark, R. L. & Yellen, B. B. Towards Holonomic Control of Janus Particles in Optomagnetic Traps. *Adv. Mater.* 21, 4825–4829 (2009).
26. Sacanna, S., Rossi, L. & Pine, D. J. Magnetic Click Colloidal Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 6112–6115 (2012).
27. Sugimoto, T., Khan, M. M., Muramatsu, A. & Itoh, H. Formation Mechanism of Monodisperse Peanut-Type α -Fe₂O₃ Particles from Condensed Ferric Hydroxide Gel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 79, 233–247 (1993).
28. Zhang, L. *et al.* Magnetic-Mesoporous Janus Nanoparticles. *Chem. Commun.* 47, 1225–1227 (2011).
29. Duguet, E., Désert, A., Perro, A. & Ravaine, S. Design and Elaboration of Colloidal Molecules: an Overview. *Chem. Soc. Rev.* 40, 941–960 (2011).
30. Bouju, X. *et al.* Nonisotropic Self-Assembly of Nanoparticles: From Compact Packing to Functional Aggregates. *Adv. Mater.* 30, 1–38 (2018).

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

31. Rahman, M. M., Montagne, F., Fessi, H. & Elaissari, A. Anisotropic Magnetic Microparticles from Ferrofluid Emulsion. *Soft Matter* 7, 1483–1490 (2011).
32. Braconnot, S., Eissa, M. M. & Elaissari, A. Morphology Control of Magnetic Latex Particles Prepared from Oil in Water Ferrofluid Emulsion. *Colloid Polym. Sci.* 291, 193–203 (2013).
33. Jamshaid, T. *et al.* Preparation and Characterization of Submicron Hybrid Magnetic Latex Particles. *Polym. Adv. Technol.* 26, 1102–1108 (2015).
34. Ge, J., Hu, Y., Zhang, T. & Yin, Y. Superparamagnetic Composite Colloids with Anisotropic Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8974–8975 (2007).
35. Xu, S. *et al.* Toward Designer Magnetite/Polystyrene Colloidal Composite Microspheres with Controllable Nanostructures and Desirable Surface Functionalities. *Langmuir* 28, 3271–3278 (2012).
36. Manoharan, V. N., Elsesser, M. T. & Pine, D. J. Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres. *Science* 301, 483–487 (2003).
37. Zerrouki, D., Baudry, J., Pine, D., Chaikin, P. & Bibette, J. Chiral Colloidal Clusters. *Nature* 455, 380–382 (2008).
38. Zerrouki, D. *et al.* Preparation of Doublet, Triangular, and Tetrahedral Colloidal Clusters by Controlled Emulsification. *Langmuir* 22, 57–62 (2006).
39. Isojima, T., Suh, S. K., Sande, J. B. Vander & Hatton, T. A. Controlled Assembly of Nanoparticle Structures: Spherical and Toroidal Superlattices and Nanoparticle-Coated Polymeric Beads. *Langmuir* 25, 8292–8298 (2009).
40. Kaewsaneha, C., Tangboriboonrat, P., Polpanich, D., Eissa, M. & Elaissari, A. Facile Method for Preparation of Anisotropic Submicron Magnetic Janus Particles Using Miniemulsion. *J. Colloid Interface Sci.* 409, 66–71 (2013).
41. Serra, C. A. & Chang, Z. Microfluidic-Assisted Synthesis of Polymer Particles. *Chem. Eng. Technol.* 31, 1099–1115 (2008).
42. Hwang, D. K., Dendukuri, D. & Doyle, P. S. Microfluidic-Based Synthesis of Non-Spherical Magnetic Hydrogel Microparticles. *Lab Chip* 8, 1640–1647 (2008).
43. Shah, R. K., Kim, J.-W. & Weitz, D. A. Janus Supraparticles by Induced Phase Separation of Nanoparticles in Droplets. *Adv. Mater.* 21, 1949–1953 (2009).
44. Yuet, K. P., Hwang, D. K., Haghgooeie, R. & Doyle, P. S. Multifunctional Superparamagnetic Janus Particles. *Langmuir* 26, 4281–4287 (2010).

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

45. Kim, S.-H., Sim, J. Y., Lim, J.-M. & Yang, S.-M. Magnetoresponse Microparticles with Nanoscopic Surface Structures for Remote-Controlled Locomotion. *Angew. Chemie Int. Ed.* 49, 3786–3790 (2010).
46. Dyab, A. K. F., Ozmen, M., Ersoz, M. & Paunov, V. N. Fabrication of Novel Anisotropic Magnetic Microparticles. *J. Mater. Chem.* 19, 3475–3481 (2009).
47. Wang, Y. *et al.* Facile One-Pot Synthesis and Morphological Control of Asymmetric Superparamagnetic Composite Nanoparticles. *Langmuir* 27, 7207–7212 (2011).
48. Teo, B. M., Suh, S. K., Hatton, T. A., Ashokkumar, M. & Grieser, F. Sonochemical Synthesis of Magnetic Janus Nanoparticles. *Langmuir* 27, 30–33 (2011).
49. Zhao, N. & Gao, M. Magnetic Janus Particles Prepared by a Flame Synthetic Approach: Synthesis, Characterizations and Properties. *Adv. Mater.* 21, 184–187 (2009).
50. Prokopieva, T. A., Danilov, V. A., Kantorovich, S. S. & Holm, C. Ground State Structures in Ferrofluid Monolayers. *Phys. Rev. E* 80, 031404 (2009).
51. Rovigatti, L., Russo, J. & Sciortino, F. Structural Properties of the Dipolar Hard-Sphere Fluid at Low Temperatures and Densities. *Soft Matter* 8, 6310–6319 (2012).
52. Kantorovich, S. S., Ivanov, A. O., Rovigatti, L., Tavares, J. M. & Sciortino, F. Temperature-Induced Structural Transitions in Self-Assembling Magnetic Nanocolloids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 16601–16608 (2015).
53. Groh, B. & Dietrich, S. Crystal Structures and Freezing of Dipolar Fluids. *Phys. Rev. E* 63, 021203 (2001).
54. Xue, X., Wang, J. & Furlani, E. P. Self-Assembly of Crystalline Structures of Magnetic Core–Shell Nanoparticles for Fabrication of Nanostructured Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 22515–22524 (2015).
55. Hynninen, A.-P. & Dijkstra, M. Phase Diagram of Dipolar Hard and Soft Spheres: Manipulation of Colloidal Crystal Structures by an External Field. *Phys. Rev. Lett.* 94, 138303 (2005).
56. Pal, A. *et al.* Tuning the Colloidal Crystal Structure of Magnetic Particles by External Field. *Angew. Chemie Int. Ed.* 54, 1803–1807 (2015).
57. Fu, Z. *et al.* Field-Induced Self-Assembly of Iron Oxide Nanoparticles Investigated Using Small-Angle Neutron Scattering. *Nanoscale* 8, 18541–18550 (2016).
58. Klinkigt, M., Weeber, R., Kantorovich, S. & Holm, C. Cluster Formation in Systems of Shifted-Dipole Particles. *Soft Matter* 9, 3535–3546 (2013).

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

59. Kantorovich, S., Weeber, R., Cerdà, J. J. & Holm, C. Magnetic particles with shifted dipoles. *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 1269–1272 (2011).
60. Novak, E. V., Pyanzina, E. S. & Kantorovich, S. S. Behaviour of magnetic Janus-like colloids. *J. Phys. Condens. Matter* 27, 234102 (2015).
61. Yener, A. B. & Klapp, S. H. L. Self-Assembly of Three-Dimensional Ensembles of Magnetic Particles with Laterally Shifted Dipoles. *Soft Matter* 12, 2066–2075 (2015).
62. Baraban, L. *et al.* Frustration-induced Magic Number Clusters of Colloidal Magnetic Particles. *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* 77, 031407 (2008).
63. Abrikosov, A. I., Sacanna, S., Philipse, A. P. & Linse, P. Self-assembly of Spherical Colloidal Particles with Off-centered Magnetic Dipoles. *Soft Matter* 9, 8904–8913 (2013).
64. Vega-Bellido, G. I., DeLaCruz-Araujo, R. A., Kretzschmar, I. & Córdova-Figueroa, U. M. Self-assembly of magnetic colloids with shifted dipoles. *Soft Matter* 15, 4078–4086 (2019).
65. Morphew, D. & Chakrabarti, D. Hierarchical Self-Assembly of Colloidal Magnetic Particles into Reconfigurable Spherical Structures. *Nanoscale* 7, 8343–8350 (2015).
66. Smallenburg, F., Vutukuri, H. R., Imhof, A., van Blaaderen, A. & Dijkstra, M. Self-Assembly of Colloidal Particles into Strings in a Homogeneous External Electric or Magnetic Field. *J. Phys. Condens. Matter* 24, 464113 (2012).
67. Lattuada, M. & Hatton, T. A. Preparation and Controlled Self-Assembly of Janus Magnetic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 12878–12889 (2007).
68. Isojima, T., Lattuada, M., Vander Sande, J. B. & Hatton, T. A. Reversible Clustering of pH- and Temperature-Responsive Janus Magnetic Nanoparticles. *ACS Nano* 2, 1799–1806 (2008).
69. Klinkova, A., Therien-Aubin, H., Choueiri, R. M., Rubinstein, M. & Kumacheva, E. Colloidal Analogs of Molecular Chain Stoppers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 18775–18779 (2013).
70. Li, W. *et al.* Synthesis of Amphipathic Superparamagnetic Fe₃O₄ Janus Nanoparticles via a Moderate Strategy and their Controllable Self-Assembly. *RSC Adv.* 6, 40450–40458 (2016).
71. Bharti, B. *et al.* Capillary Bridging as a Tool for Assembling Discrete Clusters of Patchy Particles. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 14948–14953 (2016).
72. Gangwal, S., Cayre, O. J. & Velev, O. D. Dielectrophoretic Assembly of Metallodielectric Janus Particles in AC Electric Fields. *Langmuir* 24, 13312–13320 (2008).

Chapitre I. Etat de l'art sur la synthèse et l'assemblage de particules à patches magnétiques

73. Shah, A. A., Schultz, B., Kohlstedt, K. L., Glotzer, S. C. & Solomon, M. J. Synthesis, Assembly, and Image Analysis of Spheroidal Patchy Particles. *Langmuir* 29, 4688–4696 (2013).
74. Yan, J., Bloom, M., Bae, S. C., Luijten, E. & Granick, S. Linking Synchronization to Self-Assembly Using Magnetic Janus Colloids. *Nature* 491, 578–581 (2012).
75. Morpew, D. & Chakrabarti, D. Supracolloidal Reconfigurable Polyhedra via Hierarchical Self-Assembly. *Soft Matter* 12, 9633–9640 (2016).
76. Jäger, S. & Klapp, S. H. L. Pattern Formation of Dipolar Colloids in Rotating Fields: Layering and Synchronization. *Soft Matter* 7, 6606–6616 (2011).
77. Yan, J., Bae, S. C. & Granick, S. Rotating Crystals of Magnetic Janus Colloids. *Soft Matter* 11, 147–153 (2015).
78. Yan, J., Bae, S. C. & Granick, S. Colloidal Superstructures Programmed into Magnetic Janus Particles. *Adv. Mater.* 27, 874–879 (2015).
79. Palacci, J., Sacanna, S., Steinberg, A. P., Pine, D. J. & Chaikin, P. M. Living crystals of light-activated colloidal surfers. *Science* 339, 936–940 (2013).
80. Aubret, A., Youssef, M., Sacanna, S. & Palacci, J. Targeted Assembly and Synchronization of Self-Spinning Microgears. *Nat. Phys.* 14, 1114–1118 (2018).
81. Shen, Z., Würger, A. & Lintuvuori, J. S. Hydrodynamic Self-Assembly of Active Colloids: Chiral Spinners and Dynamic Crystals. *Soft Matter* 15, 1508–1521 (2019).
82. Chen, C.-H., Abate, A. R., Lee, D., Terentjev, E. M. & Weitz, D. A. Microfluidic Assembly of Magnetic Hydrogel Particles with Uniformly Anisotropic Structure. *Adv. Mater.* 21, 3201–3204 (2009).

Chapitre II.

Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Dans l'état de l'art du chapitre précédent, nous avons constaté que la majorité des exemples de particules Janus magnétiques sont de taille micrométrique. Ce chapitre concerne la description de la synthèse de MJPs de taille nanométrique dont l'assemblage sera étudié dans le chapitre suivant. Une première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des voies d'élaboration de supraparticules colloïdales qui seront utilisées comme « patch magnétique ». L'étude des conditions de synthèse de particules Janus sera ensuite menée avec des germes-modèles de silice monodisperses en taille et disponible en grande quantité au laboratoire. Les paramètres de contrôle morphologique et la description du mécanisme de synthèse de JPs-modèles, dites monopodes, seront présentés. Ces conditions préétablies seront par la suite reproduites avec les supraparticules magnétiques comme germes. Les différentes synthèses présentées nécessitent un contrôle systématique des morphologies obtenues par MET ainsi qu'une analyse statistique à chaque étape. A noter que toutes les grilles de MET sont préparées de la même façon pour permettre des études comparatives.

1. Elaboration de supraparticules colloïdales superparamagnétiques

Cette partie est dédiée à la synthèse de nanoparticules magnétiques, leur assemblage en supraparticules ainsi que l'étude de leurs propriétés magnétiques.

1.1. Les supraparticules colloïdales magnétiques

Il est connu que pour des nanoparticules de maghémite sphérique, la limite superparamagnétique - ferro/ferrimagnétique se situe pour des diamètres autour de 20 nm.^{1,2} Au-delà de cette taille l'énergie magnétique prend le pas sur l'énergie thermique et les nanoparticules peuvent présenter une aimantation rémanente (à champ nul). De façon à obtenir des nano-objets magnétiques de plus grandes tailles pour des applications en magnétophorèse et qui se désaimantent à champ magnétique nul, une solution consiste à assembler les NPs superparamagnétiques en suprastructures colloïdales.

Différentes conditions permettent de préparer des SPC de tailles et de morphologies contrôlées.³ Les stratégies de synthèse de SPC magnétiques se résument principalement en deux voies : la première consiste en la synthèse et l'assemblage des nanoparticules en une seule étape alors que la deuxième repose sur un procédé multi-étapes.⁴⁻⁶ Même si le procédé en une étape est

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

rapide, la méthode de synthèse de NPs magnétiques suivie par leur assemblage permet un meilleur contrôle de la morphologie, de la taille et des propriétés des SPC.

Diverses méthodes permettent la préparation de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques, par exemple la co-précipitation, la décomposition thermique, la microémulsion, les techniques solvothermale et hydrothermale, etc.^{7,8} Les nanoparticules magnétiques obtenues sous différentes conditions de synthèse présentent des propriétés de surface et magnétiques différentes. En particulier, le procédé de décomposition thermique de composés organométalliques dans des solvants organiques à haut point d'ébullition en présence de tensioactifs stabilisants permet l'obtention de nanocristaux d'oxyde de fer de surface hydrophobe.

Les principales stratégies d'assemblage de ces NPs sont les suivantes :

- a) l'assemblage initié par changement de solvant permet d'obtenir des SPC d'oxyde de fer stabilisées par des copolymères à blocs amphiphiles.^{9,10} D'abord, les NPs d'oxyde de fer hydrophobes et le copolymère amphiphile sont dispersées dans un solvant organique tel que le DMF ou le THF. Ensuite, la dialyse ou l'ajout d'un solvant de polarité élevée comme l'eau, conduit à leur assemblage en SPC. La taille de ces derniers dépend du ratio copolymère/NPs. Toutefois, cette méthode est longue et limitée à de faibles quantités.
- b) l'assemblage peut être provoqué par interaction entre deux polyélectrolytes de charges opposées.^{11,12} Les NPs d'oxyde de fer, fonctionnalisées en surface par complexation d'un polyélectrolyte anionique, s'assemblent après addition d'un polyélectrolyte cationique. Les paramètres physicochimiques du milieu (pH, force ionique, etc.) ont un impact direct sur les interactions électrostatiques entre les polyélectrolytes et donc sur l'assemblage en SPC.
- c) l'assemblage par évaporation d'une émulsion repose sur les travaux de Paquet *et al.*¹³ adaptés au sein du laboratoire par L. Adumeau.¹⁴ Il implique trois étapes : (i) la dispersion des NPs d'oxyde de fer hydrophobes dans un milieu dispersant organophile volatil à basse température tel que le cyclohexane (ii) l'émulsification de ce ferrofluide dans une solution aqueuse de tensioactifs comme le dodécylsulfate de sodium (SDS) et (iii) l'évaporation de la phase organique pour l'obtention des SPC (figure 26). Leur diamètre moyen dépend des conditions d'émulsification, la concentration en NPs d'oxyde de fer, la concentration en

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

tensioactifs, le rapport volumique des liquides, etc. Cette voie est versatile et permet l'obtention de SPC de taille modulable (entre 40 et 200 nm) et de composition chimique variable.

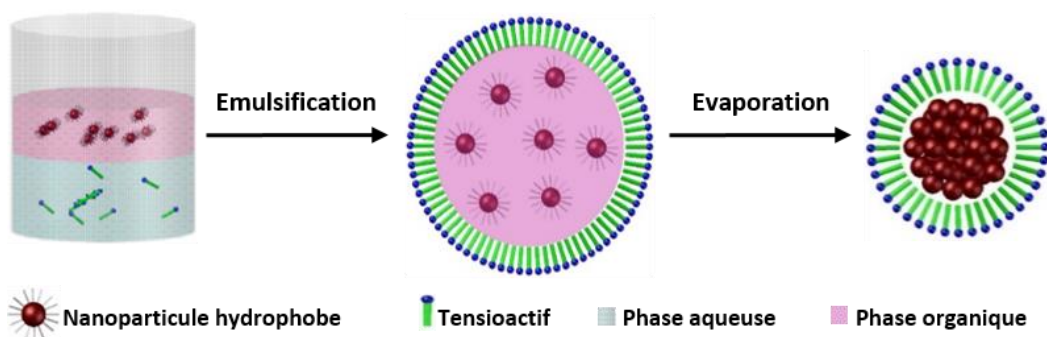


Figure 26 : Principe de l'assemblage basé sur l'évaporation d'une émulsion.

1.2. Synthèse du ferrofluide

Les nanoparticules magnétiques ont été synthétisées par co-précipitation alcaline de sels métalliques selon la méthode développée par Massart¹⁵ conduisant à la production de ferrofluides ioniques. Bien que les particules obtenues présentent une polydispersité en taille plus importante que celles synthétisées par la voie de décomposition thermique, ce procédé est néanmoins robuste, facile à mettre en œuvre et permet surtout la production de grandes quantités. La précipitation complète de la magnétite a lieu pour des valeurs de pH comprises entre 8 et 14, en maintenant un rapport molaire Fe(II)/Fe(III) égal à 1/2 sous conditions non-oxydantes. Ensuite, nous avons volontairement oxydé la magnétite en maghémite qui présente une meilleure stabilité chimique vis-à-vis de l'oxydation malgré des propriétés magnétiques en retrait (aimantation à saturation à température ambiante de 78 emu/g pour la maghémite contre 92 emu/g pour la magnétite).¹⁷ Le sol obtenu possède un pH égal à 2,5 et une concentration massique d'environ 50 g/L. Les protocoles 1.1 et 1.2 décrivent en détails respectivement la préparation du ferrofluide et le dosage du fer dans le ferrofluide.

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Protocole 1.1 : Synthèse des nanoparticules de maghémite par co-précipitation

Une masse de 31,41 g de chlorure ferreux tétrahydraté dissoute dans 170 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 1,5 M, est versée dans un bécher contenant 85,4 g de chlorure ferrique hexahydraté dissous dans 3,5 L d'eau milliQ (rapport stœchiométrique initial $Fe^{II}/Fe^{III} = 0,5$). Sous forte agitation mécanique, 300 mL d'une solution d'ammoniaque (28-30% m/m) sont ajoutés rapidement. Le milieu est laissé sous agitation pendant 15 min. Le floculat de nanoparticules de magnétite est décanté à l'aide d'un aimant permanent puis le surnageant est éliminé. Après 2 étapes successives de lavage à l'eau, la surface des nanoparticules est traitée à l'acide nitrique par ajout de 200 mL d' HNO_3 à 2 M sous agitation durant 15 min. Après décantation et élimination du surnageant, le cœur des nanoparticules est oxydé en maghémite par ajout de 600 mL d'une solution de nitrate de fer à 0,33 M. Le milieu réactionnel est porté à ébullition pendant 30 min. Après décantation et élimination du surnageant, 200 mL d'acide nitrique à 2 M sont ajoutés. Le floculat est ensuite décanté magnétiquement et lavé 3 fois à l'acétone afin d'éliminer l'excès d'acide. Le floculat est ensuite peptisé dans 200 mL d'eau. Les résidus d'acétone sont éliminés par évaporation sous vide à 45°C. Le ferrofluide est finalement ramené à un volume de 500 mL avec de l'eau.

Protocole 1.2 : Dosage des ions Fe^{III} au thiocyanate de potassium

Trois solutions sont préparées en parallèle : la première est composée de 10 μ L d'eau et 90 μ L d'HCl (37 % m/m), la seconde de 10 μ L de l'échantillon à doser et 90 μ L d'HCl et la dernière de 10 μ L d'une solution de chlorure de Fe^{III} à 1,0 M et de 490 μ L d'HCl. Après dissolution totale des nanoparticules, un volume de 50 μ L de chacune des 3 solutions est introduit dans des cuves de spectroscopie, puis 30 μ L d'une solution de KSCN 2,0 M sont ajoutés. Enfin 3,920 mL d'eau sont ajoutés. La première solution est utilisée en tant que référence, puis l'absorbance des deux autres solutions est mesurée à $\lambda = 461$ nm. L'absorbance de la troisième solution permet de déterminer le coefficient d'extinction molaire.

La morphologie ainsi que la taille des nanoparticules sont déterminées par MET. Cette technique est basée sur l'interaction entre le faisceau d'électrons émis par une source et les électrons à analyser de l'échantillon. Pour un échantillon suffisamment fin, les électrons à sa sortie sont détectés et analysés pour remonter à l'image de l'échantillon. La figure 27 montre des nanoparticules de maghémite de morphologie sphéroïde. Les mesures des diamètres ont été effectuées manuellement pour 300 particules. Les tailles des NPs obtenues sont distribuées autour d'une valeur moyenne de 7,5 nm avec un écart-type de 2,5 nm. Quelques agglomérats de nanoparticules ont été observés, ceci peut s'expliquer par une agglomération post-synthèse au moment du séchage de la dispersion lors de la préparation de la grille de microscopie.

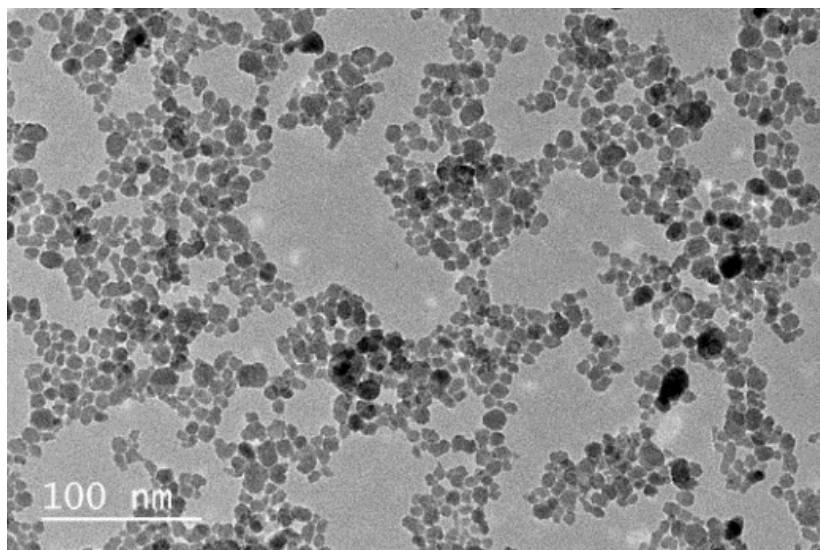


Figure 27 : Cliché de MET de nanoparticules de maghémite. Barre d'échelle : 100 nm.

1.3. Assemblage en supraparticules colloïdales magnétiques

Cette stratégie d'assemblage nécessite en premier lieu de rendre la surface des nanoparticules hydrophobe. La modification de surface des NPs par un acide gras (acide stéarique, acide laurique, etc.), selon le protocole 2, permet leur dispersion et leur stabilisation stérique dans une phase dispersante organophile. La molécule d'acide oléique choisie présente une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et un groupement carboxylique hydrophile. Les groupements -COOH sont capables de réagir avec les groupements Fe-OH présents à la surface des nanoparticules. Les molécules d'acide oléique sont ainsi susceptibles de s'adsorber chimiquement à la surface des NPs alors que leurs chaînes hydrocarbonées orientées vers le liquide dispersant confèrent à leur surface un caractère hydrophobe. Il a été reporté que l'aire occupée par une molécule d'acide oléique greffée est de $0,33 \text{ nm}^2$ et la longueur de sa chaîne est de $2,1 \text{ nm}$.¹⁸ La bonne redispersion des nanoparticules modifiées dans un solvant organique confirme l'efficacité de cette étape.

Protocole 2 : Modification de surface des nanoparticules de maghémite par l'acide oléique

Une solution d'ammoniaque concentré (30% massique) est ajoutée goutte à goutte dans 250 mL de ferrofluide à 26,4 g/L en maghémite jusqu'à observer la déstabilisation totale du sol. Le surnageant est éliminé après sédimentation magnétique du floculat. Le floculat est lavé par deux cycles de centrifugation/redispersion dans l'eau. 200 mL d'eau sont ensuite ajoutés ainsi que 36,5 g d'acide oléique. Sous agitation, des gouttelettes en

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

suspension de ferrofluide hydrophobe se forment au bout de quelques minutes. Après 20 min d'agitation, les deux phases sont séparées magnétiquement et la phase aqueuse est éliminée. L'excès d'acide oléique est éliminé par quatre lavages à l'éthanol durant lesquels les nanoparticules restent à l'état floculé. Un dernier lavage à l'acétone est réalisé avant de sécher les nanoparticules sous flux d'azote. Finalement, 25 mL de cyclohexane sont ajoutés afin de peptiser les nanoparticules et obtenir le ferrofluide hydrophobe. Les nanoparticules doivent se disperser spontanément dans le liquide organique. Le ferrofluide obtenu est dosé d'après le protocole 1.2, après avoir évaporé le cyclohexane de la prise d'essai.

L'assemblage des NPs en structures supracolloïdales est gouverné par la mise en place d'interactions dipolaires de type London entre les chaînes d'acide gras présentes à la surface des nanoparticules de maghémite (protocole 3). Des gouttelettes huileuses stabilisées par le tensioactif sont ainsi formées lors de l'étape d'émulsification. Pendant l'émulsification du système biphasique sous ultrasons, les forces de cisaillement agissent contre la tension interfaciale d'une gouttelette pour l'allonger et la briser en gouttelettes plus petites jusqu'à ce que leur état d'équilibre de fission/fusion soit atteint.¹⁹ D'autre part, les forces répulsives favorisées par le tensioactif empêchent la coalescence de ces gouttelettes. Lors de l'évaporation ultérieure du solvant organique, les gouttelettes se contractent concentrant les NPs et provoquant ainsi leur assemblage sous forme de sphères colloïdales. Les molécules de tensioactif s'interdigitent à nouveau par interactions de type London avec les chaînes aliphatiques des molécules d'acide gras exposées en surface des SPC et permettent ainsi leur redispersion en milieu aqueux.

Protocole 3 : Formulation des supraparticules magnétiques

20 mL d'une solution de SDS (Sigma Aldrich, 99%) à 20 mM sont placés dans une cellule rosette de 50 mL. 5 mL de ferrofluide hydrophobe à 50 g/L sont ensuite ajoutés. Le mélange biphasique est émulsifié par un sonicateur Vibra-cell™ 75042 (Bioblock Scientific, 500 W, 20 kHz ; durée : 20 min ; amplitude : 40% ; pulse : 2 s on, 3 s off). L'énergie totale fournie dans ces conditions est de 5100 Joules. La sonication est réalisée dans un bain de glace afin de limiter l'élévation de la température et l'évaporation préliminaire du cyclohexane. Ensuite, le cyclohexane est éliminé en plaçant l'émulsion dans un ballon de 50 mL à 75°C sous flux d'azote durant 2 h sans agitation magnétique. Les échantillons obtenus par ce mode opératoire sont nommés SPC.

