



**HAL**  
open science

# Nanoparticules de silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polymères : de l'écoconception aux propriétés

Jason Richard

► **To cite this version:**

Jason Richard. Nanoparticules de silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polymères : de l'écoconception aux propriétés. Matériaux. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2019. Français. NNT : 2019ENCM0013 . tel-03623514

**HAL Id: tel-03623514**

**<https://theses.hal.science/tel-03623514v1>**

Submitted on 29 Mar 2022

**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.

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE  
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE  
MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM

**Nanoparticules de silice mésoporeuses  
ordonnées fonctionnalisées par des  
polymères : de l'écoconception aux propriétés**

Présentée par **Jason RICHARD**

Le 29 Novembre 2019

Sous la direction de **Corine Gérardin**

Devant le jury composé de

Bénédicte LEBEAU, Directrice de Recherche CNRS, UHA

Etienne DUGUET, Professeur Université de Bordeaux, ICMCB

Philippe BELLEVILLE, Directeur de Recherche CEA, le Ripault

Galo SOLER ILLIA, Directeur de recherche, Université Nationale San Martin

Corine GÉRARDIN, Directrice de Recherche CNRS, ICGM

Nathalie MARCOTTE, Maître de conférences ENSCM, ICGM

Rapporteur

Rapporteur

Président

Examineur

Directrice de Thèse

Co-Encadrante





# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>ETAT DE L'ART</b>	<b>5</b>
<b>I. Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO)</b>	<b>5</b>
I.1 Chimie sol-gel de la silice	6
I.2 Assemblage de systèmes amphiphiles	9
I.3 Synthèse de silices mésoporeuses ordonnées	14
<b>II Les nanoparticules de silice mésoporeuse ordonnée</b>	<b>20</b>
II.1 Enjeux	20
II.2 Méthodes du contrôle de la taille des particules	21
<b>III Les SMO fonctionnalisées par des polymères</b>	<b>28</b>
III.1 Les différentes voies de fonctionnalisation	28
III.2 Fonctionnalisation par imprégnation	29
III.3 Fonctionnalisation par greffage	30
III.4 Fonctionnalisation one-pot	31
III.5 Bilan	32
<b>IV Le procédé MésoPIC : synthèse directe de SMO fonctionnelles</b>	<b>33</b>
IV.1 Les micelles complexes de polyions (PIC)	33
IV.2 Le procédé MésoPIC	36
<b>V Objectifs de mes travaux de thèse</b>	<b>41</b>
<b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES</b>	<b>43</b>
<b>I Réactifs</b>	<b>43</b>
I.1 Les DHBC	43
I.2 Les Oligo Chitosan (OC)	44
I.3 Autres produits chimiques	44
<b>II Appareillages et techniques expérimentales</b>	<b>44</b>
II.1 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	44
II.2 RMN	45
II.3 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	46
II.4 Spectroscopie infrarouge	47
II.5 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	47

II.6	Mesures de potentiel zêta .....	47
II.7	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	48
II.8	Microanalyses élémentaires CHNS .....	48
II.9	Volumétrie d'adsorption-désorption d'azote .....	48
II.10	Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	49
II.11	Microscopie électronique à transmission (MET) .....	50
II.12	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	50
<b>III</b>	<b>Mode de synthèse des matériaux .....</b>	<b>50</b>
<b>IV</b>	<b>Caractérisations .....</b>	<b>51</b>
IV.1	Caractérisation des OC.....	51
IV.2	Détermination de la composition des matériaux .....	52
IV.3	Mesures des tailles des particules par microscopie électronique .....	54

## **CHAPITRE III : CONTROLE DE LA MESOSTRUCTURE 55**

<b>I</b>	<b>Propriétés physico-chimiques de l'agent structurant .....</b>	<b>56</b>
<b>II</b>	<b>Influence du pH sur la formation des matériaux .....</b>	<b>58</b>
II.1	Structure et porosité des matériaux calcinés .....	59
II.2	Composition des matériaux hybrides .....	63
II.3	Discussion sur la relation composition/structure .....	64
II.4	Identification et caractérisation de la structure Fm-3m.....	66
<b>III</b>	<b>Influence de la longueur de l'auxiliaire de micellisation .....</b>	<b>69</b>
III.1	Structure poreuse des matériaux calcinés et composition des matériaux hybrides .....	70
III.2	Discussion sur l'effet de la longueur de l'auxiliaire de micellisation .....	73
<b>IV</b>	<b>Influence de la conformation du bloc neutre du DHBC.....</b>	<b>75</b>
IV.1	Structure poreuse des matériaux calcinés et composition des matériaux hybrides .....	76
IV.2	Discussion sur l'effet de la conformation du bloc neutre du DHBC.....	79
IV.3	Comparaison texturale des phases de structure hexagonale 2D.....	81
IV.4	Objectif lamellaire pur .....	83
<b>V</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>85</b>

## **CHAPITRE IV : CONTROLE DE LA TAILLE ET DE LA MORPHOLOGIE 89**

<b>I</b>	<b>Effet de l'ajout de PAM-<i>b</i>-PAA sur les particules .....</b>	<b>90</b>
I.1	Effet sur la taille et la morphologie.....	91
I.2	Effet sur les propriétés texturales.....	96
I.3	Composition chimique des particules.....	100
<b>II</b>	<b>Mécanisme de contrôle de la taille des particules .....</b>	<b>108</b>

II.1	Nature du mécanisme contrôlant la croissance .....	108
II.2	Nature de l'interaction entre PAM- <i>b</i> -PAA et particules .....	111
II.3	Les micelles mixtes .....	116
II.4	Modèle proposé.....	118
<b>III</b>	<b>Généralisation de la méthode à des nanoparticules de diverses mésostructures.....</b>	<b>119</b>
<b>IV</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>122</b>

## **CHAPITRE V : CONTROLE DE LA FONCTIONNALISATION** **125**

<b>I</b>	<b>Formation de matériaux fonctionnels acides faibles .....</b>	<b>126</b>
I.1	Extraction de l'OC et compositions résultantes.....	126
I.2	Caractérisation des matériaux fonctionnels .....	129
<b>II</b>	<b>Formation de nanomatériaux fonctionnels acides faibles .....</b>	<b>141</b>
II.1	Composition de surface et de cœur .....	142
II.2	Structure et porosité.....	145
II.3	Taille des nanoparticules .....	146
<b>III</b>	<b>Formation de matériaux fonctionnels acides forts .....</b>	<b>149</b>
III.1	Mise au point de la synthèse de matériaux hybrides .....	149
III.2	Synthèse et caractérisation de matériaux fonctionnels.....	153
<b>IV</b>	<b>Évaluation de la stabilité des matériaux.....</b>	<b>156</b>
IV.1	Stabilité thermique du DHBC confiné .....	156
IV.2	Taux de condensation de la silice.....	158
IV.3	Évolution de la porosité dans le temps.....	159
<b>V</b>	<b>Applications .....</b>	<b>161</b>
V.1	Adsorption .....	161
V.2	Catalyse acide hétérogène.....	163
V.3	Conduction protonique.....	165
<b>VI</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>168</b>

## **CONCLUSION GENERALE** **169**

## **ANNEXES** **A**

<b>I</b>	<b>Annexes du chapitre III.....</b>	<b>A</b>
I.1	Caractérisation structurale des matériaux de mésostructure cubique Fm-3m .....	A
I.2	Mesure de la fraction massique d'eau dans les coacervats.....	B
<b>II</b>	<b>Annexes du chapitre IV .....</b>	<b>C</b>

II.1	Comparaison des distributions de taille obtenues par MET et MEB .....	C
II.2	Spectres RMN <sup>13</sup> C CP-MAS du POE- <i>b</i> -PAA et de l'OC.....	D
II.3	Spectres RMN <sup>15</sup> N CP-MAS du PAM- <i>b</i> -PAA et de CUB-50.....	E
II.4	Profils ATG des matériaux en fonction du taux de PAM- <i>b</i> -PAA.....	F
II.5	Nanoparticules non séparées par centrifugation .....	F
II.6	Calcul de la fraction massique théorique de PAM- <i>b</i> -PAA nécessaire pour recouvrir la surface d'une particule .....	G
II.7	Spectres XPS supplémentaires.....	I
II.8	Étude DLS des micelles PIC à couronne mixte .....	K
<b>III</b>	<b>Annexes du chapitre V .....</b>	<b>P</b>
III.1	Prédictions des longueurs de blocs du PAPOE- <i>b</i> -PSS.....	P
III.2	Procédé de lavage optimisé .....	Q
III.3	Calculs des densités de fonctionnalisation .....	R
III.4	Stabilité thermique des DHBC libres et confinés .....	S
III.5	Mesure du taux de condensation de la silice par RMN <sup>29</sup> Si .....	T
III.6	Catalyse acide hétérogène : matériels et méthodes.....	U
III.7	Conduction protonique : matériels et méthodes .....	U

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES





# Remerciements

---

C'est désormais officiellement docteur que j'écris ces remerciements aux nombreuses personnes qui ont contribué à l'aboutissement de cette formidable aventure.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir évalué mon travail, d'avoir assisté à ma soutenance et participé aux échanges scientifiques de façon intéressée et intéressante. Je garderai un bon souvenir de cette journée de conclusion. Merci aux Dr. Bénédicte Lebeau et Dr. Etienne Duguet d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, pour leur implication et leur pertinence dans ce rôle crucial. Merci au Dr. Philippe Belleville pour avoir examiné et évalué mon travail avec bienveillance. Merci au Dr. Galo Soler Illia pour les échanges scientifiques passés et à venir, et pour m'avoir proposé de nouveaux projets stimulants par delà l'océan.

Si j'ai tant apprécié mes trois années de thèse, c'est en partie grâce à mes deux encadrantes et toutes leurs qualités : bienveillance, confiance, disponibilité, vastes connaissances, patience, et bien d'autres encore. J'ai conscience de la chance que j'ai eu de réaliser ce projet avec elles et les remercie chaleureusement. Nathalie Marcotte, merci pour tes conseils, ton recul, ta présence. Corine Gérardin, merci de m'avoir autant transmis durant ces trois années. Je sais que l'on continuera d'interagir à l'avenir !

Merci à tous les partenaires du projet MESOPIC grâce à qui nous avons pu aller aussi loin : Dr. Martin In, Dr. Mélody Mathonnat, Dr. Nathalie Tanchoux, Dr. Philippe Dieudonnée, Dr. Patrick Lacroix-Desmazes et Dr. Hervé Cottet. Merci aussi aux Dr. Sabine Devautour et Dr. Philippe Trens pour leur collaboration.

Merci au Dr. Anthony Phimpachanh, partenaire MESOPIC mais également un grand ami. Nous nous sommes rencontrés à Paris et nous nous sommes suivis jusqu'à Montpellier où nous avons fait notre thèse ensemble. J'espère que cette amitié perdurera encore longtemps comme ça !

Merci aux ingénieurs et techniciens qui m'ont aidé tout au long du projet : Géraldine Layrac pour la sorption d'azote notamment, Valérie Flaud pour l'XPS, Philippe Gaveau et Emmanuel Fernandez pour la RMN solide. Un merci particulier à Thomas Cacciaguera pour son immense travail de caractérisation MET, sa réactivité, son efficacité incroyables, son implication et son volontarisme dans la vie du laboratoire qui en font un des principaux piliers de l'équipe. Un grand merci à Isabelle Girard pour son sourire plein de soleil, même les jours de pluie. Vous

deux, l'équipe a de la chance de vous compter parmi ses membres. Merci à Mourad pour m'avoir sauvé la mise grâce à ses talents de chirurgien d'ordinateur, je te suis très reconnaissant (et merci pour les conseils chocolats !).

Merci à mes collègues de TP de l'ENSCM : Pierre-Marie Gassin, Guillaume Toquer, Philippe Trens, Luc Girard. C'était une chouette expérience, j'ai beaucoup aimé.

Merci à mes deux étudiants ingénieurs stagiaires, Alix Jamet-Fournier et Julien Schneider, pour leur travail, leur sérieux et leur sympathie. Julien, je te laisse le flambeau, à toi de jouer !

Merci à mes amis Chems, Bilel et Rémi. C'était une joie d'être avec vous au labo et en dehors. On a vécu de beaux moments ensemble et j'espère que l'on en vivra encore plein. De toutes façons on connaît maintenant tous nos secrets les plus inviolables, donc on est liés hahaha !

Merci à tous les anciens poissons de l'aquarium ! J'espère que tout baigne pour vous, Julie ma partenaire de course et de blague ; David, mon mentor de photo et débatteur passionné ; Guillaume, à la prochaine autour d'une bière ; Mathilde, garde toujours cette bonne humeur contagieuse ; Élodie, Gwendo, Julien G, Maxime... et tous les autres.

Merci à tous les autres doctorants de l'équipe, Youcef, Lotfi, Daniel, Sonia, anciens et nouveaux, à notre bonne entente et aux diverses activités laser game, bowling et soirées partagées ensemble. De manière générale merci à toute l'équipe MACS, et notamment à la team du déjeuner-café-chocolat pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci Laurianne d'avoir été et d'être à mes côtés. Merci pour ton amour, ton soutien, pour notre relation. Merci pour ton attention et ta patience pendant ma rédaction, je t'apporterai également tout mon soutien à ton tour.

Enfin, merci à ma famille et notamment à mes parents, venus de l'autre bout de la France pour m'aider toute la semaine précédant la soutenance. Merci de l'amour que vous me donnez.

Bonne lecture





# Introduction générale

---



# Introduction générale

---

Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO) sont des matériaux poreux offrant des caractéristiques uniques : porosité homogène et organisée, diamètre de pores ajustable, surface spécifique élevée, grand volume poreux. Ces propriétés ont suscité l'engouement des chercheurs depuis leurs premières synthèses au début des années 90 par l'équipe de Kuroda et par les chercheurs de la Mobil Oil Company. Les matériaux mésoporeux ordonnés ont depuis montré leur intérêt dans de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la biomédecine, la catalyse, l'énergie, la dépollution ou la séparation. Malgré leur succès dans le milieu de la recherche académique, les SMO n'ont pas connu un essor industriel remarquable. La faute en incombe principalement au coût de leur synthèse qui diminue drastiquement leur compétitivité. Ce coût est majoritairement dû à l'élimination de l'agent structurant servant à générer la porosité, le plus souvent réalisée par calcination. Cette étape implique d'une part une forte dépense énergétique, et d'autre part la destruction de l'agent structurant qui ne peut alors être réutilisé. Cela augmente également le coût environnemental du procédé. Ajoutons que pour de nombreuses applications, les SMO doivent être fonctionnalisées par des entités organiques ou métalliques, ce qui implique des étapes supplémentaires de post-traitement, alourdissant encore davantage le bilan économique et écologique de leur synthèse. De plus, dans le cas de la fonctionnalisation par des polymères, il est difficile de greffer les macromolécules de façon dense et homogène dans les mésopores.

Pour pallier ces différentes limites, l'équipe a développé depuis 2008 un procédé permettant la synthèse directe et éco-compatible de silices mésoporeuses ordonnées : le procédé MésoPIC. Celui-ci repose sur l'utilisation d'un agent structurant original : un assemblage micellaire issu de la complexation de deux polyions, dit assemblage PIC. Ce dernier est obtenu par complexation électrostatique entre un copolymère à blocs double-hydrophiles (DHBC) neutre-ionisable et un polyélectrolyte de charge opposée au DHBC (auxiliaire de micellisation). Cet assemblage a la capacité de structurer une SMO par voie sol-gel en interagissant avec les espèces siliciques via le bloc neutre de type poly(oxyde d'éthylène) (POE) du DHBC. Une fois la silice hybride structurée obtenue, l'assemblage de polyions peut être dissocié simplement en solution aqueuse, par modification du pH par exemple. L'auxiliaire de micellisation est élué pour générer la porosité, remplissant alors un rôle d'agent porogène, tandis que le DHBC reste ancré dans les murs siliciques via des interactions silice/POE et fonctionnalise les mésopores par ses fonctions ionisables, accomplissant alors son rôle d'agent fonctionnalisant. Ce dernier est alors réparti de façon intrinsèquement homogène dans les mésopores. De plus, l'agent

porogène peut être recyclé pour une nouvelle synthèse de SMO. Ainsi, le procédé MésPIC permet de synthétiser des SMO fonctionnelles en milieu aqueux de façon économe en matière et en énergie. Les travaux effectués ces dernières années dans l'équipe ont montré la possibilité de contrôler en partie la structure et la texture des matériaux formés, soit en modifiant le DHBC ou l'auxiliaire de micellisation, soit en modifiant les conditions physico-chimiques de synthèse (pH, température, concentration). Ces diverses possibilités viennent de la nature même des assemblages PIC, qui combinent d'une part les propriétés mésogènes des systèmes structurants classiques amphiphiles, et d'autre part la sensibilité des complexes électrostatiques de polyions à différents paramètres physico-chimiques.

Ainsi, en plus de ses aspects écologique et économique avantageux, le procédé MésPIC offre une certaine flexibilité des voies de contrôle des propriétés des SMO. Il a permis la synthèse de silices de mésostructure ordonnée hexagonale 2D ou lamellaire, mais présentant des morphologies de particules mal définies. De plus, la nature des fonctions a été encore peu variée et est restée essentiellement limitée aux polyacides faibles.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, je chercherai à étendre la polyvalence du procédé MésPIC pour parvenir à contrôler les propriétés des SMO de l'échelle du mésopore à l'échelle de la particule. En particulier, je chercherai à contrôler finement l'organisation de la mésostructure, à maîtriser la taille des particules formées, et je viserai l'extension du procédé à la synthèse de matériaux fonctionnalisés par différents polyacides. Pour remplir ces objectifs, j'utiliserai tout d'abord comme agents fonctionnalisants des copolymères à blocs double hydrophiles (DHBC) de type POE-*b*-PAA (polyoxyde d'éthylène-bloc-poly[acide acrylique]). Le bloc POE a une bonne affinité avec la silice, permettant d'une part de guider la formation de l'interface hybride lors de la synthèse des SMO et d'autre part d'assurer l'ancrage du DHBC dans le matériau ; le bloc PAA est un polyacide qui fonctionnalise les mésopores. Comme agent porogène, j'utiliserai des oligochitosans, qui sont de petites polyamines hydrosolubles pouvant former un complexe avec le bloc PAA du DHBC pour conduire à des assemblages PIC structurant les SMO.

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de l'ANR MESOPIC (n°15-CE07-000v) et se situent en aval du projet. Les autres partenaires étudient la synthèse et la caractérisation des DHBC, ainsi que les propriétés physico-chimiques des assemblages PIC. L'ensemble des DHBC cités dans ce manuscrit ont été synthétisés par A. Phimpachanh durant sa thèse intitulée « Synthèse et assemblage électrostatique de copolymères à blocs double-hydrophiles » effectuée sous la direction de M. In (Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier) et P. Lacroix-Desmazes (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) et soutenue en 2018.

Mon manuscrit est structuré en 5 chapitres :

Le chapitre I établit un état de l'art de la synthèse des silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polymères, en mettant l'accent sur les connaissances nécessaires à la compréhension et la discussion des résultats obtenus durant ma thèse. Une première partie décrira la synthèse des SMO après avoir rappelé les grands principes de la chimie sol-gel et de l'auto-assemblage de systèmes amphiphiles. La deuxième partie se focalisera sur les différentes méthodes de contrôle de la taille des particules de SMO décrites dans la littérature. La troisième partie donnera les diverses voies de fonctionnalisation des SMO par des polymères établies à ce jour et se terminera sur un bilan critique de celles-ci. En quatrième partie, le procédé MésoPIC sera décrit de façon détaillée ; l'ensemble de l'expérience acquise au cours des travaux précédemment menés au laboratoire y sera également résumée. Le chapitre se terminera par la description des objectifs de ma thèse.

Le chapitre II décrira les différents réactifs, techniques de caractérisation, modes opératoires et méthodologies utilisés et appliqués durant mes travaux de thèse.

Dans le chapitre III sera développée l'étude de la structure et de la texture des silices mésostructurées obtenues via le procédé MésoPIC. L'influence de plusieurs paramètres de synthèse (DHBC, agent porogène, pH) y sera décrite dans l'objectif d'enrichir la palette de mésostructures accessibles. Ainsi, nous montrerons la possibilité de former des structures hexagonale 2D, lamellaire ou cubique sphérique, cette dernière étant par ailleurs le premier exemple de mésostructure cubique obtenue en utilisant des micelles PIC comme agent structurant.

Dans le chapitre IV seront exposés les travaux liés au contrôle de la taille des particules. Une méthode originale d'inhibition de croissance des particules sera développée, reposant sur l'ajout d'un second DHBC n'ayant pas d'affinité avec la silice. Nous verrons que cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules homogènes de taille contrôlable entre 200 et 1000 nm. De plus, nous montrerons que la qualité d'organisation de la mésostructure des particules est conservée pour l'ensemble des nanomatériaux. Le mécanisme de formation des particules sera ensuite étudié de façon approfondie et permettra de conclure sur les possibilités offertes par cette méthode.

Dans le chapitre V seront décrites la formation et la caractérisation des SMO fonctionnalisées par des polyacides. Nous montrerons ainsi que le procédé MésoPIC permet de synthétiser une large variété de matériaux fonctionnels de mésostructure, de taille de particules et d'acidité contrôlées. Le potentiel de ces matériaux fonctionnels avancés sera ensuite évalué en adsorption, en catalyse hétérogène et en conduction protonique.

Ce manuscrit se terminera par un récapitulatif des principaux résultats obtenus et de l'état d'accomplissement des objectifs fixés. Nous dresserons un nouveau bilan des possibilités offertes par le procédé MésoPIC et suggèrerons les prochains défis à relever pour le développer encore plus en avant

# État de l'art

---



# ETAT DE L'ART

---

Dans ce chapitre bibliographique sont décrites les voies de synthèse et de fonctionnalisation des silices mésoporeuses ordonnées (SMO) rapportées dans la littérature. L'accent est mis sur les informations nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, présenté dans les chapitres suivants.

Cet état de l'art est divisé en cinq parties. La première décrit les voies générales de synthèse des silices mésoporeuses ordonnées (SMO) établies à ce jour. La seconde partie porte sur la synthèse de nanoparticules de SMO et sur les méthodes de contrôle de leur taille. Les informations y sont présentées sous la forme d'une brève revue des résultats pertinents classés selon les stratégies employées. La troisième partie aborde les différentes voies de fonctionnalisation des SMO par des polymères décrites dans la littérature. La quatrième partie décrit le procédé "MésoPIC" développé par l'équipe, qui permet de synthétiser de façon directe des SMO fonctionnalisées par des polymères. Cette même voie de synthèse a été utilisée tout au long de mes travaux de thèse, dont les objectifs sont expliqués dans la cinquième et dernière partie de ce chapitre.

## I. Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO)

Les silices mésoporeuses ordonnées (SMO) sont des matériaux poreux présentant une porosité homogène, organisée et périodique et dont la charpente est constituée de silice. Le diamètre des mésopores de ces matériaux est généralement compris entre 2 et 20 nm, offrant une grande surface spécifique et un volume poreux important. Ces propriétés texturales facilement modulables en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications dans le domaine biomédical,<sup>1-3</sup> en catalyse hétérogène<sup>4-7</sup>, pour le stockage et la conversion de l'énergie<sup>8</sup>, l'adsorption de polluants<sup>9-11</sup>, ou encore la séparation de liquides<sup>12</sup> ou de gaz.<sup>13</sup>

Dans ces matériaux, la porosité provient de systèmes amphiphiles organisés en mésophases qui sont éliminés après formation du réseau silicique condensé. La synthèse de SMO combine donc à la fois la chimie associée au procédé sol-gel et la chimie supramoléculaire. Chacun de

ces points est décrit en détail dans les sous-parties suivantes, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

## I.1 Chimie sol-gel de la silice

Le terme "sol-gel" désigne un procédé qui consiste à former un réseau oxyde inorganique à partir d'un précurseur moléculaire, en passant par l'intermédiaire d'un sol (une solution colloïdale) et d'un gel. On qualifie par extension les réactions chimiques mettant en œuvre l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires de « chimie sol-gel ». L'exemple le plus parlant de synthèse de matériau par chimie sol-gel se trouve... dans la nature. Les diatomées, des algues unicellulaires vivant de la photosynthèse, fabriquent leur carapace silicique par cette méthode. Dans ce cas, le précurseur moléculaire est l'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  contenu en faible quantité dans l'eau de mer. La silice formée possède des morphologies aussi variées qu'esthétiques, comme représentées sur la Figure 1.<sup>14</sup> Aujourd'hui, l'Homme s'est approprié la technique pour fabriquer une grande diversité de matériaux pour des applications dans de nombreux domaines de l'industrie ou de la médecine<sup>15</sup>.

Le procédé sol-gel présente des atouts tant du côté de la simplicité de sa mise en œuvre que de celui de sa grande polyvalence. Les conditions douces employées, milieu aqueux et faible température, lui permettent de relever de la "chimie douce". Il est ainsi possible, par exemple, d'obtenir des verres de silice sans nécessité de chauffer à la température de fusion de la silice. En plus de cette économie d'énergie, le procédé permet de synthétiser une large variété de matériaux avec des propriétés ajustables.

Le contrôle des propriétés finales des matériaux se fait par la maîtrise des différentes étapes de leur formation. La première est la formation d'une dispersion colloïdale d'oligomères de

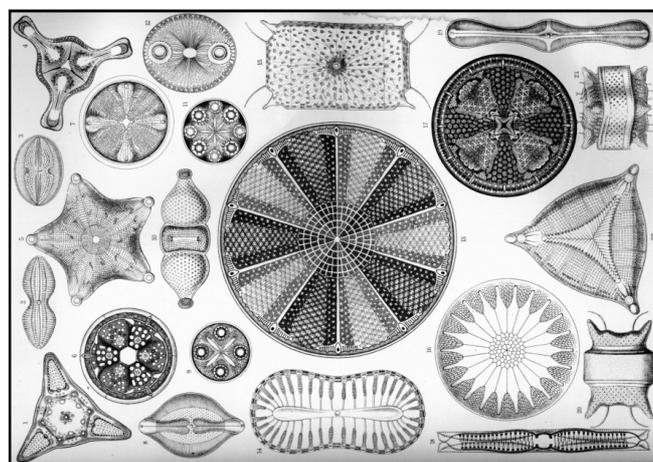


Figure 1: Illustration de différentes espèces de diatomées par Haeckel <sup>14</sup>

silice obtenus par l'hydrolyse et la condensation partielles du précurseur moléculaire initial ; cette dispersion colloïdale est appelée "sol". La polymérisation poussée de ces oligomères aboutit à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel : c'est la seconde étape. Soit ce réseau emprisonne le solvant et forme un gel, soit il forme un solide. La dernière étape est alors l'élimination du solvant pour récupérer le matériau.

De nombreux facteurs peuvent modifier le déroulement de chacune de ces étapes, permettant ainsi d'élaborer un matériau sur mesure. Les réactions chimiques mises en jeu et les principaux paramètres les influençant sont décrits ci-après.

### I.1.1 Réaction d'hydrolyse-condensation

Les précurseurs moléculaires utilisés en chimie sol-gel se classent en deux catégories : les sels métalliques de formule  $MX_n$  et les alkoxydes de formule  $M(OR)_n$ , où M désigne un atome métallique, X un contre ion inorganique et R une chaîne alkyle de longueur variable. Les sels métalliques sont bon marché mais leurs cinétiques d'hydrolyse et de condensation rapides ne permettent pas de contrôler finement les propriétés finales des matériaux obtenus. A l'inverse, l'emploi d'alkoxydes assure la maîtrise des réactions d'hydrolyse et de condensation, et donc du produit final, malgré un coût plus élevé. Ci-dessous, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont illustrées en prenant l'exemple des alkoxydes, largement employés et étudiés en recherche académique.

La première réaction est l'hydrolyse d'un groupement alkoxyde en groupement hydroxyle par une molécule d'eau (Équation 1). Une molécule d'alcool est alors libérée.



Le groupement silanol formé va pouvoir alors réagir sur une nouvelle molécule de précurseur pour créer une liaison Si-O-Si : c'est la réaction de condensation. Deux possibilités existent : le groupement silanol condense soit sur un groupement ethoxy (Équation 2), soit sur autre groupement silanol (Équation 3).



Les réactions de condensation vont se poursuivre pour former des chaînes d'oligomères siliciques de plus en plus longues. Finalement, un réseau tridimensionnel de silice se formera. Suivant les conditions de réaction, ce réseau se formera sous la forme d'un gel ou d'un solide.

## I.1.2 Cinétiques d'hydrolyse-condensation

### I.1.2.1 L'hydrolyse

La cinétique d'hydrolyse des précurseurs alkoxyde (Équation 1) est influencée par de nombreux paramètres : nature du précurseur, ratio H<sub>2</sub>O/alkoxyde, présence et nature de co-solvants, valeur de pH du milieu de synthèse, présence et nature de catalyseurs. Ici, nous ne détaillerons que l'influence du ratio H<sub>2</sub>O/alkoxyde et du pH.

Un large excès d'eau par rapport au précurseur augmente sa cinétique d'hydrolyse. À l'inverse, si l'eau est en défaut, c'est à dire si  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiOR}_4) < 4$ , l'hydrolyse ne sera pas complète et il restera des groupements OR résiduels dans le matériau final. De plus, la réaction d'hydrolyse génère un alcool ROH qui agira comme un co-solvant et solubilisera les espèces Si(OR)<sub>4</sub> non hydrolysées, ce qui favorisera la cinétique de réaction.

La réaction d'hydrolyse pouvant être catalysée en milieu acide ou en milieu basique, le pH a un rôle majeur sur la cinétique.<sup>16,17</sup> En milieu acide, les groupements OR peuvent être protonés et ainsi partir plus facilement. En milieu basique, c'est le caractère nucléophile des ions hydroxydes HO<sup>-</sup> qui favorise la réaction de substitution. Au final, la vitesse d'hydrolyse du précurseur sera minimale à pH neutre et augmentera progressivement en s'en éloignant (Figure 2a, courbe rouge).

Les autres moyens d'accélérer la réaction d'hydrolyse sont : diminuer le nombre de carbone du groupement R du précurseur alkoxyde (employer du Si(OMe)<sub>4</sub> au lieu de Si(OEt)<sub>4</sub> par exemple), ajouter un cosolvant au milieu réactionnel, ou ajouter un catalyseur (ions fluorure ou carboxylate par exemple).

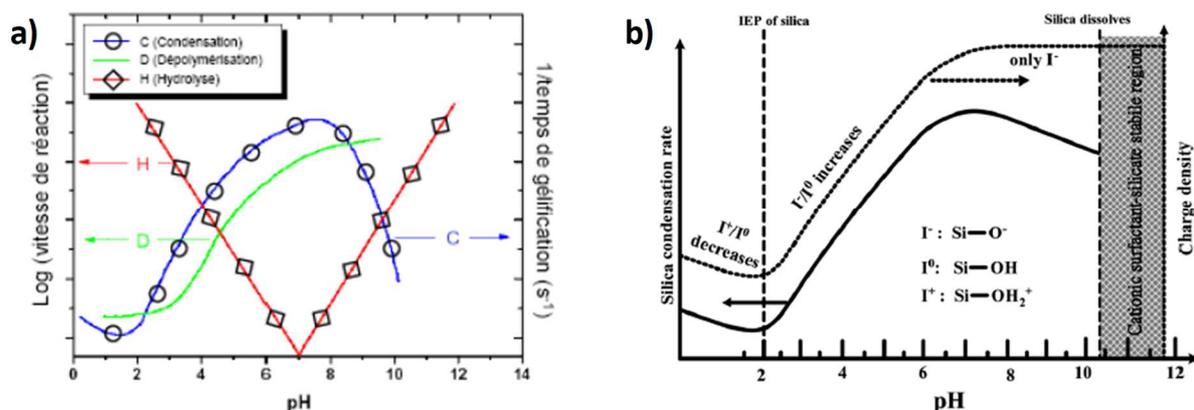


Figure 2 : a) schéma des vitesses d'hydrolyse et de condensation des précurseurs siliciques en solution aqueuse suivant le pH <sup>16</sup> b) cinétique de condensation et état de charge des espèces siliciques en solution aqueuse en fonction du pH<sup>17</sup>

### I.1.2.2 La condensation

Les réactions de condensation (Équation 2 et 3) sont réversibles : les réactions inverses de rupture des liaisons Si-O-Si sont nommées réactions de dépolymérisation. On appellera ici les réactions de formation de liaison Si-O-Si « sens direct » et celles de rupture de ces liaisons « sens inverse ». La cinétique globale de formation du réseau silicique dépendra donc des cinétiques respectives de ces réactions.

D'un côté, la cinétique du sens direct est gouvernée par la réactivité des fonctions silanols Si-OH formées durant l'étape d'hydrolyse. Cette réactivité dépend de leur état de charge. En effet, à l'instar des alcools, les fonctions silanols sont amphotères : elles peuvent perdre un proton pour former des fonctions silanolates Si-O<sup>-</sup> ou en capter un pour former des fonctions Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>. La quantité respective de ces espèces est déterminée en solution aqueuse par le pH du milieu (Figure 2b). Plus le pH est inférieur au Point IsoElectrique de la silice (PIE, pH=2), plus nombreuses sont les fonctions Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le groupe - OH<sub>2</sub><sup>+</sup> étant meilleur nucléofuge que le groupe -OH, la cinétique de réaction est augmentée. De même, plus le pH est supérieur au PIE, plus nombreuses sont les fonctions Si-O<sup>-</sup>. Celles-ci étant meilleurs nucléophiles que les fonctions Si-OH, la cinétique de réaction est également augmentée. La réaction dans le sens direct étant catalysée à la fois par les fonctions Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> et Si-O<sup>-</sup>, la cinétique est minimale au PIE et augmente à mesure que le pH s'en éloigne.

De l'autre côté, la réaction dans le sens inverse (dépolymérisation) est uniquement catalysée par les espèces nucléophiles (HO<sup>-</sup> et Si-O<sup>-</sup>). Sa cinétique est minimale pour des valeurs de pH inférieures au PIE, puis elle augmente avec le pH (Figure 2a, courbe verte). Le bilan de la cinétique globale incluant les réactions en sens direct et inverse est représenté par la courbe bleue de la Figure 2a. On remarque alors que la vitesse globale est minimale à pH=PIE, dû à la faible cinétique de réaction dans le sens direct, et maximale pour des valeurs de pH proches de 7. En effet, à ce pH, les silanolates catalysent la réaction directe mais les hydroxyles restent suffisamment peu nombreux pour limiter la réaction inverse de dépolymérisation.