Les paramètres d'émulsification (concentration initiale des NPs de maghémite, rapport volumique phase organique/phase inorganique, etc.) agissent sur le nombre de NPs contenues dans

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

les gouttelettes et donc sur la taille des supraparticules obtenues.²⁰ La formation de micelles débute lorsque la concentration du tensioactif excède sa concentration micellaire critique (CMC), soit 8,2 mM pour le SDS à température ambiante.²¹ Comme la stabilité et la structure des émulsions dépendent de la concentration en SDS, des tests ont été menés pour identifier la concentration optimale du tensioactif anionique utilisé pour la formation des supraparticules. D'après les travaux de thèse de L. Adumeau, une quantité non négligeable de nanoparticules isolées a été observée avec les SPC à une concentration en SDS de 50 mM. Nous avons observé un résultat similaire en reproduisant l'expérience dans les mêmes conditions (figure 28c). La taille moyenne des SPC déterminée sur 300 particules est de 58 ± 20 nm. Pour une concentration légèrement supérieure à la valeur de CMC (10 mM), quelques SPC sont formées alors que la majorité des NPs restent isolées (figure 28a). Dans ce cas, la quantité de SDS dans le milieu n'est donc pas suffisante pour former une couche de tensioactifs stabilisante. A partir d'une concentration de 20 mM, la quantité de tensio-actifs devient suffisante pour saturer la surface des SPC tout en limitant la présence des NPs isolées (figure 28b). Cette valeur est très proche de celle obtenue par Vamvakidis *et al.*²² Dans ce cas, la taille moyenne des SPC augmente jusqu'à 69 ± 20 nm, mais elles demeurent toujours polydisperses en taille. A des concentrations très élevées (100 mM), la majorité des NPs n'est pas assemblée (figure 28d). Le SDS déplace les interactions entre les chaînes oléyle responsables de la cohésion des SPC et dispersent les nanoparticules dans le milieu aqueux en formant une deuxième couche à leur surface. A forte concentration en tensio-actifs, de nouveaux arrangements structurels peuvent également se former en solution aqueuse tels que des phases hexagonales, lamellaires ou des micelles sphériques inverses.²³

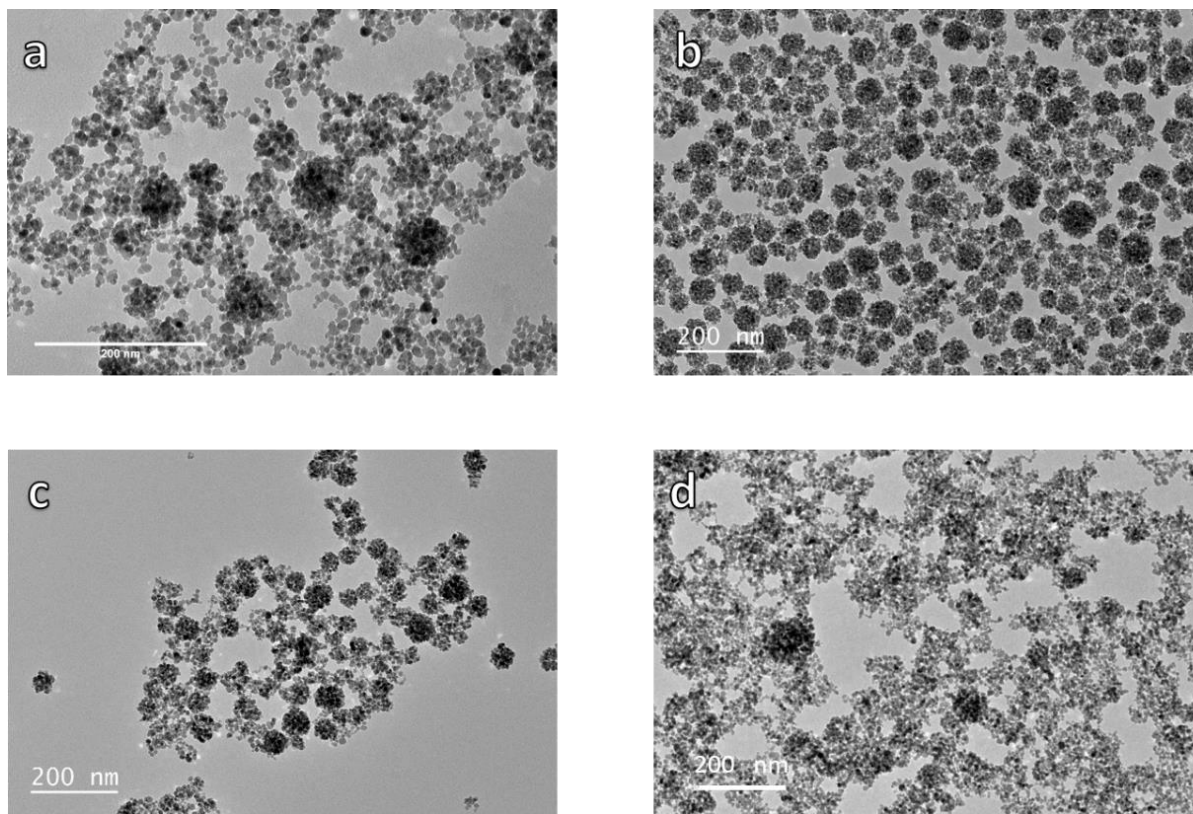


Figure 28 : Clichés de MET à différentes concentrations en SDS lors de la synthèse des SPC (a) 10 mM, (b) 20 mM, (c) 50 mM et (d) 100 mM. Barres d'échelle : 200 nm.

1.4. Enrobage dans une matrice de silice

L'étape ultime d'encapsulation des SPC dans une matrice de silice par un procédé sol-gel nécessite d'être précédée par une étape de transfert dans le milieu hydro-alcoolique réactionnel (figure 29). A la suite de ce transfert, les SPC peuvent être utilisées comme germes pour la croissance d'une couche de silice d'épaisseur contrôlée en fonction de la quantité de précurseur de silice (alkoxysilane) ajouté dans le milieu sol-gel de type Stöber. Cette couche permet à la fois de consolider la structure SPC, d'améliorer la stabilité colloïdale des NPs dans différents solvants, et d'offrir de grandes possibilités de fonctionnalisation de la surface par des agents silaniques organofonctionnels.

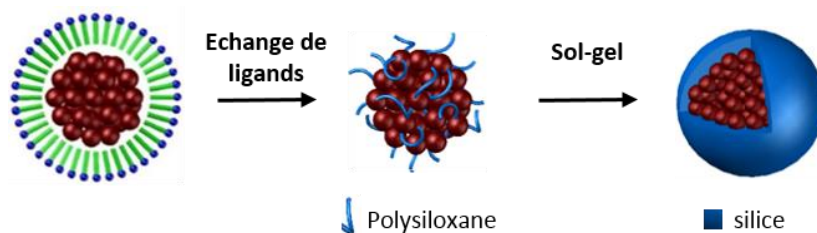


Figure 29 : Schéma représentatif du procédé d'encapsulation des SPC dans une matrice de silice.

1.4.1. Transfert dans le milieu hydro-alcoolique

La méthode d'échange de ligand consiste à remplacer directement le tensioactif par un nouveau tensioactif bifonctionnel.³ Elle a été également développée pour remplacer les ligands hydrophobes sur des nanoparticules magnétiques par des organosilanes possédant divers groupes fonctionnels.²⁴ Comme le SDS se solubilise dans l'éthanol, les SPC ne sont pas dispersables en milieu hydro-alcoolique à ce stade. Nous avons eu recours à une étape de pré-silanisation pour préserver la structure des SPC par adsorption de macromolécules polysiloxane issues de l'hydrolyse et de la polycondensation de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en milieu aqueux basique. Cette étape permet en outre de redisperser les SPC dans le milieu hydro-alcoolique utilisé pour la croissance de la silice. A la suite de ce traitement, le SDS et l'acide oléique sont échangés par des chaînes de polysiloxane amphiphile. Ce mécanisme d'échange a été vérifié par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avant et après traitement au TEOS.¹⁴ L'analyse spectrale montre que les molécules d'acide gras sont complètement éliminées lors du processus d'échange avec les macromolécules de polysiloxane. Cette étape permet également de procéder à une réduction de la polydispersité de taille lors des lavages par centrifugation autorisée par la consolidation des structures SPC.

Protocole 4.1 : Formation d'une pré-couche de silice en milieu aqueux basique

30 mL d'eau sont ajoutés à 250 mg (en Fe_2O_3) de SPC dispersés dans 20 mL d'une solution de SDS à 50 mM afin d'obtenir une concentration en SDS de 20 mM. Sont ensuite ajoutés 2,5 mL d'ammoniaque à 30 % massique, puis 250 μl de TEOS. Après 2 h d'agitation à 40°C, 200 mL d'eau sont ajoutés et les SPC sont triées par centrifugation pour réduire la dispersion en taille. Typiquement, une première centrifugation à 8000 g durant 15 min permet d'éliminer les petites particules avec le surnageant et une seconde centrifugation à 500 g durant 15 min permet d'éliminer les grosses particules se

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

retrouvant dans le culot. Après avoir regroupé tous les culots, ces derniers sont redispersés dans l'eau jusqu'à un volume de 20 mL. La concentration en maghémite est ensuite dosée.

La figure 30 montre des SPC de 72 ± 10 nm de diamètre après tri.

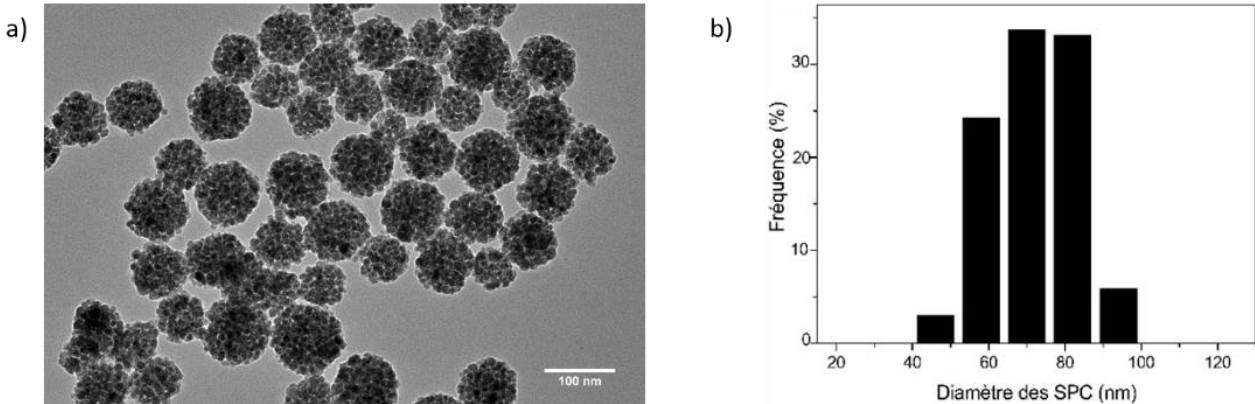


Figure 30 : a) Image de MET des SPC après tri de taille (Barre d'échelle : 100 nm) ; b) Distribution en taille des SPC déterminée à partir de l'analyse en MET.

1.4.2. Croissance d'une couche de silice par procédé sol-gel

Dans le but de se donner les moyens de contrôler de l'épaisseur de la couche de silice à la surface des SPC, plusieurs essais de croissance ont été effectués par ajouts successifs d'une quantité de TEOS sur un même lot de SPC. Cette quantité dépend de l'épaisseur de la couche de silice calculée sur un modèle de sphère pleine, appelée ci-après épaisseur « nominale ».

Protocole 4.2 : Croissance de la couche de silice en milieu hydro-alcoolique basique

Un milieu hydro-alcoolique constitué de 72 mL d'éthanol et 4,4 mL d'ammoniaque (30% massique) est préparé et 20 mL de la dispersion de SPC y sont introduits. Sous agitation, un volume calculé de TEOS est ajouté (0,1 mL/h). La réaction se poursuit durant un minimum de 4 h, puis l'ammoniaque ainsi qu'une partie de l'éthanol sont éliminés par évaporation sous pression réduite avant de centrifuger l'échantillon à 10000 g durant 15 min. Le culot est redispersé dans un mélange eau/éthanol (1:1), puis l'échantillon est à nouveau centrifugé à 10000 g durant 15 min. Les particules obtenues sont nommées SPC@SiO₂.

Les clichés de MET de la figure 31 montrent que la couche de silice n'est pas observable pour une épaisseur nominale de 6 nm. Elle n'est visible sur les images MET que lorsque le volume de

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

TEOS ajouté correspond à une épaisseur nominale supérieure ou égale à 13 nm. Nous constatons ainsi un écart entre l'épaisseur nominale et l'épaisseur réelle. A noter qu'un pourcentage non négligeable de chaînes de SPC enrobées d'une couche de silice ont été également observées (figure 31c en rouge) sur ces mêmes clichés.

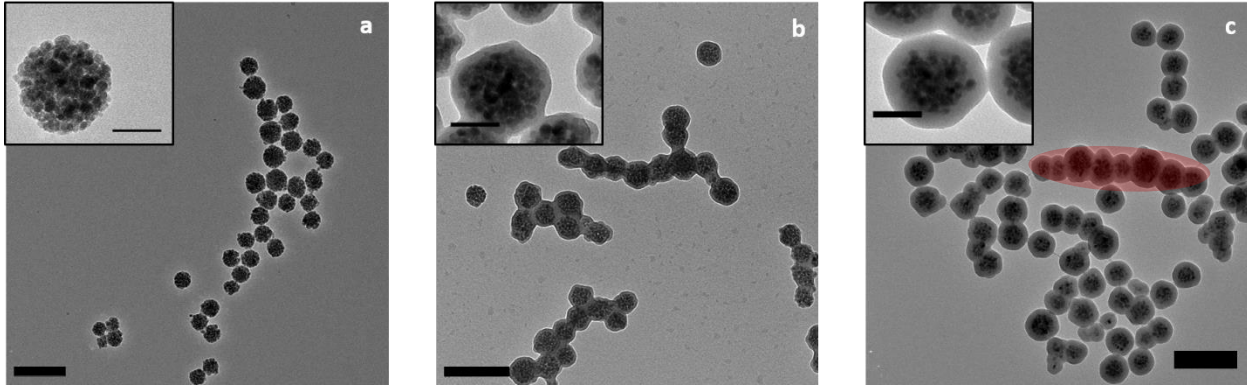


Figure 31 : Clichés de MET montrant l'évolution morphologique des SPC après ajout à température ambiante de différents volumes de TEOS correspondant à une couche de silice d'épaisseur nominale de a) 6, b) 13 et c) 22 nm. En rouge : une chaîne formée de plusieurs SPC consolidées dans une matrice de silice. Barres d'échelle : 200 nm et 50 nm pour les encarts.

Une étude statistique a été réalisée sur les nanoparticules isolées uniquement pour déterminer l'épaisseur moyenne de la couche de silice en surface suite à l'introduction de différents volumes de TEOS. En supposant une évolution linéaire selon la figure 32a, nous trouvons un écart de 7,5 nm environ entre l'épaisseur visée et celle obtenue. En effet, la matrice de silice commence à apparaître lorsque le volume de TEOS ajouté correspond à une épaisseur visée supérieure ou égale à 8 nm. Ceci s'explique par le fait que la silice remplit le volume des interstices à l'intérieur même des SPC avant de croître en surface. L'observation en MET à fort grandissement permet donc de conclure que l'épaisseur minimale d'une couche de silice bien définie en surface des SPC et de faible rugosité est d'environ 13 nm (figure 32b).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

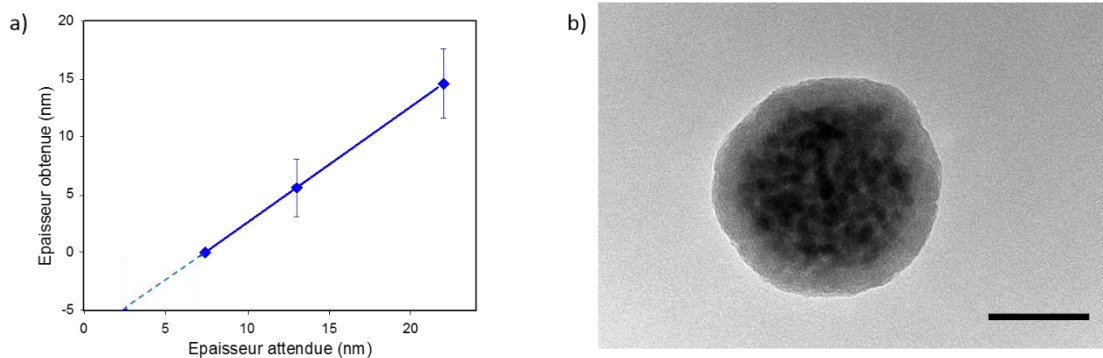


Figure 32 : a) Evolution de l'épaisseur de la couche de silice en surface des SPC en fonction de l'épaisseur calculée, b) Cliché de MET d'une SPC consolidée dans une couche de silice de 13 nm d'épaisseur. Barre d'échelle : 50 nm.

Pour nos premières tentatives de consolidation, des chaînes de SPC de longueurs non contrôlées ont ainsi été observées sur les clichés de MET. Cet assemblage est probablement dû à l'attraction magnétique entre les SPC induites classiquement sous l'effet du champ magnétique présent lors de l'agitation magnétique.²⁵ Pour vérifier cette hypothèse, nous avons répété une nouvelle expérience de croissance d'une couche de silice de 13 nm sous agitation mécanique. Dans ces conditions, nous n'avons pas observé la formation de chaînes et nous avons réduit à une proportion de 15 % la quantité de SPC non-isolées, essentiellement des dimères et des trimères de SPC (figure 33). Lors de l'étape de croissance, les germes de silice issus de l'hydrolyse et de la polycondensation du TEOS possèdent des groupements silanol actifs en surface qui vont conduire à la formation de ponts siloxane Si-O-Si avec le polysiloxane présent entre les nanoparticules à l'intérieur de la structure supracolloïdale.²⁶ Même si les multimères de SPC devraient développer *a priori* une surface plus petite que les SPC individuelles, nous avons trouvé que l'épaisseur nominale minimale nécessaire à la formation de la couche de silice est identique pour les deux types de structures. Cela indique que la formation des dimères et des trimères se fait lors des premières étapes avant la croissance de la silice. Par la suite, toutes les expériences impliquant des nanoparticules magnétiques seront menées sous agitation mécanique. Les nanoparticules SPC@SiO₂ présentent un diamètre moyen de 105±10 nm ce qui est en bon accord avec la gamme de taille de 100 nm visée pour la réalisation de nos patches. La concentration finale en SPC magnétiques enrobées par la silice est déterminée par dosage UV-Vis après dissolution totale de la couche de silice et de l'oxyde de fer par addition d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

à 1M et d'acide chlorhydrique 5M respectivement. L'absorbance est mesurée à $\lambda = 350$ nm et la concentration obtenue par la loi de Beer-Lambert est de l'ordre de $7,3 \cdot 10^{13}$ part/L.

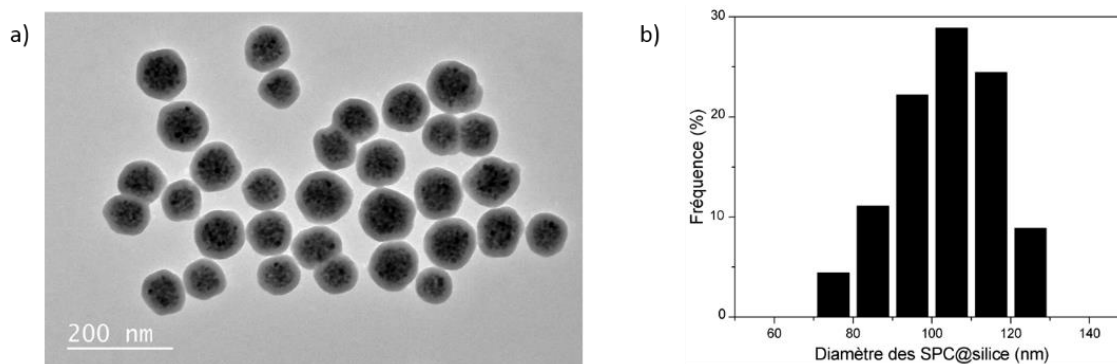


Figure 33 : a) Image de MET des SPC consolidées dans une matrice de silice de 13 nm sous agitation mécanique (Barre d'échelle : 200 nm), b) Distribution en taille déterminée à partir de l'analyse en MET.

1.4.3. Caractérisation magnétique

L'aimantation des échantillons de SPC avec la pré-couche de silice et de SPC@SiO₂ a été mesurée par magnétométrie par échantillon vibrant (VSM). Cette technique consiste à faire vibrer l'échantillon au centre de deux bobines de détection. Le changement de la position de l'échantillon aboutit à une variation de la tension induite, proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Ces mesures nous ont permis de tracer les courbes d'aimantation de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué. Ces mesures sont réalisées à 300 K sur des dispersions de 50 μ L de particules à 2,2 g/L en maghémite. Les mesures présentées de la figure 34A montre que les propriétés magnétiques des deux types de particules sont très similaires. L'observation à bas champ des deux courbes montre l'absence d'aimantation rémanente (figure 34B). Le comportement superparamagnétique des supraparticules magnétiques caractérisé par l'absence de coercivité et d'aimantation rémanente est alors vérifié. La susceptibilité des SPC@silice est légèrement supérieure à celle des SPC avec la pré-couche de silice, ce qui traduit l'existence d'interactions dipolaires plus fortes pour les SPC traitées avec une pré-couche de silice. Les SPC@silice s'aimantent ainsi plus facilement sous l'effet du champ appliqué, car les NPs de maghémite qui sont des monodomaines magnétiques sont plus espacées par la couche de silice au sein des SPC ; ce qui a pour effet de relaxer les interactions dipolaires magnétiques qui s'installent au niveau de chaque domaine magnétique à l'intérieur de la nanostructure SPC.

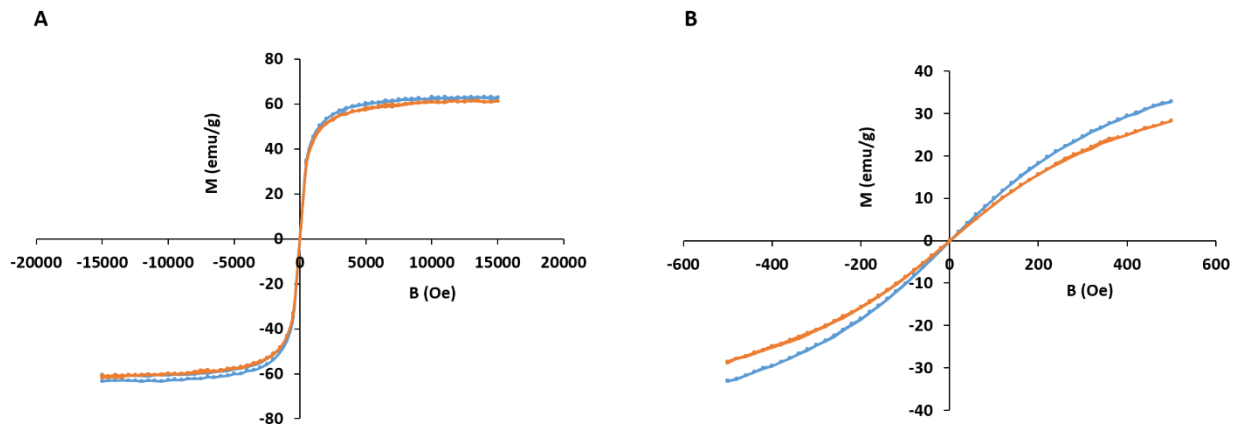


Figure 34 : A: Mesures d'aimantation des nanoparticules magnétiques au VSM. B : Agrandissement de la zone à bas champ. Les courbes orange et bleue correspondent respectivement aux SPC « pré-couche de silice » et aux SPC@silice.

2. Elaboration de particules Janus modèles silice/polystyrène

En raison de la faible quantité de SPC@SiO₂ superparamagnétiques à disposition, nous avons décidé d'optimiser d'abord les conditions de synthèse de particules Janus avec des germes modèles de silice de 100 nm. La taille de ces derniers a été choisie pour être identique aux SPC@SiO₂ tout en présentant un état de surface similaire.

2.1. État de l'art sur l'élaboration de multipodes silice/polystyrène

Les travaux de thèse successifs de S. Reculosa,²⁶ A. Perro,²⁷ D. Nguyen²⁸, A. Désert²⁹ et C. Hubert³⁰ à l'université de Bordeaux ont permis de mettre en place des protocoles expérimentaux pour l'élaboration de grandes quantités de multipodes silice/PS. Ces derniers sont synthétisés par polymérisation en émulsion du styrène en présence de nanoparticules de silice fonctionnalisées.³¹ Le nombre et la taille des nodules de PS ancrés à la surface des germes de silice sont contrôlés par plusieurs paramètres expérimentaux comme le diamètre des NPs de silice et la composition du mélange de tensioactifs. Des morphologies originales ont ainsi été obtenues par germination et croissance de nodules de PS exclusivement à la surface de la silice telles que les « framboise »,³² les multipodes,³³ jusqu'aux monopodes. La dissymétrisation induit alors une valence aux

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

nanoparticules variant de 1 à 12 avec des rendements particulièrement bons pour les solides de Platon (tétrapodes, hexapodes et dodécapodes) ainsi que les bipodes et les tripodes (figure 35).^{31,34} Les travaux de thèse de C. Chomette ont également montré la présence de chaînes résiduelles de PS au fond des cavités des multipodes.^{35,36} Ces résidus de PS peuvent être facilement fonctionnalisés pour créer des liaisons covalentes ou des interactions électrostatiques lors de l'assemblage des nanoparticules.

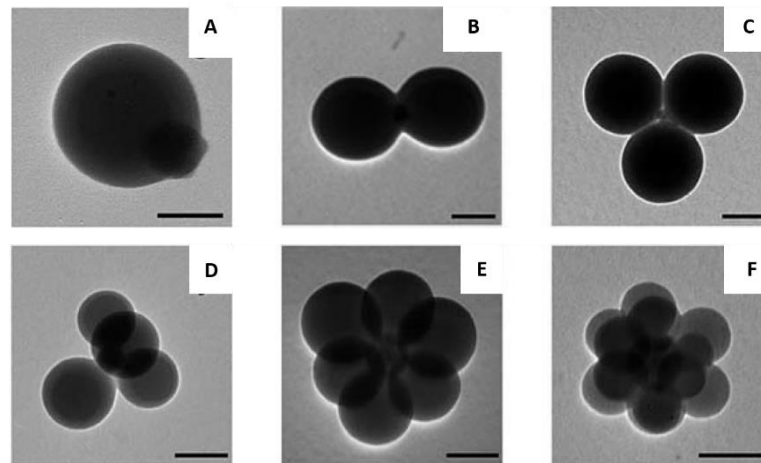


Figure 35 : Clichés de MET de multipodes silice/PS A) monopode, B) bipode, C) tripode, D) tétrapode, E) hexapode et F) dodécapode (Barres d'échelle : 100 nm).³⁴

La voie de synthèse de multipodes silice/PS est divisée en trois étapes (figure 36) : (i) la synthèse de lots monodisperses en taille de germes de silice, (ii) la modification contrôlée de leur surface par un agent de couplage et (iii) la polymérisation ensemencée du styrène en présence de ces germes selon un procédé en émulsion³¹ développé depuis plus de 10 ans au sein de l'équipe.

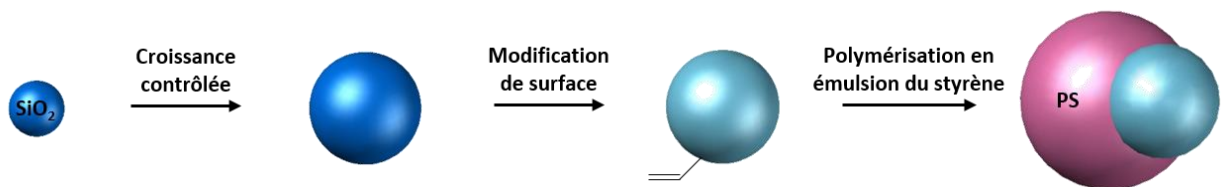


Figure 36 : Stratégie de synthèse de colloïdes hybrides silice/polystyrène de type monopode.

Le taux de fonctionnalisation des germes de silice est un paramètre-clé pour moduler l'angle de contact entre la silice et le polystyrène. En général, la préparation de structures robustes

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

nécessite le greffage covalent d'un alkoxy silane tel que le MMS (figure 37a) ou le MPS (figure 37b) au lieu de l'adsorption d'un macromonomère par liaison hydrogène.^{37,38} Un taux de fonctionnalisation trop élevé donne lieu à des particules de type cœur-écorce tandis qu'une densité de greffage plus faible permet de contrôler l'angle de contact entre les nodules de latex et le germe de silice. Les travaux de Désert²⁹ ont montré qu'un taux de greffage nominal de 0,5 fonctions/nm² (f/nm²) de MMS est approprié à la préparation de structures hybrides robustes. En revanche, pour des taux de greffage inférieurs, les multipodes ne sont pas stables et s'effondrent notamment sur la grille MET avant leur observation.³⁹

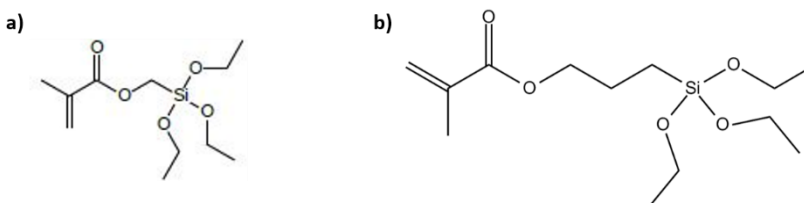


Figure 37 : Formules chimiques des agents de couplage : a) méthacryloxyméthyltriéthoxysilane (MMS) et b) méthacryloxypropyltriéthoxysilane (MPS).

La polymérisation en émulsion est une technique de polymérisation en chaîne radicalaire en milieu hétérogène largement employée pour la fabrication de latex.⁴⁰ L'émulsion est constituée de gouttelettes de monomère (styrène, figure 38a) stabilisées dans l'eau par un tensioactif. Lorsqu'il est introduit à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), les molécules de tensioactif forment spontanément des micelles sphériques. Les molécules de monomère sont localisées dans les microgouttelettes-réservoirs et les micelles de tensioactifs tandis qu'une faible fraction est soluble dans la phase aqueuse (0,3 g/L dans le cas du styrène). L'oxygène de l'air est un inhibiteur principal de la polymérisation, par conséquent le dégazage d'un gaz inerte en continu est indispensable tout au long de la réaction. La polymérisation du monomère est amorcée par décomposition thermique d'un amorceur hydrosoluble en radicaux libres tel que le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈, figure 38b). Ensuite, ces radicaux réagissent avec le monomère dans la phase aqueuse jusqu'à ce que le caractère hydrophobe résultant de la formation d'oligomères soit dominant. Ces chaînes en croissance pénètrent alors de préférence dans les micelles où le monomère est polymérisé. A noter qu'il a été démontré qu'un système mixte de tensioactifs non ionique éther de nonylphényle et de poly(éthylène glycol) (NP30, figure 38c) et anionique dodécylsulfate de sodium (SDS, figure 38d) est le plus adapté à la synthèse de multipodes réguliers.³⁷

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

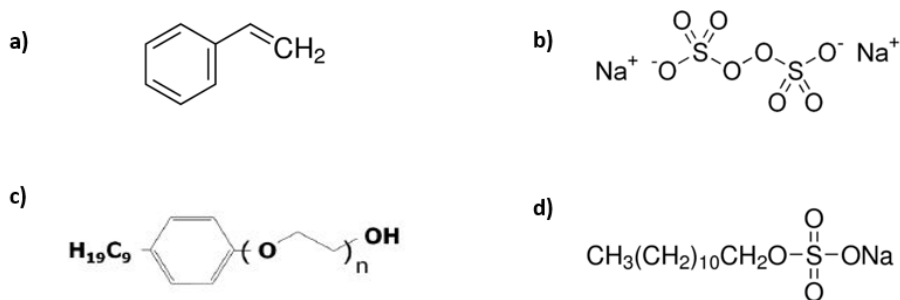


Figure 38 : Formules des produits chimiques utilisés lors de la polymérisation.

Selon cette approche, Reculosa⁴¹ a montré qu'en ajustant le nombre de germes de silice par rapport à celui des nodules de PS à 1, des monopodes sont obtenus par polymérisation en présence de particules de silice de 50 à 150 nm de diamètre. Cependant, le rendement morphologique est inférieur à 50%. Des résultats similaires ont été reportés par Perro.³⁸ Les travaux ultérieurs de Nguyen²⁸ ont décelé la transition d'une morphologie hexapode en monopode suite à l'augmentation du taux de fonctionnalisation en MMS de 3 f/nm² à 5 f/nm² pour des particules de silice de 125 nm tandis que des structures cœur-écorces ont été obtenues à 10 f/nm² en MMS. Cette transition morphologique a été également démontrée sur des particules de silice de 85 nm soit par augmentation du taux de greffage du MMS de 0,5 f/nm² à 1,5 f/nm² soit par changement de la nature de l'agent de couplage MMS par le MPS (0,5 f/nm²) légèrement plus hydrophobe.^{29,30} Pour ce dernier cas, Hubert *et al.* ont obtenu un lot pur à 96% en monopodes et 4% en bipodes (figure 39).⁴²

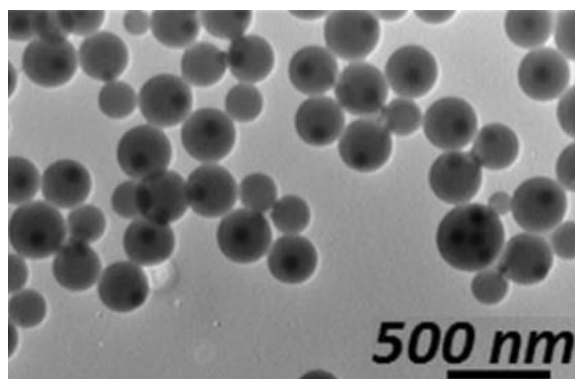


Figure 39 : Cliché de MET caractéristique de monopodes obtenus par Hubert avec des particules de silice de 85 nm.³⁰ Barre d'échelle : 500 nm.

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Afin de mieux comprendre le mécanisme de croissance des nodules de PS à la surface des germes de silice, A. Thill a développé un modèle susceptible de prédire la morphologie lors d'une germination hétérogène exclusive à la surface des NPs de silice (figure 40).⁴³ Ces simulations sont basées uniquement sur des considérations géométriques. Les nuclei de PS - distribués au hasard à la surface des germes de silice - s'accroissent à un même taux surfacique et finissent par entrer en contact. Alors, trois types d'évènements régis par des probabilités (P) peuvent être envisagés :

- la répulsion (P_p) entre les nodules de PS menant à leur déplacement à la surface des germes. Ce réarrangement progressif des nodules de PS est indispensable pour aboutir à des particules de géométrie régulière.

Quand la surface des germes de silice devient trop encombrée pour autoriser tout mouvement supplémentaire, deux scénarios deviennent possibles pour libérer de l'espace :

- la coalescence (P_c) de nodules de PS en un nodule de plus gros volume. Cette option contribue à augmenter la polydispersité en taille des satellites de latex,
- l'expulsion ($1-P_c$) de nodules de la surface de la silice. Ces derniers continuent à croître indépendamment et donnent lieu à des latex libres. Cette option est favorable à la conservation de l'isométrie des satellites de latex.

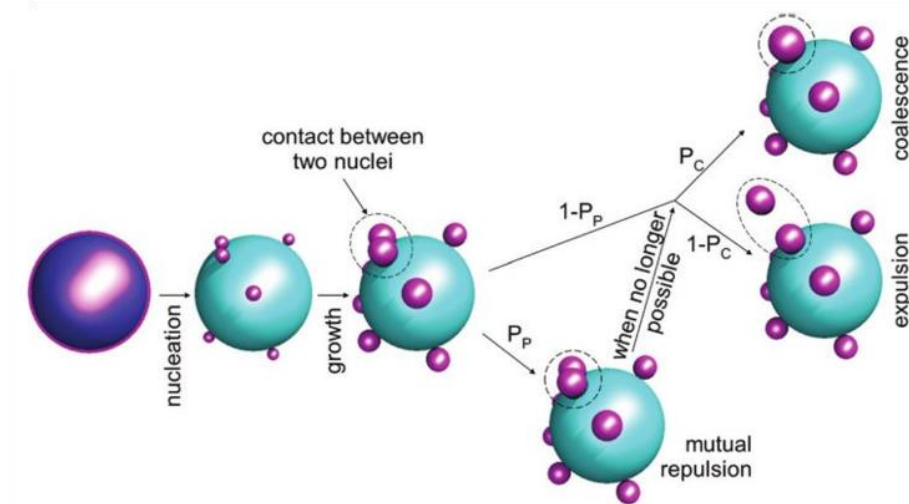


Figure 40 : Modèle de Thill représentant la germination et la croissance des nodules de PS autour d'un germe de silice.⁴³

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Brièvement, des simulations ont été effectuées sur une particule de silice entourée de 2 à 15 nodules de PS. Le rapport volumique silice/PS et le nombre de nodules de PS à la surface de la silice sont les considérations géométriques prises en compte selon l'équation suivante :

$$R_v = \frac{N \cdot D_{PS}^3}{D_{silice}^3} \quad \text{Équation 1}$$

où N est le nombre moyen de satellites de PS par germe de silice, D_{PS} et D_{silice} sont respectivement les diamètres des nodules de PS et du cœur de silice.

La figure 41 montre que les simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux des travaux antérieurs et confirme la prépondérance des domaines d'existence des tétrapodes, des hexapodes et des dodécapodes.⁴⁴ Même si ce modèle n'exploite pas des particules possédant un seul nodule de PS, il reste un moyen efficace pour la compréhension des rendements morphologiques. En conclusion, l'ajustement des paramètres expérimentaux pour une morphologie donnée a un impact direct sur le nombre de nuclei, leurs probabilités de répulsion et de coalescence ainsi que sur le rapport volumique silice/PS.

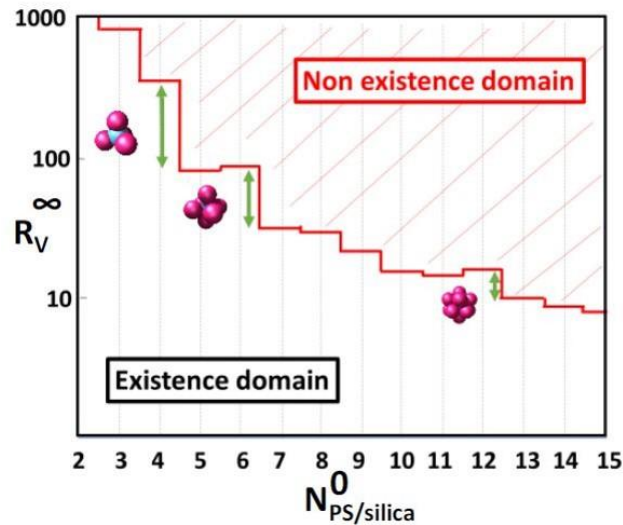


Figure 41 : Domaine d'existence des multipodes silice/PS en fonction du rapport volumique R_v et du nombre de nodules de PS à la surface de la silice, selon le modèle de Thill.⁴⁴

2.2. Synthèse de germes calibrés de silice

L'élaboration de germes de silice monodisperses en taille s'effectue par croissance ensemencée de pré-germes de silice en nanoparticules plus grosses selon la méthode de Désert *et al.*²⁹ La synthèse initiale des pré-germes reportée initialement par Hartlen *et al.*⁴⁵ prône l'usage d'un acide aminé et d'un milieu diphasique sans alcool. La phase organique est constituée de TEOS (figure 42a) tandis que celle aqueuse contient une faible quantité d'arginine (figure 42b) qui joue le rôle de catalyseur basique. Ce dernier permet d'avoir des conditions basiques relativement douces (pH = 9-10) réduisant ainsi la vitesse d'hydrolyse du TEOS à l'interface des deux phases (figure 42c).

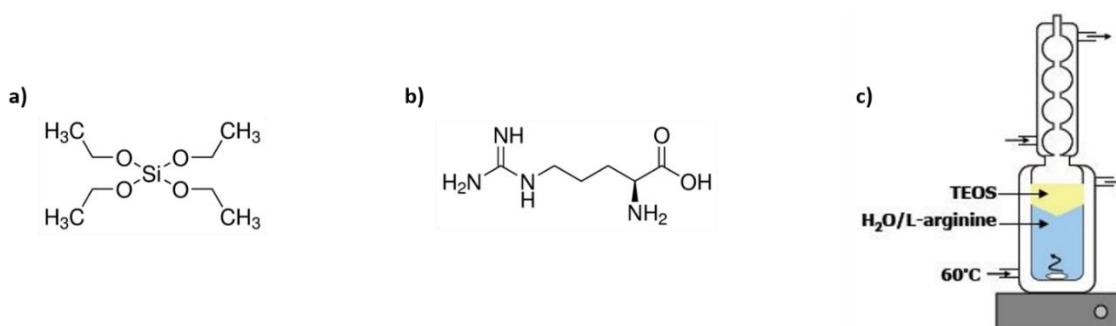


Figure 42 : Formules chimiques a) du tétraéthoxysilane (TEOS) et b) de la L-arginine. c) Schéma du montage de préparation de pré-germes de silice.

Ensuite, la croissance de ces pré-germes en germes de silice s'opère dans un milieu hydroalcoolique ammoniacal selon le procédé Stöber.⁴⁶ L'ajout lent d'un volume précis de TEOS au milieu permet l'obtention de germes de silice de taille désirée tout en évitant la germination secondaire. Les protocoles 5.1 et 5.2 décrivent ces deux étapes de la synthèse.

Protocole 5.1 : Synthèse de pré-germes de silice

Dans un vial double paroi de 150 mL thermorégulé à 60°C surmonté d'un réfrigérant, un volume de 100 mL d'une solution aqueuse à 6 mM de L-arginine est introduite sous agitation. Quand la température est stabilisée à 60°C, 10 mL de TEOS sont ajoutés lentement au milieu. Une agitation magnétique modérée est maintenue pour homogénéiser la phase aqueuse sans perturber la phase organique de TEOS qui se maintient au-dessus de l'eau sans formation de gouttelettes. La réaction est considérée comme terminée au bout de 3 à 5 jours lorsque la phase organique a disparu. La consommation totale du TEOS est vérifiée ensuite par la détermination de la concentration massique par la méthode des extraits secs. Le diamètre des pré-germes est déterminé par analyse des clichés de MET.

Protocole 5.2 : Préparation des germes de silice par croissance ensemencée

Dans un ballon rodé, 455 mL d'éthanol, 35 mL d'ammoniaque, puis 10 mL de la suspension aqueuse de pré-germes de silice sont introduits sous agitation. La quantité de TEOS et sa vitesse d'ajout fixée à 0,5 mL/h sont contrôlés par un pousse-seringue automatique. La taille visée finale D_f des particules de silice, de diamètre initial connu D_i , introduits en concentration N_{silice} conservée constante lors de la croissance, ne dépend que de la quantité de précurseur de silice ajoutée V_{TEOS} selon l'équation 2 où M et ρ représentent respectivement les masses molaires et les masses volumiques :

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

La concentration massique en particules est déterminée par la méthode des extraits secs. Le diamètre des pré-germes est déterminé par analyse des clichés de MET.

Les pré-germes de silice ont été caractérisés par MET (Figure 43a). Le diamètre moyen, déterminé grâce au logiciel ImageJ sur un minimum de 300 particules, est de 28 nm avec un indice de polydispersité (PDI) de 1,01 calculé selon l'équation 3 où $\overline{D_w}$ et $\overline{D_n}$ sont respectivement les diamètres moyens en masse et en nombre.

$$PDI = \frac{\overline{D_w}}{\overline{D_n}} = \frac{\sum n_i}{\sum n_i d_i} \cdot \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{Équation 3}$$

De même, la distribution en taille moyenne des germes de silice est de 98 nm et le PDI de 1,004 (Figure 43b).

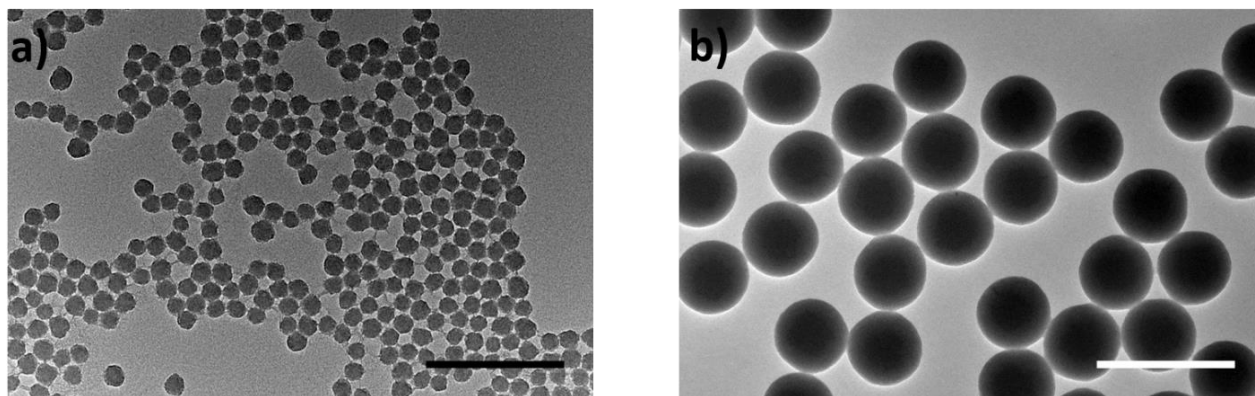


Figure 43 : Clichés de MET de (a) pré-germes de silice et de (b) germes de silice. Barres d'échelle : 200 nm.

Le tableau 1 résume les conditions de synthèse et les caractérisations physico-chimiques des lots de pré-germes et de germes de silice issues de leur croissance. La distribution en taille des

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

germes est systématiquement plus étroite que celle des pré-germes, ce qui justifie le procédé en deux étapes.

Tableau 1: Conditions expérimentales de synthèse de pré-germes (diamètre visé de 30 nm) et de leur recroissance en nanoparticules de silice (diamètre visé de 100 nm) et résultats des mesures de taille des particules par MET.

Pré-germes de silice			Nanoparticules de silice			
Diamètre (nm)	PDI	Concentration (en particules/L)	V _{TEOS} * (mL)	Diamètre (nm)	PDI	Concentration (en particules/L)
30	1,066	$9,8.10^{17}$	41	96	1,007	$2,3.10^{16}$
26	1,081	$5,2.10^{17}$	22	99	1,003	$1,2.10^{16}$
29	1,052	$2,6.10^{17}$	11	102	1,002	$5,8.10^{15}$

*volume de TEOS à ajouter pour 10 mL de pré-germes de silice

Pour toutes les préparations, nous obtenons des nanoparticules de silice de diamètre moyen voisin de 100 nm en accord avec la taille ciblée avec un écart maximal de 4%. Ces divergences peuvent être attribuées aux incertitudes lors de la mesure du diamètre ou de la détermination de la concentration des pré-germes. Donc, cette stratégie de croissance bi-séquentielle mise au point par Désert²⁹ est fiable et robuste pour la préparation de lots monodisperses en taille de colloïdes de silice.

Dans le but de faire germer et croître des nodules de polystyrène (PS) hydrophobes autour des particules de silice, il est nécessaire de modifier préalablement la surface des germes de silice naturellement hydrophile par greffage covalent en « milieu Stöber » d'un agent de couplage présentant des groupements copolymérisables selon le protocole 6.

Protocole 6 : Fonctionnalisation de la surface des germes de silice

Dans le réacteur contenant un volume de la dispersion de germes de silice, un volume calculé d'agent de couplage correspondant à la valeur nominale ciblée est introduit. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 3 h. Puis, il est porté à reflux et chauffé à 90°C pendant 1 h sous agitation. L'ammoniaque, l'éthanol et une partie de l'eau sont ensuite éliminés à l'évaporateur rotatif. Les particules sont alors transférées dans l'eau milliQ pour être dialysées contre l'eau milliQ, renouvelée régulièrement jusqu'à ce que son pH soit neutre (vérification par conductimétrie et/ou mesure de pH). La concentration massique est déterminée par la technique des extraits secs.

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Le taux de greffage nominal – calculé à partir d’une surface développée de germes de silice supposés non-poreux, parfaitement sphériques et de surface lisse – est déterminé en nombre de fonctions méthacrylate par unité de surface. Pour un taux de greffage d’agent de couplage d_{ac} , un volume V_{ac} – calculé par l’équation 4 – est ajouté au milieu hydro-alcoolique contenant les germes de silice.

$$V_{ac} = \frac{6 \cdot d_{ac} \cdot M_{ac} \cdot V_{silice} \cdot N_{silice}}{N_A \cdot \rho_{ac} \cdot \rho_{silice} \cdot D_{silice}} \quad \text{Équation 4}$$

Les particules modifiées en surface sont dispersées finalement dans l’eau. Malgré l’ajout en défaut du silane, aucune caractérisation particulière n’a été effectuée pour confirmer la présence et la concentration surfacique des groupes méthacrylate en surface. Le succès de l’étape suivante de polymérisation est la preuve de l’efficacité de cette fonctionnalisation.

2.3. Répétabilité du protocole de synthèse de monopodes par polymérisation en émulsionensemencée

Comme C. Hubert a réussi à favoriser largement le rendement en monopodes par un simple changement de la nature de l’agent de couplage, nous avons d’abord décidé de vérifier la répétabilité du protocole 7.³⁰ Le taux de fonctionnalisation des germes de silice de 100 nm étant fixé à 0,5 f/nm². La seule différence réside alors dans la taille des germes de silice qui est dans notre cas un peu plus grande (écart de 15 nm).

Protocole 7 : Polymérisation en émulsionensemencée du styrène avec un mélange NP30/SDS

Dans un ballon tricol de 250 mL, un volume calculé de la suspension de germes de silice fonctionnalisés et les volumes adéquats de NP30 et de SDS sont introduits. Un volume d’eau milliQ est ajouté au mélange afin d’obtenir un volume total de 50 mL. L’agitation est lancée et la solution est dégazée sous flux d’azote pendant 1 h à température ambiante. Ensuite, un volume de styrène est ajouté sous vive agitation. Après 20 minutes, le flux d’azote et la vitesse d’agitation sont réduits et le mélange est porté à 70°C. Quand la température est stabilisée, 1 mL d’une solution aqueuse contenant 25 mg de persulfate de sodium (0,46 g/L) préalablement dégazée est ajouté au mélange. La conversion du styrène est vérifiée par la méthode des extraits secs après 6 heures de réaction (deux échantillons de 1 mL placés dans l’étuve à 95°C).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Des lots de particules hybrides silice/PS ont été préparés et caractérisés par analyse statistique des clichés de MET sur la base minimale de 300 particules. Les multipodes contenant plusieurs cœurs de silice sont également pris en compte. Ainsi si l'un d'entre eux contient deux cœurs de silice, alors il compte pour deux objets indésirables. Ces sous-produits proviennent probablement de l'agrégation initiale des germes de silice ou d'une agrégation indésirable entre les particules durant la polymérisation. Dans le but d'améliorer leur dispersion, un traitement dans une cuve ultrasons de 10 min des NPs de silice précède toutes nos expériences de polymérisation.⁴⁷ L'un des paramètres importants de l'analyse MET est le réglage du contraste qui nous renseigne sur la densité électronique et l'épaisseur de l'échantillon traversé. A épaisseur équivalente, les cœurs de silice, plus denses électroniquement, apparaissent donc plus contrastés que les nodules de PS. Les caractéristiques des lots obtenus par polymérisation en présence de NPs de silice modifiées par l'un des deux agents de couplage (MMS ou MPS) et leurs rendements morphologiques par analyses statistiques des clichés de MET de la figure 44 sont reportées dans le tableau 2.

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Tableau 2: Conditions expérimentales de la synthèse et caractéristiques morphologiques des lots de particules hybrides obtenus à partir de germes de silice de 100 nm fonctionnalisés avec différents agents de couplage.

N° du lot		1	2	3	4	5	6
Conditions expérimentales	Agent de fonctionnalisation	MMS	MPS				
	Concentration en silice (en part/L)	7,3.10 ¹⁵					
	Ratio SDS/NP30 [tensioactifs] = 3 g/L	5/95					
	Concentration en styrène (en g/L)	89					
	Concentration en Na ₂ S ₂ O ₈ (en g/L)	0,46					
Composition finale du lot de multipodes	Taux de conversion styrène-polystyrène (en %)	76	92	90	88	86	79
	% de monopodes	-	54	45	63	42	51
	% de bipodes	-	33	25	29	36	24
	% de tripodes	-	9	14	6	14	13
	% de tétrapodes	5	3	15	-	7	10
	% de pentapodes	5	-	-	-	-	-
	% d'hexapodes	90	-	-	-	-	-
	% de multisilices	-	1	1	2	1	2
	D _{PS} des monopodes (en nm)	-	218	193	214	197	191
D _{ps} libres (en nm)	85	121	111	126	122	116	

Le tableau 2 montre que l'utilisation du MPS au lieu du MMS lors de la fonctionnalisation des germes de silice permet de passer de particules de type hexapodes à des particules de type monopodes majoritairement. Cependant, le rendement morphologique en monopodes atteint est d'environ 50%. En comparant les clichés de MET de la figure 44, nous remarquons aussi la présence considérable de latex libres (non pris en compte dans les statistiques morphologiques) avec les monopodes en fin de polymérisation. En fait, le MPS possède deux carbones de plus sur sa chaîne carbonée par rapport au MMS et rend ainsi les germes de silice légèrement plus organophiles à taux de greffage nominal équivalent. Il s'ensuit une plus grande affinité du PS pour la silice ; ce qui se traduit par un angle de contact plus faible entre eux. Par la suite, le nombre de nuclei initiaux et donc de nodules de PS formés diminue. Les résultats obtenus confirment à la fois les simulations antérieures concernant la diminution du nombre de podés au cours de la réaction

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

et la robustesse du protocole expérimental mis en place pour privilégier la morphologie monopode. Le faible rendement obtenu en monopodes comparé à celui d'Hubert (un seul lot pur à 96% en monopodes) pourrait être dû au diamètre des germes de silice légèrement plus élevé menant à l'élaboration de sous-produits présentant un nombre de nodules de PS plus important (2 à 4 nodules de PS).³¹ Les expériences effectuées sont donc répétables avec un rendement moyen en monopodes de 51 ± 8 %.

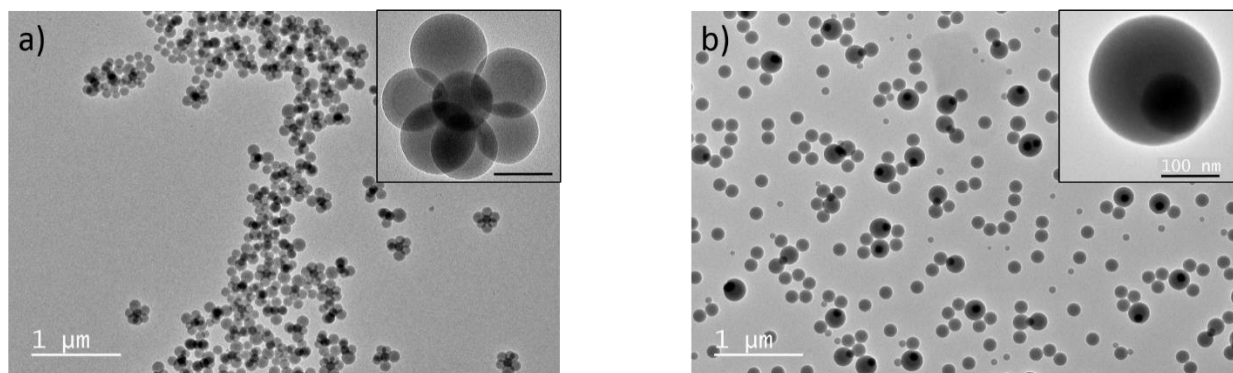


Figure 44 : Clichés de MET de colloïdes hybrides silice/PS de type (a) hexapodes pour les germes de silice fonctionnalisés par le MMS (lot N° 1) et (b) majoritairement monopodes pour les germes de silice fonctionnalisés par le MPS (lot N° 4). Barres d'échelle : 1 μm et 100 nm pour les encarts.

Nous avons alors mené une étude afin d'identifier les meilleures conditions de synthèse de monopodes possédant un cœur de silice de 100 nm. Nous avons principalement examiné l'impact des paramètres expérimentaux suivants : la nature du mélange de tensioactifs, la densité de greffage de l'agent de couplage et le temps de réaction. A noter que les nanoparticules de silice modifiées à $0,5 \text{ f/nm}^2$ par le MPS seront employées par la suite, sauf contre-indications.

2.4. Influence de la composition du mélange des tensioactifs

En général, une quantité de SDS plus importante conduit à une germination plus efficace. Par conséquent, les podés de PS sont plus nombreux et donc plus petits en fonction du temps de réaction.²⁹ En se servant d'un même lot de NPs de silice modifiées à $0,5 \text{ f/nm}^2$ avec du MPS, nous avons effectué des polymérisations en diminuant le pourcentage massique du SDS de 5% à 1% (expérience répétée 5 fois).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Tableau 3 : Conditions expérimentales de la synthèse et caractéristiques morphologiques des lots de particules hybrides suite à la diminution du ratio SDS/NP30.

N° du lot		7	8	9	10	11
Conditions expérimentales	Agent de fonctionnalisation	MPS				
	Concentration en silice (en part/L)	7,3.10 ¹⁵				
	Ratio SDS/NP30 [tensioactifs] = 3 g/L	1/99				
	Concentration en styrène (en g/L)	89				
	Concentration en Na ₂ S ₂ O ₈ (en g/L)	0,46				
Composition finale du lot de multipodes	Taux de conversion styrène-polystyrène (en %)	75	60	78	76	76
	% de monopodes	55	65	49	54	51
	% de bipodes	24	33	26	22	25
	% de tripodes	11	1	15	16	16
	% de tétrapodes	10	-	8	8	6
	% de pentapodes	-	-	-	-	-
	% d'hexapodes	-	-	-	-	-
	% de multisilices	-	1	2	2	2
	D _{PS} des monopodes (en nm)	141	178	191	187	189
D _{PS} libres (en nm)	85	127	124	122	125	

Les clichés de MET de la figure 45, prises au bout de 6 heures, montrent une très légère augmentation du rendement en monopodes. L'appauvrissement en SDS dans le milieu conduit généralement à une plus faible stabilisation des latex de PS ainsi le nombre de nodules de PS diminue alors que leur taille augmente significativement pour une même quantité initiale de styrène. Les taux de conversion styrène-polystyrène inférieur à 80% ne nous ont pas permis de déceler cet accroissement de taille. Les rendements en monopodes toujours limités à 55% nous ont incités à trouver un levier expérimental plus pertinent.

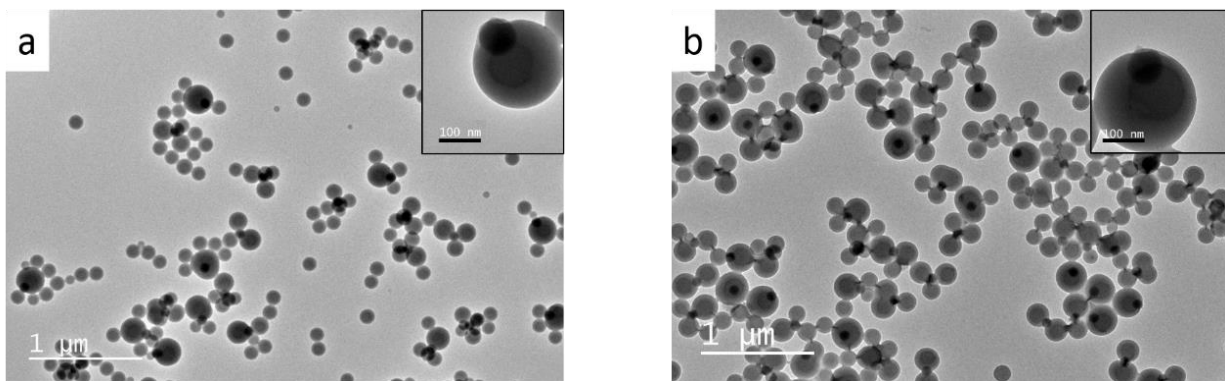


Figure 45 : Clichés de MET de colloïdes hybrides silice/PS des lots (a) N°3 et (b) N°7 obtenus à partir d'un même lot de NPs de silice. Barres d'échelle : 1 µm et 100 nm pour les encarts.