## I.2 Assemblage de systèmes amphiphiles

Dans le cas de la synthèse de SMO, la formation du réseau mésoporeux ordonné est due à l'emploi de molécules ou macromolécules présentant des propriétés amphiphiles. Ces molécules ou macromolécules organiques amphiphiles ont la propriété de s'assembler sous forme de micelles en solution au-delà d'une certaine concentration en solution, appelée

*concentration micellaire critique* (CMC). Sous certaines conditions de concentration, l'organisation des micelles forme une mésophase ordonnée en solution ; ce sont les cristaux liquides lyotropes. Cette mésophase assure le rôle de charpente à la silice lors de la synthèse de SMO, permettant de générer la mésostructure.

Les molécules et macromolécules amphiphiles employées pour la synthèse de SMO peuvent être classées suivant la nature chimique et la taille de leurs parties hydrophiles et hydrophobes. Une première famille concerne les tensioactifs dits moléculaires. Ils sont généralement constitués d'une chaîne alkyle hydrophobe et d'une tête polaire ionique ou neutre. La seconde famille concerne les copolymères à blocs constitués d'au moins deux séquences de polymère de nature chimique différente. Leur propriété tensioactive vient de la différence d'hydrophilie des différents blocs. Les propriétés chimiques du tensioactif (nature et taille des parties hydrophile et hydrophobe), ainsi que celles du solvant (nature, pH, force ionique) et la température de la solution influencent la CMC.

### I.2.1 Les tensioactifs moléculaires

En solution aqueuse, le moteur de la formation de micelles est le regroupement des parties hydrophobes entre elles. Cette séparation de phase à l'échelle mésoscopique permet de diminuer fortement l'énergie de solvatation des chaînes hydrophobes précédemment au contact de l'eau.

Les micelles adoptent des propriétés liées à celles du tensioactif qui les constitue. Leur forme et leur taille, par exemple, vont dépendre de la structure moléculaire du tensioactif. Israelachvili et al.<sup>18,19</sup> ont proposé un modèle simple, largement utilisé, permettant de prédire la morphologie des micelles à partir des propriétés géométriques de la molécule de tensioactif utilisée. Cette dernière est décrite comme un cône défini par 3 grandeurs :  $a_e$  l'aire à l'équilibre par molécule à l'interface,  $l_c$  la longueur critique de la chaîne hydrophobe et  $V_c$  le volume effectif de cette même chaîne. De là, le facteur d'empilement  $g$ , nombre adimensionnel, est calculé :

Équation 4 
$$g = \frac{V_c}{a_e \cdot l_c}$$

Ainsi,  $g$  correspond au rapport du volume de la chaîne sur celui du cylindre qui la contient. Sa valeur permet de donner une indication de la courbure imposée par la molécule à l'assemblage qu'elle formera. Pour des valeurs de  $g$  proches de 1, la courbure des assemblages formés sera minimale et augmentera à mesure que la valeur de  $g$  s'en éloigne. Plus précisément, des morphologies préférentielles de micelles sont prédites suivant les valeurs de

$g$  (Tableau 1). Ainsi, pour des faibles valeurs de  $g$ , des micelles sphériques se formeront préférentiellement ; puis, lorsque  $g$  augmente, des micelles cylindriques se forment et quand  $g \approx 1$ , des vésicules en bicouches sont formées. Ces morphologies de micelles sont dites directes. Si  $g$  devient suffisamment grand, des micelles de symétrie inverse sont formées, dans lesquelles les chaînes hydrophobes sont orientées vers l'extérieur et les têtes polaires regroupées dans le cœur de la micelle.

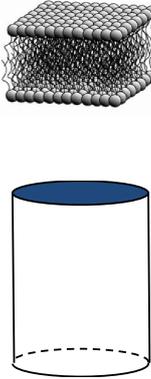
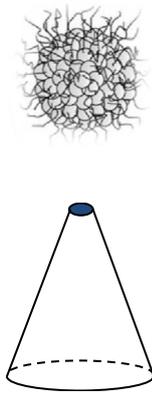
$g$	$< 1/3$	$1/3 < g < 1/2$	$\approx 1$	$2 < g < 3$	$> 3$
<b>Morphologie</b>	<b>Sphères</b>	<b>Cylindres</b>	<b>Bicouches</b>	<b>Cylindres inverses</b>	<b>Sphères inverses</b>
					

Tableau 1 : structures micellaires théoriques suivant le facteur d'empilement  $g$  (adapté de la ref<sup>20</sup>)

## I.2.2 Les copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont des polymères présentant au moins deux séquences d'homopolymère de nature chimique différente. Ils sont abrégés PA-*b*-PB pour décrire un copolymère à bloc constitué d'une chaîne de polymère A suivie d'une chaîne de polymère B. Si un bloc est hydrophile et l'autre hydrophobe, le copolymère est amphiphile et présente alors des propriétés tensioactives. Tout comme un tensioactif moléculaire, un copolymère à blocs amphiphile peut s'assembler en solution sous forme de micelles ou d'assemblages de différentes morphologies.

L'auto-assemblage des copolymères à blocs a d'abord été étudié sur des systèmes à l'état fondu. Matsen et al. ont développé la théorie du champ auto-cohérent (Self Consistent Field Theory, SCFT) permettant d'établir les diagrammes de phases théoriques de copolymères diblocs PA-*b*-PB (Figure 3).<sup>21,22</sup>

La prédiction du domaine de stabilité se fait en fonction de trois propriétés du copolymère PA-*b*-PB : le degré de polymérisation total du copolymère  $N$ , la fraction volumique  $f$  de l'un

des blocs et le paramètre d'interaction  $\chi$  de Flory.<sup>23</sup> Le paramètre de Flory rend compte de l'incompatibilité chimique entre les deux blocs A et B du copolymère (enthalpie de mélange de A et B) : plus  $\chi$  est grand, moins A et B sont compatibles. De même, plus le degré de polymérisation N est élevé, plus l'incompatibilité entre blocs est exacerbée. Le produit de  $\chi$  et N donne donc le degré de ségrégation entre A et B et correspond à l'axe des ordonnées des diagrammes de phase. Il apparaît que pour les valeurs de  $\chi N$  faibles ( $<10$ ), il n'y a pas de séparation de phase : le copolymère forme une phase unique désordonnée. Le coût enthalpique d'interaction entre les blocs A et B est alors inférieur au coût entropique de la perte de liberté conformationnelle des chaînes PA-*b*-PB résultant de leur organisation. À l'inverse, au-dessus d'une certaine valeur de  $\chi N$  appelée *point critique*, il y a une ségrégation microscopique entre A et B, conduisant à la formation de mésophases ordonnées. La structure de ces mésophases dépend alors de la balance de coût entropique de perte de conformation entre les blocs PA et PB. Lorsque le coût est identique des deux côtés, une interface plane est formée. Au contraire, plus le coût est différent, plus l'interface se courbe pour compenser.

Si l'on considère que les blocs PA et PB ont des conformations identiques, les coûts entropiques dépendent essentiellement de la fraction volumique  $f_A$ , avec  $f_A = V_A/(V_A+V_B)$ . On peut alors prédire un diagramme de phase théorique en fonction de  $f_A$  (Figure 3).<sup>24</sup> Pour des valeurs de  $f_A$  autour de 0,5, les deux blocs A et B font approximativement le même volume ;

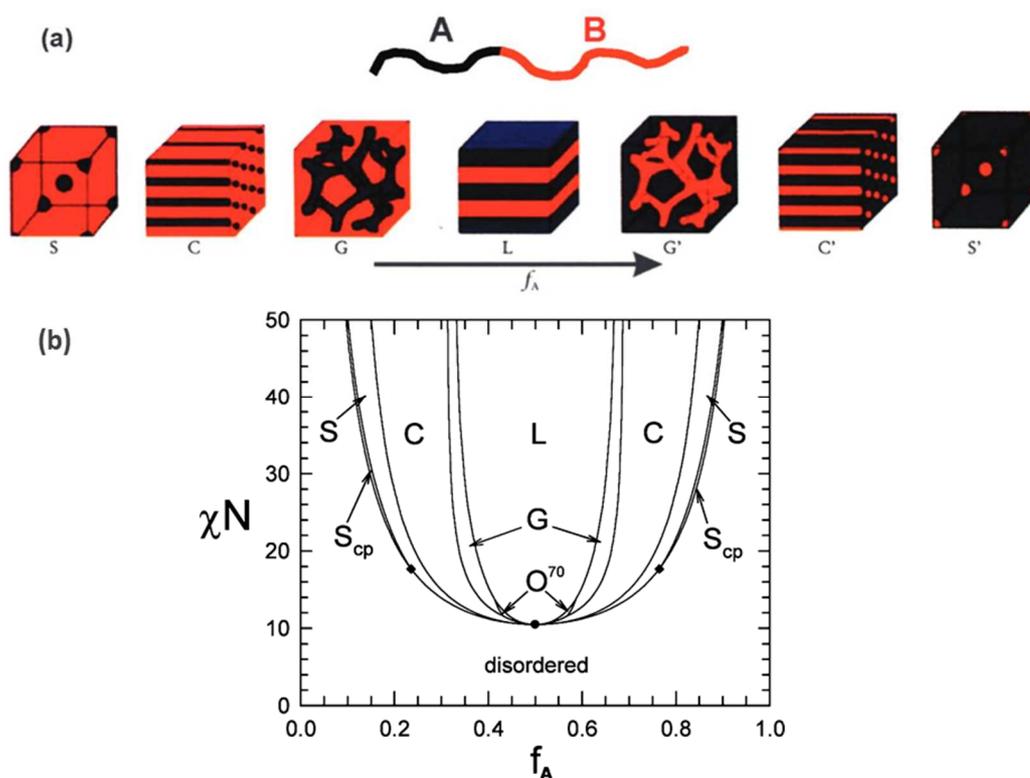


Figure 3 : (a) représentation schématique des différentes mésophases de copolymères à blocs<sup>24</sup> (b) diagramme de phase SCFT d'un copolymère PA-*b*-PB<sup>23</sup>

l'interface est alors plane formant une mésophase de type lamellaire (L). En s'éloignant de cette valeur de  $f_A = 0,5$ , c'est à dire en augmentant le volume de l'un des deux blocs au détriment de l'autre, l'interface entre les domaines A et B se courbe à cause de l'asymétrie compositionnelle. Plus cette asymétrie est importante, plus l'interface est courbée, formant successivement des mésophases de type gyroïde (G), cylindrique (C) et sphérique (S).

Dans nombre de cas réels cependant, les conformations des blocs diffèrent. Cela vient d'une différence de *longueur statistique* entre les blocs PA et PB, c'est à dire que les monomères A et B n'ont pas la même longueur moyenne à volume identique, noté  $\alpha_A \neq \alpha_B$ . C'est le cas par exemple lorsque la chaîne PA est linéaire et la chaîne PB est branchée. Ainsi, deux chaînes PA et PB de longueur identique peuvent avoir un  $f_A \neq 0,5$ . L'influence de cette asymétrie conformationnelle sur les diagrammes de phase SCFT a été étudiée par Matsen et Bates.<sup>25</sup> Dans leur étude, ils calculent le diagramme SCFT pour trois valeurs de  $\alpha_A/\alpha_B$  (Figure 4). Bien que les transitions ordre-désordre soient inchangées, les transitions entre phases ordonnées sont modifiées par l'évolution de  $\alpha_A/\alpha_B$ . Plus précisément, les résultats montrent que ces transitions sont décalées vers des fractions volumiques plus riches du bloc ayant la longueur statistique la plus élevée. Cela signifie par exemple que si le bloc A est statistiquement plus long que le bloc B, le domaine de stabilité de la phase lamellaire sera centré autour de fractions volumiques  $f_A > 0,5$ .

Ces tendances peuvent être transposées au cas des copolymères amphiphiles en solution aqueuse malgré la plus grande complexité du système. De par leur nature amphiphile, ceux-ci partagent les propriétés des tensioactifs moléculaires. Ils présentent une concentration micellaire critique au-dessous de laquelle les polymères sont libres en solution et au-dessus de laquelle les polymères ajoutés s'assemblent en différentes morphologies. La morphologie de ces assemblages est définie par la courbure de l'interface entre les parties hydrophiles et hydrophobes. Comme vu dans le cas de l'état fondu, cette courbure dépend principalement de la fraction volumique  $f_A$  du copolymère qui, en solution, est influencée par la concentration en polymère, la nature des blocs, la température et le solvant.

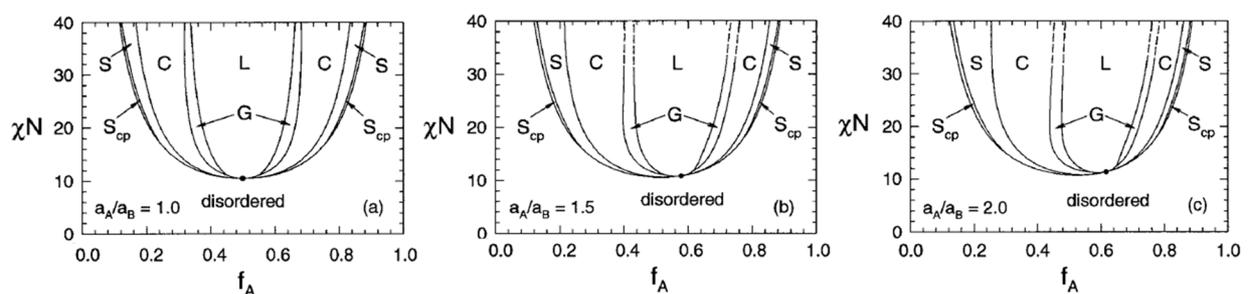


Figure 4 : diagrammes SCFT de copolymères diblocs à l'état fondu pour différentes asymétries conformationnelles. Les phases ordonnées sont désignées par les lettres L pour lamellaire, G pour gyroïde, C pour cylindrique, S pour sphérique et  $S_{cp}$  pour sphérique compact.<sup>25</sup>

## I.3 Synthèse de silices mésoporeuses ordonnées

La synthèse des silices mésoporeuses ordonnées (SMO) combine la chimie du procédé sol-gel et les propriétés d'assemblage des systèmes amphiphiles. Plusieurs mécanismes de formation du matériau existent, dépendant principalement des conditions de synthèse utilisées. Ces notions sont décrites dans la première sous partie suivante. La seconde décrit plus précisément deux des principales familles de SMO étudiées et utilisées.

### I.3.1 Méthode de synthèse des SMO

Suivant les conditions de synthèse, le mécanisme de formation des SMO peut différer. Deux voies existent : la voie True Liquid Crystal Templating (TLCT) et la voie Cooperative Self Assembly (CSA) (représentées Figure 5).<sup>26,27</sup> Dans le cas du mécanisme TLCT, les mésophases d'agents structurants sont formées en solution *avant* l'ajout des précurseurs siliciques. Ceux-ci condensent alors dans les espaces aqueux interstitiels des assemblages (macro-)moléculaires pour conduire à la formation d'un matériau hybride mésostructuré. Ce mécanisme se produit pour une concentration initiale en agent structurant largement supérieure à la concentration micellaire critique. Dans le cas du mécanisme CSA, les agents structurants ne sont pas initialement présents sous forme de mésophase organisée avant l'ajout des précurseurs siliciques. Ce mécanisme peut donc intervenir lorsque la concentration en agent structurant est inférieure ou proche de la concentration micellaire critique. C'est

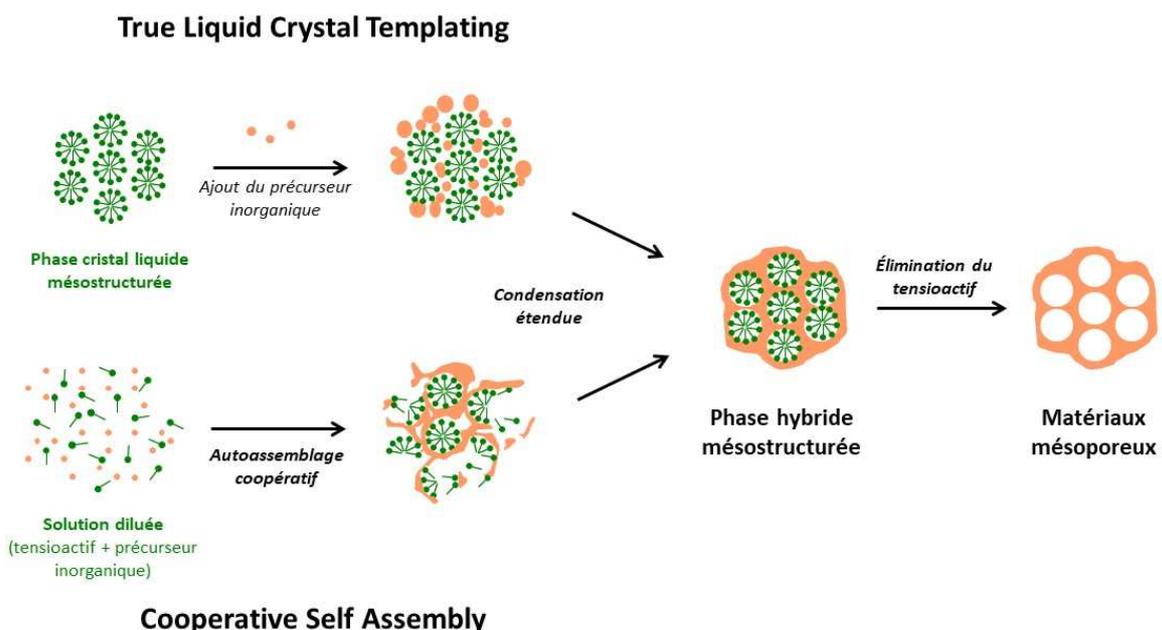


Figure 5 : représentation schématique des mécanismes de formation des SMO (TLCT en haut, CSA en bas). Les systèmes amphiphiles sont représentés en vert et la partie inorganique en orange.

l'interaction coopérative entre les (macro-)molécules amphiphiles et les précurseurs inorganiques guide l'organisation de la mésophase, qui se forme alors simultanément à la condensation des précurseurs siliciques.

Les étapes finales sont communes aux deux mécanismes. La condensation poussée des précurseurs siliciques permet de former une phase hybride mésostructurée. La dernière étape consiste alors à éliminer l'agent structurant organique pour obtenir un matériau mésoporeux. Souvent, cette élimination est réalisée par calcination ; cependant, d'autres méthodes existent, détaillées dans la sous-partie I.3.3.

### I.3.2 Les différentes familles de silices mésostructurées

Les propriétés des SMO dépendent grandement des interactions entre les précurseurs siliciques et l'agent structurant, et donc de la nature de ce dernier.<sup>26,28</sup> On distingue ainsi différentes familles de SMO, présentant des tailles de pores, des épaisseurs de murs, des volumes méso- et microporeux très variables. Les deux familles de SMO les plus étudiées sont les MCM (Mobil oil Company Material) de la famille des M41S, et les SBA, signifiant « Santa Barbara Amorphous ». Alors que les premiers sont synthétisés à partir d'un agent structurant moléculaire, les seconds le sont à partir d'un agent structurant macromoléculaire. Le mécanisme de formation des matériaux sera décrit brièvement dans le cas des SBA.

#### I.3.2.1 Agent structurant moléculaire - cas des M41S

Les premiers matériaux mésostructurés furent synthétisés au début des années 1990, par Kuroda et col. au Japon<sup>29</sup> et par les chercheurs de la Mobil Oil Company aux États-Unis<sup>30</sup>. Ces derniers baptisèrent cette nouvelle famille de matériaux du nom de leur entreprise. Dans leur publication originelle, les chercheurs utilisèrent de l'hexadecyltriméthylammonium (CTAB) comme tensioactif, la phase inorganique étant constituée d'un mélange de précurseurs silicique et aluminique. Le tensioactif employé présente une tête hydrophile cationique et une chaîne alkyle hydrophobe, lui conférant des propriétés d'auto-assemblage comme décrit en partie I.2.1. Les précurseurs inorganiques placés en phase aqueuse alcaline sont eux anioniques. Une interaction de nature électrostatique entre les têtes cationiques du tensioactif et les silicates anioniques, formalisée  $S^+ I^-$  (ou  $S$  représente le tensioactif et  $I$  le précurseur inorganique) permet alors la formation de la mésostructure. La synthèse produit une poudre, qui une fois calcinée, présente un arrangement uniforme et régulier de pores de 3 nm de diamètre en réseau hexagonal. Ils montrent ensuite dans une nouvelle étude que le diamètre des pores peut être augmenté en allongeant la chaîne alkyle du tensioactif et que les mésopores peuvent être ordonnés suivant un arrangement hexagonal 2D (MCM-41),

cubique Ia3d (MCM-48) ou bien lamellaire (MCM-50).<sup>31</sup> Entre les pores, les murs de silice amorphe sont de faible épaisseur (environ 1 nm). Le volume poreux total, en large majorité dû aux mésopores, est donc important. La surface spécifique est également élevée, dépassant fréquemment les 1000 m<sup>2</sup>/g.

La faible épaisseur des murs dans les matériaux de type M41S permet d'atteindre des porosités totales très élevées, mais diminue en revanche leur stabilité hydrothermale. Par ailleurs, le faible diamètre des mésopores ne permet pas l'encapsulation ou la diffusion de macromolécules ou de protéines de grande taille. Même si les pores peuvent être élargis en ajoutant un agent de gonflement, cette stratégie est limitée, manque de reproductibilité et tend à désordonner l'organisation de la mésostructure.<sup>32</sup>

### 1.3.2.2 Agent structurant polymérique

Afin d'élaborer des matériaux mésoporeux présentant de larges pores modulables et une meilleure stabilité hydrothermale, Stucky et al. furent les premiers à employer des copolymères amphiphiles comme agents structurants, tels que les Pluronic<sup>®</sup>.<sup>33,34</sup> Ce sont des polymères triblocs commerciaux de type POE<sub>x</sub>-POP<sub>y</sub>-POE<sub>x</sub> avec  $x$  le degré de polymérisation (DP) des deux blocs de polyoxyde d'éthylène {CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O} (POE) et  $y$  le DP du bloc polyoxyde de propylène {CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O} (POP). La différence d'hydrophilie entre le POE et le POP confère aux Pluronic<sup>®</sup> des propriétés amphiphiles. Les micelles de Pluronic<sup>®</sup> présentent un cœur constitué de POP et une couronne faite de POE. En faisant varier les DP  $x$  et  $y$ , le rapport des volumes hydrophobe et hydrophile peut être modifié et donc la morphologie des assemblages peut être changée (voir 1.2.2). Ainsi, dans leurs travaux précurseurs, Stucky et al.<sup>33,34</sup> font varier les propriétés mésostructurales des matériaux (SBA) obtenus en utilisant des Pluronic<sup>®</sup> de DP différents. Ils montrent ainsi que l'augmentation de la taille de l'agent structurant permet d'augmenter la longueur de maille, avec la longueur du bloc POP contrôlant spécifiquement le diamètre des mésopores et la longueur des blocs POE contrôlant l'épaisseur des murs siliciques. Le rapport  $x/y$  de longueur de ces deux blocs influe lui sur l'organisation de la mésostructure. Ainsi, les SBA-15 regroupent les silices de mésostructure hexagonale et les SBA-16 celles cubique.<sup>33</sup>

Les nombreuses possibilités de modification des propriétés finales des SBA tirent leur source de la nature de l'interaction permettant la formation de la mésostructure entre les Pluronic<sup>®</sup> et les précurseurs siliciques. Il est généralement admis que cette interaction est de type liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène du POE et les atomes d'hydrogène des groupements Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> et SiOH présents suivant la valeur du pH. Une forte contribution entropique due à la libération des molécules d'eau solvant les chaînes POE lors de l'association POE-silice a

également été envisagée.<sup>35</sup> De nombreux travaux se sont attachés à comprendre précisément les différentes étapes de formation des particules de SBA-15.<sup>36-42</sup> A l'échelle moléculaire, l'interaction POE-silice induit l'élongation des micelles qui deviennent cylindriques. A l'échelle mésoscopique, ces micelles hybrides s'assemblent sous forme d'agrégats. Ces agrégats forment eux-mêmes des floccs qui se combinent ensemble pour former des particules macroscopiques. Alfredsson et Wennerström mirent en évidence la progression de chacune de ces étapes en étudiant *in situ* la synthèse d'une SBA-15.<sup>43</sup> Ils utilisèrent le TMOS comme source de silice et du P104 à 2,5%<sub>m</sub> comme agent structurant ( $C \gg CMC$ ) en milieu très acide (HCl 1,6M), conditions propres à un mécanisme de type TLCT. La Figure 6, issue de leur publication, résume schématiquement leurs résultats.

Ainsi, la polymérisation des précurseurs siliciques et leur interaction avec les chaînes POE des micelles de Pluronic® guide la formation de la mésostructure.<sup>44</sup> Plus précisément, les blocs POP du copolymère constituent ce qui deviendra les mésopores une fois l'agent structurant éliminé, tandis que les chaînes POE, qui sont en partie emprisonnées dans la structure silicique, constitueront les micropores (Figure 7).<sup>45,46</sup>

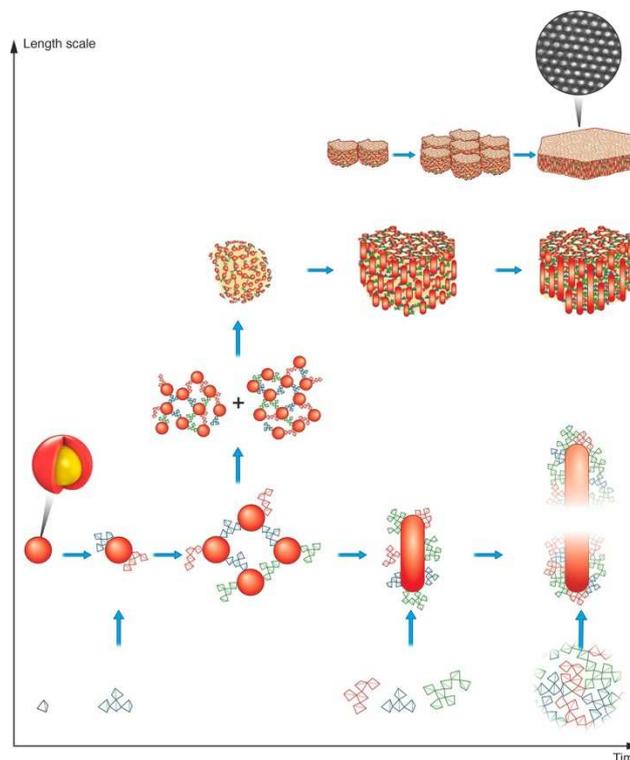


Figure 6 : schéma des différents processus aboutissant à la formation de la mésostructure finale des SMO. Les tétraèdres représentent les oligomères siliciques et les sphères les micelles de Pluronic. L'axe des abscisses indique l'échelle de temps, l'axe des ordonnées l'échelle de taille. De bas en haut sont décrits : la condensation des espèces inorganiques, la formation de l'interface hybride avec l'élongation des micelles, l'agrégation des micelles hybrides, l'assemblage des floccs en particule. (Réutilisé avec permission de *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 7, 1891-1900 Copyright 2015 American Chemical Society)

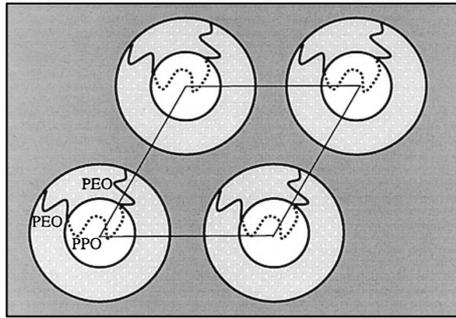


Figure 7 : représentation schématique de l'organisation d'une SBA-15 non calcinée (réutilisé avec permission de *J. Am. Chem. Soc.* 2000 122, 48, 11925-11933, Copyright 2000 American Chemical Society).<sup>46</sup>

Notons que la présence du bloc POE permet aussi de contrôler le diamètre des pores, et donc le volume mésoporeux du matériau, en raison de son hydrophilie dépendant de la température : une augmentation de la température provoque une déshydratation des chaînes POE qui participent alors davantage au cœur de la micelle. Ainsi, augmenter la température de synthèse ou de mûrissement d'un matériau hybride SBA diminue le volume microporeux au profit du volume mésoporeux après calcination.<sup>41</sup>

### I.3.3 L'élimination de l'agent structurant

Comme vu précédemment, l'agent structurant doit être éliminé en fin de synthèse du matériau pour obtenir une SMO. Deux méthodes sont principalement employées : la calcination à haute température et l'extraction chimique. La dépense en matière et en énergie liée à cette étape constitue le principal coût dans la production de SMO à l'échelle industrielle, freinant à l'heure actuelle leur développement et limitant les domaines d'applications potentiels.<sup>47</sup>

La calcination consiste simplement à chauffer le matériau sous flux d'air pour comburer la matière organique, c'est à dire l'agent structurant. Le passage à haute température va non seulement éliminer la matière organique, mais également pousser la condensation du réseau inorganique. Les silanols restant en fin de synthèse vont condenser et former des pont Si-O-Si (Équation 3), entraînant une perte d'eau. Cette condensation engendre une rétractation de la matrice silicique, qui voit ses dimensions caractéristiques - paramètres de maille, taille de pores - diminuer. La stabilité mécanique et chimique du matériau est ainsi améliorée. Cependant, la calcination consomme beaucoup d'énergie et détruit intégralement l'agent structurant. De plus, la méthode est inadaptée aux matériaux portant des fonctionnalités organiques car celles-ci seront éliminées. C'est finalement une méthode simple et efficace, mais très coûteuse.

Pour pallier les inconvénients liés à la calcination, les chercheurs ont développé des méthodes d'extraction chimique. Nous ne mentionnerons ici que les méthodes d'extraction non destructrices par solvant, qui peuvent amener à une valorisation de l'agent structurant après synthèse. Ces méthodes reposent sur la balance entre la solubilité de l'agent structurant utilisé dans le solvant et sa force d'interaction avec le matériau. L'efficacité d'extraction dépend donc à la fois du procédé employé (nature du solvant, pH, température, temps), du type d'agent structurant et des propriétés structurales du matériau. En conséquence, aucune méthode universelle ne permet l'extraction totale des agents structurants de l'ensemble des matériaux mésostructurés. Néanmoins, nous pouvons distinguer quelques généralités en fonction des familles de matériaux les plus étudiées. Concernant les matériaux type M41S synthétisés avec des tensioactifs cationiques, Chen et al. furent les premiers à proposer une extraction par solvant dans un objectif de caractérisation des matériaux, en utilisant soit un mélange éthanol/HCl 1M à 70°C, soit un mélange éther diéthylique/HCl 1M à 20°C.<sup>48</sup> Ils concluent par RMN MAS du <sup>13</sup>C quant à l'efficacité de la première méthode et l'inefficacité de la seconde. Par la suite, la méthode éthanol/HCl à chaud fut largement réemployée pour la synthèse directe de M41S fonctionnalisées par co-condensation, permettant alors d'extraire l'agent structurant tout en conservant les fonctionnalités.<sup>49-52</sup> On remarquera ici que le mélange éthanol/HCl permet à la fois de solubiliser le tensioactif et d'affaiblir son interaction électrostatique avec le matériau par protonation des fonctions silanols. Concernant les matériaux de type SBA, la nature non ionique de l'agent structurant ne nécessite *a priori* pas l'emploi d'acide ou de base pour affaiblir son interaction avec le solvant. Ainsi, dès leur publication originelle de synthèse des SBA, Stucky et al. indiquent la possibilité d'extraire l'agent structurant P123 par éthanol à 78°C.<sup>34</sup> Ils déclarent cette extraction totale et le réemploi du P123 récupéré possible pour une nouvelle synthèse ; cependant, aucun résultat n'est présenté. Cette méthode fut également réemployée lors de la synthèse de SMO fonctionnalisées par co-condensation, notamment par l'équipe de G. Stucky.<sup>53</sup> Notons cependant que la grande quantité de solvant employée (267 ml par gramme de matériau) augmente fortement le coût économique et écologique de la synthèse. Dans une démarche écoenvironnementale, Knöfel et al. employèrent le F127 comme agent structurant, polymère appartenant à la même famille que le P123 mais présentant un ratio OE/OP plus élevé.<sup>54</sup> Ainsi, ils montrèrent que la plus grande hydrophilie de cet agent structurant permet son extraction quantitative en milieu 100% aqueux à 80°C. Le matériau obtenu présente alors une plus grande porosité et plus de silanols de surface que l'équivalent calciné. Malgré cette unique étude, il reste donc à développer des méthodes simples d'extraction des agents structurants, idéalement efficaces, économiques, écologiques, permettant de recycler la partie organique et de préserver la structure de la partie inorganique.

## II Les nanoparticules de silice mésoporeuse ordonnée

### II.1 Enjeux

Les premiers défis de la synthèse des SMO concernèrent la maîtrise du diamètre et de l'organisation des mésopores au sein des particules. Pendant longtemps, la taille et la morphologie de ces particules ne reçurent que peu d'intérêt. Pourtant, en plus des propriétés de porosité interne, la morphologie des particules influence aussi grandement les caractéristiques des matériaux mésoporeux et donc leur efficacité dans les applications visées.

Considérons une particule sphérique de SMO calcinée, parfaitement organisée, présentant des pores cylindriques linéaires. Le diamètre de cette particule donnera alors la longueur moyenne des mésopores : plus la particule sera petite, plus les canaux seront courts. Ainsi, le temps moyen de diffusion de molécules à l'intérieur des mésopores est réduit. De plus, pour un même volume mésoporeux, la réduction de la longueur des canaux s'accompagne d'une augmentation de leur nombre total disponible. Or, que les SMO soient utilisées en catalyse, en adsorption ou en séparation, le passage et les éventuelles réactions des molécules dans les mésopores peuvent entraîner leur obstruction. Le blocage d'un pore à un seul endroit le rend souvent inefficace dans son ensemble (exception faite des pores interconnectés). Plus nombreux sont les canaux, moins ils seront proportionnellement affectés par cet effet.

La taille des particules joue également sur leurs propriétés en solution. Plus celles-ci sont petites, moins elles subissent la sédimentation, augmentant ainsi la stabilité de la dispersion formée. Cela impacte aussi les propriétés d'interaction biologiques pour les applications en santé en tant que *Drug Delivery System* (DDS, plateforme de délivrance de principes actifs).<sup>55</sup> Bouchoucha et al. ont par exemple testé des nanoparticules de SMO de différentes tailles (de 45 à 500 nm de diamètre) en tant que DDS et ont trouvé que l'internalisation cellulaire était plus rapide et plus efficace pour les plus petites particules.<sup>56</sup> Ils concluent ainsi « Intratumoral diffusion of the developed nanoparticles, as well as the drug release and its diffusion into the tumor matrix, is clearly enhanced with the smallest phosphonated-nanoparticles (45 nm), leading ultimately to a superior cell and tumor growth inhibition ». De même, la taille des particules SMO affecte leur biodistribution *in vivo*.<sup>57,58</sup> Lin et Haynes ont également montré que l'activité hémolytique des SMO augmente lorsque leur taille diminue<sup>59</sup> ; plus récemment, Breznan et al. ont confirmé cette augmentation de cytotoxicité sur différents types de cellules.<sup>60</sup>

Pour toutes ces raisons, le contrôle de la taille des particules de SMO est devenu un enjeu clé dans leur synthèse. Cependant, cette maîtrise s'avère souvent délicate : bien que l'influence de certaines conditions de synthèse ait été étudiée systématiquement, aucune méthode universelle ne permet de contrôler la taille de tous les types de particules de SMO. Cela s'explique à la fois par la complexité des mécanismes de formation, de croissance et de vieillissement des particules, par le très grand nombre de paramètres de synthèse influençant ces mécanismes, et aussi par la diversité des agents structurants utilisés. Un récapitulatif de l'état actuel des connaissances sur ce sujet est proposé dans la sous-partie suivante.

## II.2 Méthodes du contrôle de la taille des particules

Devant l'enjeu du contrôle de la taille des particules de SMO, de nombreuses études ont vu le jour ; deux excellentes revues résument notamment la plupart des avancées dans ce domaine.<sup>17,61</sup> La majorité des méthodes employées repose sur la maîtrise et l'ajustement des mécanismes de formation et de croissance des particules détaillés en partie I.3. Pour rappel, les précurseurs siliciques moléculaires hydrolysés en solution forment des oligomères qui interagissent avec l'agent structurant, puis commencent à condenser sous forme de *nuclei* : c'est la nucléation. Ceux-ci croissent ensuite par l'approvisionnement en nouvelles espèces siliciques pour former des particules : c'est la croissance. Ces particules peuvent par la suite mûrir ou s'agréger entre elles, formant alors des populations polydisperses de grandes tailles.

Pour obtenir des petites particules monodisperses, il est nécessaire de maîtriser ces différentes étapes. Ici, nous proposons un classement des différentes approches de contrôle de la taille en fonction des étapes auxquelles elles s'y raccordent. Les méthodes liées au contrôle des cinétiques de nucléation-croissance sont détaillées dans la première sous partie suivante. Celles visant à empêcher l'agrégation des particules par leur stabilisation sont décrites dans la seconde sous partie. Les méthodes mixtes permettant à la fois de limiter la croissance et l'agrégation feront l'objet de la troisième partie. Finalement, il sera brièvement fait mention de quelques stratégies de confinement utilisées pour restreindre la croissance des particules.

### II.2.1 Contrôle des cinétiques de nucléation-croissance

Le procédé Stöber fut la première méthode développée pour contrôler la taille des particules et constitue encore aujourd'hui la base de la majorité des méthodes employées. L'idée générale est de jouer sur les cinétiques sol-gel d'hydrolyse et de condensation pour dissocier au maximum les étapes de nucléation et de croissance (Figure 8). Le procédé fut initialement

mis au point pour la synthèse de particules denses, en partant d'un mélange d'eau, d'alcool, d'alkoxyde de silicium et d'ammoniac. L'eau est présente en large excès pour favoriser une hydrolyse rapide de l'alkoxyde, l'alcool sert de cosolvant pour solubiliser l'alkoxyde et accélérer encore son hydrolyse tandis que l'ammoniac sert de catalyseur de condensation par l'augmentation du pH. Ainsi, un grand nombre de *nuclei* sont formés rapidement. L'approvisionnement en espèces siliciques étant par conséquent limité, la croissance des particules sera faible, permettant ainsi d'obtenir des petites particules homogènes.

Cette méthode fut adaptée pour la première fois par Grun et al.<sup>62</sup> pour la synthèse de MCM mésoporeuses : un ajout de CTAB au milieu réactionnel permet de former des particules sphériques sub-micrométriques. Ce procédé fut perfectionné par la suite en étudiant l'effet de la longueur de chaîne de l'alcool utilisé, de la vitesse d'agitation, de la nature de l'alkoxyde, de sa quantité, du temps de réaction et du pH. Ces 3 derniers paramètres ont été étudiés statistiquement par Chiang et al. qui ont montré que le pH était le principal facteur affectant la taille des particules finales de MCM mésoporeuses : plus sa valeur est haute, plus les particules obtenues sont petites.<sup>63</sup> L'augmentation de la quantité de précurseur silicique n'augmente que légèrement la taille des particules formées et l'effet du temps de réaction est ambigu dû à la compétition entre les phénomènes de croissance et d'érosion des particules au pH employé (pH>12). Concernant l'alcool et l'alkoxyde, les particules les plus petites sont obtenues pour les chaînes alkyles les plus courtes, effet attribué à une hydrolyse plus rapide du précurseur.<sup>61</sup> Mann et al. ont poussé la maîtrise des cinétiques de nucléation et de croissance en séparant les phases de nucléation et croissance par *quenching*.<sup>64</sup> Le précurseur silicique est d'abord hydrolysé en milieu basique avec le CTAB, ensuite un grand volume d'eau est ajouté pour former de nombreux *nuclei*, puis le milieu est neutralisé par ajout d'acide pour favoriser la condensation rapide. La taille des particules obtenues a pu être ajustée en faisant

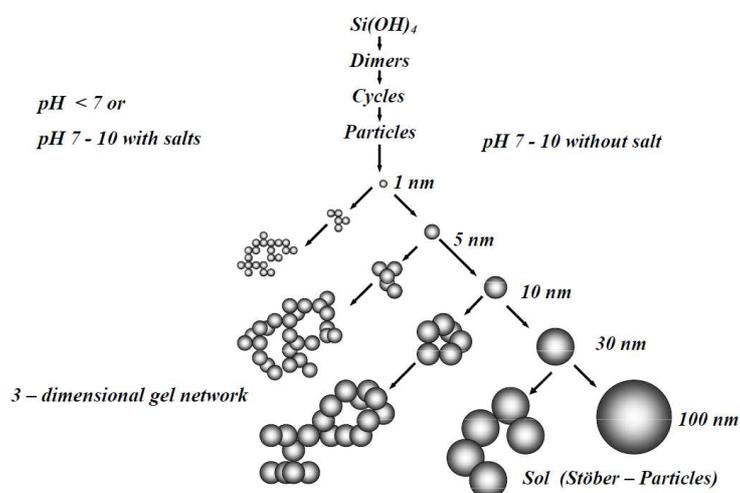


Figure 8 : Schéma simplifié de la formation de silice par sol-gel en fonction du pH. Le procédé Stöber permet de former des particules sphériques et monodisperses en conditions basiques.

varier la durée de l'étape intermédiaire. L'équipe de Kuroda a également montré la possibilité de contrôler précisément la taille des particules colloïdales de MCM par ajouts successifs de précurseurs siliciques.<sup>65</sup>

Toutes ces méthodes dérivées du procédé Stöber nécessitent un milieu de synthèse très basique ; c'est pourquoi elles ne concernent que la formation de particules de SMO de type M41S, dont la synthèse est compatible avec de telles conditions. Pour cette raison, le contrôle de la taille des particules de SBA et d'autres matériaux mésoporeux synthétisés avec des agents structurants polymériques est beaucoup moins abouti à l'heure actuelle. Toutefois, plusieurs études se sont attelées à cet objectif en étudiant l'impact des conditions de synthèse sur les cinétiques de formation des particules. Par exemple, l'ajout de fluorure permet de catalyser l'hydrolyse et la condensation : les ions  $F^-$  jouent alors un rôle similaire aux ions  $HO^-$ , offrant un substitut n'affectant pas le pH.<sup>66</sup> De même, l'ajout de cations métalliques peut produire un effet similaire.<sup>67,68</sup> Cheng et al. obtiennent ainsi des plaquettes de SBA-15 par ajout de  $Zr^{4+}$  et proposent que ces cations catalysent l'hydrolyse-condensation tout en empêchant l'agrégation des particules élémentaires de SBA-15 limitant ainsi leur croissance.<sup>67</sup> Notons également qu'une étude montre une modification de la taille des particules par des très faibles variations de pH, bien qu'aucune explication de mécanisme ne soit proposée.<sup>69</sup> De même, une étude indique une diminution en taille des particules par augmentation de la quantité d'eau dans le milieu de synthèse, mais les isothermes de sorption d'azote présentés ne sont pas cohérents avec les tailles de particules annoncées.<sup>70</sup> Finalement, Impéror-Clerc et col. sont parvenus à modifier la morphologie de particules de SBA-15 de bâtons micrométriques à des tores d'environ 60 nm de diamètre simplement en modifiant la température de synthèse.<sup>71</sup> Cependant, la méthodologie de mesure des tailles de particules n'est pas indiquée et les seuls clichés microscopiques montrent des particules agrégées ou de forme mal définie.

## II.2.2 Ajout d'agents stabilisateurs

La maîtrise des étapes de nucléation–croissance ne suffit pas toujours à obtenir des suspensions stables de nanoparticules de taille uniforme. En effet, les interactions de Van der Waals créent une interaction à courte distance pouvant causer l'agrégation irréversible des particules lorsqu'elles deviennent trop proches. Pour éviter cela et former une dispersion colloïdale stable de nanoparticules, il est possible d'utiliser des méthodes de stabilisation de surface permettant de créer une répulsion entre les particules. Cette répulsion peut être de deux natures : électrostatique ou stérique.

La stabilisation électrostatique intervient, à notre connaissance, uniquement lors de la formation de particules de MCM mésoporeuses dont la taille peut facilement être contrôlée par le procédé Stöber ; seules celles-ci seront donc évoquées ici. Il s'agit d'une stabilisation de surface qui survient *après* formation des nanoparticules. En solution, les particules de même charge se repoussent. Cette répulsion n'est pas due à une interaction coulombienne directe, mais au chevauchement des doubles couches électriques entourant chaque particule. L'augmentation locale de la concentration en ions crée une pression osmotique qui repousse les particules. La portée de cette répulsion sera limitée à la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ , dépendant de la concentration en électrolytes en solution. La combinaison des interactions de Van der Waals et électrostatique est donnée par la théorie DLVO.<sup>72</sup> L'agrégation à très courte distance due aux forces de Van der Waals n'est atteignable qu'après franchissement de la barrière énergétique due aux répulsions électrostatiques. La hauteur de cette barrière est proportionnelle à la densité de charges à la surface des particules. Expérimentalement, pour obtenir des colloïdes stables, il faut un potentiel zêta le plus élevé possible en valeur absolue (idéalement  $|\zeta| > 30$  mV). Dans le cas des MCM mésoporeuses, les particules sont synthétisées en milieu très basique et présentent de nombreuses charges négatives de surface sans post-traitement particulier. Ces charges de surface peuvent toutefois être contrôlées par greffage covalent de cations<sup>73</sup> ou polycations,<sup>74</sup> d'anions,<sup>75</sup> voir d'une combinaison de cations et d'anions.<sup>76</sup> Ces greffages visent à assurer une meilleure indépendance du potentiel zêta des particules au pH de solution. Cependant, la stabilité reste quoiqu'il en soit sensible à la force ionique du milieu, pouvant limiter les applications.

La stabilisation stérique repose quant à elle sur l'emploi d'un polymère adsorbé ou greffé à la surface des particules.<sup>77</sup> En milieu bon solvant, les chaînes de polymère créent une couche diffuse autour de la particule. Si l'énergie libre d'interpénétration de ces chaînes polymères est positive et surpasse les interactions attractives de Van der Waals, le rapprochement de deux particules génère une répulsion empêchant leur agrégation.<sup>78</sup> En d'autres termes, si les interactions polymère-solvant sont plus favorables que les interactions polymère-polymère, la couche de polymère à la surface des particules agira comme stabilisateur stérique. Le potentiel de stabilisation sera donc dépendant de l'affinité du polymère pour le solvant, du taux de recouvrement de la particule et de la taille des chaînes de polymère.<sup>77</sup> Ainsi, l'équipe de Haynes a greffé des chaînes de polyéthylène glycol (PEG) à la surface de nanoparticules de silices mésoporeuses, et a obtenu des dispersions colloïdales à la fois stables et redispersables en solution après séchage.<sup>79</sup> He et al. ont synthétisé le même type de matériaux fonctionnalisés et ont montré que la couronne de PEG permettait d'augmenter le temps de vie dans la circulation sanguine.<sup>57,80</sup> Notons que dans de nombreuses études, la chaîne PEG

est introduite *pendant* la formation des particules, ce qui affecte également leur croissance. Ce type de méthode est détaillée dans la sous-partie suivante.

### II.2.3 Ajout d'inhibiteur de croissance

La stabilisation de la surface des particules peut également être réalisée *in situ* au cours de la formation des particules. Dans ce cas, la croissance des particules par approvisionnement en espèce silicique sera limitée ; c'est pourquoi on parlera ici d'inhibition de croissance. De même que précédemment, on peut distinguer les phénomènes de stabilisation électrostatique et stérique.

Ainsi, un agent structurant ionique peut également servir de stabilisant électrostatique. Il doit pour cela être employé en large excès, de sorte à favoriser son adsorption à la surface des particules.<sup>61</sup> Des amines (triéthanolamine par exemple)<sup>81</sup>, ou des acides aminés<sup>82,83</sup> peuvent également être ajoutés au milieu réactionnel dans ce même but. Ces composés joueront alors le double rôle de catalyseur de condensation, de par leurs propriétés basiques, et de stabilisateurs, de par leur capacité d'adsorption en surface. Il est à noter que toutes ces méthodes requièrent des conditions de synthèse basique.

Très peu d'exemples de contrôle de croissance sont fournis dans la littérature pour la synthèse de matériaux de type SBA, qui nécessite des conditions acides. Nous avons précédemment mentionné l'étude de Cheng et al. qui ajoutèrent des cations  $Zr^{4+}$  à la synthèse de SBA, permettant de limiter l'agrégation entre particules.<sup>67</sup> Le mécanisme d'interaction entre les cations métalliques et les particules reste cependant peu clair. Un autre exemple est donné dans l'article de Ying et Hanqui paru en 2005, où un tensioactif fluoré cationique, le FC-4, représenté sur la Figure 9, est utilisé.<sup>84</sup> Ils montrent le potentiel inhibiteur de cette molécule en réalisant des synthèses avec plusieurs agents structurants différents, menant à la formation de nanoparticules sphériques monodisperses de mésostructure contrôlée. Selon eux : « The function of fluoro-carbon surfactant in controlling the particle size is believed to be associated with its special surface activity and immiscibility with copolymer surfactant, which allows them to be enriched at the particle periphery during the particle formation which consequently limits the particle growth ». On peut supposer que les ammoniums quaternaires créent un potentiel de surface positif, mais aucune mesure de potentiel zêta ne permet de le

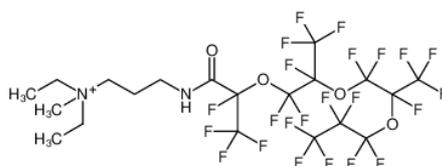


Figure 9 : structure développée du FC-4 utilisé par Ying et Hanqui pour inhiber la croissance des particules de type SBA

confirmer. Plus tard, Gao et al. répétèrent cette procédure avec un polymère Pluronic® et obtinrent à leur tour des nanoparticules structurées, même si les clichés TEM de leur étude montre une mésostructure ordonnée sur de courtes distances (aucune donnée de SAXS ou DRX n'est fournie).<sup>85</sup>

Dans le cas de l'inhibition stérique de croissance des particules de SMO, le principal défi réside dans le choix du polymère à utiliser : celui-ci doit se placer à l'interface particule/eau sans venir perturber l'interaction entre la silice et l'agent de structuration. Ainsi, Hiroaki et al. ont réussi à contrôler la taille de particules de MCM mésoporeuses par l'ajout d'un copolymère de type Pluronic.<sup>86,87</sup> Comme la structuration est obtenue via des interactions électrostatiques CTAB-silicates et que la stabilisation est assurée par adsorption d'un polymère non ionique à la surface des particules, les deux processus peuvent se dérouler simultanément au cours de la synthèse sans compétition apparente. La couronne stabilisatrice joue alors le rôle d'inhibiteur de croissance. Une autre approche consiste à co-condenser un précurseur classique de silice (type TEOS) avec un alkoxysiloxane présentant une chaîne polymérique de type POE, permettant la formation *in situ* d'une couronne de polymère autour de la particule. Dans ce cas, le polymère inhibiteur de croissance est donc lié de façon covalente à la particule. Par cette méthode, Wiesner et al.<sup>88</sup> ont obtenu les plus petites particules de SMO rapportées dans la littérature, qui ont un diamètre d'environ 9 nm et présentent un unique mésopore. Les équipes de Haynes<sup>59,89,90</sup> et de Bein<sup>81</sup> ont quant à elles montré que le temps au bout duquel l'alkoxysiloxane polymérique est ajouté permet de contrôler le moment de formation de la couronne polymérique et donc la taille des particules formées. Ils nommèrent cette méthode co-condensation retardée (« *delayed co-condensation* »).

Concernant le contrôle de la taille des particules de SBA, l'agent structurant étant déjà un polymère non ionique de type Pluronic®, il est impossible d'employer un inhibiteur de croissance polymérique contenant lui aussi du POE sans interférer avec le processus de mésostructuration. Bien que l'emploi d'un polymère stabilisateur de nature chimique différente soit théoriquement envisageable, comme un polymère fluoré par exemple, aucune étude publiée n'en fait part à notre connaissance.

### II.2.4 Confinement

Confiner le milieu de croissance des particules est une autre voie permettant de contrôler leur taille. L'idée générale est de former des nano réacteurs, c'est à dire que la phase contenant les précurseurs de synthèse est dispersée et discontinue. Suivant la nature de la phase dispersante, on distingue plusieurs types de méthodes : *hard-templating* pour une phase dispersante solide, émulsion pour un liquide ou *spray-drying* pour une phase gazeuse.

L'équipe de Zhao a utilisé pour la première fois un carbone macroporeux présentant des pores sphériques uniformes comme nano-réacteur de synthèse de SMO (*hard-templating*).<sup>91</sup> Après formation des SMO et élimination du carbone et de l'agent structurant (P123) par calcination, ils ont formé des nanoparticules de SBA présentant à la fois des larges mésopores ordonnés et une distribution de taille de particules monodisperses. Le confinement des particules au sein d'émulsion est quant à lui assez délicat compte tenu de la différence d'hydrophilie des précurseurs, de leur évolution au cours de la synthèse, et de l'usage de tensioactifs en tant qu'agent structurants. Schiller et al. ont toutefois rapporté la synthèse de nanoparticules de MCM mésoporeuses en mini-émulsion.<sup>92</sup> Une phase aqueuse contenant le CTAB et un précurseur silicique hydrophile est dispersée dans un mélange d'hydrocarbure ; l'émulsion est stabilisée par un copolymère dibloc amphiphile. Sun et al. ont également décrit la synthèse de nanoparticules de SBA dans un système de "quadruple émulsion" constitué d'octane, d'eau, de P123 et de TEOS.<sup>93</sup> Cependant, aucun mécanisme n'est proposé et la nature même de l'émulsion n'est pas abordée. Finalement, le *spray-drying* (atomisation-séchage) offre une alternative intéressante pour synthétiser des particules de SMO de taille contrôlée. Brinker et coll.<sup>94</sup> montrèrent les premiers la faisabilité de la méthode en 1999, avec des particules de SMO à base de CTAB, de Pluronic® ou bien de Brij. Les travaux de Sanchez<sup>95</sup>, de Alonso<sup>96</sup> et de Kishimoto<sup>97</sup> notamment mènent aux mêmes résultats : des distributions de taille de particules larges avec une taille moyenne minimale voisine d'un micromètre, et des particules dont l'organisation mésoporeuse n'est pas ordonnée de façon homogène.

## II.2.5 Bilan

En s'inspirant de la chimie des colloïdes ou en développant des méthodes originales, les travaux récents ont permis de résoudre un certain nombre de défis dans le contrôle de la taille des particules de SMO. Les méthodes dérivées du procédé Stöber restent majoritaires, permettant la synthèse de nanoparticules monodisperses stabilisées de petite taille. Cependant, ces matériaux sont limités par le faible diamètre de leur mésopores. La synthèse de SMO de taille nanométrique présentant des larges pores ordonnés présente toujours un enjeu d'actualité. De manière générale, il semble qu'il y ait un compromis entre la facilité du procédé et la maîtrise des propriétés texturales des matériaux obtenus. Il reste donc à développer de nouvelles approches simples et économes permettant d'avoir un contrôle multi-échelle des particules de SMO.

### III Les SMO fonctionnalisées par des polymères

De par leurs propriétés texturales uniques, les SMO offrent un support remarquable à de nombreuses fonctionnalités. En effet, alors que la silice amorphe seule est peu active chimiquement, elle peut être fonctionnalisée à souhait par des groupements organiques, polymères, nanoparticules métalliques ou oxydes mixtes conférant ainsi de nouvelles propriétés au matériau. L'objectif est souvent d'ajouter les entités fonctionnelles au sein des mésopores des SMO. La grande surface spécifique permet alors une grande dispersion de ces entités tout en leur assurant une bonne accessibilité grâce aux mésopores ordonnés. De plus, la silice protège les entités fonctionnelles en leur apportant une stabilité chimique, mécanique et thermique.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous centrons sur les matériaux hybrides (inorganique-organique) siliciques fonctionnalisés par des polymères. En effet, la fonctionnalisation des mésopores des SMO par des macromolécules fonctionnelles permet de profiter du *volume* des mésopores pour obtenir une plus grande densité de fonctionnalisation qu'avec des molécules simples. Dans ce qui suit, nous exposerons les voies traditionnelles d'obtention de SMO fonctionnalisées par des polymères et leurs avantages et inconvénients associés.

#### III.1 Les différentes voies de fonctionnalisation

Diverses voies de fonctionnalisation des SMO ont été développées, aboutissant à divers degrés d'intimité entre les phases organique et inorganique. Dans le cas de la fonctionnalisation par des polymères, Soler-Illia et Azzaroni ont publié une review en 2011 fournissant de nombreux exemples d'approches variées référencées dans la littérature.<sup>98</sup> Nous proposons ici de distinguer deux catégories de méthodes suivant la nature de la liaison entre les phases : les méthodes de fonctionnalisation covalente et les méthodes d'imprégnation impliquant un lien non covalent.

Si l'on considère le cas général de la fonctionnalisation covalente par des fonctions organiques moléculaires, trois grandes voies coexistent : le greffage, la co-condensation et les Periodic Mesoporous Organosilica (PMO). Cependant, les synthèses de SMO hybrides par co-condensation ou par PMO sont limitées à la fonctionnalisation par de petites molécules et donc inadaptables aux polymères. C'est pourquoi ces deux voies ne seront pas plus détaillées ici ; le lecteur ou la lectrice intéressé(e) par plus d'informations pourra toutefois consulter deux revues de Fröba et Hoffmann à ce sujet.<sup>99,100</sup> Le greffage consiste quant à lui à

fonctionnaliser par une molécule ou macromolécule une silice mésostructurée préalablement synthétisée. Cette voie est détaillée dans la sous-partie III.3.

De par leur taille, les macromolécules peuvent également être simplement confinées au sein des mésopores des SMO par imprégnation. Dans ce cas, aucune liaison covalente entre la silice et le polymère n'est requise. Soit le polymère est infiltré directement dans les mésopores, soit des monomères sont adsorbés puis polymérisés *in situ* dans les mésopores. Ces deux méthodes font l'objet de la sous partie III.2. Finalement seront abordées en III.4 les voies de fonctionnalisation « one-pot », dans lesquelles la formation de la mésostructure silicique se fait en présence du polymère fonctionnel, permettant son incorporation directe.

## III.2 Fonctionnalisation par imprégnation

L'imprégnation consiste à confiner des polymères au sein des mésopores d'une silice mésostructurée préformée. Alors que le greffage repose sur la création d'une liaison covalente, l'imprégnation n'implique qu'un simple phénomène d'adsorption. Deux voies de fonctionnalisation apparaissent suivant que la polymérisation est réalisée *ex-situ* ou *in situ*.

L'infiltration d'un polymère pré-synthétisé (voie *ex-situ*) au sein d'une silice mésoporeuse est certainement le procédé le plus simple d'un point de vue pratique. La synthèse séparée de la silice et du polymère permet un bon contrôle de leurs propriétés respectives, conservées lors du processus d'infiltration. Cependant, la maîtrise de la distribution des chaînes polymères infiltrées dans les mésopores et de leur nombre est délicate. Deux paramètres régissent principalement le processus d'infiltration : la taille des chaînes de polymère et leur affinité avec la silice. Concernant la taille, l'infiltration est lente et limitée si le rayon de giration du polymère solvato est supérieur au rayon du mésopore.<sup>98</sup> Concernant l'interaction avec la silice, Caruso et al. ont montré que les interactions électrostatiques déterminent en majeure partie la capacité d'infiltration des chaînes de polyélectrolytes dans les mésopores.<sup>101,102</sup> En plus de sa simplicité de mise en œuvre, l'infiltration implique la conception en amont du polymère, permettant de maîtriser finement ses propriétés par polymérisation contrôlée : degré de polymérisation ajustable, faible indice de polydispersité, synthèse de copolymères à blocs. Cependant, le procédé ne permet pas de former de liaison forte entre la silice et le polymère fonctionnel, limitant les applications du matériau hybride obtenu.

Une autre approche consiste à imprégner une silice mésoporeuse de monomères puis à les polymériser *in situ*. Cette polymérisation *in situ* a d'abord été développée par Bein et al. par adsorption de monomères en phase gazeuse sur la silice puis amorçage de la réaction avec un amorceur.<sup>103</sup> Afin de simplifier la mise en œuvre du procédé, la méthode fut adaptée par Wolf

et Pattantyus-Abraham pour incorporer les monomères en solution.<sup>104</sup> Dans cette même étude, ils utilisent les silanolates de surface de la silice mésoporeuse (précédemment traitée par une base) pour déclencher la polymérisation des monomères. Par la suite, d'autres méthodes d'activation des parois siliciques *in situ* furent développées, principalement par greffage/immobilisation de complexes métalliques, pour amorcer la polymérisation.<sup>98</sup> Par la méthode de polymérisation confinée, la localisation spécifique des polymères dans les mésopores est due à la concentration initiale en monomère plus élevée dans les pores qu'en surface des particules.

### III.3 Fonctionnalisation par greffage

Le greffage consiste à créer une liaison covalente entre une silice mésostructurée et la fonction choisie, généralement via une réaction impliquant les silanols de surface après synthèse du matériau et élimination de l'agent structurant. Le procédé permet ainsi de conserver la structure de la silice durant l'étape de greffage mais implique un plus grand nombre d'étapes total. Deux approches distinctes ont été développées : l'approche *grafting to* et l'approche *grafting from*.

L'approche *grafting to* correspond au cas d'un polymère fonctionnel qui est d'abord synthétisé, puis greffé à la surface des SMO.<sup>98,99,105</sup> On peut distinguer deux méthodes de greffages. Dans une première méthode, le polymère est fonctionnalisé en bout de chaîne par un groupement type  $-Si(OR)_3$  qui permet l'ancrage à la surface silicique via condensation avec les silanols de surface.<sup>106</sup> Dans une seconde méthode, c'est la surface silicique qui est fonctionnalisée par des groupements réactifs, qui réagissent ensuite avec le polymère pour former des liaisons covalentes.<sup>107-109</sup> L'approche *grafting to* combine ainsi l'avantage de la maîtrise des propriétés du polymère fonctionnel (de par sa synthèse séparée en amont), et de la création d'une liaison forte entre celui-ci et la silice. Cependant, la mauvaise diffusion des chaînes dans les mésopores aboutit généralement à une fonctionnalisation faible et hétérogène. En effet, le greffage d'une fonction encombrante à l'entrée d'un mésopore limitera l'accessibilité de celui-ci à d'autres macromolécules fonctionnalisantes. Les mésopores présenteront alors un gradient longitudinal de fonctionnalisation, voire dans le cas extrême, une fonctionnalisation uniquement à l'embouchure des mésopores.<sup>98</sup>

L'approche *grafting from* permet de pallier ces limitations diffusionnelles.<sup>110</sup> L'idée est de d'abord fonctionnaliser les mésopores d'une silice mésostructurée par des amorceurs de polymérisation, puis de polymériser les monomères *in situ* à partir de ces amorceurs. La faible taille du monomère lui permet alors de ne pas voir sa diffusion limitée par la présence des

chaînes en formation. De plus, les groupes de Sanchez et Charleux<sup>111</sup> et de Kruk et Matyjaszewski<sup>112,113</sup> notamment, montrèrent que cette approche est compatible avec les techniques de polymérisation contrôlée, permettant de maîtriser également la longueur et la dispersité des chaînes de polymères. Ainsi, la méthode *grafting from* permet une fonctionnalisation plus homogène et plus dense des mésopores que la méthode *grafting to*. Cependant, le confinement conduit à un moins bon contrôle du processus de polymérisation, aboutissant notamment à la formation de chaînes mortes de faibles masses molaires même avec l'emploi de technique de polymérisation contrôlée.<sup>98</sup>

### III.4 Fonctionnalisation one-pot

Toutes les méthodes décrites précédemment requièrent la synthèse préalable d'un matériau silicique mésostructuré avant l'incorporation du polymère. Le nombre d'étapes total du procédé est élevé, il implique l'élimination de l'agent structurant et l'emploi de solvants organiques, augmentant de fait son coût en temps, en matière et en énergie.

Ainsi, il semble intéressant de développer de nouveaux procédés permettant la synthèse directe d'un matériau hybride mésostructuré présentant des polymères confinés au sein des mésopores. Cependant malgré leur intérêt évident, assez peu d'études proposent des solutions employant cette stratégie. Cela est probablement dû à la plus grande complexité du système initial qui doit contenir les précurseurs de chacune des phases et demande donc une parfaite maîtrise de leurs interactions. Quelques stratégies originales ont toutefois été reportées dans la littérature. Elles sont classées et décrites ci-dessous suivant la nature des agents fonctionnels et structurants.

Si le polymère fonctionnel est hydrophobe, son incorporation *one-pot* par encapsulation dans le cœur hydrophobe des micelles d'un agent structurant polymérique peut être envisagée. La formation de la mésostructure silicique permet alors l'incorporation directe et homogène de l'agent fonctionnel. Ainsi, Frey et al. ont incorporé des polymères conjugués hydrophobes directement dans le cœur de micelles de Pluronic® pour former des assemblages permettant ensuite la structuration d'oxydes. Les matériaux formés conservent les propriétés d'émission de lumière des polymères confinés dans les mésopores.<sup>114</sup>

Si le polymère fonctionnel est amphiphile, il pourra là aussi être incorporé de façon directe et homogène en formant des micelles mixtes avec l'agent structurant. Ainsi, Tolbert et al. ont utilisé un polymère amphiphile cationique possédant des propriétés semi-conductrices qu'ils ont couplé à un tensioactif moléculaire également cationique (CTAB) afin de former des micelles mixtes.<sup>115</sup> Le polymère est peu soluble dans l'eau, et ne peut structurer seul la silice.

Cependant, associé au CTAB, il forme des micelles mixtes qui permettent la synthèse de matériaux mésostructurés hybrides, dans lesquels les propriétés optiques du polymère fonctionnel sont conservées. La quantité de polymère incorporé est toutefois fortement limitée par sa faible solubilité. Zink et al. ont développé une approche légèrement différente, en employant également du CTAB comme agent structurant mais ici couplé à un polymère fonctionnel amphiphile anionique.<sup>116</sup> Cet assemblage présentant une couronne cationique-anionique a ensuite permis la structuration de films par dip-coating.

Une toute autre méthode, développée par Brinker et son équipe, consiste à utiliser un agent structurant polymérisable.<sup>117</sup> Une molécule amphiphile présentant une partie hydrophile de type POE et une partie hydrophobe avec des fonctions acétylène polymérisables est d'abord employée comme agent structurant pour former des films ou des particules de SMO. Puis, l'agent structurant est polymérisé par rayonnement UV pour former des chaînes de polydiacétylène au sein des mésopores de la silice.

### III.5 Bilan

Chaque méthode de fonctionnalisation des SMO par des polymères décrite précédemment présente des avantages et inconvénients. Ceux-ci sont résumés dans le Tableau 2 en fonction du contrôle effectué sur les différentes propriétés du matériau hybride formé.

Il apparaît que les méthodes *one-pot* offrent un excellent compromis permettant une fonctionnalisation contrôlée des SMO tout en limitant le nombre d'étapes du procédé. Il semble nécessaire de développer ce type d'approche, tout en améliorant la force d'interaction entre la mésostructure silicique hôte et le polymère fonctionnel afin d'élargir la palette d'applications de ce type de matériaux. Notons que dans les études publiées, le polymère fonctionnel fait partie intégrante du système structurant, ce qui limite la nature des fonctions introduites à des fonctionnalités de type hydrophobe. De plus, le matériau hybride obtenu n'est généralement pas poreux car la mésostructure est totalement occupée par le système structurant / fonctionnalisant. Ces matériaux ne peuvent donc trouver d'applications nécessitant une accessibilité à la mésostructure interne des particules, telles que l'adsorption, la séparation ou la catalyse. C'est pour pallier ces limites qu'a été développée dans l'équipe une voie de synthèse *one-pot* originale et polyvalente : le procédé MésoPIC.

METHODE	Mono-dispersité des chaînes	Densité de fonctions	Homogénéité de distribution de fonctions	Fonctionnalisation spécifique des mésopores	Force d'interaction silice-polymère	Nombre d'étapes <sup>a</sup>
<b>Infiltration</b>	(++)	(+)	(+)	(++)	(-)	(-)
<b>Polymérisation confinée</b>	(-)	(++)	(++)	(++)	(-)	(-)
<b>Grafting to</b>	(++)	(-)	(-)	(-)	(++)	(-)
<b>Grafting from</b>	(-)	(+)	(+)	(-)	(++)	(-)
<b>One-pot</b>	(++)	variable <sup>b</sup>	(++)	(++)	(-) <sup>c</sup>	(++)

Tableau 2 : résumé des avantages et inconvénients des différentes voies de fonctionnalisation des SMO par des polymères. <sup>a</sup> nombre d'étapes totales nécessaires à la formation du matériau fonctionnel final <sup>b</sup> suivant la méthode spécifique employée. <sup>c</sup> à notre connaissance, aucune méthode one-pot de la littérature ne fait part d'une liaison covalente entre l'agent fonctionnalisant et la phase inorganique.