2.5. Influence du taux de greffage de MPS

Une gamme de densités de greffage d_{MPS} a été réalisée selon le protocole 6 sur un même lot de germes de silice de 100 nm de taille. Ensuite, des tests de polymérisation en émulsionensemencée par les différents lots de nanoparticules de silice modifiées ont été réalisés dans les mêmes conditions de synthèse (tableau 4).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Tableau 4 : Conditions expérimentales de la synthèse et caractéristiques morphologiques des lots de particules hybrides en fonction du taux de greffage initial de MPS sur les nanoparticules de silice.

N° du lot		12	13	14	15	16	17	18
Conditions expérimentales	Taux de greffage de MPS (f/nm^2)	0,3	0,6	0,6	0,6	0,7	1	2
	Concentration en silice (en part/L)	$7,3 \cdot 10^{15}$						
	Ratio SDS/NP30 [<i>tensioactifs</i>] = 3 g/L	5/95						
	Concentration en styrène (en g/L)	89						
	Concentration en $Na_2S_2O_8$ (en g/L)	0,46						
Composition finale du lot de multipodes	Taux de conversion styrène-polystyrène (en %)	95	63	88	68	60	64	70
	% de monopodes	17	99	97	98	98	99	-
	% de bipodes	38	-	-	1	-	-	-
	% de tripodes	32	-	-	-	-	-	-
	% de tétrapodes	11	-	-	-	-	-	-
	% de pentapodes	-	-	-	-	-	-	-
	% d'hexapodes	-	-	-	-	-	-	-
	% de multisilices	2	1	3	1	2	1	1
	D_{PS} des monopodes (en nm)	210	165	220	148	163	127	145
D_{ps} libres (en nm)	128	98	151	102	94	82	113	

Avec $d_{MPS} = 0,3 f/nm^2$, le rendement en monopodes est plus faible (17%) que celui obtenu initialement avec les germes de silice modifiés à $d_{MPS} = 0,5 f/nm^2$. Avec des modifications plus importantes, comme $d_{MPS} = 0,7$ ou $1 f/nm^2$, la population majoritaire d'objets obtenus correspond à des monopodes avec un rendement très élevé (98%). En fait, l'augmentation du taux de greffage de l'agent de couplage permet de diminuer l'angle de contact formé entre la phase polymère et la silice. Le PS en croissance mouille alors davantage la surface de la silice, ce qui favorise la coalescence des podes en un seul nodule. Nous avons trouvé que la fonctionnalisation des germes de silice de 100 nm de taille par $d_{MPS} = 0,6 f/nm^2$ (avec une répétabilité de 3 expériences) est suffisante, robuste et reproductible pour obtenir des lots très purs à 98% en monopodes (figure

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

46a). En revanche, il est important de trouver un moyen de tri des particules afin d'éliminer la grande quantité de particules de latex libres observées sur les clichés de MET.

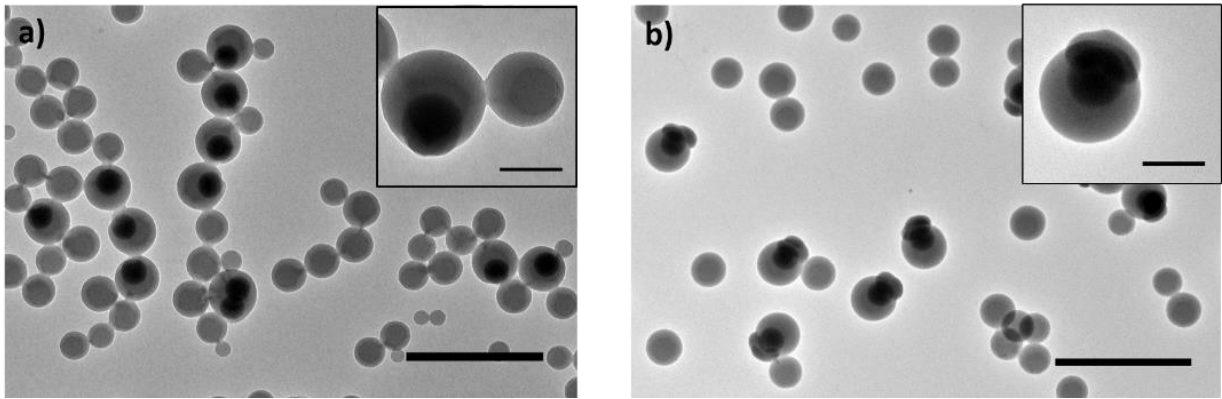


Figure 46 : Clichés de MET des monopodes du lot N° 13 avant (a) et après (b) recroissance du cœur de silice. Barres d'échelle : 500 nm et 100 nm pour les encarts.

Les clichés de MET des lots N° 14 à 17 sont très similaires à celui du lot N° 13. Il est difficile d'estimer la nature exacte de l'encapsulation c'est-à-dire si elle est totale ou incomplète. Ceci est dû à la projection bidimensionnelle des particules par MET ordinaire et aux différentes orientations des objets sur la grille. Nous avons alors décidé d'effectuer une recroissance du cœur de silice dans le but de vérifier son accessibilité. La recroissance du cœur de silice est conduite dans un milieu Stöber (mélange d'éthanol et d'ammoniaque) par ajout d'une quantité précise de TEOS selon le protocole 8.

Protocole 8 : Croissance de la silice centrale des particules hybrides silice/polystyrène

Dans un ballon rodé de 100 mL, 45,5 mL d'éthanol, 3,5 mL d'ammoniaque et 1 mL de la suspension de particules silice/PS sont introduits. Dans le but de croître la taille du cœur de silice jusqu'à 130 nm, un volume de 0,38 mL d'une solution de TEOS (à 10 % volumique dans l'éthanol) est ajouté à une vitesse contrôlée à 1 mL/h à l'aide d'un pousse-seringue automatique sous agitation pendant 4 heures à température ambiante. Finalement, les particules sont dispersées dans l'éthanol par deux cycles de centrifugation/redispersion à 12000 g pendant 10 minutes.

Nous constatons clairement sur les clichés de MET des figures 46b et 47a-47c la recroissance du germe initial de silice modifié à une d_{MPS} inférieure ou égale à 1 f/nm^2 . Ceci justifie la formation d'un nodule de PS en surface dont le mécanisme de germination et croissance sera discuté ultérieurement. La position du germe de silice par rapport au nodule de PS est un paramètre critique

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

difficile à contrôler expérimentalement. Dans notre cas, la majorité de la nanoparticule de silice est située juste sous la surface du nodule du PS. Alors que pour $d_{\text{MPS}} = 2 \text{ f/nm}^2$, cette recroissance n'a pas été observée ; ce qui peut être expliqué par une forte densité de fonctionnalisation qui provoque une encapsulation totale de la silice par une couche de PS se rapprochant alors d'une morphologie « cœur-écorce décentré » et l'observation d'une germination secondaire de la silice dans le milieu (figure 47d). En comparaison, Reculosa a montré une morphologie similaire lorsque des germes de silice de 125 nm sont modifiés par du MMS à 5 f/nm^2 .⁴¹ Tandis que Bourgeat-Lami et coll. ont obtenu des structures cœur-écorce $\text{SiO}_2@PS$ en milieu alcoolique à partir de NPs de silice de quelques centaines de nanomètre de diamètre fonctionnalisées par le MPS à $40 \mu\text{mol/m}^2$.^{48,49} Par contre, un phénomène de polyencapsulation a été observé pour les structures résultant de nanoparticules de silice de taille plus petites.

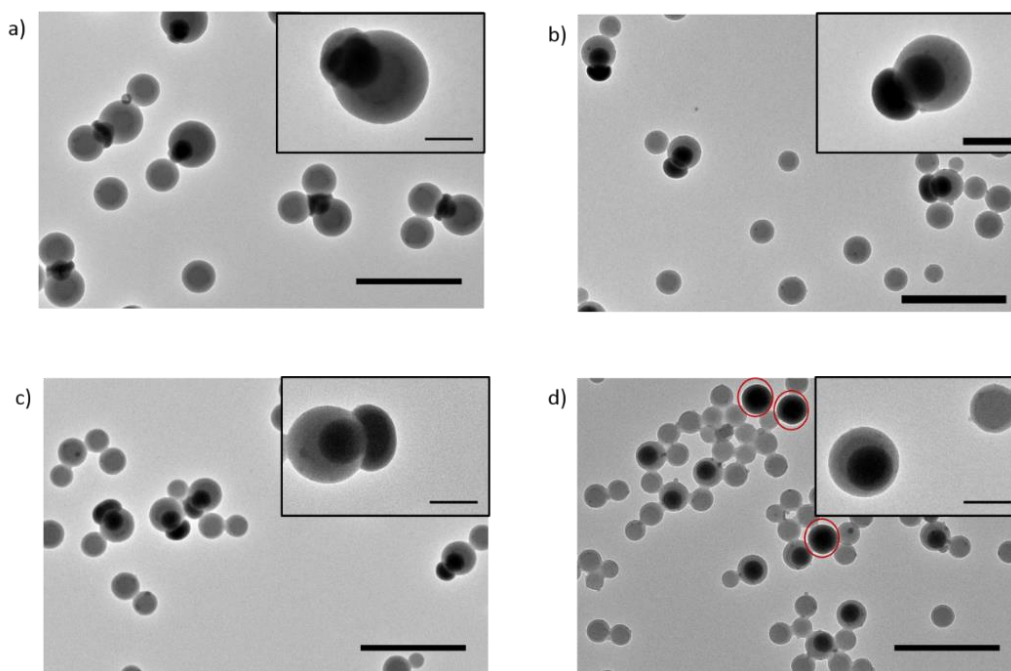


Figure 47 : Clichés de MET des particules hybrides silice/PS à des taux de greffage en MPS : d_{MPS} égale à (a) 0,3 ; (b) 0,7 ; (c) 1 ; (d) 2 f/nm^2 . Les cercles rouges indiquent la germination secondaire de la silice. Barres d'échelle : 500 nm et 100 nm pour les encarts.

En comparaison avec les études précédentes réalisées avec le MPS, nous trouvons qu'une légère augmentation du taux de fonctionnalisation de MPS (de 0,5 à $0,6 \text{ f/nm}^2$) est suffisante pour favoriser largement la croissance d'un unique nodule de PS sur le germe de silice. Tandis que la

transition d'une morphologie hexapode à celle monopode nécessite une quantité double ou triple de MMS selon la taille initiale du germe de silice.

2.6. Elimination des latex libres

Avant toute tentative d'assemblage des monopodes, nous avons cherché à éliminer la grande quantité de latex de PS libres observés sur les clichés de MET. Ces latex libres présentent une taille ainsi qu'une densité inférieure à celles des monopodes ($\rho_{\text{silice}} = 2,2 \text{ g/mL}$ et $\rho_{\text{polystyrène}} = 0,906 \text{ g/mL}$) et ils devraient donc être éliminés facilement par centrifugation. Sachant que toutes les particules monopodes du lot N°13 « tombent » par centrifugation à 9000 g pendant 15 minutes (surnageant transparent) ; nous avons d'abord choisi une vitesse inférieure qui est de 5000 g pendant 15 minutes. Suite à deux cycles de centrifugation, les clichés de MET montrent que les monopodes ainsi que tous les latex libres ont été récupérés (figure 48A). En diminuant davantage la vitesse à 2000 g pendant 15 minutes, le pourcentage de PS libre dans le milieu diminue progressivement de 83% à 56% suite à un premier cycle de centrifugation (figure 48B) et atteint 5% suite à un deuxième cycle (figure 48C). En d'autres termes, le lot de particules possède une pureté en monopodes de 95% et 5% de latex libres. Nous pouvons procéder à ce tri sans aucun risque de déstabilisation colloïdale des monopodes que ce soit dans l'eau ou dans l'éthanol. De plus, cette étape élimine toute incertitude lors de l'analyse statistique des rendements morphologiques. L'étape de centrifugation/redispersion est réalisée selon le protocole 9.

Protocole 9 : Elimination des latex libres

Un volume V de la suspension de monopodes est mélangé à un volume 9V d'éthanol ou d'eau. La suspension est agitée et les latex libres sont éliminés lors de deux cycles de centrifugation à 2000 g pendant 15 minutes suivies par une redispersion dans le même liquide.

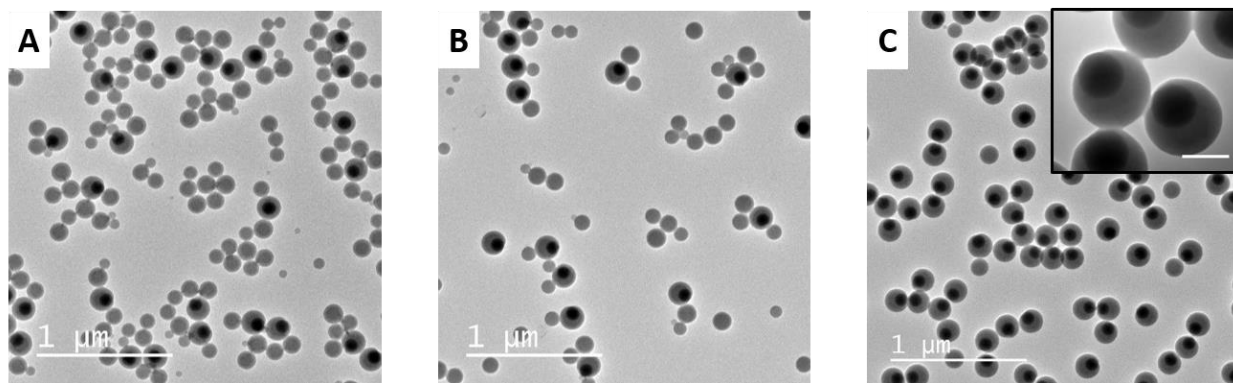


Figure 48 : Clichés de MET des monopodes du lot N°13 suite à un cycle de centrifugation/redispersion pendant 15 minutes à (A) 5000 g, (B) 2000 g et (C) 2000 g de la dispersion B. Barres d'échelle : 1 μm et 100 nm pour l'encart.

2.7. Vers la compréhension du mécanisme de croissance et d'arrangement des nodules de polystyrène autour des germes de silice fonctionnalisés

Dans le but de comprendre le mécanisme de germination-croissance des nodules de PS en surface des germes de silice, nous avons étudié la cinétique de formation des particules silice/PS possédant un cœur de silice fonctionnalisé respectivement à 0,5 et 0,6 f/nm^2 de MPS. Des prélèvements de la suspension de particules hybrides ont été effectués au cours du temps et la réaction a été arrêtée par l'ajout d'un inhibiteur de polymérisation (*i.e.* hydroquinone) et le stockage immédiat à 4°C.

Des comportements très différents ont été observés.

A $d_{\text{MPS}} = 0,5 \text{ f}/\text{nm}^2$, nous remarquons qu'en début de réaction le nombre de nodules de PS autour du germe de silice varie entre 1 et 4 (figure 49a). Le nombre de nodules de PS diminue au cours du temps, favorisant ainsi des particules de type monopodes au détriment des autres morphologies (figure 49b et 49c). Pour valider, une étude statistique a été réalisée sur les prélèvements au début de la réaction, après 3 heures et en fin de polymérisation (figure 49d). Le rendement en monopodes augmente progressivement de 33% à 65% au cours du temps (aucun tétrapode en fin de réaction). Ces résultats mettent en avant que les probabilités d'expulsion et de coalescence de nodules de PS sont favorisées au cours du temps. Alors que la présence de bipodes comme sous-produit en fin de réaction est attribuée à deux nodules plans qui n'ont pas de limite géométrique. Le temps de réaction est donc un paramètre important pour le contrôle morphologique des particules hybrides.

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Ces résultats sont en accord les travaux de thèse de Nguyen et justifie une nouvelle fois l'hypothèse fondatrice du modèle de Thill.²⁸ La germination du polystyrène est purement hétérogène : elle a lieu exclusivement à la surface des germes de silice.

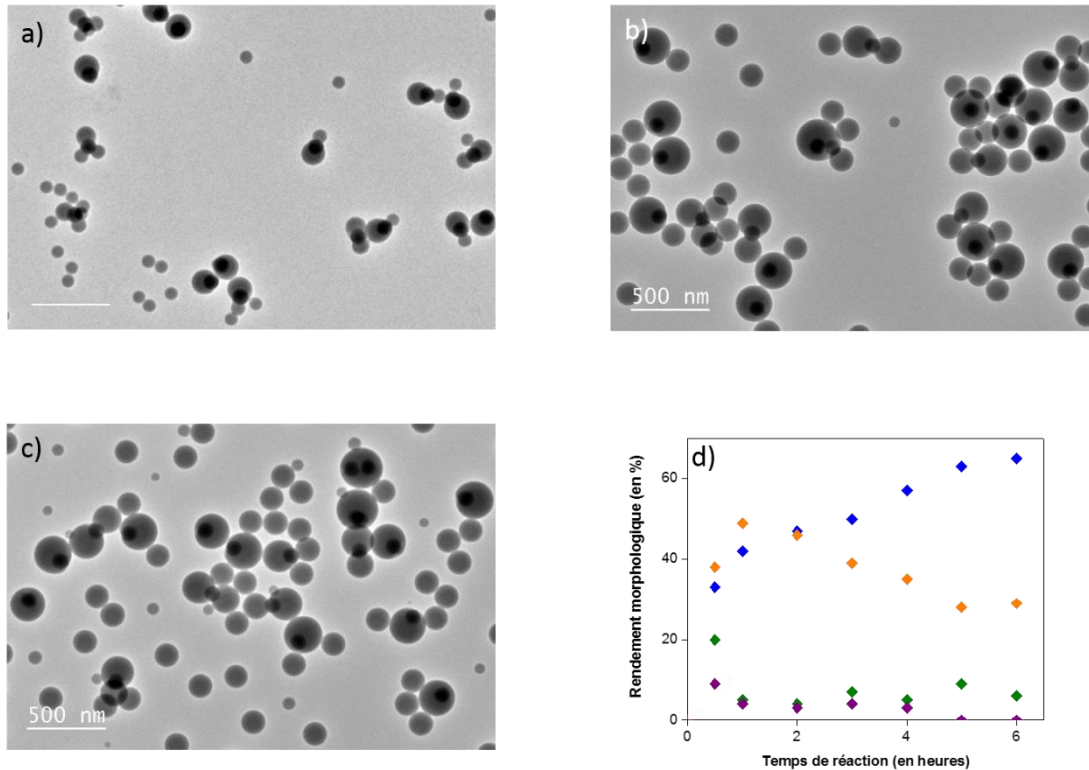


Figure 49 : (a-c) Clichés de MET des particules hybrides silice/PS à un taux de greffage en MPS de $0,5 \text{ f/nm}^2$ après a) 30 minutes, b) 3 heures et c) 6 heures de réaction ; (d) graphique représentant la distribution des morphologies obtenues en fonction du temps de réaction ; monopode (en bleu), bipode (en orange), tripode (en vert) et tétrapode (en violet). Barres d'échelle : 500 nm

A $d_{\text{MPS}} = 0,6 \text{ f/nm}^2$, le haut rendement morphologique en monopodes est atteint très tôt (figure 50a). Ensuite, seule la taille du nodule de PS augmente avec la conversion du monomère en polymère. Dans ces conditions, les nodules de PS en croissance mouillant fortement la surface des nanoparticules de silice ont coalescé très tôt en un seul nodule. Ce nodule est en surface avec un angle de contact plus faible que dans le cas précédent. Ce changement de régime fait plutôt référence à l'hypothèse d'une germination homogène. Par conséquent, les latex libres dans le milieu ne résultent pas de l'expulsion des nodules de PS de la surface de la silice, mais se forment indépendamment dans la phase aqueuse. Les clichés de MET de la figure 50 montrent les monopodes obtenus durant la polymérisation suite à un cycle de centrifugation/redispersion dans l'éthanol afin de distinguer clairement les morphologies obtenues. De façon générale, les latex

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

libres, quelle que soit leur origine, s'accroissent au cours du temps et nécessitent selon leur taille un à deux cycles de centrifugation/redispersion pour être éliminés.

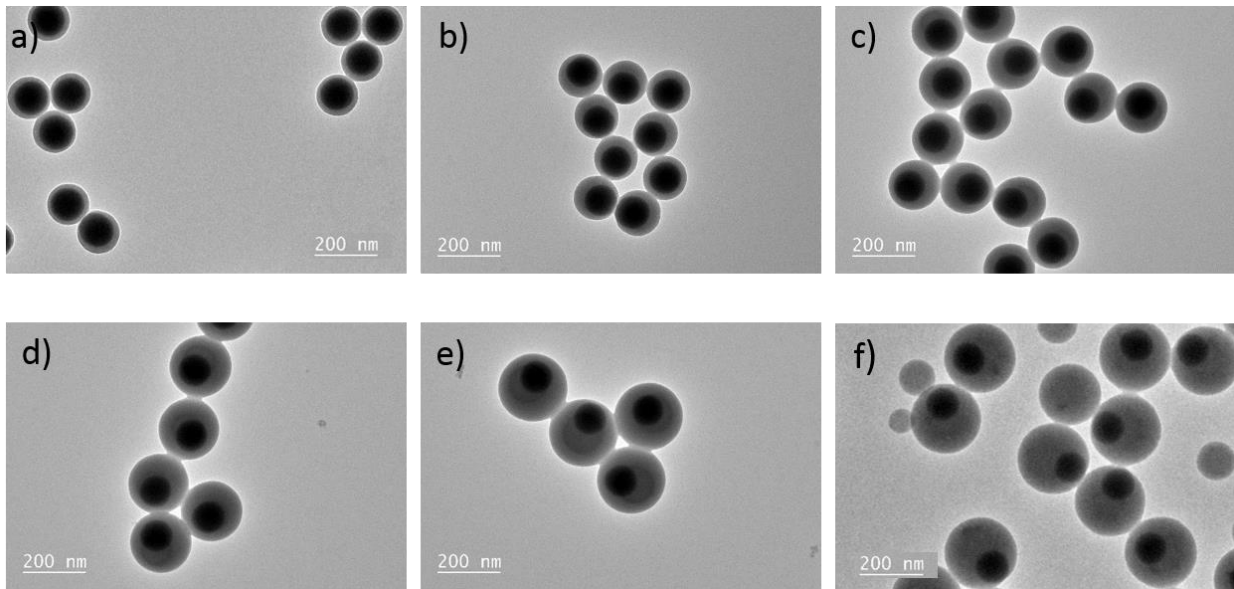


Figure 50 : Clichés de MET des particules hybrides silice/PS à un taux de greffage en MPS de $0,6 \text{ f/nm}^2$ après (a) 30 minutes, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 4 h et (f) 6 h de polymérisation. Barres d'échelle : 200 nm.

Nous pouvons ainsi tracer les courbes d'évolution du rendement en monopodes, du taux de conversion styrène-polystyrène et de la taille du nodule de PS des monopodes en fonction du temps de réaction pour les deux régimes (figure 51). L'observation des courbes de conversion du monomère montre les étapes de croissance des nuclei de PS et la fin de la polymérisation lorsque le plateau est atteint. La réaction est achevée au bout de 5 à 6 heures et la conversion finale est totale dans les deux cas. Les résultats mettent en évidence l'impact d'une légère augmentation de la densité de greffage du MPS : changement d'un système dont le nombre de nodules de PS diminue au cours de la polymérisation à un autre impliquant un seul nodule de PS dès le début de la réaction. Pour ce dernier cas, le nodule de PS est de taille identique quelle que soit la particule.

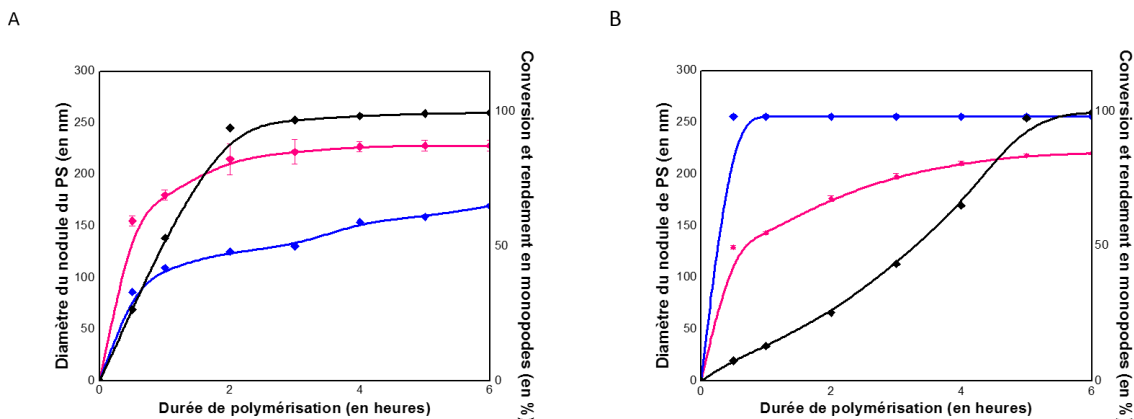


Figure 51 : Courbes d'évolution du taux de conversion du monomère en polymère (en noir), du rendement morphologique en monopodes (en bleu) et du diamètre du nodule de PS des monopodes (en rose) au cours d'une polymérisation en émulsion ensemencée par des nanoparticules de silice fonctionnalisées respectivement à (A) 0,5 et (B) 0,6 f/nm².

3. Elaboration de particules Janus SPC@SiO₂/polystyrène

Nous avons présenté en section 2 la synthèse optimisée de monopodes avec un cœur de silice de 100 nm. La seule variante ici par rapport au protocole précédemment présenté est l'emploi des SPC@SiO₂ comme germes durant la polymérisation.

3.1. Polymérisation en émulsion ensemencée par un mélange de nanoparticules de silice et de SPC@SiO₂

Les nanoparticules SPC@SiO₂ préparées au § 1. sont de taille comparable à celle des germes de silice tout en présentant un état de surface similaire même si elles présentent un indice de polydispersité plus élevé (écart-type de 10 nm). La concentration en particule finale n'est pas suffisante pour une polymérisation contenant $7,3 \cdot 10^{15}$ part/L de germes. La polymérisation selon le protocole 7 est alors effectuée à partir d'un mélange de nanoparticules de silice et de SPC@SiO₂ avec un rapport en concentration particulaire de 99/1. En fin de polymérisation, nous nous attendons à obtenir des colloïdes hybrides avec un cœur de silice et d'autres avec un cœur de SPC@SiO₂ avec un rapport en nombre identique. Ces derniers devraient pouvoir être séparés sous l'action d'un gradient magnétique (aimant permanent) (figure 52).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

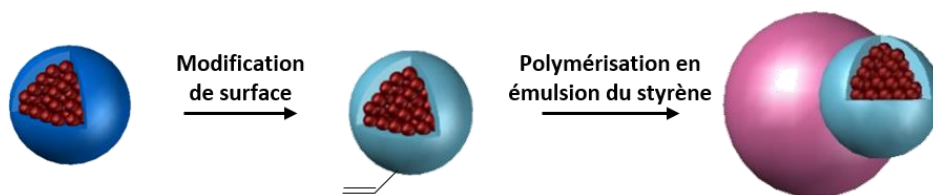


Figure 52 : Stratégie de synthèse de colloïdes hybrides dissymétriques SPC@SiO₂/PS.

Dans le but de vérifier l'impact de la modification préalable des SPC@silice avec le MPS (selon le protocole 6) et de leur stockage en milieu aqueux, l'observation par MET après chaque fonctionnalisation de surface a été effectuée. L'image de MET de la figure 53a des NPs cœur-écorce modifiées montre clairement la conservation de la couche de silice après fonctionnalisation à $d_{\text{MPS}} = 0,6 \text{ f/nm}^2$. Ensuite, ces NPs ont été introduites dans un milieu contenant une quantité de persulfate de sodium (même concentration que celle utilisée lors de la polymérisation) à 70°C pendant 6 heures. La conservation de la structure (figure 53b) nous assure qu'aucune réaction n'a lieu entre les radicaux anioniques persulfates (SO_4^-) de l'amorceur et les ions ferriques (Fe^{3+}) de la maghémite. Ces deux expériences confirment la stabilité des SPC@SiO₂ dans le milieu réactionnel de la polymérisation.

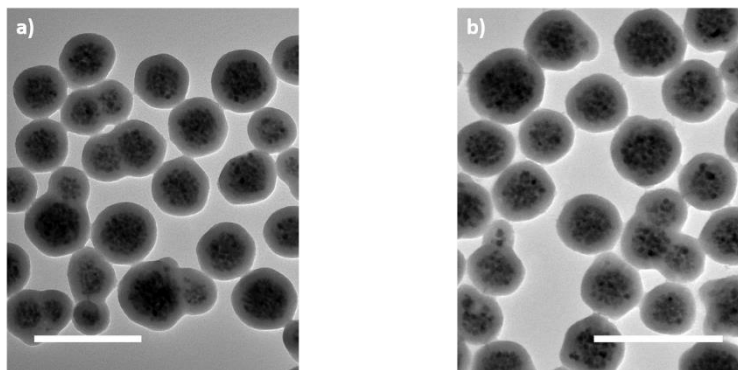


Figure 53 : Clichés de MET des SPC@SiO₂ fonctionnalisées avec du MPS à $0,6 \text{ f/nm}^2$ a) avant et b) après incubation pendant 6 heures dans un milieu aqueux contenant du persulfate de sodium à 70°C. Barres d'échelle : 200 nm.