## IV Le procédé MésoPIC : synthèse directe de SMO fonctionnelles

Le procédé MésoPIC développé par l'équipe permet de synthétiser de façon directe des SMO fonctionnalisées par des polymères. Cette voie de synthèse repose sur un agent structurant original, formé par l'assemblage réversible de deux composés : un agent fonctionnalisant et un agent porogène. Associés, ces deux composés peuvent structurer une SMO par voie sol-gel. Une fois celle-ci obtenue, ils sont dissociés ; l'agent porogène est alors éliminé pour générer la porosité tandis que l'agent fonctionnalisant reste et fonctionnalise les mésopores du matériau. Cet agent structurant bi-composant est un assemblage de complexes de polyions, dit assemblage PIC.

### IV.1 Les micelles complexes de polyions (PIC)

Les micelles complexes de polyions furent décrites par Kataoka et son équipe en 1995.<sup>118</sup> Ces micelles sont formées par la complexation électrostatique entre deux polymères ioniques de charges opposées. L'un au moins de ces polymères doit posséder un second bloc neutre hydrophile ; on parle alors de copolymère à blocs double-hydrophiles, ou DHBC. Le bloc neutre

hydrophile du DHBC forme la couronne des micelles PIC et permet leur stabilisation, tandis que le complexe électrostatique de polyions forme le cœur, comme représenté sur la Figure 10.

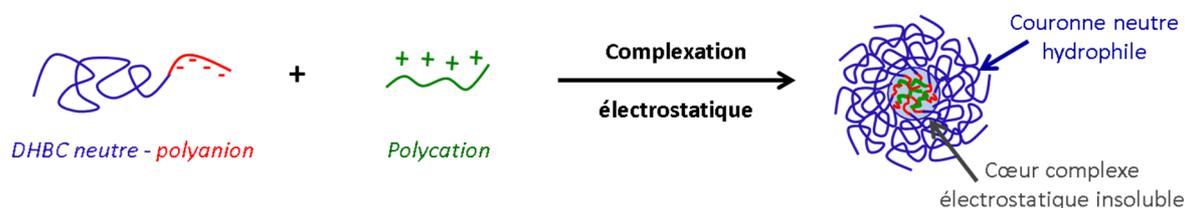


Figure 10 : représentation schématique de la complexation électrostatique entre un DHBC neutre-anionique et un polycation menant à la formation de micelles PIC.

Il y a deux forces motrices majeures pour la formation des micelles PIC. La complexation électrostatique entre les deux polyions de charges opposées représente la contribution enthalpique. La contribution entropique est due à la libération en solution des contre-ions initialement condensés sur les polyélectrolytes. Le complexe formé est appelé coacervat et est insoluble dans l'eau. Le bloc hydrophile neutre du DHBC permet la formation de micelles en assurant le rôle de stabilisateur de l'assemblage coacervat. Pour plus d'informations sur les processus physico-chimiques gouvernant la formation des micelles PIC, on pourra se référer à la revue récente (2018) de Kataoka et Harada qui offre une base de connaissances sûre.<sup>119</sup> Notons également la revue de Cohen Stuart et coll. qui décrit de façon détaillée de nombreuses propriétés des micelles PIC.<sup>120</sup>

Une des propriétés les plus fascinantes des micelles PIC est la réversibilité de leur assemblage et la possibilité de le contrôler en solution aqueuse. Notons tout d'abord que de par la nature du cœur complexe électrostatique, celui-ci est sensible à la force ionique du milieu. Ainsi, une concentration suffisamment élevée en sel permet de dissocier les micelles PIC via l'écrantage des charges des chaînes polyélectrolyte constituant le cœur. On peut également obtenir des micelles PIC dont le processus de formation-dissociation est contrôlable en employant des polyélectrolytes stimulables. En effet, si l'on remplace un bloc ionique par un bloc ionisable ne devenant ionique que dans certaines conditions physico-chimiques, alors la complexation électrostatique et donc la formation des micelles sont soumises à ces mêmes conditions. Utiliser un bloc polyacide faible par exemple permet de former un bloc neutre en milieu acide ou un bloc anionique en milieu basique. De même, utiliser un bloc polybase faible permet de former un bloc neutre en milieu basique ou un bloc cationique en milieu acide.

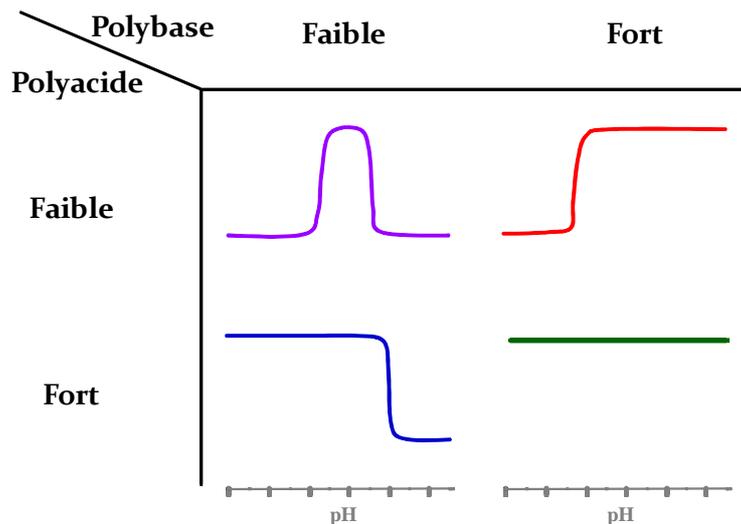


Figure 11 : schéma des plages de micellisation des différents couples polyacide/polybase en fonction du pH en solution aqueuse

La plage de micellisation en fonction du pH peut ainsi être précisément ajustée suivant le couple acide/base employé pour former les micelles (Figure 11).<sup>121</sup> En effet, les polymères ne formeront des micelles que lorsqu'ils sont tous les deux sous forme ionique ; sinon, ils restent libres en solution. Prenons le cas d'un DHBC avec un bloc polyacide fort associé à une polybase faible. Le polyacide fort étant sous forme anionique quel que soit le pH en solution aqueuse, la micellisation ne dépendra que de l'état de charge de la polybase. En milieu acide ( $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a polybase}}$ ) la polybase est protonée et cationique : il y a complexation et formation des micelles PIC. Si maintenant le pH du milieu est élevé à une valeur supérieure au  $\text{pK}_{\text{a}}$  de la polybase, celle-ci est neutralisée par déprotonation et les micelles se dissocient. Ce processus est en théorie réversible de façon illimitée. Dans la pratique, il conduit à une augmentation de la force ionique du milieu empêchant à terme la formation des micelles.

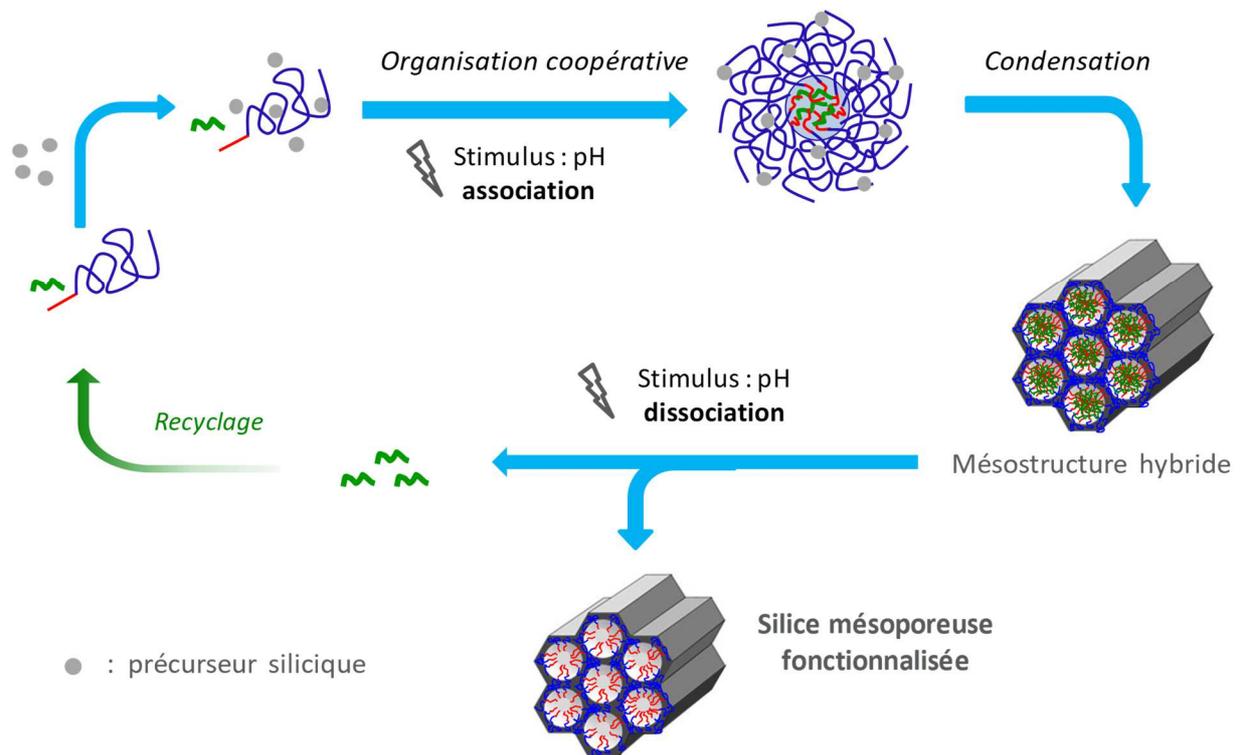
Afin de saisir les atouts qu'offrent les micelles PIC en tant qu'agent structurant des SMO, comparons-les aux micelles de polymères amphiphiles de type Pluronic®. Les deux types de micelles présentent une morphologie cœur/couronne, avec un cœur insoluble dans l'eau et une couronne hydrophile généralement faite de polyoxyde d'éthylène (POE). Comme vu au point 1.3.2.2, cette couronne de POE permet la structuration des SMO par interaction avec les précurseurs siliciques en solution. Ainsi, les SMO obtenues avec des micelles PIC ou de Pluronic® devraient partager les mêmes propriétés issues du rôle de la couronne POE : murs silicique épais et dépendant de la longueur de chaîne POE, diamètre des mésopores proportionnel au volume du cœur de la micelle, apparition d'une microporosité après calcination, élargissement des mésopores avec la température due à la rétractation des chaînes POE. D'un autre côté, les micelles PIC se différencient de leur homologues amphiphiles principalement par deux critères. Le premier est la présence d'au moins deux polymères

différents dans la micelle. Ce composé supplémentaire ajoute un degré de liberté au système, permettant de faire varier sélectivement les propriétés des micelles en modifiant l'un ou l'autre des polymères. Le second critère de différenciation repose sur la nature du cœur des micelles. Alors que les micelles de polymères amphiphiles disposent d'un cœur hydrophobe, les micelles PIC ont un cœur de type coacervat, contenant de l'eau et des contre-ions en plus des polyélectrolytes. La nature électrostatique du cœur des micelles PIC permet de concevoir des systèmes dont le processus de formation-dissociation est réversible et contrôlable.<sup>121-123</sup> C'est d'ailleurs cette propriété de réversibilité qui est mise à profit pour synthétiser des SMO fonctionnelles par synthèse *one-pot*.

## IV.2 Le procédé MésoPIC

Le procédé MésoPIC consiste à employer les micelles PIC en tant qu'agent structurant de SMO. Dans ce procédé, l'association coopérative entre les espèces siliciques et les micelles PIC, formées de DHBC et de polyions de charge opposée (auxiliaire de micellisation), permet la formation d'un matériau mésostructuré hybride. Après formation, un changement de pH permet de dissocier les micelles et d'extraire sélectivement en solution aqueuse l'auxiliaire de micellisation. Ce dernier libère alors du volume dans les mésopores, d'où son rôle d'agent *porogène*. Le DHBC reste lui ancré dans le matériau grâce à l'interaction POE-SiO<sub>2</sub> et son bloc acido-basique fonctionnalise l'intérieur des mésopores, d'où son rôle d'agent *fonctionnalisant*.

Ce procédé fut mis au point par Gérardin et al. en 2008 dans une optique d'éco-conception des matériaux mésoporeux.<sup>124</sup> Dans la publication originelle, le procédé visait une récupération totale de l'agent structurant après la structuration, incluant le DHBC et l'auxiliaire de micellisation. Au cours de sa thèse, J. Warnant a montré que certaines conditions de dissociation des micelles permettaient de conserver une partie du DHBC au sein des mésopores, notamment en modifiant la conformation du bloc neutre à base de POE.<sup>125,126</sup> Ceux-ci peuvent alors fonctionnaliser la silice et permettre d'y encapsuler des principes actifs. Le potentiel biomédical de tels matériaux en tant que système de délivrance de principes actifs a par la suite été approfondi par E. Molina.<sup>127,128</sup> Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, nous nous focaliserons sur l'approche permettant de conserver le DHBC en tant qu'agent fonctionnalisant dans la mésoporosité des SMO, comme représenté sur le schéma de la Figure 12.



Terminologie <b>Polymère</b>	DHBC	Auxiliaire de micellisation	Micelles PIC
Terminologie <b>Matériau</b>	Agent de fonctionnalisation	Agent porogène	Agent structurant

Figure 12 : schéma du procédé MésPIC et dénomination des différents composés

Le procédé MésPIC présente de nombreux avantages comparé aux méthodes classiques d'obtention de SMO fonctionnalisées décrites au point III, tant en terme de fonctionnalité que de mise en œuvre. Au niveau des propriétés des matériaux obtenus, le procédé aboutit à une fonctionnalisation à la fois dense et parfaitement homogène du polymère fonctionnel spécifiquement dans les mésopores. La taille et la monodispersité des chaînes est facilement contrôlable car la synthèse du polymère est réalisée séparément, avant la formation de la mésosstructure. De plus, l'ajout temporaire d'un agent porogène pendant la structuration permet de récupérer un matériau poreux. Au niveau du procédé, la méthode permet de s'affranchir de la calcination et d'une post-fonctionnalisation. La synthèse se déroule intégralement en phase aqueuse en conditions douces de température ( $30^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$ ) et de pH ( $2 < \text{pH} < 8$ ). J. Reboul et al. ont également montré la possibilité de recycler l'agent structurant après dissociation pour réaliser une nouvelle synthèse de SMO.<sup>124</sup> En bref, le

procédé PIC permet l'obtention de SMO fonctionnalisées de façon maîtrisée tout en étant économe en matière et en énergie.

Les micelles PIC étant des micelles polymériques, elles offrent de nombreuses possibilités de contrôle des propriétés mésoporeuses des SMO. Les deux sous-parties suivantes décrivent plus en détail les connaissances acquises au sein de l'équipe sur les mécanismes permettant de modifier la texture des SMO structurées avec des micelles PIC. Le premier point porte sur l'influence des propriétés des polymères dans les micelles tandis que le deuxième point traite de l'influence des conditions physico-chimiques de synthèse.

#### IV.2.1 Maitriser la texture des SMO par le design de micelles PIC

A l'instar des polymères amphiphiles, la taille et l'asymétrie des polymères structurants dans les micelles PIC permettent de contrôler les dimensions et l'organisation des mésopores des SMO. La validité de cette analogie fut vérifiée par J. Reboul dans ses travaux de thèse.<sup>129</sup> Des SMO furent structurées avec des micelles PIC formées par complexation entre A) un DHBC de type neutre-polyacide faible, le POE-*b*-PAA (polyoxyde d'éthylène - acide polyacrylique), et B) un auxiliaire de micellisation polycationique, le chitosan (polyamine, base faible). Les micelles PIC sont donc formées d'une couronne de POE et d'un cœur de polyacides et polybases complexés.

Les résultats obtenus ont montré la possibilité de modifier l'organisation de la mésostructure en faisant varier le rapport volumique entre le cœur et la couronne des micelles PIC. Ceci peut être réalisé en modifiant la longueur du bloc PAA du POE-*b*-PAA, et donc la symétrie du polymère. Ainsi, en augmentant le degré de polymérisation du PAA de 15/22 à 33, J. Reboul a obtenu des matériaux hybrides de mésostructure hexagonale et lamellaire, respectivement (Figure 13). Cela s'explique par une augmentation sélective du volume du cœur des micelles PIC et donc du rapport cœur/couronne, induisant une diminution de la courbure du système. L'assemblage PIC passe alors d'une morphologie cylindrique à une morphologie en bicouche, expliquant le changement de mésostructure observé. De plus, les mésopores de la structure hexagonale peuvent être élargis par une augmentation du degré de polymérisation du PAA de 15 à 22. Il apparaît donc des seuils critiques dans le rapport volumique cœur/couronne pour lesquels il y a une transition de mésophase, mais entre lesquels le système s'accommode des variations compositionnelles des assemblages PIC.

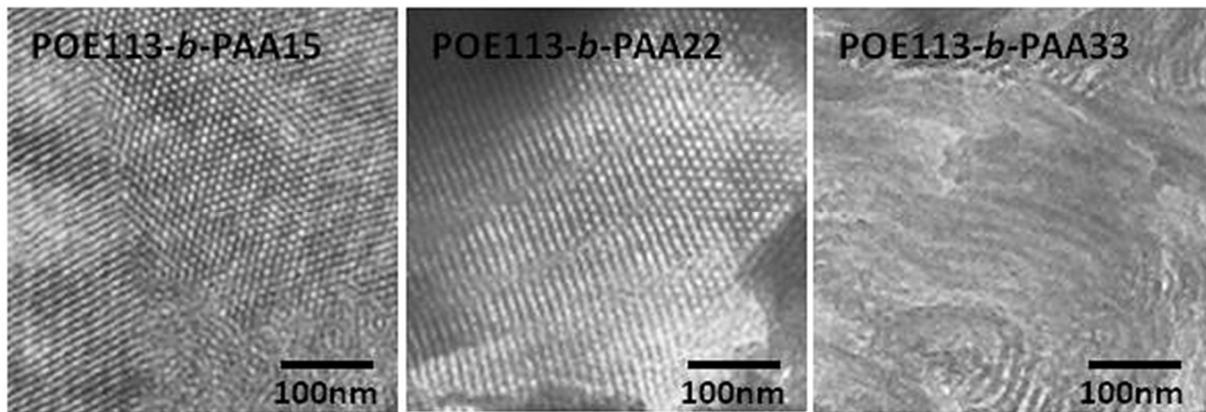


Figure 13 : Clichés MET de coupes de matériaux hybrides structurés avec des micelles complexes  $POE_{113}\text{-}b\text{-}PAA_n$ /chitosane en fonction du degré de polymérisation du bloc PAA

Jouer sur l'auxiliaire de micellisation permet également de modifier la courbure du système sans avoir à synthétiser de nouveaux DHBC. En effet, l'auxiliaire de micellisation participe uniquement au volume du cœur de la micelle. En augmentant sa taille ou sa quantité par rapport au DHBC, il est possible de gonfler sélectivement le cœur de la micelle.<sup>130</sup> Ainsi, le choix du DHBC, de l'auxiliaire de micellisation et de leurs quantités respectives permet de précisément ajuster la morphologie des assemblages PIC.

#### IV.2.2 Maitriser la texture des SMO par la sensibilité des micelles PIC

De par leur nature, les micelles PIC sont sensibles à un plus grand nombre de paramètres physico-chimiques que les micelles classiques de copolymères amphiphiles. Ainsi, E. Molina a montré dans ses travaux qu'à partir d'un même DHBC, on peut former des micelles PIC aboutissant à des SMO de mésostructure variable en modifiant le pH, la concentration ou la température de synthèse.<sup>128,131</sup> Pour un système  $POE\text{-}b\text{-}PAA$ /chitosan, la variation du pH de synthèse permet de modifier l'état de charge du bloc PAA et du chitosan, modifiant ainsi la composition du cœur des micelles. En effet, le pKa du PAA est d'environ 5,0<sup>132</sup> et celui du chitosan de 6,7 ; en montant le pH en solution de 4,5 à environ 7, la quantité de fonctions  $COO^-$  augmente le long de la chaîne PAA et la quantité d'amines protonées du chitosan diminue. Une plus grande quantité de chitosan est alors nécessaire pour complexer ce nombre croissant de fonctions anioniques, conduisant à une incorporation plus importante de celui-ci dans le cœur des micelles. Le volume du cœur augmente, réduisant la courbure de la micelle, pouvant ainsi induire une transition de mésostructure (Figure 14).

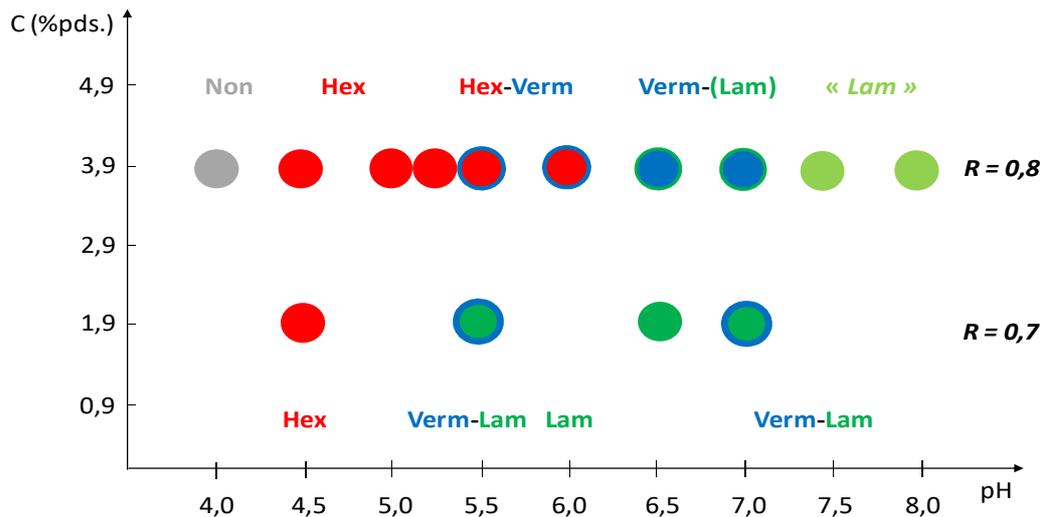


Figure 14 : Diagramme d'état obtenu par E. Molina avec le système  $POE_{5000}$ - $b$ - $PAA_{1420}$ /chitosan. Les différentes mésostructures des matériaux obtenus sont représentées par des couleurs différentes : «non» pour non structuré, «Hex» pour hexagonal, «Verm» pour vermiculaire, «Lam» pour lamellaire

La concentration des micelles PIC en solution modifie également leur composition. E. Molina a observé des variations de mésostructure de SMO synthétisées en modifiant uniquement la quantité d'eau dans le milieu de synthèse. Ces changements de mésostructure ne sont pas reliés à des modifications de la composition organique des micelles PIC. M. Mathonnat a montré que la variation de concentration du système induit une variation de la teneur en eau du cœur des micelles. Plus les micelles PIC sont diluées, plus leur cœur se gonfle en eau par équilibre osmotique avec le solvant. La quantité d'eau est également dépendante de l'acidité du milieu et de la force ionique. Ainsi, l'eau peut représenter jusqu'à 50% en volume du cœur des micelles structurant les matériaux.<sup>133</sup> C'est donc un constituant à part entière des micelles PIC et sa localisation dans le cœur des micelles en fait un agent porogène majeur des SMO, offrant un outil supplémentaire de contrôle de la texture des matériaux.

## V Objectifs de mes travaux de thèse

L'enjeu de ma thèse est d'explorer de façon plus large le potentiel du procédé MésPIC afin d'atteindre un contrôle multi-échelles des propriétés des matériaux mésoporeux fonctionnels. Dans le cadre de mes travaux, je me focaliserai sur la synthèse de silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polyacides.

A l'échelle mésoscopique, mon objectif sera d'enrichir la palette de mésostructures accessibles via le procédé MésPIC. Pour cela, nous nous appuyerons sur les résultats mettant en évidence l'effet du pH et celui de la longueur de l'auxiliaire de micellisation décrits au point IV.2. Nous étudierons également l'influence d'un nouveau paramètre sur les propriétés structurales et texturales des SMO : l'architecture du DHBC. Deux DHBC seront utilisés à cet effet, l'un présentant un bloc neutre linéaire et l'autre un bloc neutre de type peigne. Ce travail fera l'objet du premier chapitre de résultats, le chapitre III.

A l'échelle macroscopique, mon objectif sera de parvenir à contrôler la taille des particules mésostructurées synthétisées et plus particulièrement de former des particules de diamètre submicrométrique. Nous avons vu dans la partie II l'importance des enjeux liés aux nanoparticules et quelles étaient les difficultés pour obtenir de telles particules, tout particulièrement dans les cas où l'agent structurant est un polymère. Ces difficultés expliquent pourquoi les morphologies des particules obtenues jusqu'à présent à l'aide de micelles PIC dans les travaux précédents étaient mal contrôlées. Nous chercherons donc à développer une méthode originale permettant d'inhiber la croissance des particules afin de pouvoir contrôler leur taille. Ce travail fera l'objet du second chapitre de résultats, le chapitre IV.

A l'échelle microscopique finalement, mes objectifs seront de : i) perfectionner l'étape de fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par dissociation des micelles PIC, ii) élargir les types de fonctionnalités accessibles, iii) évaluer les performances des matériaux fonctionnels dans diverses applications. Pour le premier objectif de cette partie, nous chercherons à optimiser le procédé de dissociation des micelles PIC afin d'éliminer totalement l'agent porogène, tout en conservant un maximum de l'agent fonctionnalisant. Pour le second objectif, nous transposerons le savoir-faire accumulé sur la synthèse de matériaux fonctionnalisés par des polyacides faibles à de nouveaux matériaux fonctionnalisés ici par des polyacides forts. Pour le troisième objectif enfin, nous testerons les performances de nos matériaux en adsorption, en catalyse et en conduction protonique. Ces travaux feront l'objet du troisième et dernier chapitre de résultats, le chapitre V.



# Matériels et méthodes

---



# Chapitre II : matériels et méthodes

## I Réactifs

### I.1 Les DHBC

Les copolymères à blocs double hydrophiles (DHBC) utilisés durant cette thèse ont été synthétisés dans l'équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires de l'ICGM par le Dr. Anthony Phimpachanh durant son doctorat, sous la direction du Dr. Patrick Lacroix-Desmazes. Ceux-ci sont synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée.<sup>134</sup>

Nom	Acronyme	Formule	DP <sup>a</sup>
Polyacrylate de poly(oxyde d'éthylène) - <i>b</i> - poly(acide acrylique)	<b>PAPOE -<i>b</i>- PAA</b>		n = 20 m = 40
Poly(oxyde d'éthylène) - <i>b</i> - poly(acide acrylique)	<b>POE -<i>b</i>- PAA</b>		n = 227 m = 40
Poly(acrylamide) - <i>b</i> - poly(acide acrylique)	<b>PAM -<i>b</i>- PAA</b>		x = 140 m = 40
Polyacrylate de poly(oxyde d'éthylène) - <i>b</i> - poly(styrène sulfonate de sodium)	<b>PAPOE -<i>b</i>- PSSNa</b>		n = 25 y = 21
Poly(oxyde d'éthylène) - <i>b</i> - poly(styrène sulfonate de sodium)	<b>POE -<i>b</i>- PSSNa</b>		n = 209 y = 24

Tableau 3 : Noms, acronymes et formules des copolymères à blocs double hydrophiles (DHBC) utilisés au cours de la thèse. <sup>a</sup> Degré de Polymérisation (DP).

## I.2 Les Oligo Chitosan (OC)

Nous utilisons deux types d'oligochitosans (OC) fournis par Creative PEGworks®. Ils présentent des longueurs de chaînes et donc des masses molaires différentes : 2500 et 7500 g/mol, et sont appelés respectivement OC2500 et OC7500. L'OC est formé d'unités glucosamine et d'unités acétyl-glucosamine (Figure 15). La caractérisation complète des OC est présentée au point IV.1.

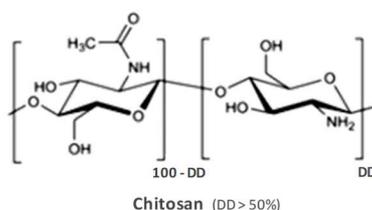


Figure 15 : formule du chitosan

## I.3 Autres produits chimiques

Le tetraethoxysilane (TEOS), la soude NaOH, l'acide sulfurique (96%<sub>m</sub>) et l'acide chlorhydrique (37%<sub>m</sub>) sont fournis par Sigma Aldrich et utilisés tels quels.

# II Appareillages et techniques expérimentales

## II.1 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La taille des oligochitosans est déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique sur un appareil UFLC Shimadzu. L'éluant est une solution aqueuse tampon d'acide aminocaproïque à pH=4,2 avec additionné une concentration de NaCl de 1 mol/l et de NaN<sub>3</sub> de 0,3 g/l, dont le débit est fixé à 0,8 ml/min. Une colonne Shodex SB-803 est utilisée. Les polymères sont détectés à l'aide d'un détecteur de diffusion de lumière à trois angles (45°, 90° et 135°) avec un détecteur laser à 690 nm (Wyatt Technology) et un réfractomètre RID-6A (Shimadzu). Le système est thermostaté à 35 °C. Chaque analyse est doublée et les résultats moyennés.

## II.2 RMN

### II.2.1 RMN en solution

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  sont réalisés sur un spectromètre Bruker 400MHz. Pour l'analyse des OC, ceux-ci sont dissouts à 1%<sub>m</sub> dans un mélange  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$  tel que  $[\text{DCl}] = 10^{-2}$  mol/l. Le degré de désacétylation est calculé selon l'Équation 5 à partir du rapport du signal issu des protons du groupement acétyle sur les signaux de l'ensemble des protons du backbone.<sup>135</sup>

Équation 5

$$DD = 1 - \frac{\frac{1}{3} \times H(\text{Ac})}{\frac{1}{6} \times H(\text{Bb})}$$

La référence de déplacement chimique est le tétraméthylsilane (TMS).

### II.2.2 RMN solide

L'acquisition des spectres a été effectuée sur la plateforme d'analyse et caractérisation par Philippe Gaveau et Emmanuel Fernandez à l'aide d'un spectromètre Varian VNMRS 400 MHz à 20°C.

#### II.2.2.1 RMN CP-MAS $^{13}\text{C}$

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sont acquis à l'angle magique selon une séquence de polarisation croisée  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ . Les spectres sont acquis à une vitesse de rotation de 2000 Hz avec un temps de contact de 1 ms et un délai de répétition de 3 s. L'adamante est employée comme référence secondaire ( $\delta = 38,5$  ppm).

#### II.2.2.2 RMN CP-MAS $^{15}\text{N}$

Les spectres RMN  $^{15}\text{N}$  sont acquis à l'angle magique selon une séquence de polarisation croisée  $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$ . Les spectres sont acquis à une vitesse de rotation de 2000 Hz avec un temps de contact de 0,5 ms et un délai de répétition de 3 s. La glycine est employée comme référence secondaire ( $\delta = -342$  ppm).

#### II.2.2.3 RMN one pulse MAS $^{29}\text{Si}$

L'acquisition des spectres a été effectuée en utilisant une vitesse de rotation de 5000 Hz avec impulsions de  $\pi/6$  répétées toutes les 60 s. La calibration du déplacement chimique est réalisée avec l'octa(diméthylsiloxo)-octasilsesquioxane (Q8M8) en tant que référence secondaire ( $\delta = -12,6$  ppm).

## II.3 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les expériences de diffusion dynamique de la lumière sont effectuées sur un appareil Autosizer 4800 (Malvern). La source de lumière est un laser vert de longueur d'onde 532 nm, d'une puissance de 50 mW. Le détecteur est fixé sur le bras en rotation autour du porte – échantillon permettant de faire varier l'angle de diffusion entre 25° et 145°. Le porte échantillon est composé d'une cuve remplie d'eau, thermostatée à 25°C, dans laquelle le tube contenant la solution est plongé. La cuve est filtrée en circuit fermé durant 20 min au minimum avant chaque utilisation. L'ensemble est relié à un auto-corrélateur analysant les signaux provenant du détecteur. Les intensités diffusées mesurées sont corrigées de la section d'ouverture ( $s_0$ ) et de la diffusion de la référence (toluène au  $s_0 = 500$ ) selon l'Équation 6. La méthode « CONTIN » est ensuite utilisée pour analyser la fonction d'autocorrélation obtenue.

Équation 6

$$I_{corr} = \frac{I_{mesurée} / s_0^{1,93}}{I_{toluène} / s_0^{1,93}}$$

Le coefficient de diffusion est ensuite relié au diamètre hydrodynamique  $D_h$  d'une particule sphérique par le modèle hydrodynamique établi par Stokes-Einstein (Équation 7).

Équation 7

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta D_h}$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $\eta$  la viscosité de la solution. Les solutions analysées étant diluées, nous ferons l'approximation que la viscosité est proche de celle du solvant à savoir l'eau ( $\eta = 10^{-3}$  Pa.s à 293K).

### II.3.1 Préparation des suspensions micellaires

Une solution mère contenant à la fois du DHBC et de l'OC est préparée. La concentration en DHBC est fixée à 0,1%<sub>m</sub> et la quantité d'OC est choisie telle que le rapport N/AA vaille 1. Cette solution mère est répartie en plusieurs aliquots dont le pH est ajusté entre 1 et 10 par ajout de NaOH ou HCl. Les suspensions sont laissées à reposer une nuit puis analysées en DLS sans filtration.

### II.3.2 Redisperction des nanoparticules de matériaux

Les mesures de diamètres hydrodynamiques des nanoparticules sont faites sur des dispersions. Ces dernières sont préparées en dispersant la poudre de matériau hybride à 250 ppm en masse dans une solution d'eau déionisée. Le mélange est vigoureusement agité au vortex puis disposé dans un bain d'ultrasons pendant 5 minutes. Le mélange est ensuite laissé à reposer pendant une heure. Finalement, environ 0,5 ml est prélevé à la seringue et analysé tel quel par DLS sans filtration.

### II.4 Spectroscopie infrarouge

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Bruker Vector 22 avec un module Platinum ATR (« Attenuated Total Reflection ») équipé d'un cristal diamant monoréflexion pour solides. Environ 2 mg de poudre broyée sont pressés sur le diamant pour l'analyse.

### II.5 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Les analyses ont été réalisées par Valérie Flaud à la plateforme d'analyse et caractérisation de l'Institut Charles Gerhardt sur un appareil ESCALAB 250 de Thermo Electron. La source d'excitation monochromatique est la raie Al K $\alpha$  (1486,6 eV). La surface analysée a un diamètre de 500  $\mu$ m. Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone 1s à 284,8 eV. La charge est compensée par un faisceau d'électrons (-2 eV). Les échantillons préalablement broyés sont dispersés sur un support adhésif en carbone.

### II.6 Mesures de potentiel zêta

L'appareil utilisé pour déterminer le potentiel zêta des objets en solution est un Zetasizer Nano ZS (Malvern). Les analyses sont effectuées à température ambiante dans des cellules jetables en polycarbonate à capillaire replié contenant deux électrodes en or (Malvern). Les matériaux à analyser sont broyés et dispersés par sonication dans un tampon acétate à pH=4,8 à une concentration de 250 ppm en masse de matière, avec  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,1\text{M}$ .

## II.7 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les mesures ATG sont réalisées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer STA 6000. Les échantillons sont calcinés sous un flux d'air (60 ml/min) de 32°C à 900°C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute. Les mesures ATG couplées spectromètre de masse (ATG-MS) sont réalisées sur un appareil Setaram STA-MS. Les échantillons sont calcinés sous un flux d'air de 30°C à 900°C avec une vitesse de chauffe de 5°C par minute.

## II.8 Microanalyses élémentaires CHNS

Les mesures sont réalisées par Magalie Lefevre sur un appareil Flash EA 112 (Thermo Finnigan). Les échantillons sont pyrolysés en capsule d'étain sous excès d'oxygène à plus de 960 °C. La quantification par chromatographie gazeuse du CO<sub>2(g)</sub> et du N<sub>2(g)</sub> dégagés permet de déterminer la teneur des échantillons en carbone %m<sub>C</sub> et en azote %m<sub>N</sub>. Deux mesures minimum sont effectuées sur chaque échantillon ; le résultat pris en compte est la moyenne de ces mesures.

## II.9 Volumétrie d'adsorption-désorption d'azote

Les mesures sont réalisées sur un appareil Tristar 3000 de Micromeritics. Avant analyse, les échantillons sont introduits dans des cellules et dégazés une nuit sous vide, à 250°C pour les matériaux calcinés, à 80°C pour les matériaux hybrides. Les mesures d'adsorption sont ensuite réalisées à -196°C dans un dewar d'azote liquide, de P=1 mmHg à P=752 mmHg pour l'adsorption et de P=752 mmHg à P=230 mmHg pour la désorption. Le nombre et la répartition des points de mesures sont adaptés en fonction des caractéristiques de l'échantillon, de façon à avoir un grand nombre de points autour de la pression correspondant au remplissage des mésopores.

Les données obtenues sont ensuite analysées pour quantifier les propriétés poreuses de l'échantillon. Le volume microporeux  $V_{\text{micro}}$  est calculé par la méthode alpha-S mixte, dans le domaine des basses pressions relatives. La méthode de calcul du volume mésoporeux  $V_{\text{més0}}$  dépend de l'allure de l'isotherme aux hautes pressions relatives. S'il y a un plateau d'adsorption,  $V_{\text{més0}}$  est calculé par la méthode alpha-S mixte dans le domaine des hautes pressions relatives. S'il n'y a pas de plateau, on considère  $V_{\text{més0}} = V_{p/p_0=0,85} - V_{\text{micro}}$ . La fraction volumique  $\epsilon_{\text{més0}}$  est calculée suivant l'Équation 8, avec  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Équation 8

$$\varepsilon_{més0} = \frac{V_{més0} \times \rho_{SiO_2}}{1 + (V_{més0} + V_{micro}) \times \rho_{SiO_2}}$$

La surface spécifique  $S_{BET}$  est calculée par la méthode BET sur un nombre de points choisis entre  $0,03 < p/p^\circ < 0,3$ . La distribution en taille de pores est calculée par NDFT avec les équations de Broekhoff et Boer, dont est également tiré le diamètre mésoporeux moyen à l'adsorption,  $d_{ads}$ .<sup>136</sup>

## II.10 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles sont effectuées par Philippe Dieudonné du Laboratoire Charles Coulomb de l'Université de Montpellier. Le montage utilise un dispositif GeniX<sup>3D</sup> de chez Xenocs, constitué d'un tube RX micro-foyer couplé à un miroir monochromateur multicouche parabolique. Il délivre un faisceau de rayons X parallèles (0,5 mrad de divergence) et monochromatiques ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Une configuration en transmission est utilisée et l'intensité diffusée est mesurée à l'aide d'un détecteur placé à 1,9 m du porte échantillon. Le détecteur délivre une image numérique qui rend compte de la distribution angulaire d'intensité diffusée par l'échantillon. Le traitement de cette image par le logiciel Fit2D permet d'obtenir l'intensité diffusée  $I$  (en unité arbitraire) en fonction du vecteur de diffusion  $q$  (en  $\text{nm}^{-1}$ ). Lors du traitement des données, la contribution du capillaire et de la transmission sont soustraites.

Pour les matériaux de mésostructure hexagonale, la distance  $d_{c-c}$  entre deux centres de pores adjacents est calculée à partir de  $d_0$  :

$$d_{c-c} = d_0 \times \frac{2}{\sqrt{3}}$$

L'épaisseur des parois siliciques  $h$  est calculée par différence entre  $d_{c-c}$  et  $d_{ads}$  :

$$h = d_{c-c} - d_{ads}$$

La longueur de cohérence  $L$  est calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer, avec  $k$  un facteur correctif (ici  $k = 0,9$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $H$  la largeur à mi-hauteur du premier pic (en radian), et  $\theta$  l'angle de diffraction du pic à  $q_0$  (en radian).

$$L = \frac{k \times \lambda}{H \times \cos \theta}$$

## II.11 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés sont effectués par Thomas Cacciaguerra à l'aide d'un microscope électronique à transmission JEOL 1200EX II opérant à 120 kV situé sur la plateforme d'analyse et caractérisation de l'ICGM. Ce microscope est équipé d'un canon à électrons à émission thermoïonique et d'une caméra numérique CCD Quemesa-Olympus/Sis de 11 mégapixels. Pour préparer les échantillons, quelques milligrammes de poudre broyée sont dispersés dans une résine acrylique. Une fois celle-ci durcie, des coupes minces de 70 nm d'épaisseurs sont réalisées par ultramicrotomie. Ces coupes sont déposées sur une grille de cuivre et observées.

## II.12 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB sont acquis par Didier Cot à l'aide d'un microscope de type Hitachi S4800 FEG-HR situé à l'Institut Européen des Membranes. Quelques milligrammes de poudre de matériau broyé sont fixés sur un plot métallique à l'aide d'adhésif en carbone et métallisés par dépôt de platine. La tension d'accélération maximale d'analyse utilisée est de 12 kV.

## III Mode de synthèse des matériaux

Les matériaux sont synthétisés par un procédé one-pot mettant en œuvre l'hydrolyse-condensation d'un précurseur silicique (orthosilicate de tétraéthyle, TEOS) en présence de l'agent structurant constitué d'un assemblage PIC entre l'un des DHBC (POE-*b*-PAA ou PAPOE-*b*-PAA) et l'un des OC (OC 2500 ou OC 7500). La concentration en DHBC dans le milieu réactionnel est fixée à  $C=2\%_m$ , et les concentrations en OC et en TEOS sont respectivement ajustées en utilisant un ratio molaire de 1 azote d'OC par unité acide acrylique AA ( $N/AA=1$ ), et 1 Si par unité oxyde d'éthylène OE ( $Si/OE=1$ ).

Dans une synthèse classique, 100 mg de POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> ou PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> sont dissouts dans un mélange de 4,5 g d'eau ultrapure ( $R=18M\Omega$ ) et 73 mg d'OC 2500 ou 2002  $\mu$ l de solution filtrée d'OC 7500 à concentration massique 1/30. (76 mg quand la synthèse est réalisée avec le PAPOE-*b*-PAA). Le pH de la solution est ensuite ajusté à 2,0 par ajout de quelques microlitres d'une solution molaire d'acide sulfurique. Dans la solution limpide obtenue, 360 mg de TEOS sont ajoutés (294 mg quand la synthèse est réalisée avec le PAPOE-*b*-PAA) et le mélange est porté à 30°C sous agitation magnétique vigoureuse pendant une

heure. Ensuite, le pH est augmenté à 4,5 (ou 5,0 ou 5,5) par ajout d'une solution aqueuse de soude à 2M. Le mélange est agité lentement pendant 5h à 30°C. Le précipité obtenu est récupéré par centrifugation à 12000 G pendant 10 minutes ; il est légèrement rincé avec quelques gouttes d'eau ultrapure et séché à l'air dans une étuve ventilée à 80°C pendant 16h. Le solide obtenu est broyé au mortier et conservé en récipient fermé à l'abri de la lumière.

Pour les caractérisations texturales et structurales, environ la moitié de l'échantillon est calcinée sous air à 550°C pendant 8h, avec une rampe de chauffe de 2°C/min.

## IV Caractérisations

### IV.1 Caractérisation des OC

Les OC commerciaux sont analysés par CES-MALS, RMN <sup>1</sup>H, EDX, dosages pH-métrique et conductimétrique et sondes chlorure. Le bilan de ces analyses est donné Tableau 4. La dénomination ChitosanDA correspond aux fonctions déacétylées, la dénomination ChitosanA correspond aux fonctions acétylées.

OC	Mw <sup>a</sup> (g/mol)	Degré de désacétylation <sup>b</sup>	Contre-ions <sup>b</sup>	Formule
<b>OC2500</b>	1900	97%	Chlorure, lactate	ChitosanDA (0,97), ChitosanA (0,03), lactates (0,52), Cl <sup>-</sup> (0,48), eau (0,85) <sup>c</sup>
<b>OC7500</b>	5300	88%	Acétate	ChitosanDA (0,88), ChitosanA (0,12), acétates (0,69), eau (0,74) <sup>c</sup>

Tableau 4 : résumé des résultats d'analyse des OC <sup>a</sup> déterminée par CES-MALS <sup>b</sup> déterminé par RMN <sup>1</sup>H en solution <sup>c</sup> mesuré par ATG

## IV.2 Détermination de la composition des matériaux

### IV.2.1 Méthode de calcul

La composition des matériaux hybrides obtenus est déterminée avec les résultats d'analyses thermogravimétriques et d'analyses élémentaires. On considère que les matériaux sont composés uniquement de silice, de DHBC, d'OC et d'eau. Le pourcentage en masse de silice  $\%m_{SiO_2}$  est déterminé par ATG, et les pourcentages en masse de DHBC  $\%m_{DHBC}$  et OC  $\%m_{OC}$  sont déterminés par analyse élémentaire. La quantité d'eau  $\%m_{H_2O}$  correspondant à l'ensemble de l'eau présente dans le matériau, sous forme physisorbée, chimisorbée ou sous forme d'hydroxyles, est calculée par différence avec la masse totale (100 %) d'après :

Équation 9

$$\%m_{SiO_2} + \%m_{DHBC} + \%m_{OC} + \%m_{H_2O} = 100\%$$

La teneur massique en  $SiO_2$  est prise égale à la masse obtenue au niveau du plateau final du thermogramme à  $T=900^\circ C$  ( $\%m_{SiO_2} = \%m_{900^\circ C}$ ).

La microanalyse élémentaire permet de calculer  $\%m_{DHBC}$  et  $\%m_{OC}$  à partir des teneurs en carbone ( $\%m_C$ ) et en azote ( $\%m_N$ ) mesurées sur chaque échantillon. La teneur en OC de l'échantillon est déterminée avec  $\%m_N$  grâce à l'Équation 10.

Équation 10

$$\%m_N = \%m_{OC} \times \%m_{N/OC}$$

avec  $\%m_{N/OC}$  correspondant au pourcentage massique théorique d'azote contenu dans l'OC ( $\%m_{N/OC} = 8,63\%$  pour OC2500 et  $\%m_{N/OC} = 8,43\%$  pour OC7500).

La teneur en DHBC est quant à elle déterminée avec  $\%m_N$  et  $\%m_C$  grâce à l'Équation 11.

Équation 11

$$\%m_C = (\%m_{OC} \times \%m_{C/OC}) + (\%m_{DHBC} \times \%m_{C/DHBC})$$

avec  $\%m_{C/OC}$  et  $\%m_{C/DHBC}$  correspondant aux pourcentages massiques théoriques de carbone contenu respectivement dans l'OC ( $\%m_{C/OC} = 44,80\%$  pour OC2500 et  $\%m_{C/OC} = 45,03\%$  pour OC7500) et dans le DHBC ( $\%m_{C/DHBC} = 53,58\%$  pour POE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> et  $\%m_{C/DHBC} = 53,92\%$  pour PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub>).

Pour s'affranchir de la teneur en eau des matériaux, qui peut être soumise à des variations en fonction de la température et de l'hygrométrie de l'air ambiant, on préférera exprimer les compositions en OC et en DHBC par rapport à la masse de silice du matériau, désignés respectivement par  $mg_{OC}/g_{SiO_2}$  et  $mg_{DHBC}/g_{SiO_2}$ . Ces valeurs sont calculées par les Équation 12 et Équation 13.

Équation 12

$$mg_{OC}/g_{SiO_2} = \%m_{OC} / \%m_{SiO_2}$$

Équation 13

$$mg_{DHBC}/g_{SiO_2} = \%m_{DHBC} / \%m_{SiO_2}$$

## IV.2.2 Incertitudes

Les incertitudes sur les valeurs de  $mg_{OC}/g_{SiO_2}$  et  $mg_{DHBC}/g_{SiO_2}$  sont déterminées de façon expérimentale en réalisant 4 mesures par analyses élémentaires de  $\%m_C$  et de  $\%m_N$  sur quatre matériaux différents. Pour chaque matériau, 4 valeurs de  $mg_{OC}/g_{SiO_2}$  et  $mg_{DHBC}/g_{SiO_2}$  sont calculées à partir de chacun des 4 couples de  $\%m_C$  et de  $\%m_N$  obtenus. On détermine ensuite l'écart moyen relatif des 4 valeurs de  $mg_{OC}/g_{SiO_2}$  et des 4 valeurs de  $mg_{DHBC}/g_{SiO_2}$ . On répète cette opération pour les trois autres matériaux. On considère alors que la *moyenne des écarts moyens relatifs* des valeurs de  $mg_{OC}/g_{SiO_2}$  et  $mg_{DHBC}/g_{SiO_2}$  pour les quatre matériaux donne l'incertitude globale sur ces valeurs. Notons que ces incertitudes ne prennent pas en compte l'erreur sur la détermination de la masse de  $SiO_2$ . Le calcul aboutit à une **incertitude de 7% pour  $mg_{OC}/g_{SiO_2}$**  et de **2% pour  $mg_{DHBC}/g_{SiO_2}$** . La plus grande incertitude pour la valeur de  $mg_{OC}/g_{SiO_2}$  est due à la faible teneur globale en azote du matériau.

### IV.3 Mesures des tailles des particules par microscopie électronique

La mesure des distributions de diamètres de particules à partir des clichés de microscopie électronique a été faite via le logiciel ImageJ. Chaque particule est assimilée à une ellipse dont la forme est ajustée pour correspondre au mieux aux contours de la particule. La Figure 16 montre un exemple de sélections de contours sur des clichés MET et MEB du matériau CUB-60. Au moins 300 particules sont ainsi sélectionnées, dont la surface  $S$  est ensuite mesurée. Leur diamètre  $D$  est finalement calculé en assimilant chaque surface à un disque (Équation 14)

Équation 14

$$D = 2 \times \sqrt{\frac{S}{\pi}}$$

La distribution des tailles de particules est construite à partir de l'ensemble des valeurs de  $D$  mesurées pour un échantillon. Le diamètre moyen  $\Phi$  est calculé en faisant la moyenne arithmétique de tous les diamètres  $D$ .

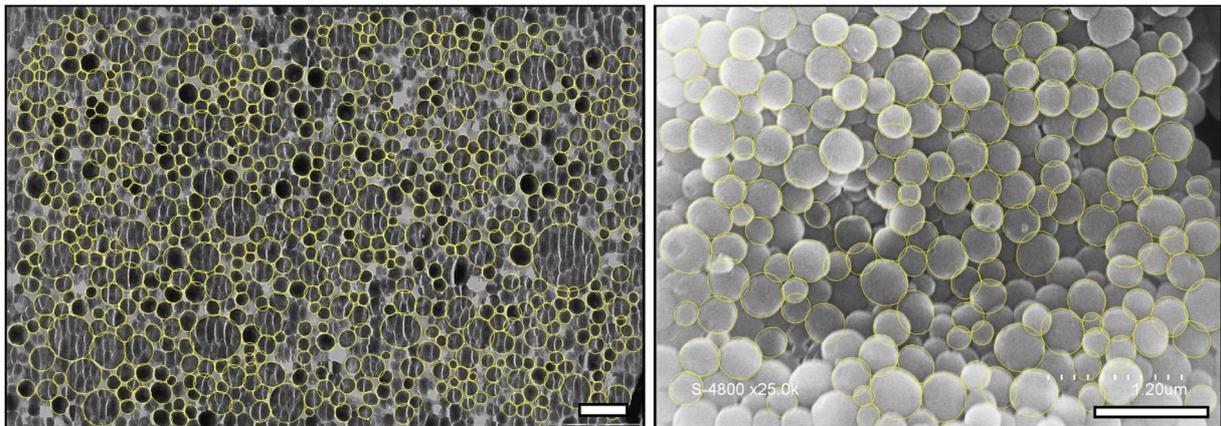


Figure 16 : exemple de sélection de particules de CUB-60 sur un cliché MET (gauche) ou MEB (droite).  
Barre d'échelle : 1000 nm.

# Contrôle de la mésostructure

---



# Chapitre III : contrôle de la mésostructure

Depuis la découverte des silices mésoporeuses ordonnées (SMO), la communauté scientifique s'est attachée à contrôler leurs propriétés texturales et structurales, développant ainsi de nombreux procédés, de nouveaux types d'agents structurants et de nouvelles familles de matériaux. Les micelles PIC peuvent être vues comme une classe à part entière d'agents structurants. Quelles sont leurs possibilités de structuration et de texturation des SMO ? Nous montrerons que les micelles PIC sont des agents structurants polyvalents, offrant de nombreuses possibilités de contrôle des propriétés finales des SMO. Pour cela, nous commencerons au point I de ce chapitre par étudier brièvement leurs propriétés physico-chimiques en solution. Puis, nous étudierons l'influence de trois paramètres sur les propriétés des matériaux obtenus : le pH de synthèse qui sera varié de 4,0 à 5,5 (point II), la longueur de l'auxiliaire de micellisation avec deux oligochitosans de masses différentes (point III), et finalement la conformation du polymère DHBC avec l'un ayant un bloc neutre linéaire POE et l'autre ayant un bloc neutre peigne PAPOE (point IV, formules en Figure 17). Le Tableau 5 résume l'ensemble des paramètres de synthèse utilisés pour former les matériaux. L'objectif étant ici centré sur la structure des matériaux obtenus, la caractérisation de la porosité se fera sur des échantillons calcinés ; l'étude des matériaux fonctionnels obtenus après dissociation des micelles PIC fera quant à elle l'objet du chapitre V.

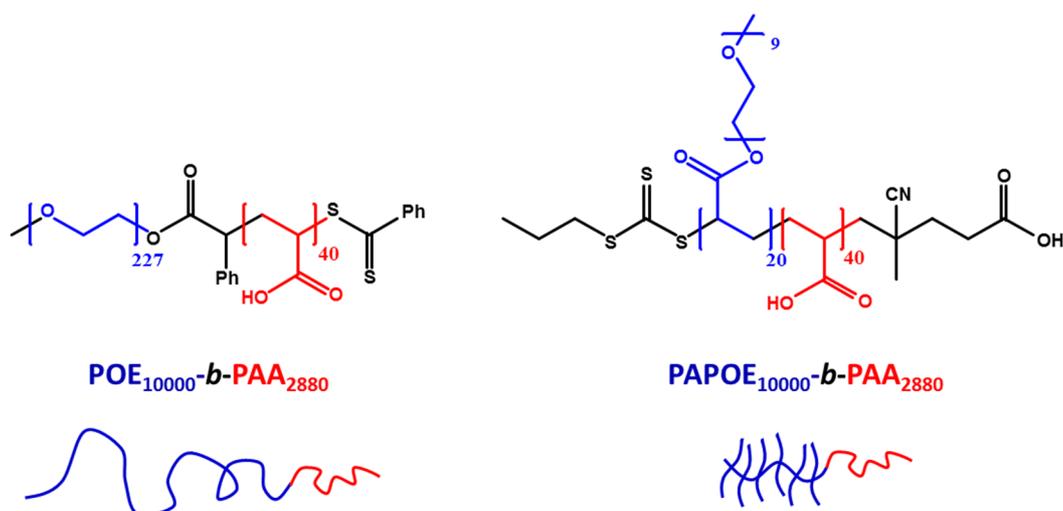


Figure 17 : formules et schémas des deux DHBC utilisés dans ce chapitre. A gauche, le DHBC possède un bloc neutre POE linéaire. A droite, le DHBC possède un bloc neutre PAPOE peigne.

CODE	DHBC	OC <sup>1</sup>	pH	Partie
P-25-4,0	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (P)	2500	4,0	
P-25-4,5	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (P)	2500	4,5	II
P-25-5,0	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (P)	2500	5,0	
P-75-4,5	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (P)	7500	4,5	
P-75-5,0	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (P)	7500	5,0	III
L-25-4,5	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (L)	2500	4,5	
L-75-5,0	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (L)	7500	5,0	IV
L-75-5,5	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> (L)	7500	5,5	

Tableau 5 : récapitulatif des conditions de toutes les synthèses de matériaux étudiées dans ce chapitre. Les codes d'échantillons sont de type X-YY-ZZ avec X désignant le DHBC utilisé (P pour peigne, L pour linéaire), YY désignant l'OC utilisé (25 pour OC2500, 75 pour OC7500) et ZZ désignant le pH de condensation. <sup>1</sup> Oligo Chitosan (voir p.44)

## I Propriétés physico-chimiques de l'agent structurant

Notre premier objectif est d'identifier le pH en solution qui sera utilisé pour former des matériaux mésostructurés en utilisant les assemblages micellaires PIC comme agents structurants. Pour cela, nous commençons par étudier le comportement des micelles seules en solution aqueuse, en l'absence de précurseur silicique. Cette étude est réalisée avec l'OC 7500.

En pratique, on prépare une solution mère contenant à la fois du DHBC et de l'auxiliaire de micellisation, respectivement le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et l'OC 7500. La concentration en PAPOE-*b*-PAA est fixée à 0,1%*m* et la quantité d'OC est choisie telle que le rapport N/AA vaille 1. Cette solution mère est répartie en plusieurs aliquots dont le pH est ajusté entre 1 et 10 par ajout de NaOH ou HCl. Les suspensions sont laissées au repos une nuit puis analysées en diffusion statique de la lumière (SLS). L'intensité diffusée mesurée est normalisée par rapport à l'intensité diffusée du toluène, et représentée graphiquement en fonction du pH de la suspension en Figure 18a.

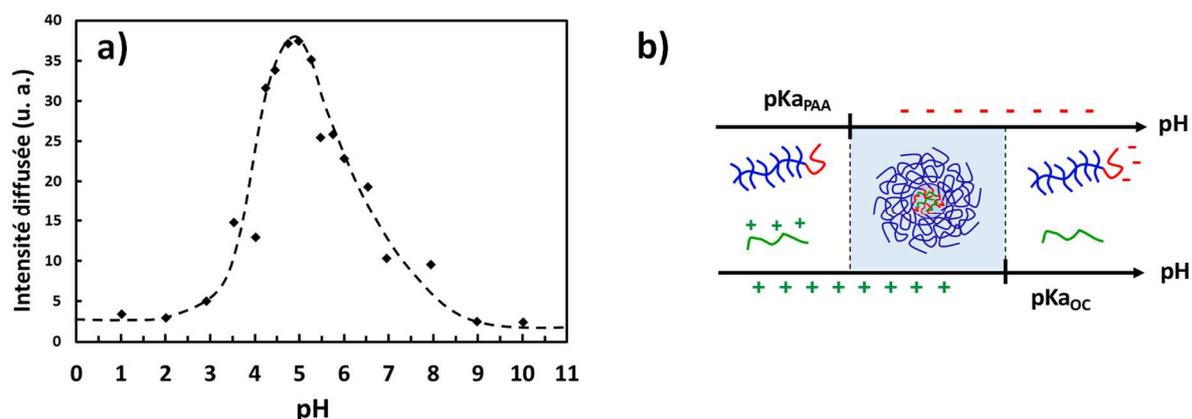


Figure 18 : a) courbe de micellisation en intensité diffusée du système {PAPOE-b-PAA + OC 7500} en fonction du pH (intensité normalisée par rapport au toluène). La courbe est dessinée *a posteriori* pour guider l'œil. b) schéma de l'état de charge des polymères en solution aqueuse suivant le pH, conduisant à la formation ou non des micelles

La courbe  $I=f(\text{pH})$  montre une augmentation nette de l'intensité pour des valeurs de pH comprises entre 3,5 et 8,0 avec un maximum à  $\text{pH}=5,0$ . Pour les valeurs de pH inférieures à 3 ou supérieures à 8, l'intensité diffusée est proche de zéro, signifiant qu'il n'y a pas d'assemblages diffusant la lumière en solution. A ces valeurs de pH, le DHBC et l'OC sont donc libres en solution et ne sont pas associés sous forme de micelles PIC. En effet, le  $pK_a$  du PAA est d'au minimum 5,0<sup>134</sup>; à  $\text{pH} < 3$  son taux d'ionisation est pratiquement nul. Il ne peut pas y avoir de complexation électrostatique avec l'OC et donc formation de micelles PIC. De façon analogue pour les pH supérieurs à 8, c'est l'OC qui n'est pas ionisé ( $pK_{a_{OC}} = 6,5$ ), empêchant de même la formation de micelles PIC. En revanche, pour la gamme de pH située entre 3,5 et 8, le bloc PAA du DHBC et l'OC sont tous les deux au moins partiellement ionisés, engendrant une complexation électrostatique entre les deux polyions et donc l'apparition des micelles PIC, comme schématisé sur la Figure 18b.

On peut décider de définir la gamme de micellisation comme la plage de valeurs de pH pour laquelle l'intensité est supérieure à  $I_{\text{max}}/2$ . Dans le système {PAPOE-b-PAA + OC700} ici étudié, cette gamme s'étend de  $\text{pH}=4,0$  à  $\text{pH}=6,3$ . Notons que ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par J.Reboul et al. et par J.Warnant et al. sur des systèmes similaires.<sup>126,137</sup> Nous pouvons donc *a priori* structurer des matériaux siliciques dans toute cette gamme de pH, bien que l'ajout d'espèces siliciques puissent modifier légèrement les bornes de la gamme.

## II Influence du pH sur la formation des matériaux

Nous avons vu que les micelles PIC de type {PAPOE-*b*-PAA + OC} peuvent se former sur une gamme de pH allant de 4 à 6,5 environ. Maintenant, nous souhaitons utiliser ces micelles PIC comme agents structurants pour la synthèse de SMO. Nous cherchons ici à savoir quelle est l'influence du pH de synthèse sur les propriétés des matériaux formés. Lors de ses travaux de thèse, E. Molina a étudié cette influence sur des matériaux structurés à partir d'un DHBC à bloc neutre linéaire de type POE-*b*-PAA.<sup>128</sup> Elle a notamment montré que l'interaction entre le POE et les espèces siliciques est favorisée dans la gamme de pH comprise entre 4,0 et 5,5, ce qui se traduit par une plus grande incorporation du DHBC dans les matériaux et par une meilleure organisation structurale. Nous choisissons donc ici d'étudier notre système en faisant varier le pH entre 4 et 5 pour se placer dans les conditions favorables à l'obtention de matériaux bien ordonnés et riches en polymère fonctionnel.

Nous synthétisons une série de trois matériaux selon le protocole décrit au chapitre II. Le DHBC utilisé est le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> à 2%<sub>m</sub> (bloc neutre de type peigne), l'auxiliaire de micellisation est l'OC 2500, les rapports N/AA et OE/Si sont fixés à 1. La température d'hydrolyse-condensation est de 30°C et celle de séchage du matériau après centrifugation de 80°C pendant une nuit. Pour les trois synthèses, le TEOS est hydrolysé 1h à pH=2 en présence du DHBC et de l'OC. Ensuite le pH de condensation est augmenté à différentes valeurs : pH=4,0 pour le premier matériau noté **P-25-4,0**, pH=4,5 pour le deuxième noté **P-25-4,5** et pH=5,0 pour le troisième noté **P-25-5,0**. Ces conditions sont résumées dans le Tableau 6. Notons que pour le matériau P-25-4,0 le temps de condensation est porté à 24h au lieu de 5h pour les autres matériaux afin de compenser la condensation plus lente des espèces siliciques à ce pH. Nous avons vérifié que cet allongement de la durée de condensation ne modifiait pas les propriétés des matériaux obtenus en répétant la synthèse P-25-4,5 avec un temps de condensation de 24h. Les matériaux obtenus après 5h ou 24h présentaient des rendements, une composition chimique et une structure similaires. Nous pourrions donc attribuer les évolutions de propriétés des matériaux à l'effet du pH.

CODE	pH	temps
<b>P-25-4,0</b>	<b>4,0</b>	24h
<b>P-25-4,5</b>	<b>4,5</b>	5h
<b>P-25-5,0</b>	<b>5,0</b>	5h

Tableau 6 : dénominations et conditions de synthèse des trois matériaux dont le pH de condensation est varié. Le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et l'OC 2500 sont utilisés comme agents structurants.

Nous proposons de commencer par étudier la structure poreuse des matériaux après calcination pour suivre les évolutions structurales et texturales. Puis, nous étudierons la composition des matériaux hybrides avant calcination afin de comprendre et interpréter ces évolutions.

## **II.1 Structure et porosité des matériaux calcinés**

Les clichés MET des coupes de matériaux obtenus après calcination sont représentés en Figure 20. Le fond gris clair représente la résine utilisée lors de l'imprégnation des particules avant leur coupe. Pour les trois matériaux, nous observons des zones grises/noires parsemées de motifs clairs, correspondant respectivement à la silice et aux pores des matériaux. La taille des motifs clairs étant comprise entre 2 et 50 nm, on a une première indication sur le caractère mésoporeux des matériaux formés. De plus, les pores sont disposés suivant des motifs réguliers, signe d'une organisation structurale. Ces observations sont donc cohérentes avec l'obtention de silices mésoporeuses ordonnées. Les échantillons synthétisés à pH=4,0 et pH=4,5 présentent les mêmes motifs d'organisation indiquant qu'ils ont la même mésostructure. Ces motifs sont distincts de ceux des mésostructures hexagonales et lamellaires habituellement obtenues lors des précédents travaux réalisés dans l'équipe sur la synthèse de SMO à partir de micelles PIC. Nous avons donc formé ici une nouvelle mésostructure différente des précédentes et inattendue. Comme nous le verrons en détail au point II.4 dont l'objet est l'identification et la caractérisation de cette structure, il s'agit d'une mésostructure cubique de type Fm-3m, formée de pores sphériques ordonnés selon un réseau CFC. L'échantillon synthétisé à pH=5,0 présente lui trois types de motifs : des motifs similaires aux deux autres échantillons, des zones où les pores sont peu ordonnés, et des motifs en lignes parallèles et nid d'abeilles. Ces deux derniers types de motifs sont caractéristiques d'une mésostructure hexagonale 2D. Cet échantillon présente donc un mélange de mésostructures hexagonale 2D, cubique et désordonnée. Notons également la présence de craquelures formant des lamelles de particules ; elles surviennent lors de la coupe de la résine à la lame diamant qui vient fracturer les particules. Elles ne sont donc en rien représentatives des matériaux obtenus.

Pour confirmer le caractère mésoporeux des matériaux et étudier leur porosité, nous analysons les échantillons calcinés par volumétrie d'adsorption-désorption de diazote à 77K. Les isothermes obtenus ainsi que les distributions de diamètres poreux déterminés à l'adsorption sont représentés Figure 19.