Dans un premier temps nous avons réalisé la polymérisation en présence de nanoparticules de silice modifiées par le MPS à $0,6 \text{ f/nm}^2$ alors que les SPC@SiO₂ sont fonctionnalisées par le MPS à $0,3 \text{ f/nm}^2$. Le but de cette expérience est de mettre en évidence l'impact du taux de greffage des germes sur la morphologie finale des colloïdes hybrides. Nous espérons ainsi obtenir en fin de polymérisation, des monopodes avec un cœur de silice et des multipodes avec un cœur de

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

SPC@SiO₂. L'analyse statistique des particules obtenues montre la formation simultanément d'un nodule de PS sur les nanoparticules de silice et de 8 nodules de PS majoritairement (81% d'octopodes magnétiques, le reste étant entouré de 6 à 12 nodules de PS) sur les SPC@SiO₂ à l'issue de l'étape de polymérisation (figure 54a). Donc, ces résultats confirment que la fonctionnalisation des germes est une étape critique pour la maîtrise de la morphologie des colloïdes hybrides. Pour les germes de silice modifiés à $d_{MPS} = 0,3 \text{ f/nm}^2$ (lot N°12), le nombre de nodules de PS formés varie entre 1 et 4 alors que dans le cas des SPC@SiO₂ modifiées à un même taux de fonctionnalisation, le nombre de nodules de PS formés est plus important (6 à 12 nodules). Cette différence peut vraisemblablement être attribuée à la polydispersité de taille des SPC@SiO₂ par rapport aux NPs de silice, seule différence notable entre les lots de silice et de SPC@SiO₂. Ces résultats valident le concept de fabrication de multipodes à cœur de SPC@SiO₂ par polymérisation en émulsion du styrène. Enfin, la purification du lot est effectuée par trois cycles de séparation magnétique par un aimant permanent de 1 Tesla et de redispersion dans l'eau. Nous constatons qu'il est difficile de distinguer à faible grossissement les deux types de particules par simple observation en MET en raison de la faible différence de contraste entre la silice et le cœur magnétique. Les résultats se sont avérés peu satisfaisants puisqu'il reste environ 27% de monopodes dans le milieu (figure 54b). Ceci est probablement dû à l'aimantation à saturation relativement faible des nanoparticules magnétiques. Ce résultat nous a incités à mettre en place une polymérisation en présence de SPC@SiO₂ uniquement. Vu la faible quantité de SPC@SiO₂ disponible, la polymérisation sera alors optimisée en présence d'une quantité de germes inférieure à $7,3 \cdot 10^{14}$ part/L.

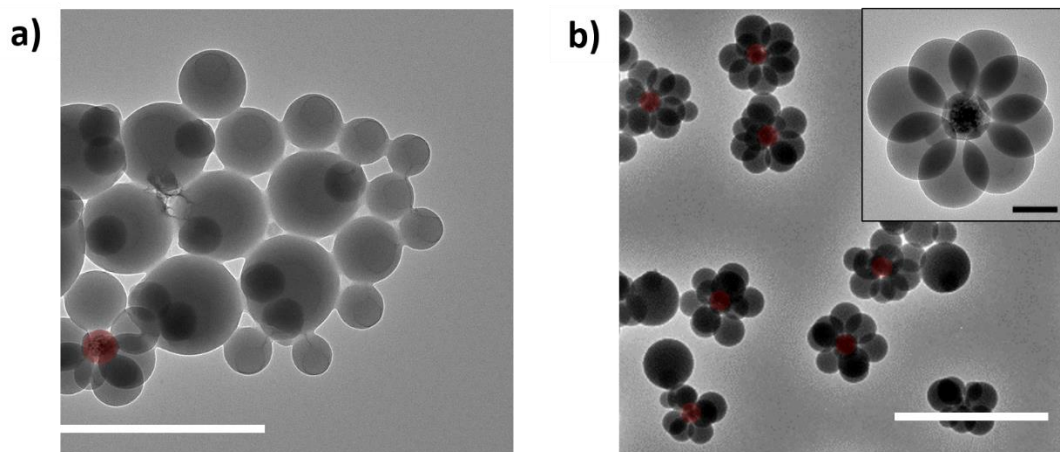


Figure 54 : Clichés de MET d'un mélange de monopodes avec un cœur de silice et d'octopodes avec un cœur de SPC@SiO₂ (en rouge) a) avant et b) après séparation magnétique. Barres d'échelle : 500 nm et 100 nm pour l'encart.

3.2. Optimisation de la préparation d'une faible quantité de particules Janus à partir de nanoparticules-modèles de silice

Nous avons décidé d'optimiser d'abord une polymérisation à partir d'une faible quantité de NPs de silice. En se basant sur les travaux de Ge *et al.* rapportés dans le chapitre I,⁵⁰ nous avons constaté qu'il est possible d'effectuer des polymérisations en présence d'une faible concentration en germes magnétiques. Dans ces travaux, les SPC organiques consolidées dans une épaisse couche de SiO₂ présentent une taille moyenne de 200 nm et elles sont préalablement modifiées en surface par un excès de MPS pour devenir organophiles. Ensuite, la polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par $1,72 \cdot 10^{11}$ part/L de germes est amorcée par le persulfate de potassium hydrosoluble. Comme les nanoparticules de silice sont synthétisées en grande quantité, nous avons alors optimisé les conditions expérimentales pour une polymérisation à partir de $4,8 \cdot 10^{14}$ part/L de germes de silice de 100 nm de taille modifiées par du MPS à $0,6 \text{ f/nm}^2$, soit 15 fois moins en terme de concentration de germes. La polymérisation est réadaptée à des concentrations en tensioactifs et en styrène inférieures à celles de la recette-modèle ; soit 0,2 g/L de tensioactifs (ratio de SDS/NP30 conservé à 5/95) et 56,8 g/L de styrène. Aussi, la concentration totale en amorceur persulfate de sodium est de 0,78 g/L et correspond donc à celle utilisée par Ge *et al.* Le volume total du mélange est réduit à 15 mL. Le protocole 10 décrit en détails cette polymérisation.

Protocole 10 : Polymérisation en émulsion du styrène,ensemencée par une faible quantité de germes

Dans un ballon tricol de 100 mL, un volume calculé de la suspension de germes de silice fonctionnalisés ($4,8 \cdot 10^{14}$ part/L) et un volume de tensioactifs à un ratio SDS/NP30 égale à 5/95 (3 mg) sont introduits. Un volume d'eau milliQ est ajouté au mélange afin d'obtenir un volume total de 15 mL. L'agitation est lancée et la solution est dégazée sous flux d'azote pendant 30 minutes à température ambiante. Puis, un volume de styrène (56,8 g/L) est ajouté sous vive agitation. Après 20 minutes, le flux d'azote et la vitesse d'agitation sont réduits et le mélange est porté à 70°C. Quand la température est stabilisée, 0,5 mL d'une solution aqueuse contenant 25 mg de persulfate de sodium (0,78 g/L) préalablement dégazée est ajouté au mélange. La conversion du styrène est vérifiée par extrait sec après 6 heures de réaction.

La figure 55a montre la formation de monopodes dès le début de la réaction de polymérisation. La taille moyenne du nodule de PS et la formation de latex libres sont plus importantes en fin de réaction (figure 55b). Ces résultats confirment le succès de la mise au point de la fabrication de monopodes par polymérisation en émulsion ensemencée par $4,8 \cdot 10^{14}$ part/L de NPs de silice (expérience répétée 6 fois). Afin d'étudier l'influence de la concentration en monomère sur la morphologie des monopodes, une polymérisation a été effectuée en présence de la moitié de la quantité de styrène initialement ajoutée (donc égale à 28,4 g/L). L'observation en MET montre que la morphologie monopode est conservée quel que soit le volume de styrène ajouté au milieu. De plus, l'analyse statistique des clichés de MET confirme à la fois la diminution du diamètre moyen du nodule de PS des monopodes (d'environ 35 nm) et l'augmentation de la quantité de latex libres (figures 55 c-d). Ceci met en avant que la diminution de la concentration du monomère entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation qui se traduit par une diminution du taux de conversion pour un temps de réaction identique. De plus, l'augmentation du ratio tensioactif/monomère favorise la formation de latex libres dans le milieu.

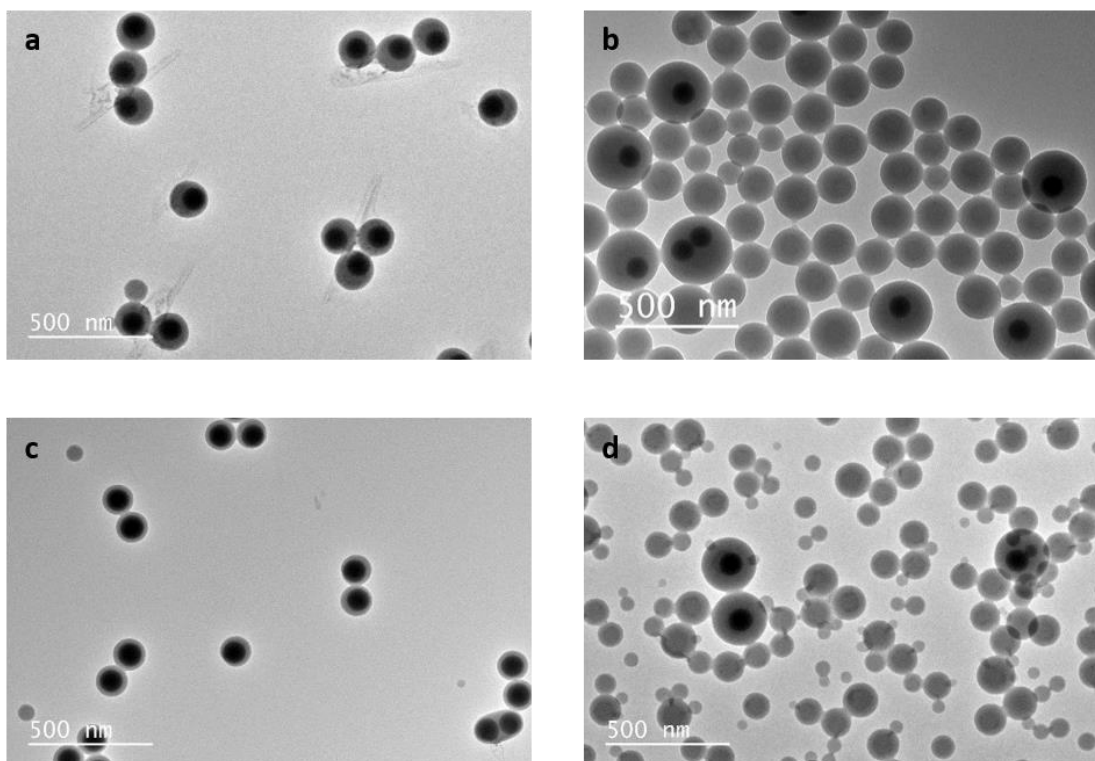


Figure 55 : Clichés de MET de monopodes issues d'une polymérisation ensemencée par $4,8 \cdot 10^{14}$ part/L de NPs de silice fonctionnalisées avec du MPS à $0,6 \text{ f/nm}^2$ à une concentration en styrène de (a-b) $56,8 \text{ g/L}$ et de (c-d) $28,4 \text{ g/L}$. Le temps de réaction est de (a-c) 30 minutes et (b-d) 6 heures. Barres d'échelle : 500 nm.

Par conséquent, ce protocole peut être facilement appliqué aux SPC@SiO_2 pour gagner du temps tout en évitant la présence de particules Janus non magnétiques dans le milieu.

3.3. Polymérisation en émulsion ensemencée par des $\text{SPC@SiO}_2/\text{PS}$

La distribution en taille et la porosité de la surface des NPs cœur-écorce magnétiques étant *a priori* plus importantes par rapport à celles des NPs de silice, nous avons alors réalisé des tests à différents taux de fonctionnalisation par le MPS afin de trouver les conditions optimales dans le but d'initier la formation d'un seul nodule de PS à la surface du cœur magnétique. La gamme de fonctionnalisation effectuée sur un même lot de SPC@SiO_2 est la suivante : $0,6$; 1 ; $1,5$ et $1,9 \text{ f/nm}^2$. Le tableau 5 présente les conditions de synthèse et les caractéristiques morphologiques des différents lots purement magnétiques obtenus présenté en figure 56.

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Tableau 5 : Conditions expérimentales de synthèse de particules hybrides magnétiques à partir de SPC@SiO₂ modifiées à des taux de fonctionnalisation différents et résultats correspondants en rendements morphologiques obtenus par analyse statistique des clichés de MET.

Lot		a	b	c	d	e	f
Conditions expérimentales	Taux de greffage de MPS (f/nm ²)	0,6	1	1,5	1,9	1,9	1,9
	Concentration en SPC@SiO ₂ (en part/L)	4,8.10 ¹⁴					
	Ratio SDS/NP30 3 mg de <i>tensioactifs</i>	5/95					
	Concentration en styrène (en g/L)	56,8					
	Concentration en Na ₂ S ₂ O ₈ (en g/L)	0,78					
Composition finale du lot de multipodes « magnétiques »	Taux de conversion styrène-polystyrène (en %)	88	76	66	93	85	91
	% de monopodes	4	3	44	90	96	94
	% de bipodes	9	6	30	1	0	2
	% de tripodes	4	14	19	-	-	-
	% de tétrapodes	4	30	6	-	-	-
	% de pentapodes	6	10	-	-	-	-
	% d'hexapodes	65	23	-	-	-	-
	% des autres multipodes	7	11	-	-	-	-
% de multisilices	1	3	1	9	4	4	

A $d_{\text{MPS}} = 0,6 \text{ f/nm}^2$, la polymérisation en émulsion du styrène conduit préférentiellement à l'élaboration d'hexapodes magnétiques (figure 56a) avec un rendement morphologique de 65%, relativement satisfaisant. Bien que notre but soit de ramener le nombre de nodules de PS à 1, ce résultat est très encourageant car les hexapodes magnétiques obtenus sont réguliers avec des nodules de PS de 175 nm. Une augmentation de la densité de greffage à 1 f/nm^2 aboutit à un mélange de multipodes magnétiques dont 30% sont sous forme de tétrapodes (figure 56b). Alors qu'une augmentation plus importante à $1,5 \text{ f/nm}^2$ induit la formation de 1 à 4 nodules de PS à la surface des SPC@SiO₂ dont la population majoritaire consiste en des monopodes. Par contre, le rendement en monopodes reste inférieur à 50% (44%) (figure 56c). Lorsque la polymérisation estensemencée par des SPC@SiO₂ fonctionnalisées à $d_{\text{MPS}} = 1,9 \text{ f/nm}^2$, le rendement en monopodes magnétiques augmente significativement et atteint 91% (figure 56d). Dans ce cas, l'énergie de

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

surface de la silice est abaissée, ce qui permet un bon mouillage par le polymère. Par conséquent, les nodules de PS en croissance coalescent et forment un seul nodule..

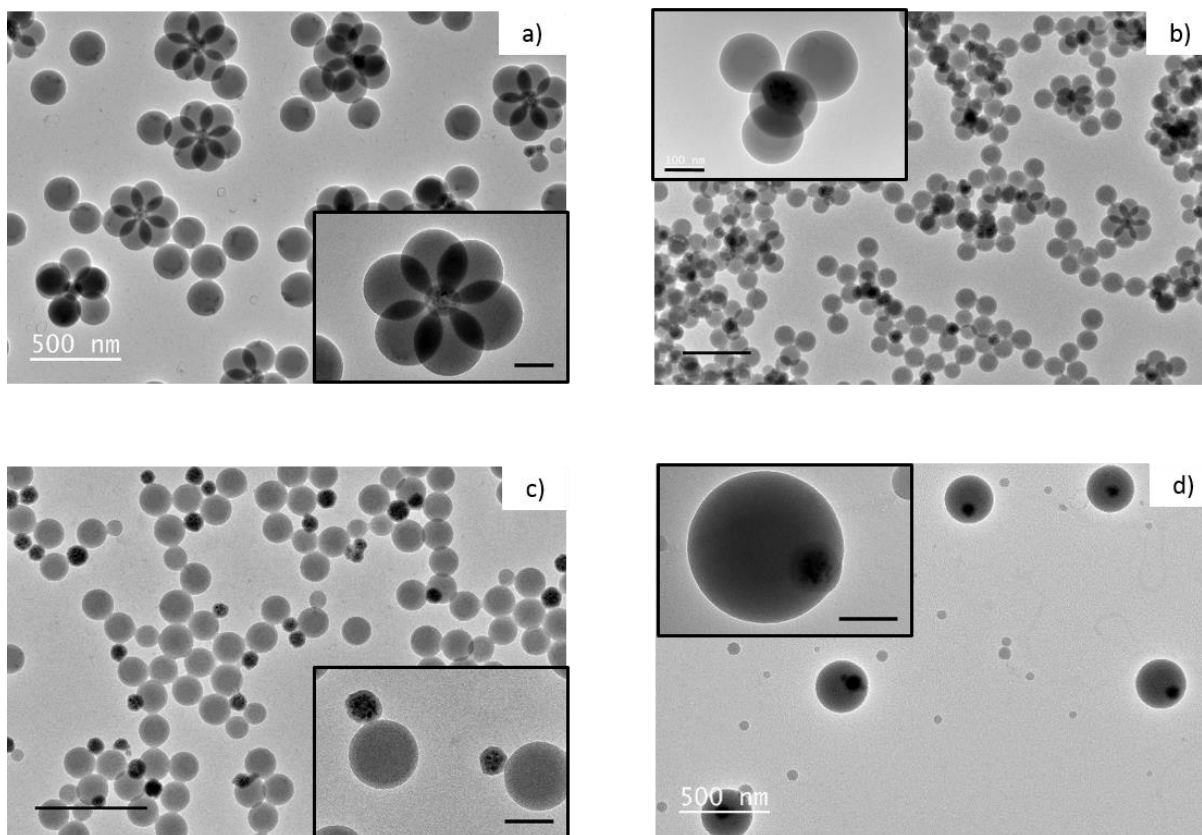


Figure 56 : Clichés de MET des particules hybrides SPC@SiO₂/PS à des taux de greffage en MPS : d_{MPS} = (a) 0,6 ; (b) 1 ; (c) 1,5 ; (d) 1,9 f/nm² (après élimination des latex libres pour d). Barres d'échelle : 500 nm et 100 nm pour les encarts.

Nous pouvons facilement contrôler le rapport de taille SPC@SiO₂/PS en vérifiant le diamètre moyen du nodule de PS des JPs magnétiques obtenus. Des prélèvements du lot (f) ont été effectués au cours du temps et la réaction a été arrêtée par ajout d'un inhibiteur de polymérisation (*i.e.* hydroquinone) et stockage immédiat à 4°C. Ensuite, deux cycles de centrifugation/redispersion à l'éthanol à 12000 g pendant 10 minutes ont été effectués pour éliminer le reste du styrène. Les latex libres ont également été éliminés du milieu par centrifugation. Au bout de 30 minutes, le ratio est de 1/1,55 alors qu'il atteint des valeurs de 1/2,16 et 1/2,44 après 3 heures et 6 heures de réaction respectivement (figure 57). La conversion styrène-polystyrène se traduit alors par un accroissement de la taille du nodule de PS des JPs magnétiques.

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

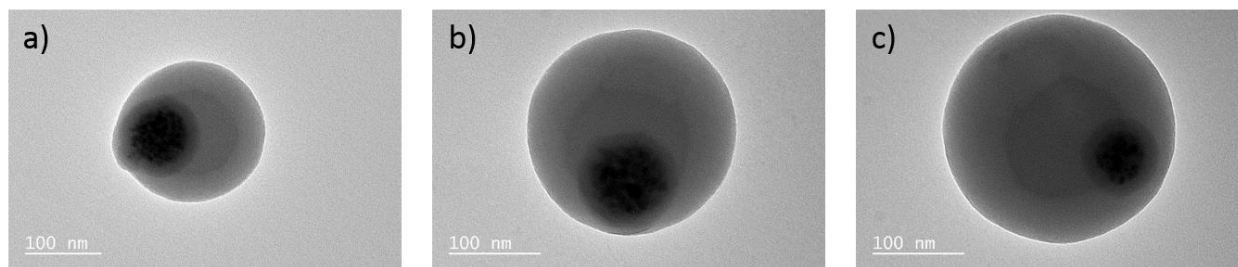


Figure 57 : Clichés de MET de JPs magnétiques issues de la polymérisation ensemencée par $4,8 \cdot 10^{14}$ part/L de SPC@SiO₂ fonctionnalisées par du MPS à $1,9 \text{ f/nm}^2$ à un temps de réaction de a) 30 minutes, b) 3 heures et c) 6 heures. Barres d'échelle : 100 nm.

La spectroscopie dispersive en énergie STEM (MET à balayage) - EDX utilisée en mode cartographie fournit des informations chimiques sur les différents éléments atomiques présents dans les couches analysées. Cette technique est basée sur les réactions d'ionisation des atomes de l'échantillon lorsqu'il est soumis au bombardement électronique. Le résultat de l'analyse de l'une des MJPs de l'échantillon (f) met en évidence la présence des principaux éléments atomiques : fer, silicium et carbone (figure 58). Le fer correspond à la zone la plus contrastée du cliché de STEM donc à la SPC magnétique. Alors que la couche à base de silicium se réfère à la silice encapsulant les SPC. Nous observons aussi l'élément carbone de forte intensité à la surface de la silice, ce qui est attribué à l'encapsulation partielle par un nodule de PS. Tandis que le carbone de faible intensité détecté au fond de la cartographie appartient au film de carbone recouvrant la surface des grilles de MET de cuivre. Cette analyse confirme donc l'obtention de MJPs.

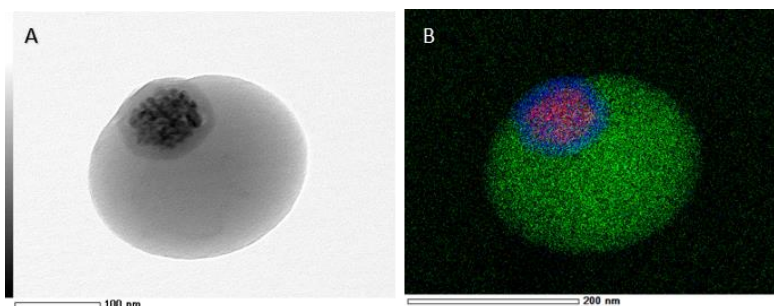


Figure 58 : Cliché de STEM (A) et cartographie EDS (B) d'une particule hybride dissymétrique magnétique. Vert = Carbone, Bleu = Silicium, Rouge = Fer. Barres d'échelle : 100 nm (A) et 200 nm (B).

Nous avons alors démontré à travers ces expériences que la polydispersité de taille des germes est un autre paramètre critique à considérer pour le contrôle de nos morphologies recherchées. En particulier, nous avons observé au cours de cette étude de manière surprenante, que le taux de

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

greffage optimal pour la morphologie JPs magnétiques est plus grand que celui des monopodes à cœur de silice. Dans le but de vérifier ces conditions à la recette-modèle, nous avons effectué une polymérisation avec un mélange de germes de silice modifiés à $d_{MPS} = 0,6 \text{ f/nm}^2$ (99%) et des SPC@SiO₂ modifiés à $d_{MPS} = 1,9 \text{ f/nm}^2$ (1%). Suite à la séparation magnétique, le cliché de MET de la figure 59 montre la formation d'un seul nodule de PS à la surface du cœur de silice et du cœur magnétique (quelques multisilices sont observées dans le milieu). Donc, le contrôle précis de l'augmentation du taux de greffage de l'agent de couplage est le moyen le plus facile pour favoriser la formation d'un nodule de PS à la surface des particules de silice ou des SPC@SiO₂. Selon ces conditions, nous espérons réaliser une synthèse de MJPs à l'échelle du gramme, si nous avons à disposition une quantité suffisante de germes SPC@SiO₂.

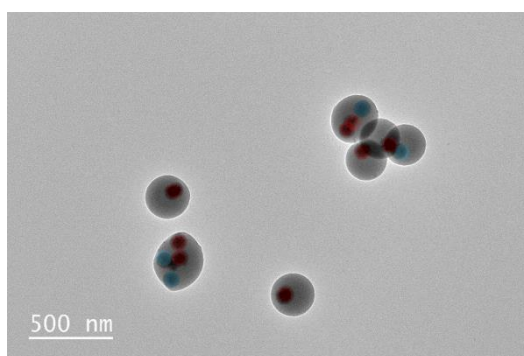


Figure 59 : Cliché de MET de JPs avec un cœur de silice (en bleu) et avec un cœur de SPC@SiO₂ (en rouge), après séparation magnétique. Quelques multisilices sont observées dans le milieu. Barre d'échelle : 500 nm.

Par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser la recroissance du cœur inorganique des MJPs pour vérifier son accessibilité. Toutefois, nous sommes confiants dans l'obtention de la morphologie monopode magnétique pour les raisons suivantes : 1) leur rendement inférieur à 50% lorsque les SPC@silice sont fonctionnalisées par le MPS à des taux de greffage inférieurs ou égaux à $1,8 \text{ f/nm}^2$ et 2) leur rendement élevé lorsque les SPC@silice sont fonctionnalisées par du MPS à $1,9 \text{ f/nm}^2$ ainsi que la présence de bipodes magnétiques comme sous-produits dans le même lot, ce qui élimine la possibilité d'encapsulation totale des SPC@silice dans de telles conditions (par exemple les lots d et f).

4. Conclusion

Pour conclure, des nanoparticules Janus présentant un unique patch magnétique ont été synthétisées avec succès par polymérisation en émulsion ensemencée. La fabrication de particules magnétiques a été réalisée par assemblage de nanoparticules superparamagnétiques en supraparticules colloïdales (SPC) magnétiques. L'encapsulation ultérieure des SPC dans une couche de silice s'effectue en deux étapes. La première repose sur l'échange des composantes organiques par les polysiloxanes et rend ainsi les SPC purement inorganiques. Alors que la seconde conduit à une couche de silice en surface des SPC d'épaisseur bien définie de faible rugosité. Les mesures magnétiques montrent la conservation des propriétés de superparamagnétisme pour les supraparticules possédant un volume élevé. Ces propriétés magnétiques permettent d'éviter le risque de couplage magnétique entre les particules en absence de champ. Le resserrement de la distribution de taille des supraparticules par purification aboutit à des nanoparticules d'environ 100 nm de diamètre, en accord avec la taille visée pour le patch magnétique. Etant donnée la faible quantité finale de ces nanoparticules, nous avons optimisé les conditions expérimentales de synthèse de particules Janus avec des germes-modèles de silice de taille similaire. Les nanoparticules magnétiques et celles de silice ont un état de surface similaire et sont facilement fonctionnalisées en surface. Nous avons montré que les paramètres expérimentaux de la polymérisation en émulsion ensemencée permettent de contrôler de façon précise le nombre de nodules de polystyrène à la surface des nanoparticules de silice fonctionnalisées par un alkoxysilane. La fonctionnalisation de surface par l'agent de couplage MPS, présentant une chaîne alkyle plus longue que celle du MMS à un taux de fonctionnalisation constant, augmente l'affinité du polystyrène pour la silice. Ceci aboutit à des nanoparticules de silice présentant un faible nombre de nodules de PS (1 à 4). L'augmentation du taux de greffage par le MPS augmente la mouillabilité de la surface des nanoparticules de silice, ce qui force les nodules de polystyrène en croissance à coalescer dès le début de la réaction conduisant rapidement à un nodule unique. La morphologie monopode obtenue a été vérifiée par la recroissance du cœur de silice émergeant de sa surface. Par ailleurs, la grande quantité de latex libres formés dans le milieu a été facilement éliminée par centrifugation. Finalement, l'application des conditions de synthèse aux MJPs s'est avérée plus délicate que prévue notamment en raison de la faible quantité de supraparticules disponible. Ceci nous a conduit à définir de nouvelles conditions de polymérisation en émulsion

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

ensemencée permettant l'emploi de quantités plus faibles de germes et nous l'avons appliquée avec succès aux supraparticules. Nous avons démontré au cours de cette étude que la polydispersité de taille des supraparticules est un autre paramètre critique à considérer pour le contrôle morphologique puisque le taux de greffage optimal pour la morphologie MJPs est plus grand que celui des JPs modèles. Des lots très purs de particules Janus magnétiques présentant un seul patch magnétique de 100 nm de diamètre ont finalement été obtenus, mais en très faible quantité.