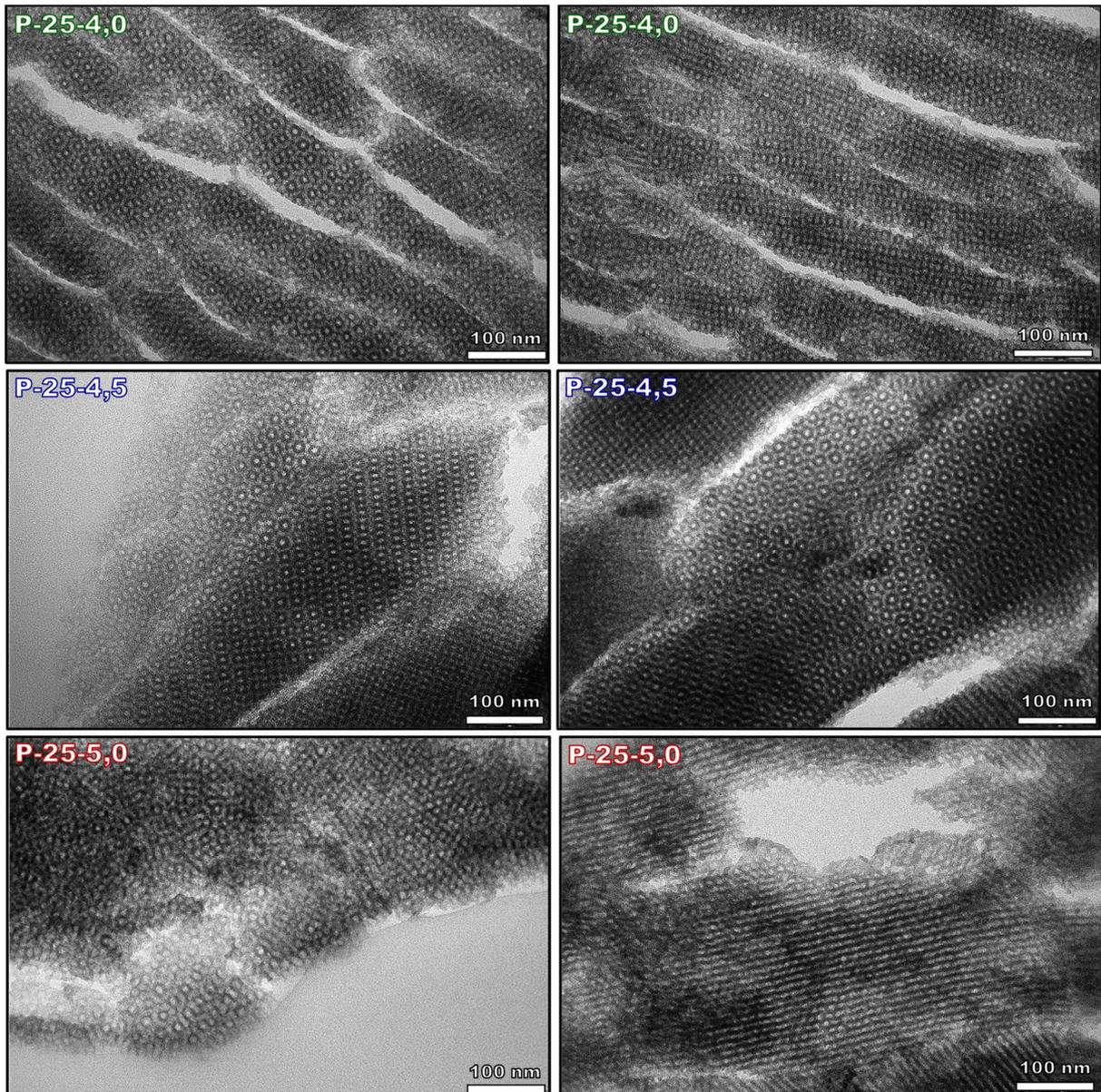


Figure 20 : clichés MET de coupes de matériaux calcinés synthétisés à différents pH (PAPOE-*b*-PAA + OC 2500)

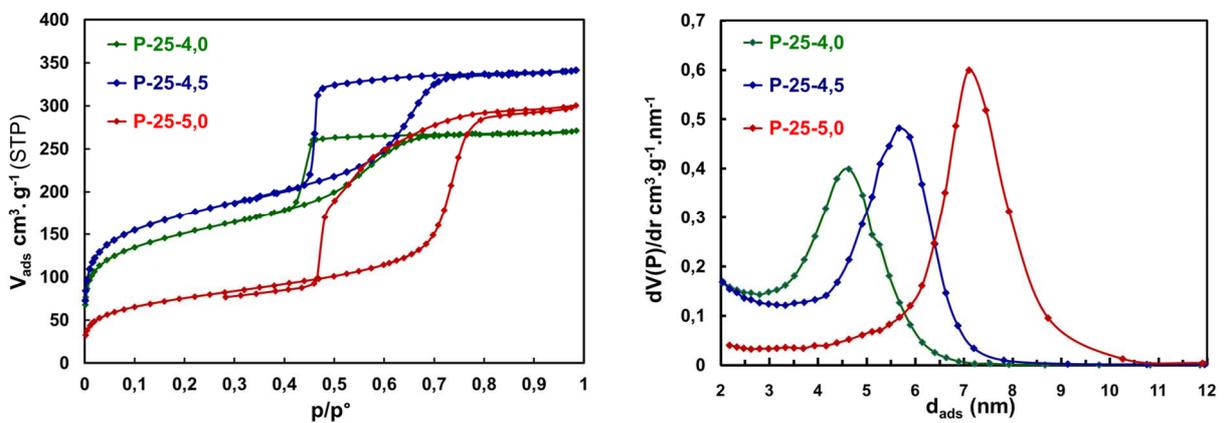


Figure 19 : isothermes de sorption de diazote et distribution de taille de pores des matériaux calcinés synthétisés à différents pH : {PAPOE-*b*-PAA + OC 2500}

On remarque que les isothermes des trois matériaux obtenus sont de type IV, correspondant à des matériaux mésoporeux. Tous présentent une marche d'adsorption dans le domaine de pressions relatives entre 0,5 et 0,8 qui correspond à la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores. Un plateau d'adsorption indique ensuite qu'aucun autre phénomène d'adsorption n'a lieu dans les matériaux. On remarque également que les branches de sorption forment une large hystérèse de type H2. Ce type d'hystérèse se retrouve dans les matériaux présentant des mésopores interconnectés avec des rétrécissements : la désorption est alors retardée jusqu'à la pression relative nécessaire pour évaporer l'azote dans les connexions les plus étroites. En regardant attentivement, on note que les échantillons synthétisés à pH=4,0 et pH=4,5 ont une branche de désorption presque horizontale jusqu'à  $p/p^0=0,45$  où elle chute brutalement pour rejoindre la branche d'adsorption, signifiant le vidage total des mésopores. Ce phénomène, appelé désorption catastrophique, est dû à la limite physique de stabilité de l'azote liquide entraînant une rupture du ménisque formé. La valeur de pression relative à laquelle intervient le phénomène est indépendante de la structure de l'adsorbant et ne peut donc être reliée à une taille de pores.<sup>138</sup> On peut simplement en déduire que le diamètre des restrictions est trop petit pour être observé avant la désorption catastrophique, c'est-à-dire qu'il est inférieur à 4,8 nm. La mésostructure cubique observée en MET pour ces deux échantillons correspond donc à des pores sphériques interconnectés avec des rétrécissements aux connexions. En revanche, pour l'échantillon synthétisé à pH=5,0 une désorption partielle a lieu dans les mésopores avant le phénomène de désorption catastrophique. Toutefois, les deux branches de l'hystérèse ne sont pas parallèles comme pour une hystérèse de type H1, lequel cas indiquerait alors des pores uniquement cylindriques. Le comportement à la désorption de cet échantillon est donc intermédiaire entre celui d'un matériau présentant des pores cylindriques et celui d'un matériau présentant des pores sphériques interconnectés avec restriction. Ce constat est cohérent avec les observations MET du même échantillon, qui montrent la présence d'un mélange de mésostructure hexagonale 2D (pores cylindriques) et de mésostructure cubique (pores interconnectés).

Lorsque le pH augmente, la branche d'adsorption de condensation capillaire est décalée vers les plus hautes pressions relatives, indiquant une augmentation du diamètre moyen des mésopores. Cette augmentation est facilement visualisée sur la distribution de taille de pores à l'adsorption calculée par NLDFT (Figure 19), qui donne des diamètres moyens  $d_{ads}$  de 4,6 nm, 5,7 nm et 7,1 nm pour les matériaux respectivement synthétisés à pH=4,0, pH=4,5 et pH=5,0. Cette évolution s'accompagne également d'une augmentation du volume mésoporeux  $V_{més}$ , dont les valeurs sont données dans le Tableau 7. Une autre manière d'exprimer la mésoporosité est de calculer la fraction volumique mésoporeuse  $\epsilon_{més}$  de l'échantillon,

donnant une indication plus facilement appréciable de la porosité du matériau.  $\epsilon_{\text{meso}}$  est calculé selon l'Équation 15 en faisant le rapport de  $V_{\text{meso}}$  sur le volume total, avec le volume de silice calculé à partir de la masse volumique ( $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

$$\text{Équation 15} \quad \epsilon_{\text{meso}} = \frac{V_{\text{meso}} \times \rho_{\text{SiO}_2}}{1 + (V_{\text{meso}} + V_{\text{micro}}) \times \rho_{\text{SiO}_2}}$$

Ici,  $\epsilon_{\text{meso}}$  augmente également avec le pH. On note sur l'isotherme du matériau synthétisé à pH=5,0 une portion de courbe d'adsorption linéaire (entre  $p/p^0=0,1$  et  $p/p^0=0,4$ ), correspondant à la formation de la multicouche, plus basse que pour les deux autres matériaux, signe d'une plus faible microporosité. Le calcul du volume microporeux  $V_{\text{micro}}$  confirme cette observation, avec une valeur de seulement  $0,01 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  pour le matériau synthétisé à pH=5,0. L'évolution de  $V_{\text{micro}}$  en fonction du pH n'est toutefois pas linéaire, la valeur calculée à pH=4,5 étant supérieure à celle à pH=4,0.

Code	Structure	d0 (nm)	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{ads}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{meso}}$
P-25-4,0	Cubique	8,9	0,07	0,34	4,6	39%
P-25-4,5	Cubique	9,6	0,10	0,42	5,7	43%
P-25-5,0	Mixte	10,4	0,01	0,43	7,1	48%

Tableau 7 : données de structure et de porosité des échantillons calcinés synthétisés à différents pH {PAPOE-*b*-PAA + OC2500}

Pour mieux caractériser l'organisation structurale des matériaux, nous les avons analysés par SAXS. Les diffractogrammes obtenus sont représentés Figure 21. On remarque que tous les graphiques présentent trois pics de diffraction visibles, confirmant l'organisation ordonnée de la mésoporosité. On note toutefois un élargissement des pics pour P-25-4,0 signalant une diminution de la distance moyenne d'organisation. La position  $q_0$  du premier pic visible permet de remonter à la distance caractéristique  $d_0$  ( $d_0=2\pi/q_0$ ) dont les valeurs sont données dans le Tableau 7. Lorsque le pH de condensation augmente, la distance caractéristique augmente, signalant un éloignement des entités diffractantes, c'est-à-dire ici les pores. L'attribution des pics pour la structure cubique sera détaillée au point II.4 ; brièvement, les pics des matériaux P-25-4,0 et P-25-4,5 sont cohérents avec la structure Fm-3m, le premier pic observable correspondant au plan (111). Pour l'échantillon P-25-5,0 les rapports des nombres d'onde des pics ne correspondent ni aux valeurs théoriques d'une structure hexagonale, ni à celles d'une structure Fm-3m.

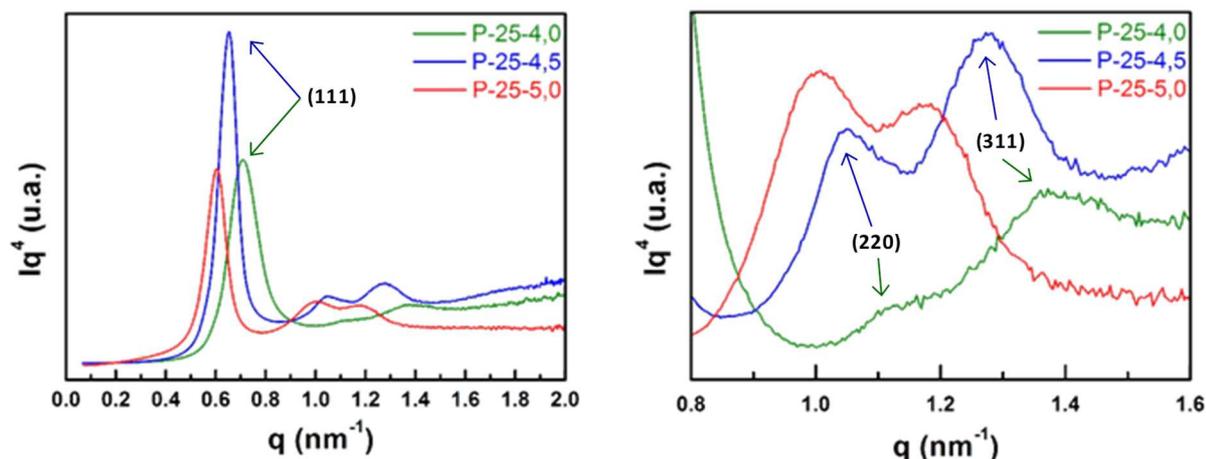


Figure 21 : diffractogrammes SAXS des matériaux calcinés synthétisés à différents pH (à gauche), avec agrandissement (à droite) de la gamme allant de 0,8 à 1,6  $\text{nm}^{-1}$  (PAPOE-b-PAA + OC2500)

## II.2 Composition des matériaux hybrides

Nos matériaux sont structurés par des micelles PIC ; les propriétés structurales et texturales des matériaux calcinés dépendent donc de l'organisation, de la constitution et de la teneur des micelles PIC dans le matériau hybride. Déterminer la composition de ces matériaux hybrides peut ainsi permettre de comprendre l'évolution des propriétés de porosité observées en faisant varier le pH.

Les échantillons hybrides séchés après synthèse sont analysés par ATG et par analyse élémentaire (dosage de la teneur massique en carbone et en azote). Les résultats d'ATG permettent de calculer la teneur massique en  $\text{SiO}_2$   $\%m(\text{SiO}_2)$  et d'en déduire, connaissant la masse du matériau récupéré, le rendement correspondant  $\eta(\text{SiO}_2)$ . Combinés aux résultats d'analyses élémentaires, on peut alors calculer la masse d'OC et celle de DHBC par gramme de  $\text{SiO}_2$ , qui seront respectivement notées  $\text{mg}_{\text{OC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  et  $\text{mg}_{\text{DHBC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  (détail de la méthode de calcul au chapitre II, point IV.2). Ces valeurs sont données avec une incertitude de 7% pour  $\text{mg}_{\text{OC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  et 2% pour  $\text{mg}_{\text{DHBC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ . On en déduit  $\mathbf{N/AA}$ , le rapport molaire entre le nombre de fonctions azotées de l'OC et le nombre de fonctions acide acrylique du DHBC (incertitude de 8%) ; cette valeur donne la composition du complexe électrostatique dans le cœur des micelles. De même, on calcule  $\mathbf{OE/Si}$ , le rapport molaire entre le nombre de fonctions oxyde d'éthylène du DHBC et le nombre d'atomes de silicium dans la silice (incertitude de 2%) ; cette valeur traduit la force d'interaction entre les chaînes PAPOE (ou POE) et les précurseurs siliciques. Toutes ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 8.

Code	%m SiO <sub>2</sub>	η SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	N/AA	OE/Si
P-25-4,0	44%	72%	140	857	0,32	0,75
P-25-4,5	44%	87%	221	859	0,50	0,75
P-25-5,0	41%	93%	343	918	0,73	0,80

Tableau 8 : composition chimique des échantillons hybrides synthétisés à différents pH (PAPOE-*b*-PAA + OC2500)

Lorsque le pH de condensation augmente, le rendement en SiO<sub>2</sub> augmente également : de 72% à 93% en montant le pH de 4,0 à 5,0. Ce résultat est attendu, car la condensation de la silice est plus rapide lorsque le pH en solution augmente sur la gamme de pH allant de 2 à 7 (chapitre I, partie I.1.2.2). Aussi, la quantité d'OC par gramme de silice augmente fortement avec le pH, étant multipliée par 2,4 entre pH=4,0 et pH=5,0, évolution associée à une multiplication par 2,3 du rapport N/AA. On a donc un cœur micellaire plus riche en OC lorsque le pH augmente. Ceci peut s'expliquer par l'état de charge du bloc PAA du DHBC. En effet, le pKa du PAA étant d'environ 5,0, l'augmentation du pH entre 4 et 5 va augmenter drastiquement le taux de fonctions –COO<sup>-</sup> déprotonnées sur la chaîne. Ces nouveaux groupements anioniques nécessiteront alors un plus grand nombre de fonctions cationiques pour être complexées, c'est à dire dans notre cas, une plus grande incorporation d'OC pour une même quantité de DHBC. Cette augmentation du rapport N/AA avec le pH a également été observée par Molina et al.<sup>131</sup> Par ailleurs, la quantité de DHBC par gramme de silice varie peu avec le pH. Une autre façon de l'exprimer consiste à regarder le rapport OE/Si, qui rend compte de la même évolution. Cela suggère que l'interaction entre le bloc PAPOE et les espèces siliciques est peu affectée par les modifications de pH dans cette gamme précise. Notons que le rendement en silice ayant augmenté, cela signifie que le rendement en DHBC a lui aussi également augmenté.

## II.3 Discussion sur la relation composition/structure

On cherche maintenant à relier les évolutions de composition à celles de structure afin de comprendre par quels mécanismes le pH affecte les propriétés de nos matériaux. Côté composition, nous avons vu que l'augmentation du pH de condensation a deux effets : d'une part l'augmentation du rendement en silice tout en conservant une même teneur en DHBC incorporé, et d'autre part un enrichissement du cœur des micelles en OC. Côté structure, nous avons vu que lorsque le pH augmente, le diamètre des pores augmente ; aussi, les matériaux synthétisés à pH=4,0 et 4,5 ont une structure unique de type cubique avec des pores sphériques interconnectés et des restrictions, tandis que le matériau synthétisé à pH=5,0

présente cette même structure conjointement à des zones de structure hexagonale et des zones moins bien organisées.

L'augmentation du rapport N/AA par montée du pH revient à une augmentation sélective du volume du cœur des micelles structurantes. Lors de la calcination, ce volume occupé par les cœurs des micelles est libéré par combustion et est à l'origine des mésopores. On explique ainsi pourquoi lorsque le pH de synthèse augmente, les diamètres des mésopores des matériaux calcinés augmentent eux aussi. Pour confirmer cette corrélation entre rapport N/AA du matériau hybride et diamètre des mésopores du matériau calciné, nous représentons graphiquement ces valeurs Figure 22. On remarque que la courbe  $d_{\text{ads}}=f(\text{N/AA})$  est une droite affine de coefficient directeur et d'ordonnée à l'origine positifs. Ici, le coefficient directeur pourrait être relié à la contribution de l'OC au volume du cœur des assemblages micellaires tandis que l'ordonnée à l'origine pourrait, elle, être reliée à la contribution des blocs PAA (et potentiellement d'une partie des blocs PAPOE). Cette corrélation doit toutefois être nuancée par la contribution de l'eau au volume du cœur des assemblages micellaires, qui peut également varier avec le pH.<sup>133</sup>

L'augmentation sélective du volume du cœur des micelles structurantes peut également expliquer le changement de mésostructure observé. En effet, à mesure que le rapport volumique entre le cœur et la couronne des micelles augmente, la courbure de l'interface hybride diminue.<sup>26,44</sup> Cette réduction de la courbure s'accompagne d'une réorganisation de l'assemblage micellaire vers des géométries moins courbées (ces différentes morphologies ont été décrites au Chapitre I, point I.2). Or c'est la morphologie de ces assemblages micellaires qui détermine la nature de la mésostructure du matériau hybride final ; celle-ci est

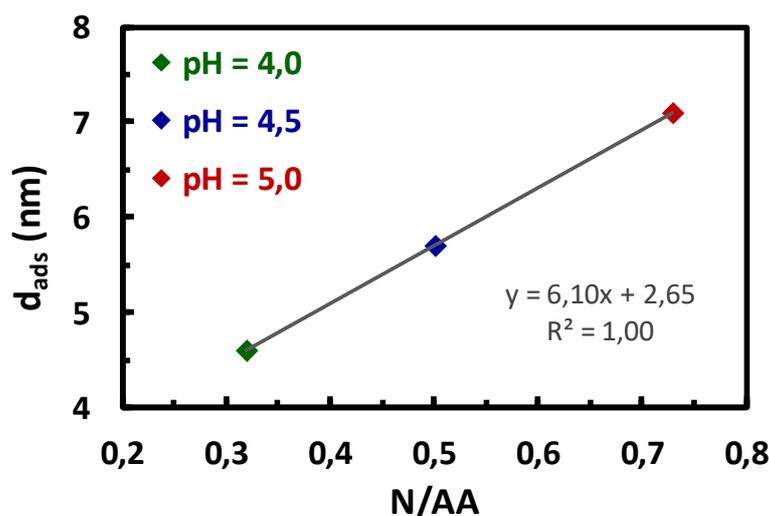


Figure 22 : représentation graphique des valeurs de diamètre mésoporeux des matériaux calcinés en fonction du rapport N/AA des matériaux hybrides dont ils sont issus. Les échantillons sont tous synthétisés avec le même système structurant {PAPOE-*b*-PAA + OC2500}.

ensuite préservée lors de la calcination. Ainsi, les matériaux synthétisés à pH=4,0 et pH=4,5 présentent une mésostructure de courbure élevée correspondant à la structure sphérique cubique Fm-3m, mais à pH=5,0 l'augmentation du rapport volumique cœur/couronne entraîne une transition de structure. A ce pH, on observe toujours des zones de structure sphérique cubique en plus de nouvelles zones de structure hexagonale 2D, indiquant que cette transition est amorcée mais non complète. Les zones de structure mal définie correspondraient alors à des morphologies intermédiaires d'assemblages micellaires.

## **II.4 Identification et caractérisation de la structure Fm-3m**

L'obtention de la mésostructure cubique Fm-3m étant à la fois nouvelle et inattendue dans notre cas, nous avons investigué ses caractéristiques de façon approfondie pour parvenir à l'identifier. Dans cette sous-partie, nous proposons de retracer brièvement le processus d'identification mené puis de décrire précisément la structure.

Les analyses précédemment décrites ont permis de cumuler plusieurs indices sur les caractéristiques de la nouvelle mésostructure. D'abord, les résultats de sorption de diazote ont montré que la structure présente des mésopores interconnectés avec des restrictions. Ensuite, l'étude de l'influence du pH a mis en évidence que la mésophase micellaire correspondante possède une courbure plus élevée que la mésophase hexagonale. Finalement, nous avons le diffractogramme SAXS avec 3 pics visibles.

Commençons par identifier les candidats potentiels. La Figure 23 représente les types de structure de SMO les plus communs.<sup>139</sup> On note qu'il existe plusieurs structures de courbures plus élevées que la structure hexagonale 2D « classique » p6mm (structure correspondant aux matériaux MCM-41 et SBA-15). Notamment, les structures Fm-3m, Im-3m, Pm-3n et Fd-3m correspondent à des sphères ou des polyèdres compactés dans une maille cubique. Ces modèles sont en accord avec notre structure à pores interconnectés et restrictions, les sphères ou polyèdres représentant ici nos pores.

Ces différents candidats peuvent être discriminés grâce au diffractogramme SAXS du matériau P-25-4,5. Les rapports calculés de valeurs de q des différents pics ne sont cohérents qu'avec deux structures : les structures cubiques faces centrées Fd-3m et Fm-3m. Finalement, nous avons cherché dans la littérature des exemples de SMO de ces deux structures pour les comparer à la nôtre ; malheureusement, ces structures sont peu documentées. Toutefois, les rapports trouvés de matériaux de structure Fd-3m montrent des diffractogrammes très différents du notre en terme d'intensité relative des pics : le pic (220) apparaît beaucoup plus intense que le pic (111), inversement à notre matériau.<sup>140,141</sup> Au contraire, les

diffractogrammes trouvés pour des SMO de structure Fm-3m correspondent au notre en terme d'intensités relatives des pics.<sup>142-144</sup> Or Impéror-Clerc souligne dans son étude de 2012 l'importance des intensités de pics de diffraction pour discriminer et identifier ces différentes structures.<sup>145</sup> Nous attribuons donc notre nouvelle structure au groupe d'espace Fm-3m, correspondant à un réseau de Bravais cubique faces centrées et au groupe ponctuel de symétrie holoèdre m-3m.

La Figure 25 donne le diffractogramme SAXS de l'échantillon P-25-4,5 calciné avec l'attribution des pics de diffraction, et la Figure 24 montre les différents plans de la structure identifiés sur les clichés MET associés à leurs transformées de Fourier directes et inverses filtrées.

Les mésopores des SMO de structure Fm-3m sont donc des sphères interconnectées entre elles dans les trois directions de l'espace. La détermination des grandeurs structurales telles que le diamètre des pores ou l'épaisseur des murs est alors plus délicate que dans le cas des mésostructures hexagonales. Cependant, grâce à la combinaison des données SAXS, de sorption de diazote et de considérations géométriques sur la maille élémentaires CFC, on peut remonter au diamètre des cavités sphériques  $d_{\text{sphère}}$ , à la distance centre à centre entre deux cavités voisines  $d_{c-c}$ , à l'épaisseur de mur minimal  $h_{\text{min}}$  et à l'épaisseur de mur moyenne  $h_{\text{moy}}$ .

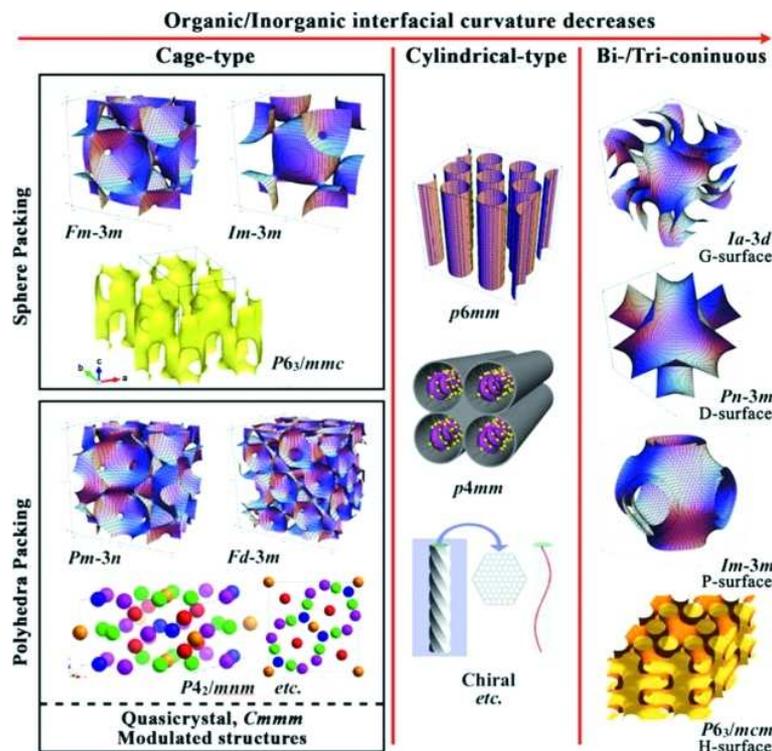


Figure 23 : structures des SMO en fonction de la courbure de l'interface hybride entre les micelles structurantes et la phase silicique.

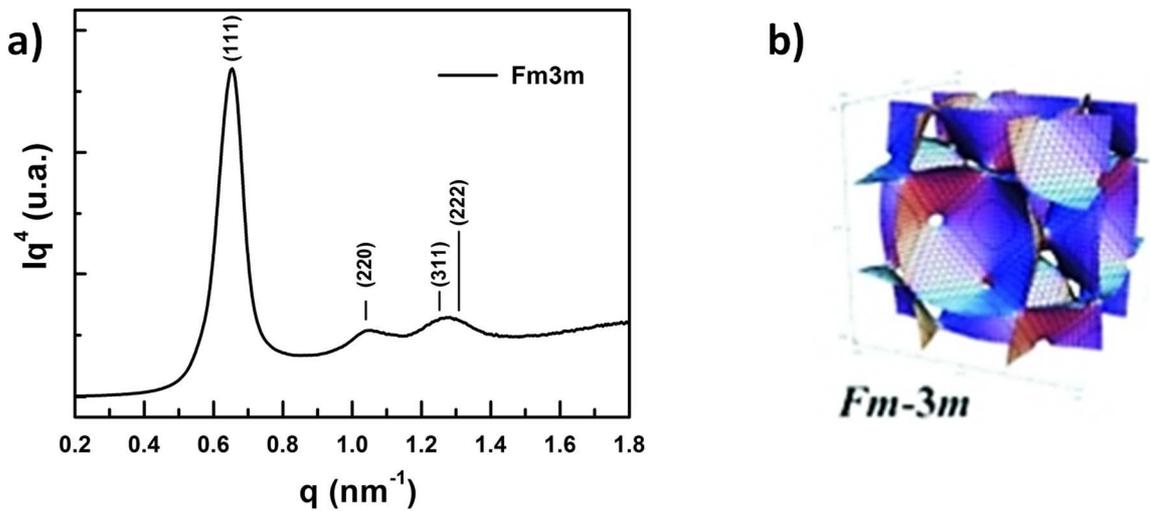


Figure 25 : a) diffractogramme SAXS du matériau P-25-4,5 après calcination avec indexation des pics identifiables. Le pic (200) normalement observable à  $q=0,74 \text{ nm}^{-1}$  n'est pas distinguable, sûrement caché par le pic (111). b) schéma de la mésostructure poreuse Fm3m.

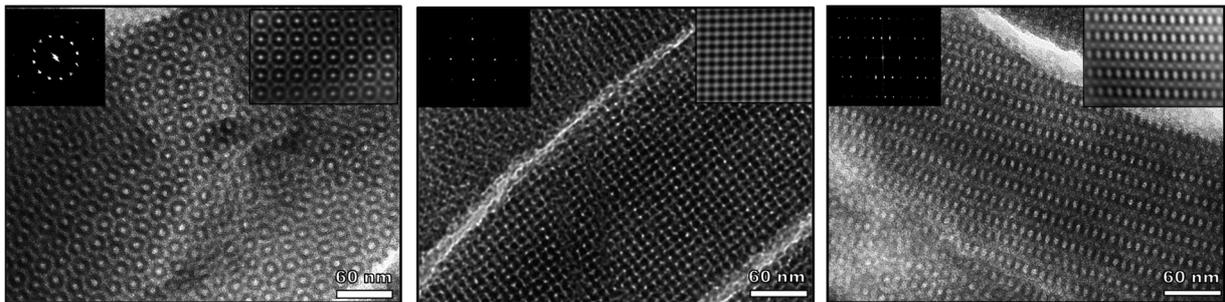


Figure 24 : clichés MET des différents plans de la phase cubique Fd-3m associés à leur transformée de Fourier directe et inverse filtrée. Observations selon l'axe (100) (gauche), l'axe (111) (milieu) et l'axe (110) (droite).

Le détail de ces calculs est fourni en Annexe I.1. Nous y montrons par exemple que le diamètre déterminé par les résultats de sorption de diazote correspond au diamètre calculé des cavités sphériques, soit  $d_{\text{ads}} = d_{\text{sphères}}$ . Nous ne conserverons donc pour la suite du manuscrit que les valeurs de  $d_{\text{ads}}$  par souci d'homogénéité avec les autres structures. Les résultats de ces différents calculs sont donnés dans le Tableau 9. Seul le diamètre de connexion entre les cavités sphériques n'a pu être déterminé.

Code	Mésostructure	$d_{c-c}$ (nm)	$d_{\text{ads}}$ (nm)	$h_{\text{moy}}$ (nm)	$h_{\text{min}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{meso}}$
P-25-4,5	Cubique Fm-3m	6,8	5,7	2,5	1,1	43%

Tableau 9 : propriétés structurales d'un échantillon calciné de mésostructure poreuse Fm-3m calculées à partir des données SAXS et de sorption de diazote.

Ce résultat est le premier exemple d'une SMO de mésostructure cubique obtenue en utilisant des micelles PIC comme agents structurants, venant s'ajouter aux mésostructures hexagonales et lamellaires obtenues lors des travaux précédents. Cela confirme la capacité de structuration des micelles PIC et étend le domaine de géométries poreuses réalisables.

### III Influence de la longueur de l'auxiliaire de micellisation

Nous avons vu que la variation de pH permettait de modifier la composition des micelles PIC et donc les propriétés texturales des matériaux obtenus après calcination. Dans cette sous partie, nous cherchons à étudier l'influence d'un nouveau paramètre : la longueur de l'oligochitosan (OC) utilisé. Pour cela, nous emploierons un nouvel OC de masse molaire (et donc de DP) trois fois supérieure au précédent, c'est-à-dire de 7500 g/mol. Nous appellerons respectivement OC 2500 et OC 7500 les oligochitosans de masse molaire correspondante. La caractérisation de ces composés est décrite au chapitre II (point IV.1).

Nous synthétisons deux nouveaux échantillons avec des conditions similaires aux matériaux P-25-4,5 et P-25-5,0 mais en remplaçant l'OC 2500 par l'OC 7500 ; les échantillons sont nommés **P-75-4,5** et **P-75-5,0** respectivement, avec le nombre **75** désignant l'OC 7500. La concentration en DHBC et les différents rapports molaires (OE/Si et N/AA) sont gardés identiques, de même que la durée de réaction et les températures employées durant le procédé. Le Tableau 10 résume ces conditions de synthèse.

CODE	OC	pH
<b>P-75-4,5</b>	7500	4,5
<b>P-75-5,0</b>	7500	5,0

Tableau 10 : dénomination et résumé des conditions de synthèse des matériaux synthétisés avec l'OC 7500. Le DHBC utilisé est le PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub>.

Dans un premier temps, nous analyserons la structure des matériaux calcinés et la composition des matériaux hybrides obtenus, de la même manière que précédemment. Puis nous comparerons ces résultats avec la série de matériaux obtenus avec l'OC2500 analysés en partie II pour en déduire l'influence de la longueur de l'auxiliaire de micellisation.