Références

1. Deng, H., Li, X., Peng, Q., Wang, X., Chen, J. & Li, Y. Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres. *Angew. Chemie Int. Ed.* 44, 2782–2785 (2005).
2. Frey, N. A., Peng, S., Cheng, K. & Sun, S. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications in Bioimaging and Magnetic Energy Storage. *Chem. Soc. Rev.* 38, 2532–2542 (2009).
3. Wintzheimer, S., Granath, T., Oppmann, M., Kister, T., Thai, T., Kraus, T., Vogel, N. & Mandel, K. Supraparticles: Functionality from Uniform Structural Motifs. *ACS Nano* 12, 5093–5120 (2018).
4. Lu, Z. & Yin, Y. Colloidal Nanoparticle Clusters: Functional Materials by Design. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6874–87 (2012).
5. Xia, Y. & Tang, Z. Monodisperse inorganic supraparticles: formation mechanism, properties and applications. *Chem. Commun. (Camb)*. 48, 6320–6336 (2012).
6. Guo, J., Yang, W. & Wang, C. Magnetic colloidal supraparticles: design, fabrication and biomedical applications. *Adv. Mater.* 25, 5196–214 (2013).
7. Duguet, E., Delville, M.-H. & Mornet, S. Synthesis and Characterisation of Iron Oxide Ferrite Nanoparticles and Ferrite-Based Aqueous Fluids. in *Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications* 47–72 (2011).
8. Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C. & Kim, W.-S. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16, 023501 (2015).
9. Braconnot, S., Eissa, M. M. & Elaissari, A. Morphology Control of Magnetic Latex Particles Prepared from Oil in Water Ferrofluid Emulsion. *Colloid Polym. Sci.* 291, 193–203 (2013).
10. Rocha, N., Mendes, J., Durães, L., Maleki, H., Portugal, A., Geraldes, C. F. G. C., Serra, A. & Coelho, J. Poly(ethylene glycol)-block-poly(4-vinyl pyridine) as a versatile block copolymer to prepare nanoaggregates of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem. B* 2, 1565–1575 (2014).
11. Ditsch, A., Laibinis, P. E., Wang, D. I. C. & Hatton, T. A. Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Langmuir* 21, 6006–18 (2005).
12. Fresnais, J., Berret, J.-F., Frka-Petesic, B., Sandre, O. & Perzynski, R. Electrostatic Co-Assembly of Iron Oxide Nanoparticles and Polymers: Towards the Generation of Highly Persistent Superparamagnetic Nanorods. *Adv. Mater.* 20, 3877–3881 (2008).
13. Paquet, C., Pagé, L., Kell, A. & Simard, B. Nanobeads highly loaded with superparamagnetic nanoparticles prepared by emulsification and seeded-emulsion polymerization. *Langmuir* 26, 5388–96 (2010).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

14. Adumeau, L. Développement de stratégies de biofonctionnalisation de surface de nano-objets pour des applications biologiques. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2015).
15. Massart, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Trans. Magn.* 17, 1247–1248 (1981).
16. Koksharov, Y. A. Magnetism of Nanoparticles : Effects of Size , Shape , and Interactions. in *Magnetism of nanoparticles : Effects of size, shape , and interactions* (ed. Gubin, S. P.) 197–254 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009).
17. Lobaz, V., Klupp Taylor, R. N. & Peukert, W. Highly magnetizable superparamagnetic colloidal aggregates with narrowed size distribution from ferrofluid emulsion. *J. Colloid Interface Sci.* 374, 102–110 (2012).
18. Antonietti, M. Polyreactions in miniemulsions. *Prog. Polym. Sci.* 27, 689–757 (2002).
19. Qiu, P., Jensen, C., Charity, N., Towner, R. & Mao, C. Oil phase evaporation-induced self-assembly of hydrophobic nanoparticles into spherical clusters with controlled surface chemistry in an oil-in-water dispersion and comparison of behaviors of individual and clustered iron oxide nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 17724–32 (2010).
20. Lacava, J., Ouali, A.-A., Raillard, B. & Kraus, T. On the behaviour of nanoparticles in oil-in-water emulsions with different surfactants. *Soft Matter* 10, 1696–704 (2014).
21. Vamvakidis, K., Mourdikoudis, S., Makridis, A., Paulidou, E., Angelakeris, M. & Dendrinou-Samara, C. Magnetic hyperthermia efficiency and MRI contrast sensitivity of colloidal soft/hard ferrite nanoclusters. *J. Colloid Interface Sci.* 511, 101–109 (2018).
22. Rosen, M. J. *Surfactant and interfacial phenomena.* (2004).
23. De Palma, R., Peeters, S., Van Bael, M. J., Van den Rul, H., Bonroy, K., Laureyn, W., Mullens, J., Borghs, G. & Maes, G. Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible. *Chem. Mater.* 19, 1821–1831 (2007).
24. Kralj, S. & Makovec, D. Magnetic Assembly of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Clusters into Nanochains and Nanobundles. *ACS Nano* 9, 9700–9707 (2015).
25. Si-Han Wu, a C.-Y. M. and H.-P. L. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3862–3875 (2013).
26. Reculosa, S. Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2004).
27. Perro, A. Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2006).
28. Nguyen, D. Etudes de la nucléation contrôlé de latex polymère à la surface des nanoparticules d'oxyde pour l'élaboration de colloïdes hybrides structurés. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2009).
29. Desert, A. Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2011).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

30. Hubert, C. Ingénierie de particules et assemblages à l'échelle colloïdale. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2016).
31. Perro, A., Duguet, E., Lambert, O., Taveau, J.-C., Bourgeat-Lami, E. & Ravaine, S. A Chemical Synthetic Route towards 'Colloidal Molecules'. *Angew. Chemie Int. Ed.* 48, 361–365 (2009).
32. Reculosa, S., Poncet-Legrand, C., Ravaine, S., Mingotaud, C., Duguet, E. & Bourgeat-Lami, E. Syntheses of Raspberry-like Silica/Polystyrene Materials. *Chem. Mater.* 14, 2354–2359 (2002).
33. Désert, A., Hubert, C., Fu, Z., Moulet, L., Majimel, J., Barboteau, P., Thill, A., Lansalot, M., Bourgeat-Lami, E., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis and Site-Specific Functionalization of Tetravalent, Hexavalent, and Dodecavalent Silica Particles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52, 11068–11072 (2013).
34. Hubert, C., Chomette, C., Désert, A., Sun, M., Treguer-Delapierre, M., Mornet, S., Perro, A., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis of multivalent silica nanoparticles combining both enthalpic and entropic patchiness. *Faraday Discuss.* 181, 139–146 (2015).
35. Chomette, C. Design and synthesis of plasmonic meta-atoms from patchy particles. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2015).
36. Chomette, C., Duguet, E., Mornet, S., Yammine, E., Manoharan, V. N., Schade, N. B., Hubert, C., Ravaine, S., Perro, A. & Treguer-Delapierre, M. Templated Growth of Gold Satellites on Dimpled Silica Cores. *Faraday Discuss.* 191, 105–116 (2016).
37. Désert, A., Chaduc, I., Fouilloux, S., Taveau, J.-C., Lambert, O., Lansalot, M., Bourgeat-Lami, E., Thill, A., Spalla, O., Ravaine, S. & Duguet, E. High-yield preparation of polystyrene/silica clusters of controlled morphology. *Polym. Chem.* 3, 1130 (2012).
38. Perro, A., Reculosa, S., Bourgeat-Lami, E., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis of hybrid colloidal particles: From snowman-like to raspberry-like morphologies. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 284–285, 78–83 (2006).
39. Perro, A., Nguyen, D., Ravaine, S., Bourgeat-Lami, E., Lambert, O., Taveau, J.-C. & Duguet, E. Planar submicronic silica–polystyrene particles obtained by substrate-directed shaping. *J. Mater. Chem.* 19, 4225 (2009).
40. Harkins, W. D. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization 1. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1428–1444 (1947).
41. Reculosa, S., Poncet-Legrand, C., Perro, A., Duguet, E., Bourgeat-Lami, E., Mingotaud, C. & Ravaine, S. Hybrid Dissymmetrical Colloidal Particles. *Chem. Mater.* 17, 3338–3344 (2005).
42. Hubert, C., Chomette, C., Désert, A., Sun, M., Treguer-Delapierre, M., Mornet, S., Perro, A., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis of Multivalent Silica Nanoparticles Combining Both Enthalpic and Entropic Patchiness. *Faraday Discuss.* 181, 139–146 (2015).
43. Thill, A., Désert, A., Fouilloux, S., Taveau, J.-C., Lambert, O., Lansalot, M., Bourgeat-Lami, E., Spalla, O., Belloni, L., Ravaine, S. & Duguet, E. Spheres Growing on a Sphere:

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

- A Model to Predict the Morphology Yields of Colloidal Molecules Obtained through a Heterogeneous Nucleation Route. *Langmuir* 28, 11575–11583 (2012).
44. Désert, A., Morele, J., Taveau, J.-C., Lambert, O., Lansalot, M., Bourgeat-Lami, E., Thill, A., Spalla, O., Belloni, L., Ravaine, S. & Duguet, E. Multipod-like silica/polystyrene clusters. *Nanoscale* 8, 5454–5469 (2016).
 45. Hartlen, K. D., Athanasopoulos, A. P. T. & Kitaev, V. Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays. *Langmuir* 24, 1714–1720 (2008).
 46. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62–69 (1968).
 47. Véronique, M. Synthesis and design of optical nanoresonators for the visible wavelength. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2018).
 48. Bourgeat-Lami, E. & Lang, J. Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media. *J. Colloid Interface Sci.* 197, 293–308 (1998).
 49. Corcos, F., Bourgeat-Lami, E., Novat, C. & Lang, J. Poly(styrene-*b*-ethylene oxide) copolymers as stabilizers for the synthesis of silica-polystyrene core-shell particles. *Colloid Polym. Sci.* 277, 1142–1151 (1999).
 50. Ge, J., Hu, Y., Zhang, T. & Yin, Y. Superparamagnetic Composite Colloids with Anisotropic Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8974–8975 (2007).

Chapitre II. Synthèse de particules Janus avec un lobe de polystyrène

Chapitre III.

Assemblage en milieu solvant des particules Janus

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

Comme nous avons constaté dans le chapitre I, des structures complexes résultent de l'auto-assemblage des particules Janus magnétiques *via* des interactions capillaires, électrostatiques ou hydrophobes. Ces dernières seront exploitées pour assembler de manière contrôlée les particules Janus amagnétiques et magnétiques obtenues précédemment. Ces JPs servent de briques élémentaires puisqu'elles présentent simultanément une partie répulsive et une autre attractive selon la force motrice de l'assemblage déployé. De façon très originale, nous considérons le lobe inorganique répulsif et le lobe polymère hydrophobe à caractère « collant », c'est-à-dire attractif dans un mélange de bon/mauvais solvant du polymère. Ainsi, leur auto-assemblage est discret - limité en nombre - et aboutit donc à des structures à zéro dimension. Le rapport de taille des domaines inorganique et polymère, contrôlable par l'étape de polymérisation en émulsion, est un paramètre d'assemblage déterminant durant l'assemblage. Nous présenterons dans ce chapitre l'assemblage avec les JPs silice/PS qui sera reproduit par la suite avec les JPs magnétiques. Enfin des voies de production de particules de PS présentant plusieurs patches magnétiques seront abordées.

1. Etat de l'art sur l'assemblage colloïdal induit en milieu solvant

1.1. Comportement des macromolécules dans un mélange bon/mauvais solvants

La stratégie d'assemblage de JPs à lobe de polymère repose sur des interactions privilégiées entre les macromolécules constituant le nodule PS en contrôlant la composition du solvant. Les macromolécules de PS ne sont pas solubles dans des solvants polaires protiques, par exemple l'éthanol ou l'eau. Elles se trouvent alors à l'état contracté c'est-à-dire non collant lorsqu'elles sont dispersées dans un mauvais solvant du polymère. En revanche, les macromolécules de PS sont solubles dans des solvants polaires aprotiques comme le tétrahydrofurane (THF) et le diméthylformamide (DMF). Par conséquent, les molécules du bon solvant sont susceptibles de développer des interactions avec les macromolécules de PS étant donné que les phénomènes de plastification, de gonflement et de dissolution du polymère se produisent successivement pour des quantités ajoutées de bon solvant de plus en plus importantes. Le tableau 6 recense les paramètres

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

de solubilité de Hildebrand du PS ainsi que de ses principaux solvants et non-solvants.¹ Le paramètre de solubilité est calculé par la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion des molécules. En d'autres termes, les composés présentant des paramètres de solubilité proches sont plus miscibles.

Tableau 6 : Paramètres de Hildebrand du polystyrène et de plusieurs solvants communs.

Solvant	Eau	Éthanol	DMF	THF	PS
Paramètre de Hildebrand (MPa ^{1/2})	47,9	26	24,8	18,6	15,6-21,1

1.2. Exemples d'assemblages colloïdaux

Le processus d'auto-assemblage des JPs se produit si au moins deux nodules de PS plastifiés/gonflés par un solvant viennent en contact l'un de l'autre. Etant dispersés dans un milieu polaire, ils peuvent alors s'attirer par interactions hydrophobes et fusionner facilement par enchevêtrement physique des chaînes. Lorsque le solvant est éliminé, les chaînes peuvent rester enchevêtrées et ainsi assurer la cohésion mécanique de l'assemblage. Cette méthode d'assemblage permet de faire l'analogie avec la technologie de collage de matières plastiques avec des solvants.² Le PS, plastique à faible énergie de surface (33 mN/m pour le PS), est capable de coller sur lui-même par dissolution dans un solvant ou un mélange de solvants. Les promoteurs d'adhésion à base de solvant les plus employés sont le toluène, le chloroforme, le chlorure de méthylène et la méthyléthylcétone. Aussi, des solutions de PS à 10-30 % dans un solvant ou des colles époxy peuvent servir au collage. Ce dernier peut s'effectuer à froid ou à chaud (aux alentours de 60 °C). A noter que pour le PS, la masse molaire minimale pour observer un enchevêtrement de chaînes efficace est de 19 000 g/mol.

Les exemples dans la littérature de tels assemblages colloïdaux impliquent essentiellement des nanoparticules inorganiques, mais aussi quelques exemples portant sur des particules de copolymères à blocs.³ La forme et les faces d'un nanocrystal présentent généralement une réactivité de surface sélective selon l'arrangement des atomes. Ainsi, des nanobâtonnets d'or de 42 nm ont été recouverts préférentiellement sur les faces longitudinales {100} d'une double couche de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) tandis que les plans les plans cristallographiques

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

{111} exposés aux deux extrémités sont dépourvus de CTAB.⁴ Ensuite, Kumacheva *et al.* ont utilisé cette différence de réactivité de surface pour greffer aux deux extrémités laissées libres des macromolécules de PS monofonctionnalisées par un groupement terminal thiol ($M_n = 12,000$ g/mol).⁵ Le processus d'auto-assemblage est ensuite induit par l'ajout d'une quantité précise d'eau à la dispersion de NPs dans le DMF ou le THF, réduisant ainsi la solubilité du PS. La force motrice de l'assemblage est la diminution de l'énergie de solvation mise en jeu entre les NPs. Par conséquent, les NPs voisines présentant un polymère à caractère collant, tendent à s'assembler afin de minimiser l'énergie de surface du système.⁶ Les nanoparticules s'assemblent sous forme de chaînes ou de structures cycliques quand elles sont soumises à des mélanges DMF/eau à 94/6% volumique et 80/20% volumique respectivement (figure 60). Le mélange THF/eau est plus mauvais que celui DMF/eau pour les nanobâtonnets amphiphiles, ainsi le nombre de NPs assemblés augmente à un ratio volumique égal (structure multi-chaînes ou nanosphères). Toutes les structures auto-assemblées obtenues présentent une zone de polymère aux alentours de 5,3 nm. L'assemblage des NPs commence dès qu'elles sont dispersées dans un mélange binaire approprié et s'achève en quelques heures à température ambiante.



Figure 60 : a) Représentation schématique d'un nanobâtonnet d'or amphiphile. Images de MEB de leur auto-assemblage dans un mélange DMF/eau à b) 94/6% volumique et c) 80/20% volumique. Barres d'échelle : 100 nm. Les encarts illustrent le comportement d'assemblage.⁵

De plus, les travaux du même groupe ont montré que les nanobâtonnets présentant des macromolécules de PS thiolées de masses molaires plus importantes ($M_n = 30,000$ g/mol) s'assemblent préférentiellement côte à côte dans le mélange DMF/eau.⁷ Par conséquent, le degré de polymérisation (DP) des structures linéaires augmente. Ils ont également vérifié quantitativement, par des approches faisant appel à des mécanismes de polymérisation simples, que la polymérisation s'effectue selon un processus de croissance par étapes.⁸ D'une façon très intéressante, ils ont pu contrôler le DP des chaînes en utilisant des JPs oxyde de fer/or traitées

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

ultérieurement par un échange de ligand en deux étapes ; par fonctionnalisation respectivement par du polyéthylène glycol à terminaison dopamine puis par des macromolécules de PS à terminaison thiol.⁹ En outre, l'ajout d'un sel à un tel mélange binaire est connu comme un moyen complémentaire pour favoriser l'effet hydrophobe entre des JPs à lobe de PS.^{10,11} Le sel permet d'écranter sélectivement les charges de surface des particules et de diminuer les interactions répulsives. Par contre, ces travaux ont démontré que le sel a pour effet de diminuer la solubilité du PS greffé sur les nanobâtonnets décrits précédemment.¹² Ainsi, la cinétique d'assemblage dans des mélanges binaires augmente significativement. A noter que les particules tendent à s'agréger de manière aléatoire et irréversible à partir d'une concentration seuil en sel.

Par ailleurs, Liz-Marzan *et al.* ont synthétisé des nanoparticules d'or en forme d'haltère (longueur de $66,1 \pm 5,9$ nm) dont les extrémités présentent des chaînes de PS (longueur totale égale à $87,0 \pm 5,9$ nm).¹³ L'ajout d'une quantité précise d'eau à une dispersion dans le milieu THF/DMF augmente la polarité du solvant et induit alors l'assemblage des NPs. La forme des clusters obtenus est gouvernée par les contraintes stériques des nanoparticules. Ces derniers s'assemblent parallèlement en dimère alors qu'elles s'assemblent en dimère croisé lorsqu'elles sont soumises à une encapsulation au sein de micelles polymères. La zone centrale de contact de deux NPs assemblées est de 3,5 nm, ce qui correspond à une bicouche de CTAB. Cette méthode est versatile car l'inhibition de la croissance du cluster peut être effectuée par l'ajout d'un copolymère. Les molécules de ce dernier ont tendance à encapsuler les clusters par une couche organique uniforme.

En s'inspirant de ces études et des travaux préliminaires d'Hubert,¹⁴ la méthode d'assemblage induit en milieu solvant a été mise au point à l'ICMCB dans le cadre de la thèse de Li.¹⁵ Il a étudié l'assemblage des NPs de silice à un ou deux lobes de PS sous forme de cluster (100-200 nm) et de chaîne (assemblages 1-D) respectivement. Les JPs, obtenues par des étapes de polymérisation en émulsion comprenant des processus de gonflement et de séparation de phases,¹⁶ présentent un rapport de taille PS/particule entre 0,32 et 1. L'assemblage robuste en clusters avec un nombre maximal d'agrégation de 4 est obtenu lorsqu'une fraction volumique de DMF entre 30-50 % est ajoutée à une dispersion de JPs (de concentration égale à $5,3 \cdot 10^{14}$ part/L) dans de l'éthanol (figure 61).¹⁷ Le nombre maximal d'agrégation dépasse 30 lorsque l'étape d'incubation est suivie d'une centrifugation. Dans les travaux précédents de Kumacheva *et al.*, toutes les chaînes de PS sont greffées à la surface des NPs inorganiques, ainsi le non-solvant est ajouté à une dispersion dans le

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

THF ou le DMF. Tandis que dans le cas de Li, l'ordre d'ajout des liquides est inversé puisque la majorité des chaînes des nodules n'est pas greffée.¹⁸ Pour un rapport de taille entre 0,32 et 0,62 ; plus le lobe de PS est grand, plus le nombre moyen d'agrégation est élevé, ce qui est en accord avec le contrôle des assemblages par l'encombrement stérique des lobes non collants. Par contre, le nombre moyen d'agrégation diminue pour des rapports de taille plus importants. Cela a été attribué à une population de chaînes de taille modérée ($M_n = 200,000$ g/mol) résultant de la polymérisation du styrène gonflé au moment de la dissymétrisation. En fait, la décomposition de l'amorceur AIBN organophile en plusieurs radicaux libres favorise la probabilité des réactions de terminaison. Ceci pourrait alors expliquer que les assemblages soient partiellement réversibles en raison d'une plus grande fraction de chaînes de PS plus courtes engendrant des liaisons moins fortes au sein du cluster. Ces objets présentent une morphologie inverse par rapport aux multipodes présentés dans le chapitre précédent.¹⁹

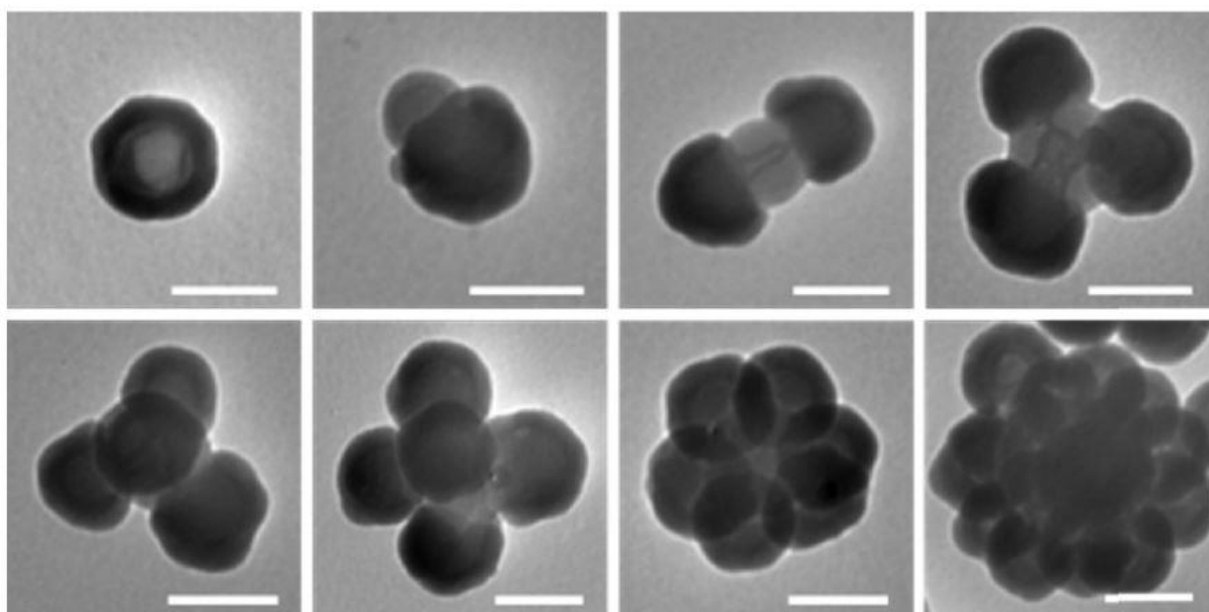


Figure 61 : Clichés de MET des clusters structurés PS/silice obtenus par assemblage de NPs silice/PS induit en milieu solvant sous différentes conditions expérimentales. Barres d'échelle : 100 nm.¹⁵

D'autre part, l'assemblage plus complexe de NPs de silice à deux lobes de PS (de $3,6 \cdot 10^{13}$ part/L) a été réalisé dans un mélange THF/eau 70/30 en introduisant une quantité de chlorure de sodium (NaCl). Les bipodes présentent un cœur de silice de 155 ou de 190 nm alors qu'une dissolution des chaînes de PS non greffées a été effectuée. Toutes les particules sont assemblées pour une

concentration en sel de 6mM après 43 heures d'incubation. Il a été montré que le mécanisme de croissance des chaînes repose sur un processus de polymérisation par étapes. Ces chaînes de 6 μm de longueur présentent un degré de polymérisation d'environ 60.

2. Assemblage des particules Janus silice/PS induit en milieu solvant

Dans un premier temps, nous avons examiné l'assemblage des particules Janus silice/PS après élimination des latex libres (figure 62). La grande quantité de JPs à disposition nous a permis d'étudier l'impact de plusieurs paramètres expérimentaux tels que la nature du solvant, le ratio du mélange binaire, la concentration en JPs, la température et le temps d'incubation. Les résultats des assemblages étudiés sont obtenus par analyse quantitative et qualitative des clichés de MET.

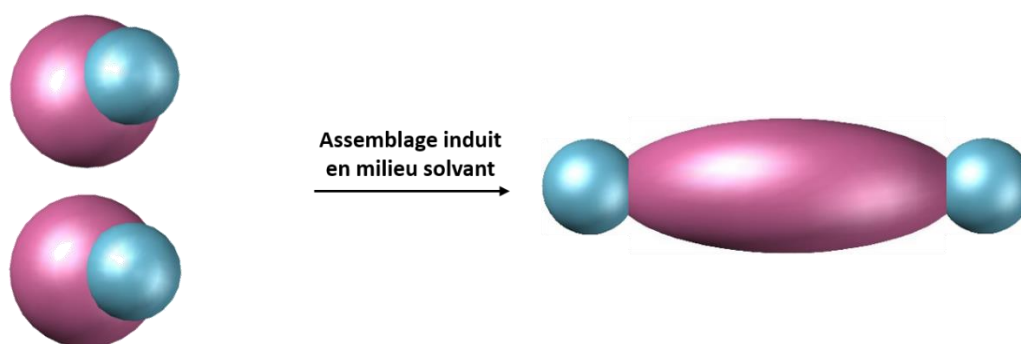


Figure 62 : Schéma représentatif de l'assemblage de deux monopodes à lobe de PS collant en cluster.

2.1. Caractérisation physico-chimique des monopodes silice/polystyrène

Dans notre étude, le lot de monopodes N°13 est utilisé pour toutes les expériences d'assemblage. Les travaux précédents ont démontré par analyse STEM-EDX la présence de chaînes résiduelles de macromolécules PS chimiquement greffées.¹⁹ Il a été montré aussi que les latex libres résultant de cette étape ont une masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) et en masse (\overline{M}_w) de 540 000 g/mol et 980 000 g/mol respectivement.^{18,20} Ces valeurs de masse de chaînes enchevêtrées sont identiques quelle que soit la morphologie des multipodes car ils résultent du même processus de polymérisation. Nous posons l'hypothèse que les chaînes greffées à la surface de la silice sont de même taille.²¹ Le potentiel de surface des monopodes est mesuré par zétamétrie.

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

Cette technique permet de déterminer la charge électrique des particules à partir de leur mobilité électrophorétique, connaissant la viscosité et la constante diélectrique du milieu dispersant. Les monopodes présentent un rapport de taille silice/PS de 1,65. Le potentiel zêta est de -27,8 mV à pH = 4,7. La charge globale négative des particules contribue à des forces de répulsion électrostatiques dominantes et donc à la stabilité des JPs dans l'eau.

Comme la majorité des chaînes de PS n'est pas greffée, l'assemblage est induit par l'ajout d'un volume précis de bon solvant du PS à une dispersion de monopodes dans un mauvais solvant de PS. Les valeurs de concentrations en monopodes sont données après dispersion dans le mélange binaire. Dans la suite de notre étude, le nombre de monopodes assemblés est désigné par le nombre d'agrégation N , par exemple $N = 1$ pour un monopode intact, $N = 2$ quand l'agrégat est constitué de deux monopodes, etc. Le rendement exprimé en % de monopodes qui ont conduit au cluster et la composition du lot sont vérifiés par MET par analyse statistique d'au moins 250 particules.

2.2. Essai d'assemblage dans un mélange THF/eau en ajoutant du sel

Dans un premier temps, nous avons voulu exploiter des conditions proches de celles utilisées par Kumacheva en terme d'assemblage des NPs *via* les chaînes de polymères essentiellement greffées à la surface des NPs.²² Par la suite, nous avons procédé à la dissolution des nodules de PS par lavage au bon solvant du PS afin de garder juste les chaînes de PS greffées de manière covalente. La masse molaire moyenne du PS dans notre système est plus importante que celle du système de Kumacheva où \overline{M}_n varie entre $5 \cdot 10^3$ et $5 \cdot 10^4$ g/mol. Suite à l'étape de dissolution, les monopodes sont dispersés dans le THF. Ensuite, nous avons tiré profit des chaînes de PS résiduelles pour favoriser l'assemblage des particules dans un mélange THF/eau/NaCl.

Protocole 11 : Dissolution des nodules de PS

Un excès volumique de DMF de 10 fois est ajouté à la suspension de monopodes (de concentration $7,3 \cdot 10^{15}$ part/L). La solution est ensuite concentrée à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le maximum d'éthanol ou d'eau. Le transfert des NPs de silice dans du DMF est indiqué par l'aspect du milieu réactionnel qui passe de blanc à incolore (la silice et le DMF ont des indices de réfraction similaires : $n_{\text{DMF}} = 1,4305$ et $n_{\text{silice amorphe}} = 1,4585$ à 20°C pour $\lambda = 589$ nm). Les chaînes de PS solubilisées sont ensuite éliminées par 3 cycles de centrifugation/redispersion dans le THF à 12000 g pendant 10 minutes. Avant la

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

préparation de la grille de MET, les particules sont dispersées dans l'éthanol par 2 cycles de centrifugation/redispersion à 12000 g pendant 10 minutes.

Protocole 12 : Assemblage des JPs dans un mélange THF/eau en ajoutant du NaCl

L'assemblage est réalisé dans une bouteille en verre de 25 mL fermée avec un bouchon en polypropylène. Un volume de monopodes (de concentration $2,52 \cdot 10^{14}$ part/L) dans du THF sont dispersés dans 5 mL d'un mélange THF/eau où 30 % du volume est une solution aqueuse de NaCl à 20 mM. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant un jour. L'échantillon à caractériser est directement préparé par le dépôt d'une goutte sur la grille de MET.