### III.1 Structure poreuse des matériaux calcinés et composition des matériaux hybrides

Les clichés MET des coupes de matériaux P-75-4,5 et P-75-5,0 après calcination sont donnés Figure 26. Les deux matériaux présentent une structure de type hexagonale organisée sur de longues distances. Le matériau P-75-4,5 montre quelques zones moins bien ordonnées où les pores ne forment pas de motifs réguliers, situées majoritairement en bordure des particules sur une épaisseur de 100 à 200 nm. Elles ne sont pas présentes dans le matériau P-75-5,0. Les isothermes de sorption de diazote des mêmes matériaux sont donnés Figure 27. De nouveau, les isothermes sont de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux. La distribution de tailles de pores déterminée à l'adsorption indique que le matériau P-75-5,0 possède des mésopores plus larges que le matériau P-75-4,5 : 6,9 contre 5,1 nm respectivement (Tableau 11). Aussi, on remarque que la forme des hystérèses diffère grandement entre les deux isothermes. L'isotherme du matériau P-75-5,0 a des branches d'adsorption et de désorption des mésopores parallèles (hystérèse de type H1) indiquant une géométrie de pores cylindrique, confirmant la structure hexagonale observée en MET. On note toutefois que la fin de la branche de désorption dévie de la parallèle, ce qui peut être le résultat de la présence de quelques mésopores non cylindriques. L'isotherme du matériau P-75-4,5 présente lui une

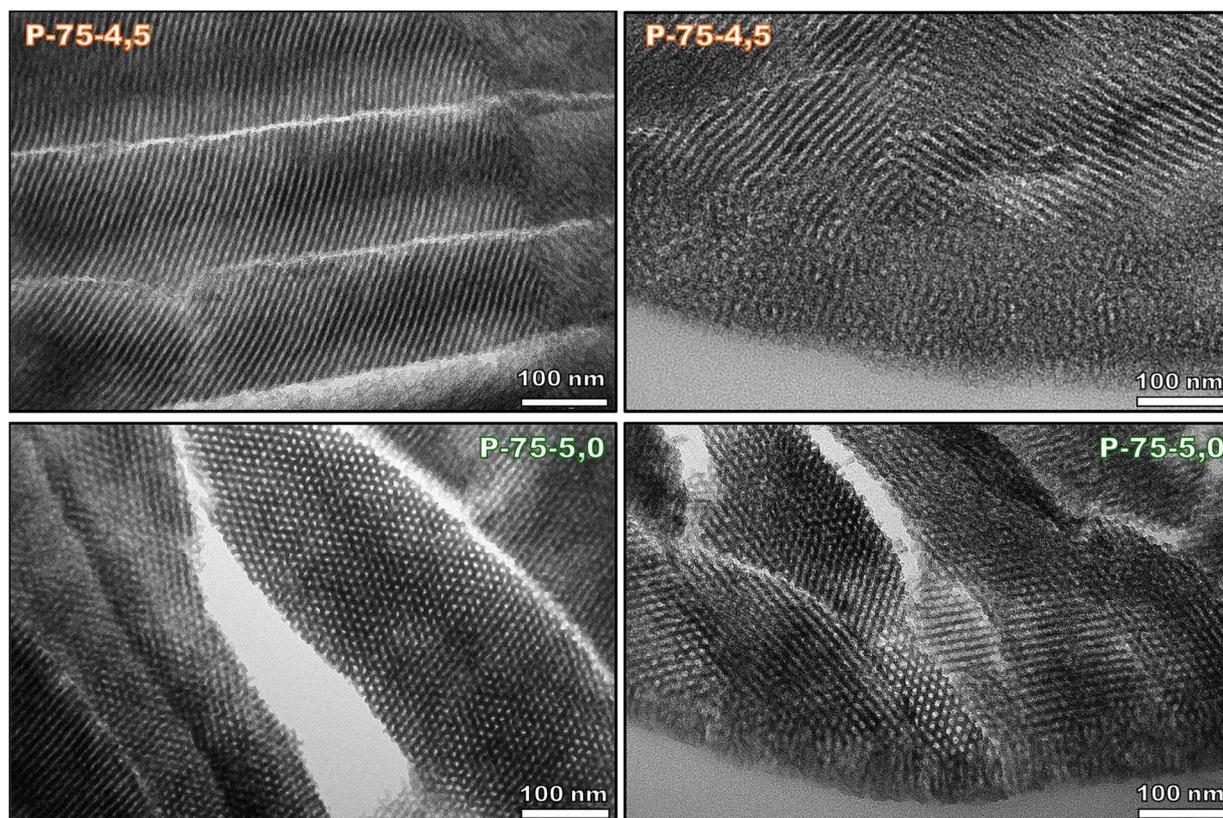


Figure 26 : clichés MET de coupes des matériaux calcinés synthétisés avec l'OC 7500 à différents pH (PAPOE-*b*-PAA + OC 7500)

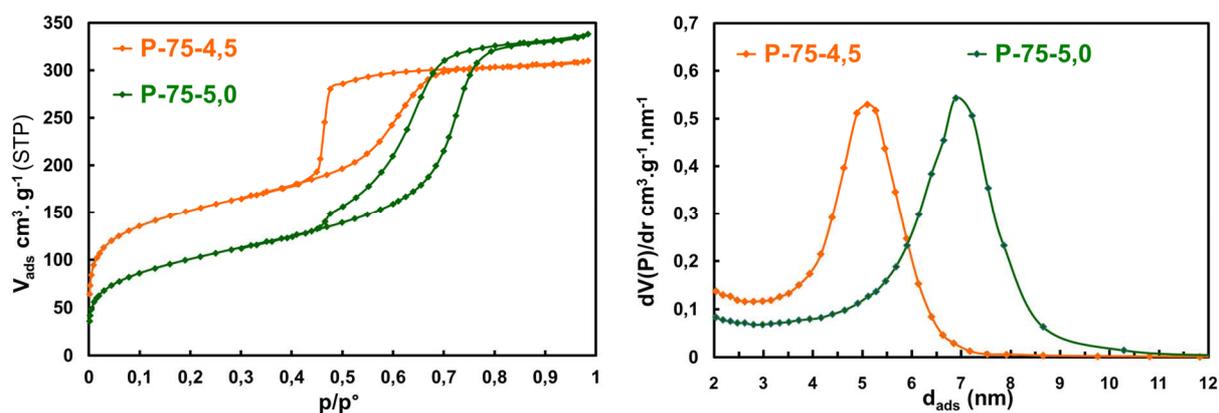


Figure 27 : isothermes de sorption de diazote et distribution de taille de pores des matériaux calcinés synthétisés avec l'OC 7500 à différents pH (PAPOE-*b*-PAA + OC 7500)

hystérèse plus large (type H2) avec une désorption qui n'intervient presque qu'à la désorption catastrophique. Ce type d'isotherme est caractéristique des mésostructures poreuses interconnectées avec restrictions comme vu précédemment. Or ici, les clichés MET montrent que la mésostructure interne des particules est majoritairement hexagonale, donc avec des pores cylindriques non connectés et sans restriction. Une explication possible viendrait alors de la couche externe des particules moins bien structurée observée en MET. Cette organisation, que nous appellerons vermiculaire, présenterait des restrictions géométriques qui limiteraient la désorption des pores cylindriques des couches internes de la particule.

Pour mieux caractériser l'organisation structurale de ces matériaux, nous les analysons par SAXS. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 28. On observe de nouveau la présence de trois pics de diffraction, confirmant l'organisation ordonnée des pores, bien que le troisième pic du diffractogramme de l'échantillon P-75-4,5 soit difficilement distinguable (pic vers  $1,8 \text{ nm}^{-1}$ ). Pour l'échantillon P-75-5,0 les trois pics observables aux nombres d'onde angulaires  $q_0=0,601 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_1=1,033 \text{ nm}^{-1}$  et  $q_2=1,189 \text{ nm}^{-1}$  donnent des rapports  $q_1/q_0=1,72$  et  $q_2/q_0=1,98$  en cohérence avec les valeurs théoriques d'une structure hexagonale  $P6mm$ , c'est-à-dire  $q_1/q_0=\sqrt{3}$  et  $q_2/q_0=2$ . Les pics à  $q_0$ ,  $q_1$  et  $q_2$  correspondent donc aux plans (100), (110) et (200) respectivement. Pour l'échantillon P-75-5,0 les trois pics observables à  $q_0'=0,664 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_1'=1,315 \text{ nm}^{-1}$  et  $q_2'=1,75 \text{ nm}^{-1}$  donnent des rapports

Code	Structure	$d_0$ (nm)	$d_{c-c}$ (nm)	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{més0}}$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{ads}}$ (nm)	$h$ (nm)	$\epsilon_{\text{meso}}$
P-75-4,5	Hexagonale	9,5	10,9	0,05	0,41	5,1	5,8	45%
P-75-5,0	Hexagonale	10,4	12,1	0,01	0,48	6,9	5,2	51%

Tableau 11 : données de structure et de porosité des échantillons calcinés synthétisés avec l'OC7500 à différents pH (PAPOE-*b*-PAA + OC7500)

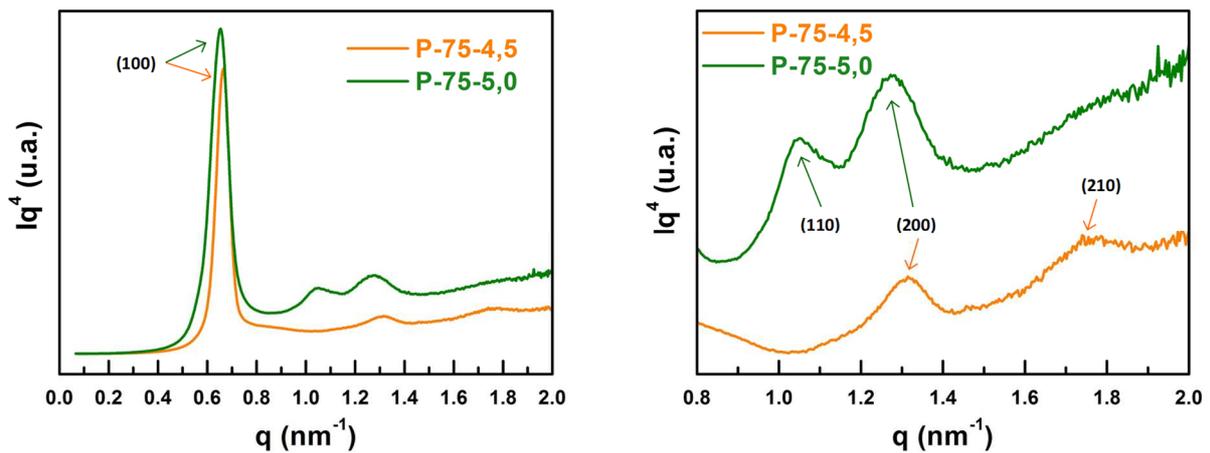


Figure 28 : diffractogrammes SAXS des matériaux calcinés synthétisés avec l'OC 7500 à différents pH, avec détail sur la gamme de 0,8 à 1,6 nm<sup>-1</sup> (PAPOE-*b*-PAA + OC7500)

$q_1'/q_0'=1,98$  et  $q_2'/q_0'=2,63$ . Cela correspond ici aussi à la structure P6mm mais le pic de diffraction du plan (110) n'est pas observé et le pic à  $q_2'$  correspond au plan (210). On remarque que le premier pic de l'échantillon P-75-5,0 est localisé à un nombre d'onde angulaire  $q_0$  plus petit que celui de l'échantillon P-75-4,5 indiquant une distance caractéristique  $d_0$  plus grande. Ici, la structure hexagonale permet de calculer simplement la distance centre à centre  $d_{C-C}$  à partir de  $d_0$  ( $d_{C-C} = 2 d_0 / \sqrt{3}$ ). En soustrayant à cette valeur le diamètre des pores mesuré en sorption de diazote, on peut également calculer l'épaisseur des parois siliciques ( $h = d_{C-C} - d_{ads}$ ). Ces différentes valeurs sont données dans le Tableau 11. Il en résulte que le matériau P-75-5,0 possède des pores plus larges et des parois plus fines que le matériau P-75-4,5 engendrant alors une fraction volumique mésoporeuse  $\epsilon_{meso}$  plus grande.

Les compositions des matériaux hybrides P-75-4,5 et P-75-5,0 sont déterminées par ATG et analyses élémentaires et indiquées dans le Tableau 12. On observe les mêmes évolutions de composition que celles précédemment remarquées avec l'augmentation du pH de condensation discutées au point II.2 : augmentation du rendement en silice et enrichissement en OC du cœur des micelles tout en conservant un rapport OE/Si proche. Ces évolutions s'expliquent par les mêmes causes : accélération de la condensation des espèces siliciques, augmentation du taux d'ionisation des chaînes PAA et diminution de celui de l'OC. Elles sont donc in affectées par la taille de l'auxiliaire de micellisation dans notre cas.

Code	%m SiO <sub>2</sub>	$\eta$ SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	N/AA	OE/Si
P-75-4,5	45%	79%	152	847	0,34	0,74
P-75-5,0	47%	93%	237	804	0,56	0,70

Tableau 12 : composition chimique des échantillons hybrides synthétisés avec l'OC 7500 à différents pH (PAPOE-*b*-PAA + OC7500)

Les évolutions de structure des matériaux calcinés s'expliquent par ces évolutions de compositions des matériaux hybrides de la même manière qu'au point II.3. L'enrichissement en OC du cœur des micelles, indiqué par l'augmentation du rapport N/AA, entraîne un élargissement des mésopores. On peut également supposer que les pores de morphologie vermiculaire observés en bordure des particules de l'échantillon P-75-4,5 sont dus à la modification de la courbure des assemblages micellaires. Cette organisation avait en effet été observée pour l'échantillon P-25-5,0 et attribuée à des morphologies d'assemblages transitoires entre la mésophase cubique et la mésophase hexagonale.

### III.2 Discussion sur l'effet de la longueur de l'auxiliaire de micellisation

Nous souhaitons ici comprendre quel est l'effet de la longueur de l'auxiliaire de micellisation utilisé sur les propriétés des matériaux obtenus. Pour cela, nous comparons les échantillons synthétisés avec l'OC 2500 à ceux synthétisés avec l'OC 7500 pour un même pH. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont données dans le Tableau 13.

pH	OC	Code	Structure	N/AA	OE/Si	$d_{ads}$ (nm)	$\epsilon_{més0}$
4,5	2500	P-25-4,5	Cubique	0,50	0,75	5,7	43%
	7500	P-75-4,5	Hexagonale	0,34	0,74	5,1	45%
5,0	2500	P-25-5,0	Cub / Hex	0,73	0,80	7,1	48%
	7500	P-75-5,0	Hexagonale	0,56	0,70	6,9	51%

Tableau 13 : résumé des principales propriétés des matériaux synthétisés à pH=4,5 ou 5,0 avec l'OC 2500 ou 7500. Le DHBC utilisé est le PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub>. Les rapports N/AA et OE/Si correspondent aux matériaux hybrides, les  $d_{ads}$  et  $\epsilon_{més0}$  correspondent aux matériaux calcinés.

On remarque que pour les deux pH, l'augmentation de la longueur de l'OC engendre une diminution du rapport N/AA. Le cœur des micelles est donc appauvri en OC. Cette évolution de composition semble contradictoire avec l'évolution des structures mésoporeuses : lorsque la longueur de l'OC augmente, la courbure de la structure diminue, passant de cubique à hexagonale. Cela signifierait donc que le rapport volumique entre le cœur et la couronne des micelles structurantes augmente, et ce, malgré un appauvrissement du cœur des micelles en OC.

Pour trouver une explication à cet apparent paradoxe, il faut se rappeler que le cœur des micelles PIC est un coacervat contenant de l'eau et des contre-ions en plus du complexe

électrostatique PAA/OC. Notons qu'une partie du PAPOE pourrait également participer au cœur des micelles, mais cette contribution si elle existe ne devrait pas varier significativement en utilisant le même DHBC à une même température et un même pH. L'augmentation du volume du cœur coacervat pourrait alors s'expliquer par une plus grande teneur en eau malgré une plus faible quantité d'OC. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait mesurer la quantité d'eau contenue dans le cœur des micelles PIC. Ces expériences étant difficiles à réaliser, nous étudierons des coacervats macroscopiques formés par la complexation de PAA et d'OC en solution aqueuse. M. Mathonnat a étudié ces systèmes et validé l'analogie entre les évolutions de composition des coacervats macroscopiques ainsi formés et les cœurs coacervats des micelles PIC.<sup>133</sup> Dans ce cas, l'absence du bloc PAPOE ou POE stabilisateur empêche la formation de micelles et le coacervat {PAA/OC} forme une phase macroscopique séparée du reste de la solution aqueuse. Il est alors récupéré, pesé, séché à l'étuve et pesé de nouveau pour mesurer sa teneur massique en eau (détails en Annexe I.2). Ici, nous avons comparé un coacervat {PAA/OC 2500} et un coacervat {PAA/OC7500}, formés avec le même PAA dans les mêmes conditions de pH (4,5) et de concentration (2%<sub>m</sub>). Avec l'OC 2500, le coacervat contient 40%<sub>m</sub> d'eau tandis qu'avec l'OC 7500 le coacervat contient 47%<sub>m</sub> d'eau. Cette plus grande quantité d'eau avec l'OC 7500 peut expliquer pourquoi la courbure des micelles PIC est plus faible qu'avec l'OC 2500 malgré un rapport N/AA plus faible. L'origine de cette différence en fonction de la longueur de l'OC pourrait venir de la formation de « boucles » avec l'OC 7500 dont une partie des fonctions ammonium ne complexerait pas les fonctions acrylates du PAA (Figure 29).

Cette explication est également cohérente avec l'augmentation de la fraction volumique mésoporeuse  $\varepsilon_{\text{mésop}}$ , l'eau contenue dans le cœur des micelles jouant ici un rôle d'agent porogène. La diminution des diamètres poreux avec l'OC 7500, qui peut apparaître

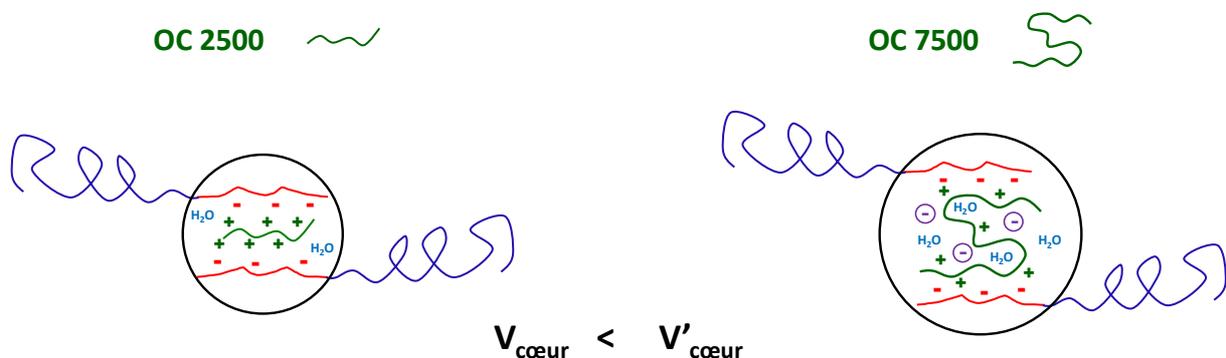


Figure 29 : schéma de la représentation hypothétique des cœurs des micelles PIC formées par l'association d'un DHBC avec un bloc type POE (bleu) et un bloc PAA (rouge) en fonction de la longueur de l'OC utilisé (vert). Le cœur des micelles est délimité par le cercle noir. Dans la représentation de droite, l'OC 7500 forme une boucle entraînant l'incorporation de contre-ions et d'une plus grande quantité d'eau qu'avec l'OC 2500 représenté à gauche.

contradictoire, pourrait alors s'expliquer par une plus forte rétractation du réseau silicique à la calcination due à la plus grande quantité d'eau dans les mésopores ; cela supposerait que l'eau a un « pouvoir structurant » plus faible que les polymères.

Au bilan, l'augmentation de la longueur de l'auxiliaire de micellisation a permis dans notre cas de former des mésostructures moins courbées malgré une plus faible quantité d'OC dans le cœur des micelles. Nous avons attribué cet effet à la formation de boucles entraînant une plus grande incorporation d'eau dans le cœur des micelles. Cette étude a également permis de synthétiser le matériau P-75-5,0 qui présente une phase hexagonale 2D pure.

## IV Influence de la conformation du bloc neutre du DHBC

Dans cette partie, nous cherchons à étudier l'influence d'un troisième paramètre de synthèse sur les propriétés des matériaux synthétisés : la conformation de la chaîne neutre du DHBC. Pour cela, nous emploierons un nouveau DHBC présentant une chaîne neutre linéaire uniquement constituée de motifs oxyde d'éthylène, c'est-à-dire un POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> (Figure 17). La masse molaire de chacun des blocs est identique pour les deux copolymères de conformation différente.

Nous reproduirons ici des synthèses réalisées dans les points précédents, en remplaçant le DHBC à bloc neutre peigne par le DHBC à bloc neutre linéaire, tout en gardant constantes les autres conditions (N/AA, OE/Si, concentration, pH). Pour mieux observer les éventuelles évolutions de structure, nous choisissons de reproduire les synthèses P-25-4,5 et P-75-5,0 qui menaient respectivement à la formation de mésostructures purement cubique ou purement hexagonale. Ces deux nouveaux échantillons sont nommés **L-25-4,5** et **L-75-5,0** avec la lettre **L** désignant le DHBC à bloc linéaire (Tableau 14).

CODE	DHBC	OC	pH
<b>L-25-4,5</b>	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	2500	4,5
<b>L-75-5,0</b>	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	7500	5,0

Tableau 14 : dénominations et résumé des conditions de synthèse des matériaux réalisés avec le DHBC ayant un bloc neutre linéaire (POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub>).

Dans un premier temps, nous analyserons la structure des matériaux calcinés et la composition des deux matériaux hybrides. Puis nous les comparerons aux matériaux équivalents synthétisés avec le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> pour en déduire l'influence de la conformation du bloc neutre du DHBC.

## IV.1 Structure poreuse des matériaux calcinés et composition des matériaux hybrides

Les clichés MET des coupes de matériaux L-25-4,5 et L-75-5,0 après calcination sont donnés Figure 30. Le matériau L-25-4,5 présente une mésostructure purement hexagonale sur l'ensemble et dans l'intégralité des particules. On remarque sur les coupes que l'orientation des canaux mésoporeux varie fréquemment suivant la zone de la particule, indiquant une tortuosité élevée des mésopores. Le matériau L-75-5,0 présente lui un mélange de mésostructures hexagonale et lamellaire avec des particules entièrement hexagonales, d'autres entièrement lamellaires et d'autres hétérogènes (la mésostructure lamellaire se repère par la formation de feuillets parallèles les uns aux autres sur les clichés MET). Une telle mixité suggère un état de transition entre la mésostructure hexagonale et la mésostructure

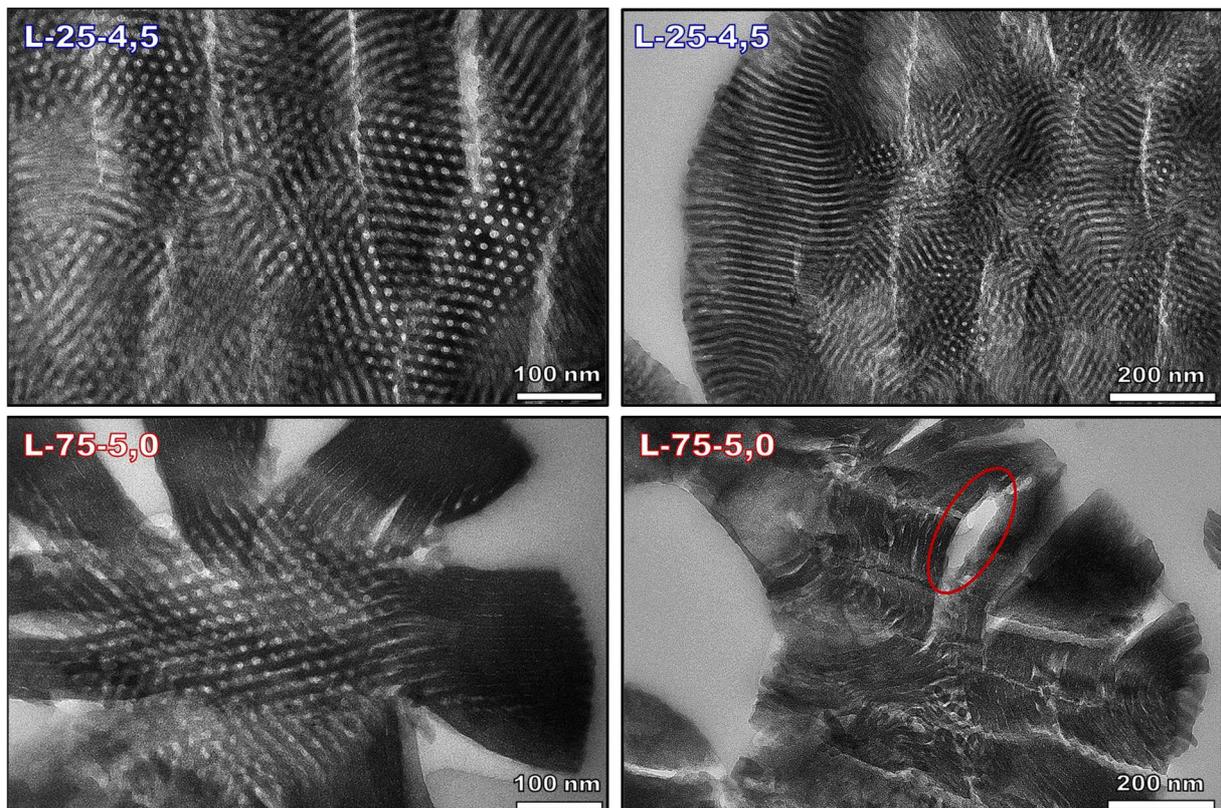


Figure 30 : clichés MET de coupes des matériaux calcinés synthétisés avec le DHBC à bloc neutre linéaire POE-*b*-PAA. La zone entourée en rouge montre la formation d'un large pore inter-lamellaire dû à l'effondrement des lamelles adjacentes.

lamellaire. On note que l'on n'observe pas de phase bicontinue de courbure intermédiaire, telles que les mésostructures Ia3d ou Im3m (Figure 23).

Les isothermes de sorption de diazote des mêmes matériaux sont donnés Figure 31 et les valeurs des différentes caractéristiques de porosité sont données dans le Tableau 15. Les deux isothermes présentent une marche d'adsorption vers  $p/p^0=0,8$  qui est bien plus petite pour le matériau L-75-5,0 et correspond à un plus faible volume mésoporeux. Cela s'explique par l'effondrement de la structure lamellaire lors de la calcination causant la perte d'une grande partie de la porosité inter-lamellaire ; le volume mésoporeux mesuré restant pourrait alors correspondre au moins en partie aux zones de mésostructure hexagonale. Les deux isothermes forment des hystérèses de type H1 propres aux mésopores cylindriques de la mésostructure hexagonale. On note que le plateau final n'est pas parfaitement horizontal, ce qui peut s'expliquer par une distribution large de diamètres mésoporeux. On remarque également une remontée dans l'isotherme de sorption de l'échantillon L-75-5,0 pour les hautes pressions relatives ( $p/p^0 > 0,95$ ), signifiant le début d'un nouveau phénomène de condensation dans des pores plus larges que les mésopores cylindriques. Cette seconde porosité pourrait venir de l'effondrement des lamelles créant de larges espaces poreux dans les particules, visibles sur les clichés MET (Figure 30, cercle rouge). Les diamètres moyens des mésopores à l'adsorption sont similaires et proches de 10 nm dans les deux matériaux. Cela

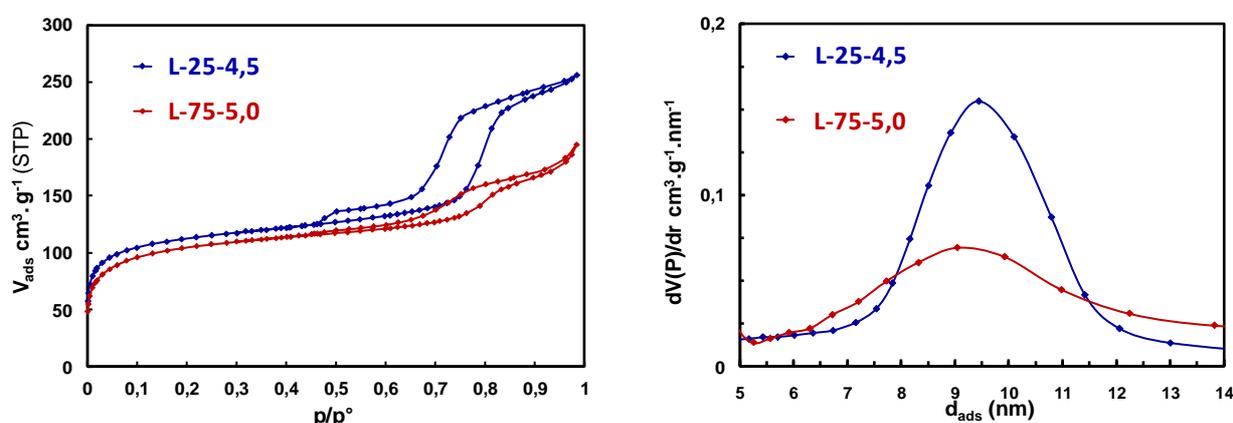


Figure 31 : isothermes de sorption de diazote et distribution de taille de pores des matériaux calcinés synthétisés avec le DHBC à bloc neutre linéaire POE-*b*-PAA.

Code	Structure	$d_{c-c}$ (nm)	$V_{micro}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$V_{més}$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$d_{ads}$ (nm)	$h$ (nm)	$\epsilon_{meso}$
L-25-4,5	Hexagonale	19,1	0,05	0,30	10,0	9,1	38%
L-75-5,0	Hex. / Lamel.	20,3 <sup>a</sup>	0,09	0,08	9,7	10,6 <sup>a</sup>	13%

Tableau 15 : données de structure et de porosité des échantillons calcinés synthétisés avec le DHBC à bloc neutre linéaire (POE-*b*-PAA). <sup>a</sup> calculés sur la base d'une structure hexagonale

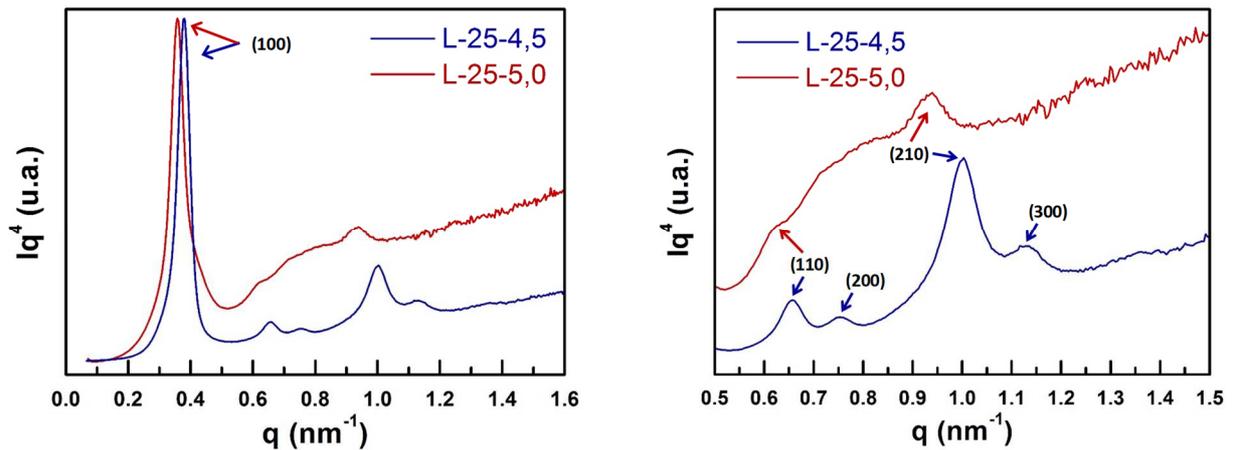


Figure 32 : diffractogrammes SAXS des matériaux calcinés synthésés avec le DHBC à bloc neutre linéaire avec détail sur la gamme de 0,5 à 1,5 nm<sup>-1</sup> (POE-*b*-PAA)

appuie le fait que le volume mésoporeux mesuré dans le matériau L-75-5,0 correspond majoritairement aux mésopores cylindriques des zones de structure hexagonale.

L'observation des diffractogrammes SAXS de la Figure 32 permet de confirmer les remarques précédentes. Celui du matériau L-25-4,5 présente cinq pics bien définis, attestant de l'organisation ordonnée à grande distance de la mésostructure hexagonale, malgré la tortuosité des mésopores observée en MET. En revanche, le diffractogramme du matériau L-75-5,0 présente principalement des bosses mal définies et peu de pics sont bien identifiables ; de plus, le premier pic présente un épaulement vers les grands nombres d'ondes. Ces remarques sont cohérentes avec l'hétérogénéité de structures vue sur les clichés MET : le diffractogramme présente à la fois les pics de diffraction de la mésostructure hexagonale et ceux de la mésostructure lamellaire.

Les compositions des matériaux hybrides en silice et polymères sont déterminées comme précédemment et données dans le Tableau 16. On remarque que le matériau L-75-5,0 contient moins de DHBC mais autant d'OC que le matériau L-25-4,5 (différence comprise dans l'intervalle d'incertitude de 7%). En conséquence, le rapport OE/Si diminue et le rapport N/AA augmente. Nous nous garderons toutefois de relier ici les évolutions structurales à celles de composition chimique car deux paramètres de synthèse sont modifiés simultanément (pH et longueur d'OC).

code	$\eta$ SiO <sub>2</sub>	%m SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO2</sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO2</sub>	N/AA	OE/Si
L-25-4,5	83%	48%	180	698	0,50	0,74
L-75-5,0	88%	50%	194	600	0,62	0,64

Tableau 16 : composition chimique des échantillons hybrides synthésés avec le DHBC à bloc neutre linéaire (POE-*b*-PAA)

## IV.2 Discussion sur l'effet de la conformation du bloc neutre du DHBC

Nous comparons maintenant les échantillons L-25-4,5 et L-75-5,0 à leurs équivalents synthétisés avec le DHBC à bloc peigne pour en déduire l'influence de la conformation du bloc neutre. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont données dans le Tableau 17.

Pour les deux binômes, le passage du DHBC à bloc peigne au DHBC à bloc linéaire a les mêmes conséquences structurales : A) la mésostructure formée est moins courbée, de cubique à hexagonale et d'hexagonale à partiellement lamellaire, B) le diamètre des mésopores augmente de 40 à 75%, C) l'épaisseur des parois s'accroît de 104 à 264%. Cette très forte augmentation de l'épaisseur des parois, bien supérieure à celle des pores, se traduit également par une diminution de la fraction volumique mésoporeuse. Les évolutions de composition des matériaux hybrides sont moins marquées, mais on note toutefois que le rapport organique/inorganique diminue d'environ 20% lors du passage au DHBC à bloc linéaire. Cette diminution de la teneur en matière organique se traduit par une diminution de la fraction volumique mésoporeuse des matériaux calcinés.

En comparant plus précisément les échantillons P-25-4,5 et L-25-4,5 on remarque que les rapports N/AA et OE/Si sont identiques, indiquant une même composition chimique malgré la différence de teneur totale organique. L'explication vient de la différence de nombre de fonctions OE entre le bloc PAPOE peigne (180) et le bloc POE linéaire (227). Alors que le bloc POE est constitué uniquement de fonction OE, le bloc PAPOE contient des fonctions acrylates qui diminuent la densité massique totale en OE. Ainsi pour un même rapport OE/Si, le matériau synthétisé avec le DHBC à bloc peigne contient plus de DHBC, et donc plus de matière organique totale par SiO<sub>2</sub>. Cette constance du rapport OE/Si malgré la différence de conformation des blocs neutres appuie encore le fait que l'interaction entre les espèces siliciques et les fonctions OE est un moteur de la formation de la mésostructure hybride.

Code	Structure	N/AA <sup>a</sup>	OE/Si <sup>a</sup>	mg <sub>orga</sub> /gSiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	d <sub>ads</sub> (nm) <sup>b</sup>	h (nm) <sup>b</sup>	ε <sub>méso</sub> <sup>b</sup>
P-25-4,5	Cubique	0,50	0,75	1080	5,7	2,5	43%
L-25-4,5	Hexagonal	0,50	0,74	878	10,0	9,1	38%
P-75-5,0	Hexagonal	0,56	0,70	1041	6,9	5,2	51%
L-75-5,0	Hex. / Lamel.	0,62	0,64	794	9,7	10,6 <sup>c</sup>	13% <sup>d</sup>

Tableau 17 : comparaison des principales propriétés des matériaux mésostructurés obtenus en fonction de l'architecture du DHBC utilisé. (<sup>a</sup> matériau hybride, <sup>b</sup> matériau calciné, <sup>c</sup> calculé sur la base d'une structure hexagonale, <sup>d</sup> faible valeur due à l'effondrement de la structure lamellaire à la calcination)

Ici donc, l'évolution de la composition des matériaux hybrides permet d'expliquer l'évolution de la fraction volumique mésoporeuse des matériaux calcinés mais pas les différences d'organisation structurales et de largeurs de pores et de parois. Il est peu probable que la quantité d'eau dans le cœur des micelles varie significativement en fonction de la conformation du bloc neutre, sachant que l'OC utilisé et le pH de condensation sont identiques. Il y a donc un effet direct de la conformation des blocs neutres des DHBC sur la formation et l'organisation de la mésostructure.