Après dissolution du PS, les particules sont dispersées dans l'éthanol par deux cycles de centrifugation/redispersion à 12000 g pendant 10 minutes avant d'être observées au MET. Les chaînes de PS greffées ne sont pas observables sur le cliché de MET de la figure 63a. Ceci s'explique par l'absence de l'étape antérieure de regrossissement du cœur de silice des monopodes (selon le protocole 8). En fait, les nodules de PS servent de masque à la croissance des NPs de silice, ce qui permet de révéler la présence du PS résiduel au fond des cavités.²⁰ Mais, nous avons abandonné cette étape de recroissance préalable dans le but de maintenir la taille des NPs de silice égale à 100 nm. La figure 63b montre le résultat de l'assemblage des monopodes (de concentration $2,52 \cdot 10^{14}$ part/L) dispersés dans un mélange THF/eau à 70/30% volumique en ajoutant goutte à goutte une certaine quantité de NaCl à 20 mM. Quelques clusters à $N = 2$ (zone de PS de 4,5 nm de taille) sont observés alors que 98% des JPs restent isolées. Ceci confirme à la fois l'existence du PS résiduel collant et l'élaboration de très petits clusters. En comparaison avec les travaux de Kumacheva, les forces de répulsion pour notre système sont plus importantes car la taille des nanoparticules est plus grande que celle des nanobâtonnets d'or. Ainsi, la mobilité des nanoparticules est réduite en raison des nanostructures plus grandes. Le faible rendement en clusters est donc principalement attribué à des répulsions électrostatiques dominantes dans notre système. Afin d'améliorer le rendement en clusters, l'effet de plusieurs paramètres peut être étudié comme le ratio volumique du mélange binaire, la concentration en NPs, la concentration en sel, etc. En fait, la morphologie des structures auto-assemblées semble être loin de notre définition pour une particule à patches, notamment d'un point de vue morphologique selon la figure 62. Bien que la morphologie finale était prévisible, cette voie mériterait d'être testée car elle était simple à mettre en œuvre et elle nous a appris que notre stratégie d'assemblage nécessite de favoriser les

interactions hydrophobes entre les NPs au détriment des interactions répulsives. Pour la suite de l'étude, nous avons donc abandonné cette idée de dissolution préalable du nodule de PS.

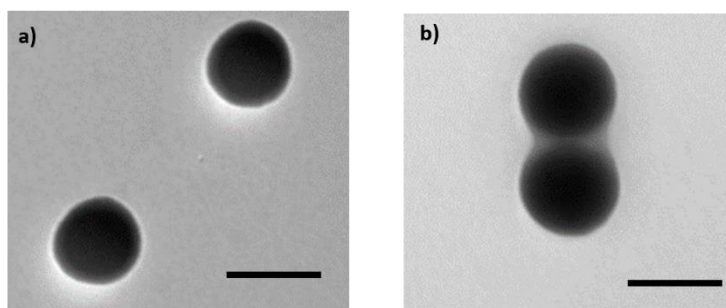


Figure 63 : Clichés de MET a) des monopodes après dissolution des nodules de PS et b) de leur assemblage dans un mélange THF/eau à 70/30% volumique contenant une quantité de NaCl après 1 jour. Barres d'échelle : 100 nm.

2.3. Effet de la nature du solvant et du rapport volumique bon solvant/mauvais solvant

En comparaison avec la partie précédente, les monopodes présentant à la fois les chaînes de PS greffées et d'autres non greffées à la surface de la silice, sont utilisés directement pour les différents tests d'assemblage. Les monopodes sont dispersés initialement dans l'eau ou dans l'éthanol après élimination des latex libres. Ces JPs obtenues par polymérisation en émulsion ensemencée possèdent généralement des nodules de PS de taille plus grande que celle de la silice. Tandis que la méthode de synthèse de JPs silice/PS adoptée par Li conduit à des NPs de silice présentant un lobe de PS plus petit. Les monopodes du lot N°13 employés présentent un nodule de PS de 165 nm alors que la taille du cœur de silice est de 100 nm. Donc, le rapport de taille PS/silice pour notre étude est de 1,65. Leur assemblage est ensuite induit par l'ajout direct au milieu d'un certain volume d'un bon solvant du PS. Ce dernier permet de contrôler les phases de gonflement et de dissolution du nodule de PS. Nous avons choisi d'étudier l'effet des solvants organiques suivants : THF et DMF. Il est connu que le PS est plus soluble dans le THF puisqu'ils présentent un paramètre de Hildebrand similaire.²³

Protocole 13 : Assemblage des JPs dans un mélange solvant/non-solvant du PS

L'assemblage est réalisé dans une bouteille en verre de 2,5 mL fermée avec un bouchon en polypropylène. Un volume de monopodes (de concentration $C = 7,3 \cdot 10^{14}$ part/L) est

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

dispersé dans un mélange solvant/non-solvant du PS. Le volume total est de 1 mL. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant un jour. L'échantillon à caractériser est directement préparé par le dépôt d'une goutte sur la grille de MET.

La concentration de monopodes employés dans le système binaire est de $C = 7,3 \cdot 10^{14}$ part/L. L'assemblage est examiné dans différents mélanges DMF/éthanol, THF/eau et THF/éthanol à un ratio volumique 80/20. Un pourcentage volumique important de 80% en solvant organique permet de déployer les chaînes de PS et de rendre donc le polymère collant. Le tableau 7 présente les rendements en clusters selon le nombre d'agrégation dans les différents mélanges binaires.

Tableau 7 : Rendement d'assemblage des monopodes (de $C = 7,3 \cdot 10^{14}$ part/L) dans différents mélanges de bon /mauvais solvant du PS à un ratio volumique 80/20 pendant 1 jour.

Système binaire	Rendement en clusters (en %)		
	N=1	N=2	N=3
DMF/éthanol	100	0	0
THF/eau	97	2	1
THF/éthanol	80	17	3

Le tableau ci-dessus montre aucun assemblage dans un mélange DMF/éthanol, 3% en clusters dans un mélange THF/eau et 20% en clusters dans un mélange THF/éthanol. Le nombre d'agrégation maximal est de 3. Nous observons sur les clichés de MET de la figure 64 la formation de latex libres due à la dissolution partielle des nodules de PS. Ces latex adoptent une morphologie relativement sphérique minimisant ainsi leur énergie de surface. Pour les deux premiers cas, la taille du nodule de PS des monopodes diminue de 6 ± 5 nm (161 nm et 157 nm respectivement) en raison de leur dissolution partielle. Alors qu'une légère augmentation de la taille du nodule de PS des monopodes ($173 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$) est observée sur la figure 64c. Ainsi, quelques variations de taille du nodule de PS sont observées mais cela reste dans la marge d'erreur de l'analyse statistique. Donc, le mélange THF/éthanol à 80/20% volumique semble être le meilleur système binaire pour l'assemblage des monopodes mais 80% des monopodes restent intacts.

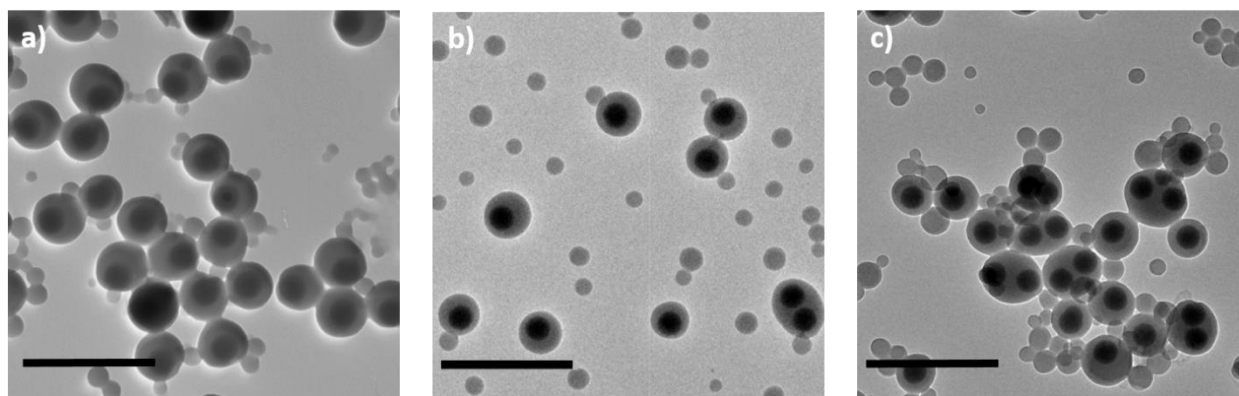


Figure 64 : Clichés de MET de l'assemblage des monopodes (de $C = 7,3 \cdot 10^{14}$ part/L) dans un mélange a) DMF/éthanol, b) THF/eau et c) THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 pendant 1 jour. Barres d'échelle : 500 nm.

A noter que pour les différents mélanges binaires, les monopodes restent isolés pour des fractions volumiques en bon solvant de PS inférieures à 80%. Ceci s'explique par la quantité non suffisante de solvant organique pour rendre le PS suffisamment collant. La différence principale entre notre système et celui de Li est le rapport de taille lobe de PS/silice qui est dans notre cas de 1,65 donc environ 3 fois plus grand.

En augmentant davantage le ratio du mélange THF/éthanol à 90/10% volumique, l'observation en MET (figure 65a) montre 24% de clusters (13% pour $N = 2$, 4% pour $N = 3$ et 7% pour $N \geq 4$) et une très grande quantité de PS libres extraits. Le rendement en clusters est similaire à celui obtenu avec un mélange THF/éthanol à 80/20% volumique alors que certains agrégats dépassent $N = 4$. Afin d'éliminer les éventuels latex de PS extraits, une centrifugation à 12000 g pendant 10 minutes a été effectuée. A la suite de cette centrifugation, les monopodes ont été placés sur une grille de MET. Les lobes de PS hydrophobes s'orientent préférentiellement vers le film de carbone de la grille MET et coalescent sur le plan du film (figure 65b). Tandis que les NPs de silice sont dirigées vers l'interface air-liquide. Ceci s'explique par le volume important de THF utilisé par rapport à celui du polystyrène : 800 μL de THF pour 0,168 μL de PS. La partie polymère des clusters peut être alors facilement déformée durant la centrifugation. Par la suite, les forces de drainage (forces capillaires) associées aux interactions de van der Waals qui prennent place durant l'évaporation du solvant sur la grille de MET conduisent à la formation d'agrégats bidimensionnels.

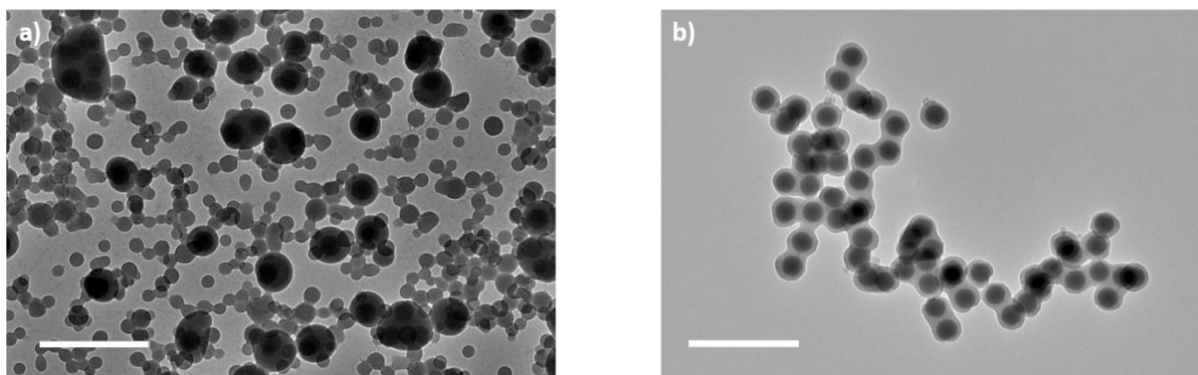


Figure 65 : Clichés de MET a) de l'assemblage des monopodes (de $C = 7,3 \cdot 10^{14}$ part/L) dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 90/10 pendant 1 jour et b) des clusters dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 après l'étape de centrifugation. Barres d'échelle : 500 nm.

En conclusion, nous avons clairement constaté que la population majoritaire des clusters est composée de deux monopodes. Par la suite, la dispersion des JPs (de concentration $7,3 \cdot 10^{14}$ part/L) dans un mélange THF/éthanol à 80/20% volumique pendant un jour sera notre expérience de référence.

2.4. Effet de la concentration en particules Janus

La concentration en monopodes employée précédemment dans les mélanges binaires est de C égale à $7,3 \cdot 10^{14}$ part/L. Nous avons modifié la concentration en l'augmentant d'un facteur 2 à 4 tout en maintenant les autres paramètres constants. En d'autres termes, nous avons diminué la quantité de THF par rapport au volume de PS dans le milieu. Les résultats d'assemblage à 1.C et 2.C sont très similaires tandis que le rendement en clusters augmente significativement à 4.C (figure 66). Pour ce dernier cas, des clusters présentant 2 à 5 lobes de silice représente 62% du lot alors que le nombre moyen de monopodes assemblés \bar{N} ($N > 4$ n'est pas pris en compte) augmente de 1,28 à 1,79. Une concentration particulière locale élevée ne nécessite donc pas forcément une plus grande quantité de THF lors de l'assemblage. Toutefois, elle augmente la probabilité de rencontre des JPs et favorise ainsi la probabilité de collision entre les nodules de PS collants.

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

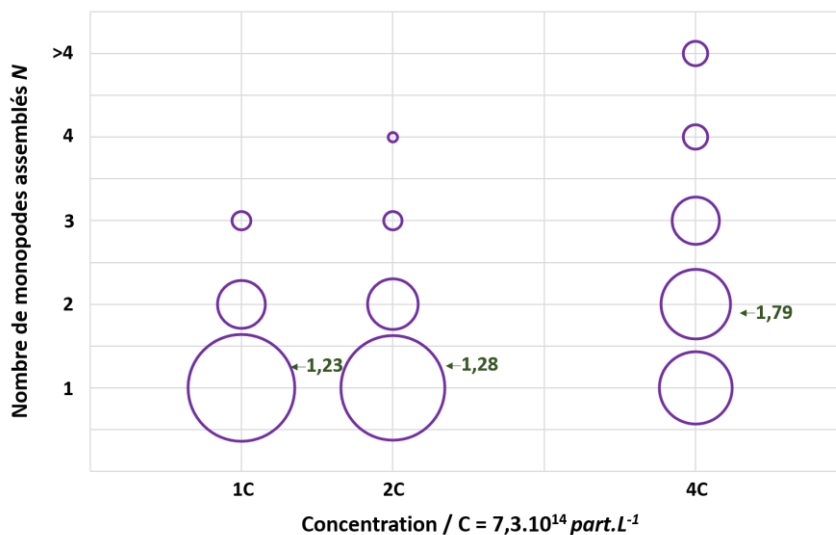


Figure 66 : Distribution du nombre de monopodes constituant les clusters (N) en fonction de la concentration particulaire, déterminée par analyse statistique des clichés de MET (la surface d'un cercle est proportionnelle au pourcentage de clusters à N identiques). Les flèches vertes indiquent le nombre moyen d'agrégation \bar{N} sans prendre en compte les clusters à N>4. L'assemblage des monopodes (du lot N°13) est effectué dans un mélange THF/éthanol à 80/20% volumique à 25°C pendant 1 jour.

Les clichés de MET ci-dessous représentent l'assemblage des JPs dans un milieu THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 contenant 800 μL de THF pour 0,672 μL de PS (figure 67). Nous observons aussi que le PS constituant les clusters n'est pas sphérique mais prend une forme ellipsoïdale, dite zone de PS. La taille des nodules de PS est de 178 ± 8 nm alors que la zone de PS des clusters à N = 2 et N = 3 est étendue respectivement sur 210 nm et 245 nm. La quantité de latex libres est négligeable ; ceci s'explique par le gonflement des nodules de PS et leur coalescence au détriment de leur dissolution partielle.

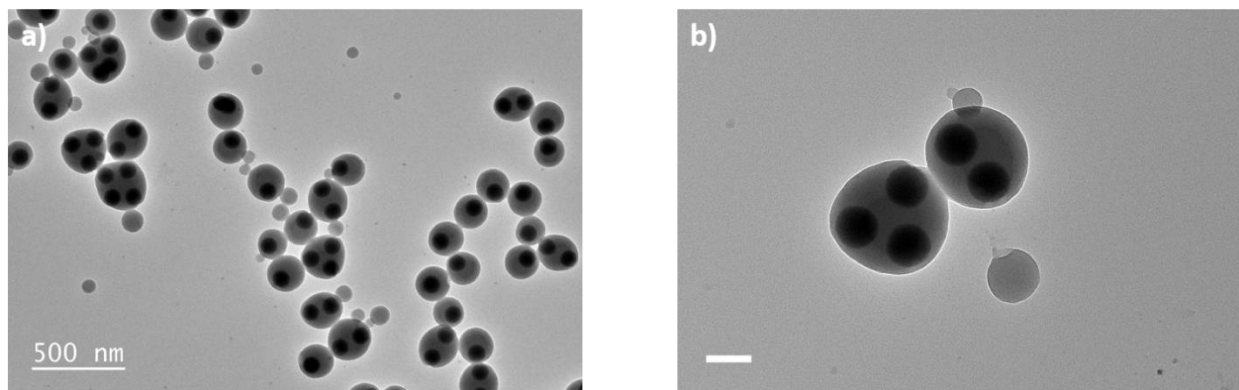


Figure 67 : Clichés de MET de l'assemblage des monopodes (de concentration $2,92 \cdot 10^{15}$ part/L) dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 pendant 1 jour a) à faible grandissement et b) à fort grandissement. Barres d'échelle : 500 nm et 100 nm respectivement.

2.5. Effet de la température

En général, une augmentation de la température du milieu réduit la viscosité du mélange binaire. Aussi, la température de transition vitreuse (T_v) du polystyrène (aux alentours de 100°C) diminue à des températures supérieures à l'ambiante, ce qui devrait rendre les lobes de PS plus collants. Nous avons alors examiné l'assemblage des monopodes sur une plaque chauffante en augmentant progressivement la température de l'expérience de référence de 25°C jusqu'à 35°C et 45°C . A des températures inférieures ou égales à 35°C , un pourcentage en clusters de 15 à 20% est obtenu avec une valeur $\bar{N} = 1,24$; contre un pourcentage de 40% avec une valeur $\bar{N} = 1,54$ quand le mélange est porté à 45°C (figure 68). Par conséquent, une élévation de la température rend à la fois les monopodes plus mobiles dans le milieu et les chaînes de PS plus collantes. Les latex libres extraits mettent en évidence encore une fois que le gonflement du nodule de PS est couplé à la dissolution d'une partie des chaînes de PS.

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

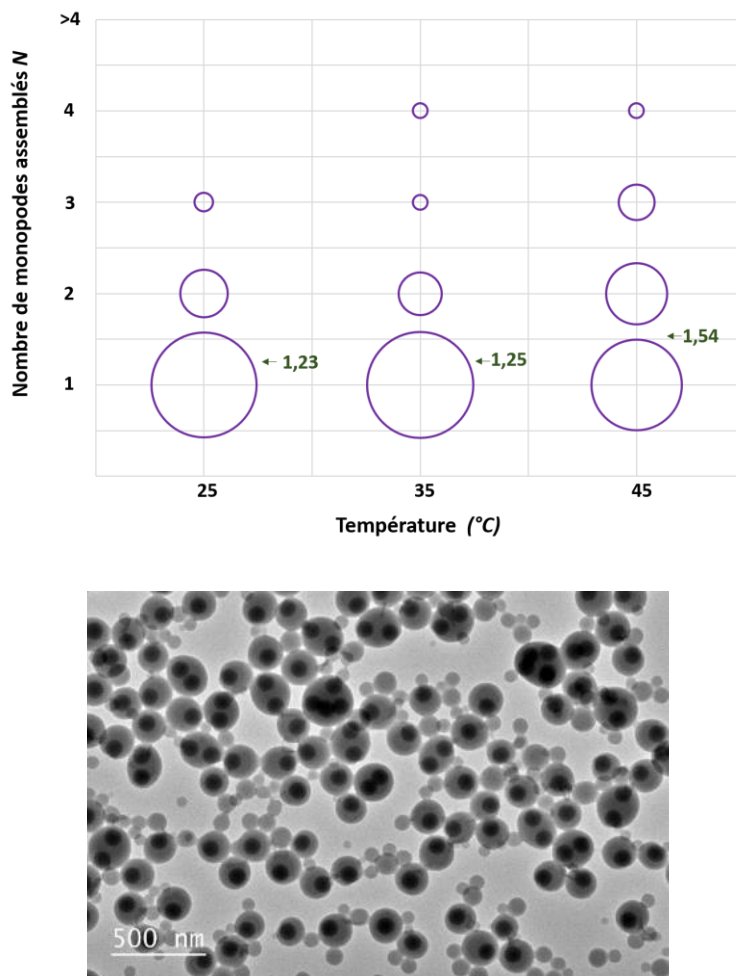


Figure 68 : (En haut) Distribution du nombre de monopodes constituant les clusters (N) en fonction de la température, déterminée par analyse statistique des clichés de MET (la surface d'un cercle est proportionnelle au pourcentage de clusters à N identiques). Les flèches vertes indiquent le nombre moyen d'agrégation \bar{N} sans prendre en compte les clusters à $N > 4$. (En bas) : Cliché de MET de l'assemblage des monopodes (de concentration $7,3 \cdot 10^{14}$ part/L) dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 à 45°C pendant 1 jour. Barre d'échelle : 500 nm.

En comparaison avec les résultats précédents, la concentration en JPs reste le levier le plus pertinent pour obtenir un rendement satisfaisant à 60-65 % en clusters. Malgré la monodispersité en taille des monopodes de départ, il est difficile de contrôler les phases de gonflement et de dissolution du nodule de PS durant l'assemblage. Par conséquent, le nombre moyen d'agrégation n'est pas identique dans un même lot. Il sera donc avantageux d'employer des techniques de purification telles que la centrifugation par gradient de densité.²⁴

2.6. Effet de la durée d'incubation

Nous avons examiné la cinétique de formation des clusters en effectuant des prélèvements durant l'assemblage selon l'expérience de référence mais à une concentration en monopodes de $2,92 \cdot 10^{15}$ part/L. Les durées d'incubation sont examinées entre 5 minutes et 1 jour (figure 69). Nous trouvons que l'assemblage est formé à un temps très court. Alors que le nombre moyen d'agrégation évolue avec le temps et \bar{N} augmente de 1,47 à 1,79. A temps court, 45% des monopodes sont assemblés à N entre 2 et 4 tandis que le rendement en clusters plus large augmente progressivement surtout pour $N \geq 3$. Le rendement en monopodes diminue progressivement de 59 à 38% mais celui des clusters à $N = 2$ n'évolue quasiment pas. Cette étude montre que \bar{N} est constant à partir de 18 heures ; l'assemblage est alors supposé terminé. L'augmentation du rendement en clusters au cours du temps témoigne que l'assemblage des JPs a eu lieu lorsqu'elles sont dispersées dans le mélange binaire. L'assemblage des JPs observé sur les clichés de MET n'est donc pas un effet de séchage des particules sur la grille de MET.

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

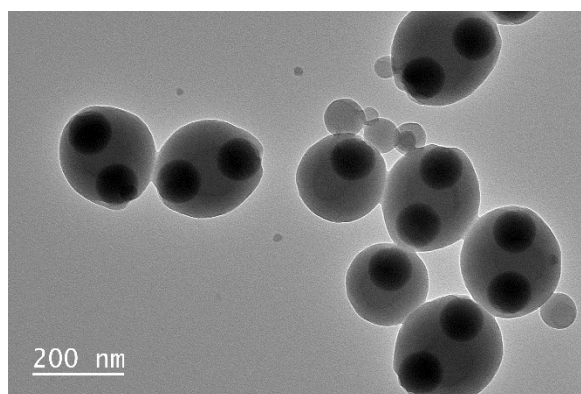
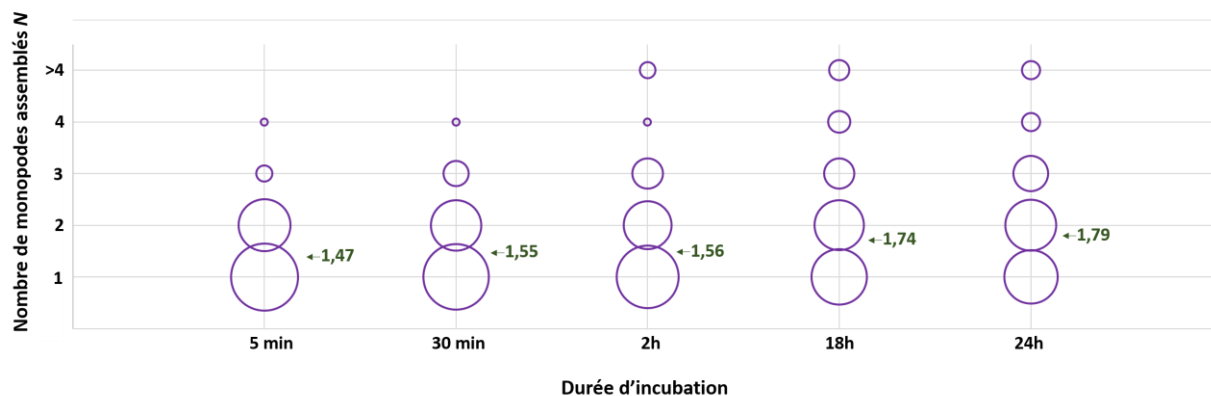


Figure 69 : (En haut) : Distribution du nombre de monopodes constituant les clusters (N) en fonction de la durée d'incubation, déterminée par analyse statistique des clichés de MET (la surface d'un cercle est proportionnelle au pourcentage de clusters à N identiques). Les flèches vertes indiquent le nombre moyen d'agrégation \bar{N} sans prendre en compte les clusters à $N > 4$. L'assemblage des monopodes (de concentration $2,92 \cdot 10^{15}$ part/L) est effectué dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 à 25°C. (En bas) : Cliché de MET correspondant à l'assemblage obtenu au bout de 18 heures. Barre d'échelle : 200 nm.

Ces résultats valident la robustesse de l'assemblage lorsque les monopodes de concentration $2,92 \cdot 10^{15}$ part/L sont soumis à un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20. Il semble alors que nos résultats vont dans le même sens que ceux de Li puisque les monopodes présentant un rapport de taille PS/particule élevé de 1,65 s'assemblent en clusters avec un faible nombre d'agrégation. Ceci pourrait expliquer que les assemblages soient partiellement réversibles car la quantité de bon solvant est trop importante ; alors l'enchevêtrement des chaînes risque de ne pas être suffisamment fort et les monopodes pourraient se re-séparer. A noter que la caractérisation par microscopie électronique en voie liquide serait un moyen efficace pour mieux comprendre le mécanisme d'assemblage mis en jeu.²⁵

2.7. Recroissance du cœur de silice des clusters

Dans le but de vérifier que les NPs de silice affleurent à la surface des clusters, nous avons décidé d'effectuer une croissance additionnelle appelée par la suite « recroissance » par un procédé sol-gel. Ceci nécessite de transférer les clusters dans le milieu hydro-alcoolique. Les clusters sont récupérés par trois cycles de centrifugation/redispersion à 12000 g pendant 10 minutes. Cependant, les conditions optimisées précédemment pour éliminer latex libres du milieu ne sont plus applicables dans ce cas. Ensuite, nous avons effectué la recroissance des NPs de silice des clusters dans un milieu Stöber par ajout d'une quantité estimée de TEOS selon le protocole 14.

Protocole 14 : Croissance des cœurs de silice des clusters

Dans un ballon rodé de 100 mL, 45,5 mL d'éthanol, 3,5 mL d'ammoniaque et 1 mL de la suspension de clusters silice/PS sont introduits. Dans le but de croître la taille du cœur de silice jusqu'à 130 nm, un volume de 0,015 mL d'une solution de TEOS (à 10 % volumique dans l'éthanol) est ajouté à une vitesse contrôlée à 1 mL/h à l'aide d'un pousse-seringue automatique sous agitation pendant 4 heures à température ambiante. Finalement, les particules sont dispersées dans l'éthanol par deux cycles de centrifugation/redispersion à 12000 g pendant 10 minutes.

Nous constatons clairement sur le cliché de MET de la figure 70 la recroissance de la majorité des NPs de silice des clusters. Aussi, la nucléation secondaire de la silice est observée dans le milieu. Ce résultat justifie que les NPs de silice émergent de la surface des clusters. Donc, elles sont en contact avec le milieu réactionnel, c'est-à-dire accessibles aux réactifs.

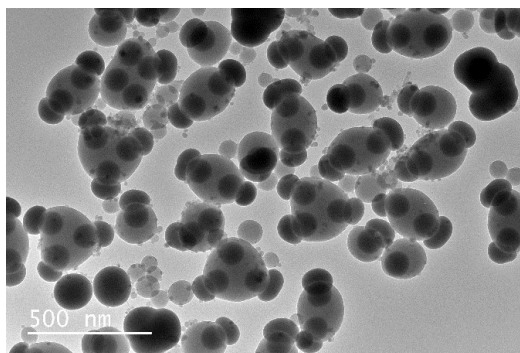


Figure 70 : Cliché de MET de la recroissance des NPs de silice des clusters obtenus par assemblage des monopodes (de concentration $2,92 \cdot 10^{15}$ part/L) dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 pendant 1 jour.

D'autre part, nous avons étudié l'assemblage des monopodes dont le cœur de silice a été précédemment regrossi (latex libres éliminés du milieu). Dans ce cas, les monopodes présentent un rapport de taille PS/particule moins important de 1,26. Leur assemblage est effectué dans les mêmes conditions de l'expérience de référence mais avec $2,92 \cdot 10^{15}$ part/L en monopodes. Les résultats de la figure 71a confirment la reproductibilité du protocole expérimental avec un rendement de 64% en clusters et $\bar{N} = 2,01$ par rapport à 1,79 sans croissance préalable. Les clusters à $N = 2$ ou $N = 3$ représentent clairement les analogues d'un atome de carbone hybridé sp ou sp^2 dont la figure de répulsion est linéaire ou triangulaire (figure 71b). Ainsi, la taille de la zone de PS des clusters à $N = 2$ et $N = 3$ augmente légèrement aux alentours de 230 nm et 255 nm respectivement. Ces clusters présentent une zone de PS de taille proche de ceux obtenus à partir des monopodes initiaux non regrossis dans les mêmes conditions.

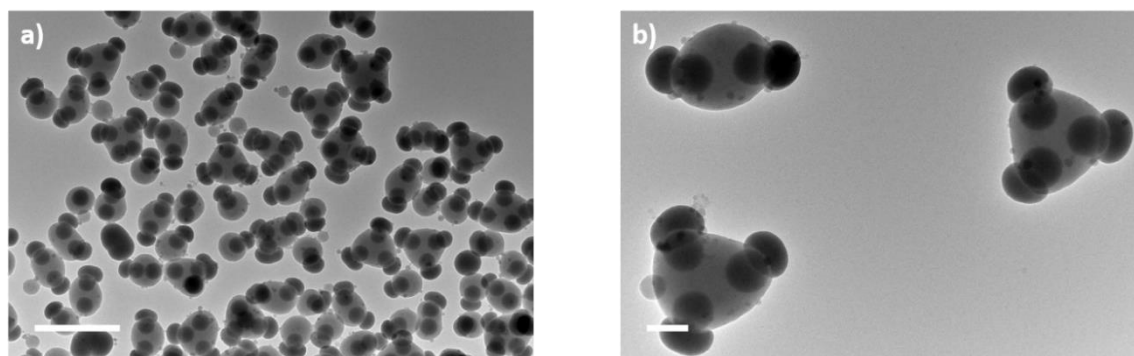


Figure 71 : Clichés de MET de l'assemblage des monopodes (de concentration $2,92 \cdot 10^{15}$ part/L) après recroissance du cœur de silice dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 pendant 1 jour a) à faible grandissement et b) à fort grandissement. Barres d'échelle : 500 nm et 100 nm respectivement.

3. Assemblage des particules Janus SPC@SiO₂/PS induit en milieu solvant

Nous avons appliqué l'assemblage induit en milieu solvant sur les particules Janus SPC@SiO₂ du lot (f) obtenues au bout de 30 minutes puisqu'elles présentent un rapport de taille lobe de PS/silice proche de 1,65. Les lobes inorganiques silice et SPC@SiO₂ sont de tailles similaires et présentent un même état de surface. Par conséquent, l'assemblage est réalisé dans les mêmes conditions de l'expérience de référence, mais sous agitation sur le roller-mixer. Nous évitons ainsi les interactions dipolaires entre les particules lors d'une agitation magnétique.

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

Nous avons d'abord vérifié l'effet du THF sur les SPC@SiO₂. Un excès de THF a été ajouté à des SPC@SiO₂ modifiées à $d_{MPS} = 1,9 \text{ f/nm}^2$ afin de créer un mélange THF/éthanol à ratio volumique 80/20. L'observation en MET après 1 jour d'agitation montre des dispersions stables de SPC@silice dans tel solvant (figure 72).

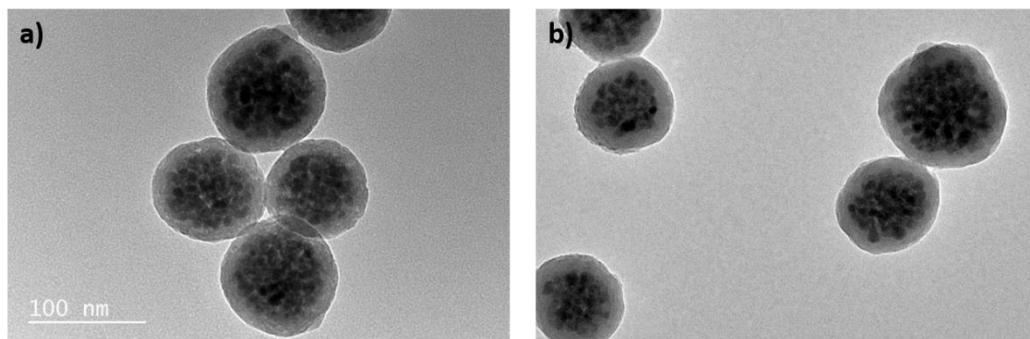


Figure 72: Clichés de MET de SPC@SiO₂ a) dans l'éthanol et b) lorsqu'elles sont soumises à un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 pendant 1 jour. Barre d'échelle : 100 nm.

L'assemblage des JPs magnétiques du lot f est induit dans les mêmes conditions de l'expérience de référence. Les clichés de MET de la figure 73 montrent l'assemblage de 21% des MJPs en clusters (10% pour $N = 2$ et 11% pour $N = 3$). La taille des nodules de PS est de 235 ± 6 nm alors que la zone de PS des clusters à $N = 2$ et $N = 3$ est respectivement aux alentours de 270 nm et 290 nm. Nous observons donc pour la première fois la formation de nanoparticules de PS à deux ou trois patchs magnétiques dans la gamme de taille de 100 nm. Ces résultats montrent aussi la robustesse du protocole expérimental mis en place pour l'assemblage des MJPs en milieu solvant THF/éthanol à 80/20% volumique. Par contre, le rendement en particules à patchs magnétiques est faible. Bien que la densité de la maghémite ($\rho_{\text{maghémite}} = 4,9 \text{ g/mL}$) est supérieure à celle de la silice colloïdale ($\rho_{\text{silice}} = 2,2 \text{ g/mL}$), l'agitation sur un roller-mixer assure une agitation en permanence des particules. Ceci se traduit par des rendements similaires en clusters lorsque les JPs magnétiques ou non magnétiques sont soumises à des mêmes conditions. De plus, nous avons démontré précédemment que la concentration particulaire en JPs est le paramètre clé pour favoriser largement la probabilité de collision entre les lobes de PS collants. Malheureusement, nous n'avons pas pu augmenter la concentration particulaire des JPs magnétiques employées durant l'assemblage. En fait, la quantité de JPs magnétiques obtenues par une polymérisation ($4,8 \cdot 10^{14}$ part/L) est très petite par rapport à celle des JPs silice/PS ($7,3 \cdot 10^{15}$ part/L).

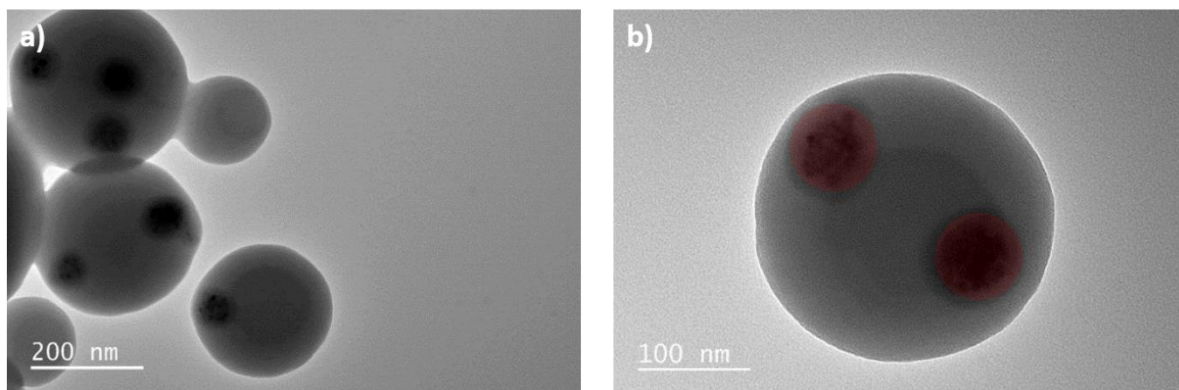


Figure 73 : Clichés de MET a) de l'assemblage des MJPs (de concentration $7,3 \cdot 10^{14}$ part/L) dans un mélange THF/éthanol à un ratio volumique 80/20 pendant 1 jour et b) d'une nanoparticule de PS à 2 patchs magnétiques. La couleur rouge indique le patch magnétique. Barres d'échelle : 200 nm et 100 nm respectivement.

Les résultats encourageants de ces dernières expériences peuvent être exploités dans le but de réaliser des particules à patchs magnétiques à partir de MJPs présentant un lobe de polymère collant. A noter que nous pouvons ultérieurement tirer profit de la mobilité magnétophorétique de ces objets sous un gradient de champ magnétique afin de les trier en fonction du nombre de MJPs assemblées par cluster.²⁶

4. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que l'assemblage de MJPs à lobe de PS généré en milieu solvant conduit à la formation de clusters robuste de nanoparticules de PS porteuses de plusieurs supraparticules magnétiques à leur périphérie. Bien que le rapport de taille des domaines inorganiques et organique soit constant (égale à 1,65) durant nos travaux, il reste un paramètre déterminant lors de l'assemblage. La morphologie des clusters résulte des interactions hydrophobes dominantes entre les lobes de PS et aussi des répulsions électrostatiques et stériques entre les domaines inorganiques. Les paramètres optimaux de l'assemblage ont été préalablement déterminés avec les JPs modèles en raison de leur grande quantité disponible. Nous avons trouvé que la dispersion des JPs dans un mélange THF/éthanol de ratio volumique 80/20 favorise le caractère « collant » des macromolécules de PS. Le nombre maximal d'agrégation est de 4. L'augmentation de la concentration locale améliore significativement le rendement en clusters de 20% à 60-65 % avec un nombre maximal d'agrégation de 6. Ce paramètre a donc pour rôle d'augmenter la probabilité de rencontre entre les JPs dans le mélange binaire. Tandis que l'effet

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

de la température et de la durée d'incubation n'est pas aussi significatif. Le nombre moyen d'agrégation ne peut pas être contrôlé dans un même lot. Des techniques telles que la centrifugation par gradient de densité peuvent être utilisées pour purification. Enfin, l'assemblage des MJPs a conduit à des nanoparticules de latex à deux ou trois patchs magnétiques. Le tri magnétique de ces clusters selon leur mobilité magnétophorétique sera indispensable avant toute tentative d'assemblage sous champ magnétique externe.

Références

1. Barton, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, Second Edition*. (Press, CRC, 1991).
2. Troughton, M. J. *Handbook of Plastics Joining 2nd Edition*. (2008).
3. Deng, R., Li, H., Zhu, J., Li, B., Liang, F., Jia, F., Qu, X. & Yang, Z. Janus Nanoparticles of Block Copolymers by Emulsion Solvent Evaporation Induced Assembly. *Macromolecules* 49, 1362–1368 (2016).
4. Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* 15, 1957–1962 (2003).
5. Nie, Z., Fava, D., Kumacheva, E., Zou, S., Walker, G. C. & Rubinstein, M. Self-Assembly of Metal–Polymer Analogues of Amphiphilic Triblock Copolymers. *Nat. Mater.* 6, 609–614 (2007).
6. Kim, J., Choi, C.-H., Yeom, S.-J., Eom, N., Kang, K.-K. & Lee, C.-S. Directed Assembly of Janus Cylinders by Controlling the Solvent Polarity. *Langmuir* 33, 7503–7511 (2017).
7. Nie, Z., Fava, D., Rubinstein, M. & Kumacheva, E. ‘Supramolecular’ assembly of gold nanorods end-terminated with polymer ‘pom-poms’: effect of pom-pom structure on the association modes. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3683–9 (2008).
8. Liu, K., Nie, Z., Zhao, N., Li, W., Rubinstein, M. & Kumacheva, E. Step-growth polymerization of inorganic nanoparticles. *Science* (80-.). 329, 197–200 (2010).
9. Klinkova, A., Therien-Aubin, H., Choueiri, R. M., Rubinstein, M. & Kumacheva, E. Colloidal Analogs of Molecular Chain Stoppers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 18775–18779 (2013).
10. Hong, L., Cacciuto, A., Luijten, E. & Granick, S. Clusters of Amphiphilic Colloidal Spheres. *Langmuir* 24, 621–625 (2008).
11. Chen, Q., Whitmer, J. K., Jiang, S., Bae, S. C., Luijten, E. & Granick, S. Supracolloidal Reaction Kinetics of Janus Spheres. *Science* (80-.). 331, 199–202 (2011).
12. Liu, K., Resasco, C. & Kumacheva, E. Salt-Mediated Kinetics of the Self-Assembly of Gold Nanorods End-Tethered with Polymer Ligands. *Nanoscale* 4, 6574–6580 (2012).
13. Grzelczak, M., Sánchez-Iglesias, A., Mezerji, H. H., Bals, S., Pérez-Juste, J. & Liz-Marzán, L. M. Steric Hindrance Induces crosslike Self-Assembly of Gold Nanodumbbells. *Nano*

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

- Lett.* 12, 4380–4384 (2012).
14. Duguet, É., Hubert, C., Chomette, C., Perro, A. & Ravaine, S. Patchy colloidal particles for programmed self-assembly. *Comptes Rendus Chim.* 19, 173–182 (2016).
 15. Li, W. Solvent-induced assembly of patchy silica nanoparticles Towards new colloidal molecules. *Thèse de l'Université de Bordeaux* (2019).
 16. Guignard, F. & Lattuada, M. Template-Assisted Synthesis of Janus silica Nanobowls. *Langmuir* 31, 4635–4643 (2015).
 17. Li, W., Ravaine, S. & Duguet, E. Clustering of asymmetric dumbbell-shaped silica/polystyrene nanoparticles by solvent-induced self-assembly. *J. Colloid Interface Sci.* (2019). DOI 10.1016/j.jcis.2019.10.104
 18. Chomette, C., Duguet, E., Mornet, S., Yammine, E., Manoharan, V. N., Schade, N. B., Hubert, C., Ravaine, S., Perro, A. & Tréguer-Delapierre, M. Templated Growth of Gold Satellites on Dimpled Silica Cores. *Faraday Discuss.* 191, 105–116 (2016).
 19. Désert, A., Hubert, C., Fu, Z., Moulet, L., Majimel, J., Barboteau, P., Thill, A., Lansalot, M., Bourgeat-Lami, E., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis and Site-Specific Functionalization of Tetravalent, Hexavalent, and Dodecavalent Silica Particles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52, 11068–11072 (2013).
 20. Hubert, C., Chomette, C., Désert, A., Sun, M., Treguer-Delapierre, M., Mornet, S., Perro, A., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis of Multivalent Silica Nanoparticles Combining Both Enthalpic and Entropic Patchiness. *Faraday Discuss.* 181, 139–146 (2015).
 21. Espiard, P. & Guyot, A. Poly(ethyl acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: 2. Grafting Process onto Silica. *Polymer (Guildf).* 36, 4391–4395 (1995).
 22. Choueiri, R. M., Klinkova, A., Thérien-Aubin, H., Rubinstein, M. & Kumacheva, E. Structural Transitions in Nanoparticle Assemblies Governed by Competing Nanoscale Forces. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 10262–10265 (2013).
 23. García, M. T., Gracia, I., Duque, G., Lucas, A. de & Rodríguez, J. F. Study of the Solubility and Stability of Polystyrene Wastes in a Dissolution Recycling Process. *Waste Manag.* 29, 1814–1818 (2009).
 24. Manoharan, V. N., Elsesser, M. T. & Pine, D. J. Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres. *Science* 301, 483–487 (2003).
 25. Tan, S. F., Chee, S. W., Lin, G. & Mirsaidov, U. Direct Observation of Interactions between

Chapitre III. Assemblage en milieu solvant des particules Janus

Nanoparticles and Nanoparticle Self-Assembly in Solution. *Acc. Chem. Res.* 50, 1303–1312 (2017).

26. Borlido, L., Azevedo, A. M., Roque, A. C. A. & Aires-Barros, M. R. Magnetic Separations in Biotechnology. *Biotechnol. Adv.* 31, 1374–1385 (2013).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'assemblage de particules Janus magnétiques pour obtenir des particules présentant plusieurs patches magnétiques. Au préalable, nous avons optimisé ces protocoles à l'aide de nanoparticules-modèles de silice plus faciles à produire en grandes quantités.

L'état de l'art montre l'intérêt croissant des chercheurs pour les particules à patches magnétiques en tant que briques élémentaires pour des assemblages complexes. Les diverses voies de synthèse permettent de contrôler à la fois la taille, la forme et les propriétés physico-chimiques du patch magnétique. Ces particules de taille micrométrique ou nanométrique peuvent s'assembler spontanément ou grâce à un stimuli externe tel que le champ magnétique, la lumière, etc. Cette étude bibliographique nous a montré que la majorité des systèmes synthétisés et étudiés implique des particules à un seul patch magnétique. Ceci nous a incités à développer une stratégie originale pour élaborer des particules présentant plus d'un patch magnétique dans la gamme de taille de 100 nm. Nous avons alors combiné pour la 1^{ère} fois trois savoir-faire acquis indépendamment par l'équipe au cours des travaux de plusieurs doctorants.

En premier lieu, nous avons préparé des supraparticules (100 nm) superparamagnétiques pour éviter le couplage magnétique en absence de champ. L'assemblage des nanoparticules de maghémite est basé sur l'évaporation des émulsions. Cette méthode est versatile et permet de moduler la taille des SPC. Nous avons trouvé que l'étape ultérieure d'encapsulation dans une couche de silice rend les SPC@SiO₂ purement inorganiques, par échange des ligands organiques, et consolide l'intérieur des SPC. Nous avons réduit la largeur de la distribution en taille par centrifugation.

En raison de la faible quantité de ces SPC@SiO₂, nous avons préparé en parallèle une grande quantité de lots monodisperses en taille de germes de silice de taille identique à celle des SPC@SiO₂. Les deux types de particules présentent un même état de surface. En s'inspirant des travaux d'Hubert, nous avons effectué la polymérisation en émulsion du styrèneensemencée par $7,3 \cdot 10^{15}$ part/L de germes de silice fonctionnalisés. L'étude de l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux (nature de l'agent de couplage, composition du mélange des tensioactifs, la densité de greffage du MPS, etc.) nous a permis de trouver les conditions optimales pour la synthèse de monopodes. Ainsi la polymérisationensemencée par des germes de silice de 100 nm modifiées par du MPS à 0,6 f/nm² est robuste et donne un rendement morphologique de 98 % en monopodes.

Conclusion générale et perspectives

Par contre, le mécanisme de nucléation et de croissance des monopodes n'est pas en accord avec le modèle théorique de Thill. En d'autres termes, les nodules de PS en croissance mouillant de façon considérable la surface des NPs de silice organophiles coalescent en un seul nodule dès le début de la réaction. Ensuite, la majorité des latex libres observés dans le milieu est facilement éliminée par centrifugation.

La faible concentration en SPC@SiO₂ n'était pas suffisante pour conduire une polymérisation uniquement avec ce type de particule. Nous avons alors effectué une polymérisation en émulsion ensemencée par un mélange de nanoparticules de silice et de SPC@SiO₂ fonctionnalisées par le MPS. La concentration particulaire en termes de supraparticules magnétiques constituait 1% de la concentration totale. Cette expérience a mis en évidence le concept de multipodes magnétiques SPC@SiO₂/PS et l'impact de l'étape de modification de surface des nanoparticules sur la morphologie obtenue. Nous avons observé la formation d'un nombre de nodules de PS plus important à la surface des SPC@SiO₂ qu'à celle des NPs de silice lorsqu'elles sont modifiées à un taux de greffage identique en MPS. Ce résultat inattendu nous a permis de conclure que la polydispersité de taille - seule différence significative entre les SPC@SiO₂ et les NPs de silice - est un paramètre critique durant la polymérisation. Le résultat de la séparation magnétique des particules désirées est peu satisfaisant et est probablement dû à l'aimantation à saturation relativement faible des SPC@SiO₂/PS et le volume important de polystyrène à remorquer. Cela nous a incités à mettre en œuvre une nouvelle recette de polymérisation ensemencée adaptée à une faible quantité de germes. Dans ce contexte, une polymérisation ensemencée par $4,8 \cdot 10^{14}$ part/L a été optimisée par des germes de silice et a été appliquée facilement avec des SPC@SiO₂. Nous avons décelé la transition d'une morphologie hexapode magnétique en monopode magnétique suite à l'augmentation du taux de fonctionnalisation en MPS de $0,6 \text{ f/nm}^2$ à $1,9 \text{ f/nm}^2$ pour les SPC@silice de 100 nm.

Finalement, les lots très purs de JPs et de JPs magnétiques obtenus ont servi de briques élémentaires pour des assemblages induits en milieu solvant. Le rapport de taille PS/cœur inorganique a été contrôlé par polymérisation à 1,65. Nous avons étudié le comportement d'assemblage par enchevêtrement physique des macromolécules des chaînes de PS des JPs non magnétiques puis des JPs magnétiques. Nous avons trouvé que les lobes de PS deviennent collants lorsque les JPs sont incubées dans un mélange THF/éthanol à un rapport volumique 80/20. La

Conclusion générale et perspectives

concentration locale en JPs est un paramètre critique pour conduire à des rendements satisfaisants en clusters de 60-65%. Le nombre d'agrégation maximal est de 6. Tandis que la présence de JPs intacts dans le milieu pourrait être attribuée à des enchevêtrements relativement faibles des chaînes dans un milieu contenant une quantité très importante de bon solvant. Ceci pourrait poser alors l'hypothèse que les assemblages soient partiellement réversibles. Ensuite, l'assemblage des JPs magnétiques a validé la robustesse du protocole. Nous avons observé pour la première fois des nanoparticules de latex de PS à deux ou trois patches magnétiques de taille totale de 250-300 nm. Le pourcentage en clusters magnétiques de 21% résulte de la faible concentration locale de particules Janus magnétiques (4 fois moins) par rapport au cas précédent car leur concentration initiale disponible est faible. Bien que le rendement ne soit pas aussi élevé, ce résultat est très encourageant et pourrait être significativement amélioré par une simple augmentation de la concentration locale en MJPs.

Des efforts restent à fournir pour obtenir une distribution en taille étroite des SPC et donc de limiter au maximum les pertes par centrifugation. Nous pouvons jouer sur les conditions d'émulsification, la vitesse d'évaporation du solvant et le tri envisagé. Comme cette méthode est versatile, il serait sans doute avantageux d'effectuer l'assemblage de nanoparticules de maghémite avec d'autres nanoparticules superparamagnétiques afin d'obtenir des SPC de plus forte susceptibilité magnétique. Pour notre sujet, il est important d'avoir des SPC les plus monodisperses en taille possible dans le but d'élaborer des particules Janus magnétiques les plus pures possible. Mais, nous avons remarqué que des germes magnétiques présentant un écart-type de 10 nm sont tolérables pour obtenir un rendement morphologique élevé en MJPs. La recette de polymérisation à l'échelle du gramme serait alors plus adaptée pour fabriquer une quantité de MJPs suffisante pour les assemblages ultérieurs. L'étude cinétique basée sur les modèles de coalescence de particules permettrait d'affiner l'observation de la formation des structures auto-assemblées. Nous avons montré aussi que le nombre moyen d'agrégation n'est pas identique dans un même lot : l'une des perspectives à ces travaux serait d'employer des techniques de purification comme le tri magnétique selon la mobilité magnétophorétique des particules.

Ces travaux de thèse ouvrent des perspectives dans le domaine de l'assemblage guidé de nanoparticules à patches. Comme les patches magnétiques sont superparamagnétiques, alors l'utilisation d'un champ magnétique extérieur permettrait de contrôler leur moment magnétique

Conclusion générale et perspectives

tant en durée qu'en intensité et ainsi d'apporter la réversibilité nécessaire à la cristallisation d'assemblages de grandes dimensions. Nous pourrions envisager par la suite l'assemblage linéaire de nanoparticules de polystyrène porteuses de deux patches magnétiques diamétralement opposés ou aussi l'assemblage plan de nanoparticules de latex porteuses de trois patches magnétiques selon une symétrie diagonale. Il y aurait alors un intérêt majeur de développer parallèlement des modèles de particules à plusieurs patches magnétiques dans le but d'identifier le nombre de patches et leur position optimale pour des assemblages complexes et inédits. Donc, l'assemblage des nanoparticules de latex de PS à patches magnétiques conduirait à de nouveaux matériaux du futur pour des recherches fondamentales et de potentielles applications en tant que capteurs, viscosimètres, nanomoteurs ou cristaux photoniques à bande interdite complète dans la gamme du visible.

Annexe : liste des réactifs utilisés

Produit Chimique	Pureté	Fournisseur
Acétone	≥99,8%	VWR
Acide chlorhydrique	37%	Atlantic Labo
Acide fluorhydrique	40%	Scharlau
Acide nitrique	65%	Atlantic Labo
Acide oléique	65-88%	Fisher Scientific
Ammoniaque	28-30%	Atlantic Labo
Chlorure de sodium		J.T.Baker
Chlorure ferreux tétrahydraté	98%	Sigma-Aldrich
Chlorure ferrique hexahydraté	≥99%	Sigma-Aldrich
Cyclohexane	≥99,7%	Sigma-Aldrich
Dodécylsulfate de sodium	≥99%	Sigma-Aldrich
Éthanol	99%	Atlantic Labo
Éther de nononylphényle et de poly(éthylène glycol)		Sigma-Aldrich
Nitrate ferrique nonahydraté	≥98%	Sigma-Aldrich
L-arginine	≥98%	Sigma-Aldrich
Méthacryloxyméthyltriéthoxysilane	98%	ABCR
Méthacryloxypropyltriéthoxysilane	98%	ABCR
N,N-Diméthylformamide	≥99%	Sigma-Aldrich
Persulfate de sodium	99%	Sigma-Aldrich
Styrène	≥99%, contient tert-Butyl-4 catéchol comme stabilisant	Sigma-Aldrich
Tétraéthoxysilane	≥99%	Sigma-Aldrich
Tétrahydrofurane	≥99%, contient 250 ppm de BHT comme inhibiteur	Sigma-Aldrich
Thiocyanate de potassium	99%	Sigma-Aldrich

Titre : Synthèse de nanoparticules de latex de polystyrène à patchs magnétiques

Résumé : Les particules à patchs magnétiques ont pris une importance toute particulière dans l'étude des assemblages vers de nouvelles structures colloïdales. L'état de l'art nous a montré que la majorité des systèmes synthétisés et étudiés concerne des particules à un seul patch magnétique limitant ainsi les possibilités de structures accessibles par assemblage. Notre objectif s'est donc centré sur l'obtention de nanoparticules sphériques de polystyrène (PS) porteuses de plusieurs nanoparticules superparamagnétiques à leur périphérie. La voie multi-étapes retenue a consisté à préparer par polymérisation en émulsion ensemencée des particules Janus magnétiques (MJPs) présentant un nodule de PS qui a ensuite été rendu « collant » dans un mélange de bon/mauvais solvant pour fusionner avec celui d'un nombre limité de particules similaires. Pour servir de patchs magnétiques d'environ 100 nm, nous avons préparé des supraparticules colloïdales de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques par un procédé incluant des étapes d'évaporation d'une phase émulsifiée, de consolidation par la silice et de resserrement de la distribution de taille par purification. Les paramètres optimaux de la polymérisation en émulsion ensemencée (composition du mélange de tensioactifs, nature et taux de greffage de l'agent de couplage) et de l'assemblage (nature et fraction du bon solvant, concentration particulaire, température et durée d'incubation) ont été préalablement déterminés avec des nanoparticules-modèles de silice présentant un diamètre et un état de surface similaires. L'application de ces conditions aux MJPs s'est avérée plus compliquée que prévue notamment en raison de la faible quantité de supraparticules disponible et cela a notamment conduit à définir de nouvelles conditions de polymérisation en émulsion ensemencée. Finalement, des lots de nanoparticules de latex à deux ou trois patchs magnétiques ont été obtenus, mais nécessiteront des étapes de purification avant d'envisager des études d'assemblage sous champ magnétique.

Mots clés : assemblage, latex polystyrène, patch magnétique, polymérisation en émulsion ensemencée, silice, supraparticule.

Title: Synthesis of polystyrene latex nanoparticles with magnetic patches

Abstract: Magnetic patchy particles are of great interest for assembly into novel colloidal structures. The state of the art showed us that the vast majority of synthesized and studied systems concerns particles with a single magnetic patch, thus limiting the structures accessible by particles assembly. Therefore, the main goal of the present study was to develop spherical polystyrene (PS) nanoparticles with two or many superparamagnetic nanoparticles on their surface. Our multistep process involved first the fabrication of Magnetic Janus particles (MJPs) by seeded-growth emulsion polymerization and subsequent incubation in suitable mixtures of good and bad solvents

to make their polystyrene lobe “sticky”. MJPs are then ready to coalesce into self-assembled structures with small aggregation numbers. In order to obtain magnetic patches with a size range of 100 nm, we prepared colloidal supraparticles highly loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a multistep procedure, including evaporation-induced emulsion, silica coating and purification, leading to a narrowing of the size distribution. The optimal parameters of the seeded-growth emulsion polymerization (surfactant mixture composition, coupling agent type, surface grafting density) and of the assembly (solvent quality, good solvent content, particle concentration, temperature and incubation time) were previously determined with silica nanoparticles as models with similar particle diameter as well as surface chemistry. We demonstrated that under the same conditions MJPs synthesis became trickier, mainly because of the small amount of available supraparticles. This led us to implement new seeded-growth emulsion polymerization conditions. Finally, batches of latex nanoparticles with two or three magnetic patches were obtained, but required further purification steps before investigating their assembly behavior under magnetic field.

Keywords: assembly, magnetic patch, polystyrene latex, seed-growth emulsion polymerization, silica, supraparticle.