Le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et le POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> ont des blocs neutres de même masse molaire, mais le PAPOE étant de conformation peigne il a une longueur statistique  $\alpha$  inférieure. Cette chaîne neutre plus courte peut expliquer pourquoi les parois siliciques sont plus fines. C'est un effet qui est observé dans le cas des matériaux de type SBA-15 formés avec des Pluronic® de longueurs de blocs POE variables.<sup>45,146</sup> Nous avons également vu au Chapitre I (point I.2.2) que l'asymétrie conformationnelle entre les deux blocs d'un copolymère amphiphile PA-*b*-PB ( $\alpha_{PA}/\alpha_{PB}$ ) modifiait son diagramme de phase SCFT à l'état fondu. Plus particulièrement, des mésophases de plus en plus courbées de PA dans PB se forment lorsque  $\alpha_{PA}/\alpha_{PB}$  augmente, c'est-à-dire lorsque PB devient de plus en plus court à fraction volumique équivalente. Dans notre cas, PA représente le cœur des micelles PIC et PB leur couronne. Si l'on fait l'approximation que les blocs POE et PAPOE occupent le même volume car ils ont la même masse molaire, alors le passage du bloc POE au bloc PAPOE revient exactement à augmenter l'asymétrie conformationnelle  $\alpha_{PA}/\alpha_{PB}$ . Cela explique donc la formation de mésostructures à courbure plus élevée avec le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub>, comme résumé schématiquement Figure 33.

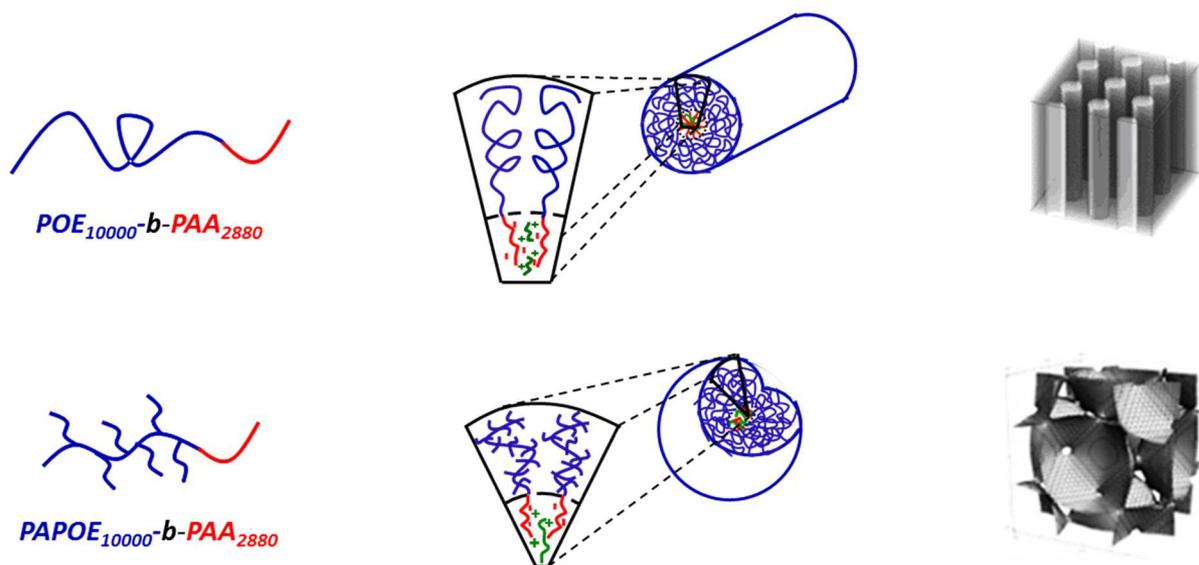


Figure 33 : schéma des morphologies micellaires formées lors des synthèses de silices mésostructurées en fonction de la conformation du bloc neutre du DHBC employé

La formation de micelles plus courbées entraîne également une diminution de leur nombre d'agrégation moyen et donc de leur taille. Cet effet a été vérifié par A. Phimpachanh durant sa thèse, où il a mesuré par SAXS le rayon de giration  $R_g$  des mêmes micelles PIC en solution. Il a ainsi mesuré un  $R_g$  de 6,2 nm pour l'assemblage {POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} et un  $R_g$  de 4,2 nm pour l'assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500}.<sup>134</sup> Cette réduction en taille des micelles permet d'expliquer la diminution du diamètre des mésopores dans les matériaux synthétisés avec le DHBC à bloc peigne.

Au bilan, nous avons montré qu'augmenter la longueur statistique du bloc neutre des DHBC permet de réduire la courbure des micelles structurantes et donc de la mésostructure finale du matériau, ainsi que d'augmenter l'épaisseur des parois siliciques et des diamètres poreux. Ces relations peuvent être vues comme un nouvel outil permettant de contrôler et d'ajuster les propriétés texturales des SMO. Notons par ailleurs que cet outil est *a priori* transposable à la synthèse de SMO structurées par des copolymères amphiphiles de type Pluronic® ou Brij, bien qu'à notre connaissance aucune étude n'en ait fait part.

### IV.3 Comparaison texturale des phases de structure hexagonale 2D

Nous avons montré qu'en variant les conditions de synthèse (pH, OC, DHBC), nous avons pu former deux matériaux de mésostructure purement hexagonale : les échantillons P-75-5,0 et L-25-4,5. Bien que partageant la même nature de structure, ces deux matériaux diffèrent grandement dans leur texture. Nous proposons ici de comparer brièvement leurs principales propriétés, résumées dans le Tableau 18. Les clichés MET sont également rappelés en Figure 34 et isothermes de sorption de diazote et les diffractogrammes SAXS en Figure 35.

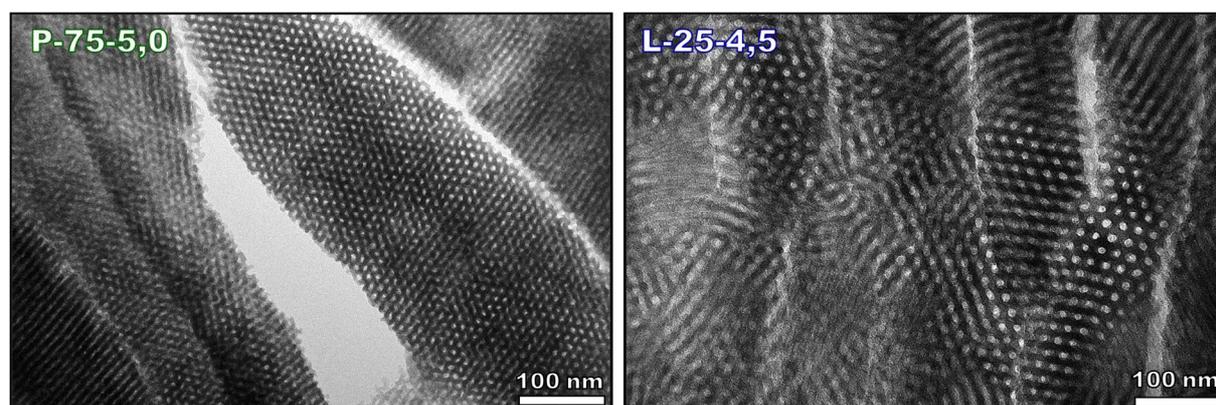


Figure 34 : clichés MET des coupes deux matériaux calcinés de mésostructure hexagonale.

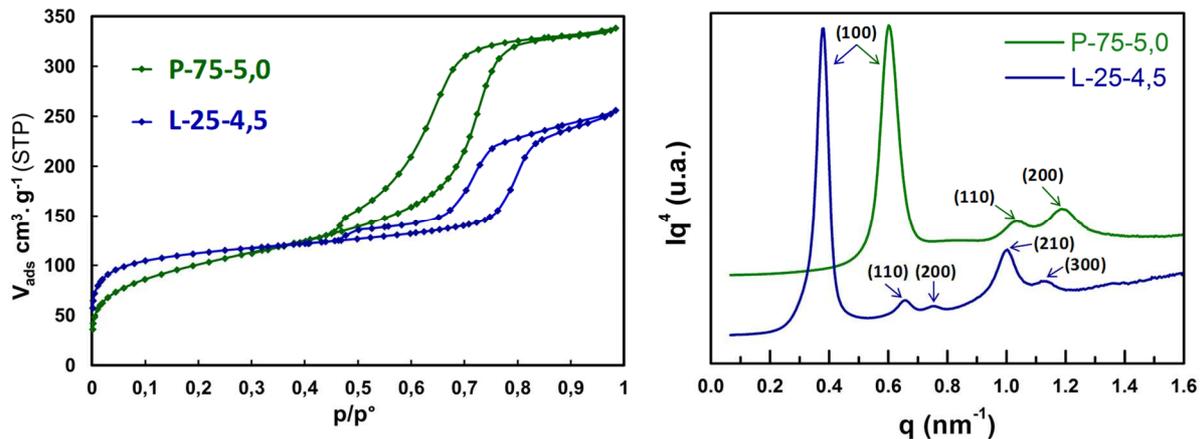


Figure 35 : isothermes de sorption de diazote (à gauche) et diffractogrammes SAXS (à droite) des deux matériaux calcinés de mésostructure hexagonale.

code	Bloc neutre	$d_{ads}$ (nm)	$h$ (nm)	$\epsilon_{més0}$	$d_0$ (nm)	$d_{c-c}$
P-75-5,0	Peigne	6,9	5,2	51%	10,4	12,1
L-25-4,5	Linéaire	10,0	9,1	38%	16,5	19,1

Tableau 18 : comparaison des principales propriétés des deux matériaux calcinés de mésostructure hexagonale

Les deux matériaux ont été synthétisés avec un DHBC de conformation de bloc neutre différente. L-25-4,5 qui est formé avec le DHBC à bloc neutre linéaire présente des pores plus larges et des parois siliciques plus épaisses. L'élargissement des pores vient de l'augmentation du nombre d'agrégation des micelles comme mentionné précédemment. L'épaississement des parois provient de la plus grande longueur du bloc POE comparé au bloc PAPOE. Ces différences sont associées à une plus petite fraction volumique mésoporeuse pour L-25-4,5. D'un point de vue structural, cela s'explique par un plus faible rapport entre le diamètre des mésopores et l'épaisseur des murs : 1,1 contre 1,3 pour L-25-4,5 et P-25-4,5 respectivement. Du point de vue de leur composition, le plus faible  $\epsilon_{més0}$  de L-25-4,5 s'explique par une plus faible teneur en matière organique : 878  $mg_{orga}/g_{SiO_2}$  contre 1041  $mg_{orga}/g_{SiO_2}$  pour L-25-4,5 et P-25-4,5 respectivement.

Ces différences texturales offrent la possibilité d'adapter au mieux les propriétés du matériau aux applications visées. Par exemple pour une application en adsorption nécessitant prioritairement un grand volume poreux disponible, le matériau P-25-4,5 sera préféré pour son plus grand  $\epsilon_{més0}$ . En revanche, pour une application nécessitant une bonne stabilité hydrothermale, le matériau L-25-4,5 pourrait offrir une meilleure alternative de par ses parois siliciques plus épaisses.

## IV.4 Objectif lamellaire pur

Nous avons observé trois types de mésostructures ordonnées jusqu'à présent : cubique, hexagonale et lamellaire. Des matériaux de structure purement cubique ou purement hexagonale ont été synthétisés, mais aucun de structure purement lamellaire. Cet objectif est l'enjeu de cette sous-partie. Pour l'accomplir, nous nous appuyons sur les conclusions précédentes quant à l'effet des divers paramètres sur la courbure de la mésostructure formée.

La mésostructure lamellaire correspond à une courbure d'interface hybride nulle, plus faible donc que celle de la mésostructure hexagonale. Nous avons vu que la courbure diminuait lorsque l'on augmentait le pH de condensation, la longueur de l'auxiliaire de micellisation, ou la longueur statistique du bloc neutre du DHBC. Ainsi, l'échantillon L-75-5,0 synthétisé à pH=5,0 avec l'OC7500 et le DHBC à bloc linéaire présente en partie des particules de mésostructure lamellaire. Pour diminuer encore la courbure, nous augmentons le pH de condensation pour enrichir le cœur des micelles en OC, comme vu au point II ; nous choisissons ici de le porter à 5,5 (Tableau 19)

Code	DHBC	OC	pH
L-75-5,5	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	7500	5,5

Tableau 19 : résumé des conditions de synthèse ciblées pour former une mésostructure lamellaire

Le matériau formé est analysé en MET à l'état hybride avant calcination, pour éviter l'effondrement des zones de structure lamellaire (Figure 36). Les particules formées sont de structure lamellaire en large majorité (seulement une particule sur la trentaine observée possède une mésostructure hexagonale). Certaines particules présentent un arrangement régulier des lamelles avec un faible contraste dans l'espace inter-lamellaire, pouvant correspondre à la présence du DHBC et de l'OC ou à une orientation de coupe non

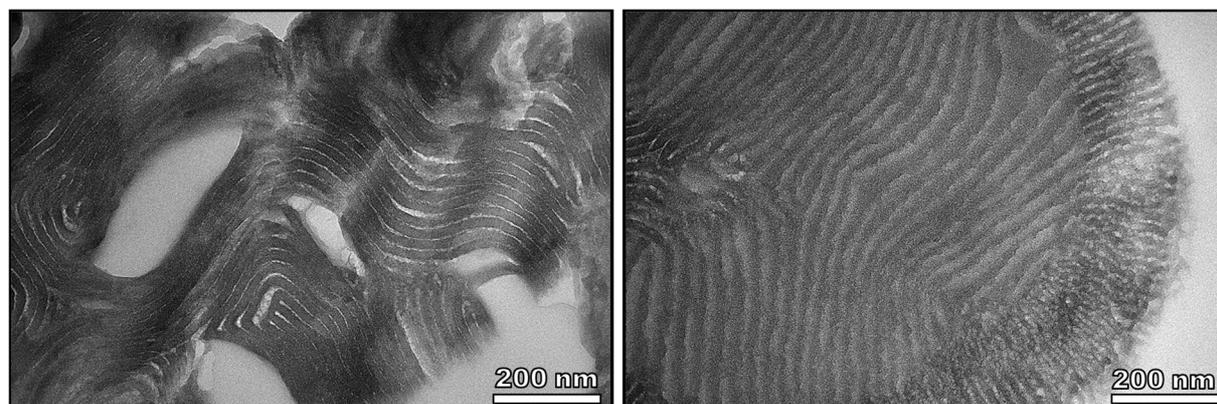


Figure 36 : clichés MET de coupes du matériau hybride L-75-5,5 (POE-*b*-PAA + OC7500)

perpendiculaire aux lamelles (Figure 36, cliché de droite). D'autres particules présentent un arrangement plus désordonné, avec certaines lamelles collées les unes aux autres et des larges espaces internes (Figure 36, cliché de gauche). Ces défauts se forment probablement lors du séchage du matériau, qui entraîne une déshydratation du cœur coacervat de la mésophase lamellaire et donc un affaissement partiel des lamelles. On remarque d'ailleurs sur le cliché MET que les lamelles de silice sont plus collées les unes aux autres à proximité des larges espaces internes, ce qui appuie le fait que ces espaces se forment par l'affaissement des lamelles alentours.

La structure du matériau hybride est également analysée par SAXS. Sur le diffractogramme de la Figure 37a, trois pics sont identifiables à  $q_0 = 0,30 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_1 = 0,52 \text{ nm}^{-1}$  et  $q_2 = 0,59 \text{ nm}^{-1}$ . Le premier donne une distance caractéristique  $d_0 = 20,9 \text{ nm}$ , correspondant à la distance entre deux milieux de lamelles séparées par la couche de polymères. Pour une structure lamellaire, le pic à  $q_0$  correspond à l'indice (10) et l'emplacement des pics  $q(n)$  satisfait  $q(n)/q_0 = N$  avec  $N$  un entier naturel. Ici, le rapport  $q_2/q_0$  vaut 2, indiquant que le pic à  $q_2$  correspond à la structure lamellaire. En revanche, le pic à  $q_1$  ne satisfait pas cette condition et correspond donc à un autre réseau organisé, de distance caractéristique  $d_1 = 12,1 \text{ nm}$ . Cette distance pourrait correspondre à celle entre deux milieux de lamelles affaissées en contact, ou bien à la distance caractéristique des rares zones de structure hexagonale mentionnées précédemment. L'isotherme de sorption de diazote du matériau calciné est donné Figure 37b. L'adsorption et la désorption sont majoritairement linéaires sur toute la gamme de  $p/p_0$  supérieure à 0,1 traduisant un processus d'adsorption ou de désorption constant. Cela correspond ici à la formation de multicouches de diazote sur les surfaces planes des feuillettes de silice, propres à la mésostructure lamellaire formée. On remarque juste une très légère déviation croissante dans la branche d'adsorption vers  $p/p_0 = 0,8$  qui peut correspondre au remplissage des quelques mésopores cylindriques des rares zones de mésostructure hexagonale.

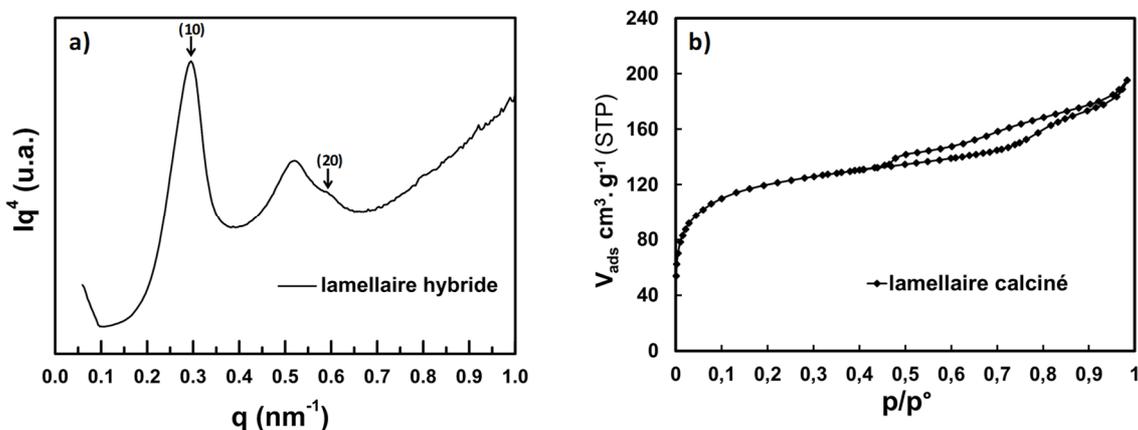


Figure 37 : a) diffractogramme SAXS du matériau L-75-5,5 hybride. b) isotherme de sorption de diazote du matériau L-75-5,5 calciné

La composition du matériau hybride est déterminée par ATG et analyses élémentaires et est donnée dans le Tableau 20. Le rendement quantitatif en silice est dû au pH de condensation, plus élevé que ceux précédemment employés. Le rapport N/AA est plus élevé que celui du matériau L-75-5,0 synthétisé dans les mêmes conditions mais à pH=5,0, respectivement 0,69 contre 0,62 ; toutefois cet écart est compris dans l'intervalle d'incertitude (8% sur chaque valeur, soit un total de 0,10 pour les deux valeurs). Nous ne pouvons donc conclure avec certitude que nous avons obtenu une mésostructure purement lamellaire grâce à l'enrichissement en OC du cœur des micelles.

code	%m SiO <sub>2</sub>	η SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	N/AA	OE/Si
<b>L-75-5,5</b>	52%	98%	212	584	0,69	0,62

Tableau 20 : composition chimique du matériau hybride L-75-5,5 (POE-*b*-PAA + OC7500)

## V Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de démontrer la polyvalence des micelles PIC en tant qu'agents structurants des SMO. Nous avons montré qu'en effet, il est possible et aisé de modifier la structure et la texture des matériaux obtenus en jouant sur le pH, la longueur de l'OC et la conformation du bloc neutre du DHBC. D'un côté, varier le pH et la longueur de l'OC a permis d'ajuster le volume du cœur coacervat des assemblages micellaires. D'un autre côté, varier la conformation du bloc neutre du DHBC, autrement dit sa longueur statistique, a permis de modifier efficacement le volume occupé par la couronne des assemblages micellaires. Ainsi, ces paramètres permettent de contrôler la morphologie des assemblages micellaires formés, et donc la courbure de la mésostructure finale, le diamètre des mésopores et l'épaisseur des parois siliciques. Notamment, nous sommes parvenus à former des mésostructures de trois natures différentes : une lamellaire, deux phases hexagonales de caractéristiques variables, et une phase cubique sphérique. Cette dernière, identifiée Fm-3m, est le premier exemple d'une mésostructure cubique obtenue à l'aide de micelles PIC. Ces travaux permettent aussi de dessiner un diagramme de phase des mésostructures obtenues en fonction des trois paramètres étudiés, représenté Figure 38.

Bien que relativement peu de points y soient représentés, on voit apparaître les domaines de stabilité des différentes phases ainsi que certaines des zones de transition. Notons qu'ici il y a

seulement deux valeurs effectives sur l'axe des abscisses et sur l'axe des ordonnées, mais que de nouvelles pourraient être ajoutées en variant la longueur statistique du bloc neutre du DHBC ou celle de l'auxiliaire de micellisation respectivement. Ainsi, ce diagramme peut servir d'outil prédictif pour cibler une mésostructure grâce aux paramètres de synthèse. La recherche de l'obtention d'une phase purement lamellaire a d'ailleurs mis en évidence la maîtrise de l'influence des paramètres étudiés au cours de ce chapitre.

Les matériaux numérotés 1 à 4 sur la Figure 38 sont les matériaux de mésostructure pure sélectionnés pour être étudiés dans les chapitres suivants. Nous choisissons pour la suite du manuscrit de donner un nouveau code simplifié à ces quatre échantillons, décrivant leur structure et non plus leurs conditions de synthèse. Les correspondances de codification sont données dans le Tableau 21. Dans le chapitre IV, nous présenterons l'étude du contrôle de la taille des particules de ces matériaux, tandis qu'au chapitre V, nous décrirons les travaux liés à leur aspect fonctionnel.

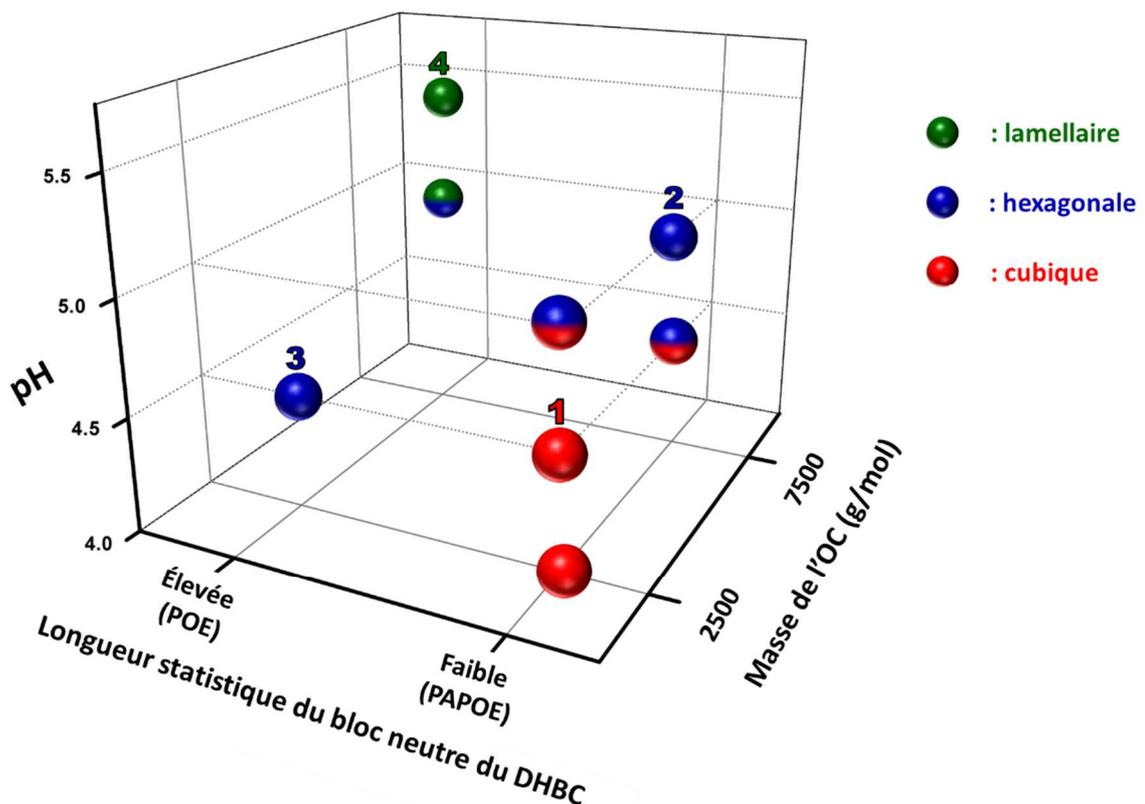


Figure 38 : diagramme de phases 3D des mésostructures de SMO structurées par des micelles PIC, en fonction de la conformation du bloc neutre du DHBC (abscisses), de la longueur de l'agent de micellisation (ordonnées) et du pH de condensation du matériau (cote). Les numéros indiquent les matériaux sélectionnés pour être étudiés dans les chapitres suivants (voir Tableau 21).

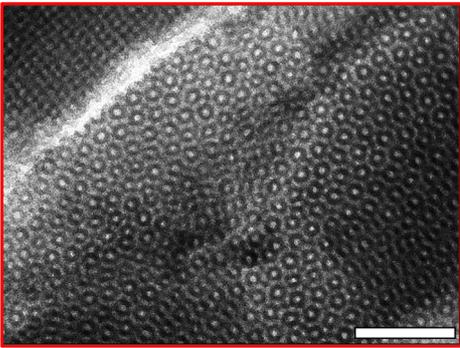
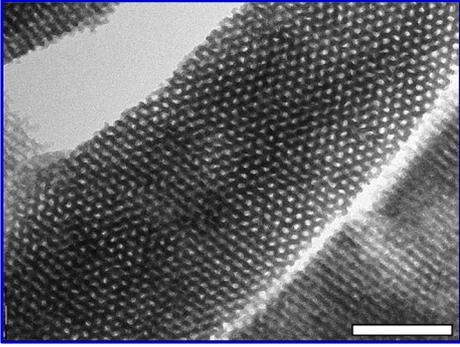
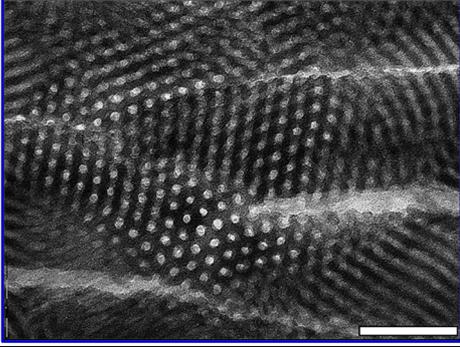
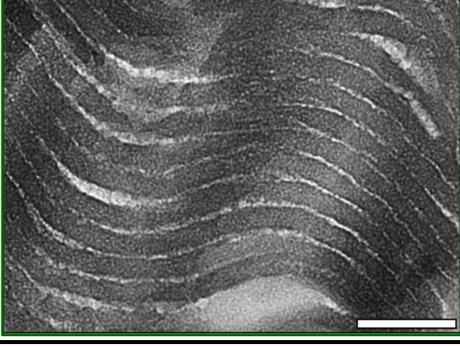
N°	Structure	Cliché MET	Conditions de synthèse	Code chapitre III	Code chapitres IV et V
1	Cubique		PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> - PAA <sub>2880</sub> + OC 2500  pH = 4,5	P-25-4,5	<b>CUB-0</b>
2	Hexagonale		PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> - PAA <sub>2880</sub> + OC 7500  pH = 5,0	P-75-5,0	<b>HEXP-0</b>
3	Hexagonale		POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> - PAA <sub>2880</sub> + OC 2500  pH = 4,5	L-25-4,5	<b>HEXL-0</b>
4	Lamellaire		POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> - PAA <sub>2880</sub> + OC 7500  pH = 5,5	L-75-5,5	<b>LAM-0</b>

Tableau 21 : description et codification des 4 échantillons de mésostructure contrôlée synthétisés au cours de ce chapitre III et sélectionnés pour être réutilisés dans les chapitres suivants (IV et V). Barre d'échelle : 100 nm.



# Contrôle de la taille des particules

---



# Chapitre IV : contrôle de la taille et de la morphologie

---

Nous avons montré au chapitre III que l'utilisation des micelles PIC en tant qu'agents structurants permet de contrôler la structure et la texture des particules de silices mésoporeuses ordonnées. Cependant, la taille et la morphologie de ces particules ne sont pas maîtrisées. Or nous avons souligné au chapitre I que la taille des particules jouait un rôle important, notamment dans les performances des SMO pour certaines applications (point II.1). Les méthodes traditionnelles de contrôle de la taille des SMO qui sont décrites dans la littérature (procédé Stöber en milieu basique, stabilisation stérique ou électrostatique) ne peuvent *a priori* pas être directement transférées au procédé MésPIC. En effet dans notre procédé, le pH de synthèse est limité par la plage de micellisation et par l'interaction POE-silice, et l'ajout d'agent stabilisateur ionique (FC-4, cation métallique) pourrait perturber le processus de complexation électrostatique entre le DHBC et l'OC.

Comment alors contrôler la taille des particules mésostructurées par des micelles PIC ? Dans le cadre cette étude, notre objectif sera de développer un procédé permettant d'obtenir des particules mésostructurées submicrométriques, monodisperses et de diamètre ajustable. Pour atteindre ce but, nous explorerons la possibilité de stabiliser les particules en ajoutant un DHBC différent de ceux employés au chapitre III : le PAM-*b*-PAA (polyacrylamide -*b*- acide polyacrylique). Celui-ci a en effet été utilisé avec succès dans l'équipe pour contrôler la croissance de colloïdes inorganiques, dont des hydroxydes métalliques, et pour favoriser leur stabilisation en solution aqueuse.<sup>147</sup> Le choix du bloc polyacrylamide a été dicté par deux propriétés : (1) sa grande solubilité dans l'eau associée à sa capacité à stabiliser stériquement des particules dans l'eau, et (2) sa mauvaise affinité avec la silice. On suppose alors que le bloc PAM pourrait conduire à l'inhibition de la croissance de la phase silicique et ainsi favoriser la formation de nanoparticules.

Nous commencerons par analyser en détail l'effet du PAM-*b*-PAA sur la taille, la morphologie, la structure et la texture des particules formées. Cette étude a été réalisée sur les quatre matériaux de mésostructure pure sélectionnés à la fin du chapitre III (Tableau 21). Nous détaillerons les résultats obtenus dans le cas des matériaux CUB-0 et HEXL-0 car ils sont synthétisés au même pH et avec le même OC. Nous varierons ensuite les conditions de synthèse pour élucider les paramètres clés permettant de contrôler la taille des particules. Puis, nous résumerons les connaissances acquises pour proposer un mécanisme global de

formation des particules. Finalement, nous étendrons la méthode de contrôle de taille de particules aux autres mésostructures obtenues au chapitre III pour tester son adaptabilité.

## I Effet de l'ajout de PAM-*b*-PAA sur les particules

Nous reprenons les conditions de synthèse des matériaux CUB-0 et HEXL-0 du chapitre III et remplaçons un taux **X** de polymère à base de POE (PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> pour CUB-0 ou POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> pour HEXL-0) par du PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub>. X prend les valeurs suivantes : 0%, 20%, 40%, 60%. Les particules obtenues sont nommées HEXL-**X** et CUB-**X**. Les trois DHBC ayant la même masse, le taux X correspond au taux de chaînes PAM de l'ensemble des blocs neutres, la quantité totale de chaînes PAA restant elle identique. La concentration totale en DHBC est fixée à 2%<sub>m</sub> comme auparavant. Nous conservons un rapport N/AA<sub>tot</sub> égal à 1, permettant de garder une même quantité d'OC quel que soit X. Précisons que « N » désigne uniquement les fonctions azotées de l'OC et « AA<sub>tot</sub> » correspond à toutes les fonctions acides acryliques des deux DHBC. Le rapport OE/Si est également maintenu à 1, ce qui implique une diminution de la quantité de Si lorsque X augmente.

Dans une synthèse typique, le POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub>, le PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et l'OC2500 sont dissouts ensemble dans de l'eau déionisée (pour la série CUB-**X**, le POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> est remplacé par le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub>). Le pH est ajusté à 2,0 par ajout de quelques microlitres d'une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Le TEOS est ensuite ajouté à la solution et le mélange est porté à 30°C sous agitation magnétique vigoureuse pendant une heure. Ensuite, le pH est augmenté à 4,5 par ajout d'une solution aqueuse de soude à 2M. Le mélange est agité lentement pendant 5h à 30°C. Le mélange présente alors un aspect de suspension opaque et partiellement précipités. La phase solide est récupérée par centrifugation à 12000 G pendant 15 minutes, puis légèrement rincée avec quelques gouttes d'eau déionisée et séchée à l'air dans une étuve ventilée à 80°C pendant 16h. Le solide hybride obtenu est broyé au mortier pour obtenir une poudre homogène et conservé en récipient fermé.

Les conditions de synthèse des matériaux des séries HEXL-**X** et CUB-**X** sont résumées Tableau 22. Notons ici que le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> utilisé dans la série CUB-**X** est issu d'un lot de synthèse différent du lot utilisé au chapitre III.

CODE	DHBC	$n_{PAM}$
		$n_{PAM} + n_{POE}$
HEXL-0	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	0%
HEXL-20	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	20%
HEXL-40	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	40%
HEXL-60	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	60%
CUB-0	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	0%
CUB-20	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	20%
CUB-40	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	40%
CUB-60	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	60%

Tableau 22 : terminologies des échantillons et conditions de synthèse associées. Pour toutes les synthèses, l'OC2500 est utilisé comme auxiliaire de micellisation et le pH de condensation est fixé à 4,5. ( $N/AA=1$ ,  $OE/Si=1$ ,  $C_{DHBC}=2\%_m$ ,  $T_{synthèse}=30^{\circ}C$ ,  $t_{hydrolyse}=1h$ ,  $t_{condensation}=5h$ ,  $T_{séchage}=80^{\circ}C$ )

## I.1 Effet sur la taille et la morphologie

L'effet du PAM-*b*-PAA sur la taille et la morphologie des particules obtenues est tout d'abord évalué par MET. Les Figure 39 et Figure 40 montrent respectivement les clichés MET des échantillons de structure hexagonale et cubique du Tableau 22.

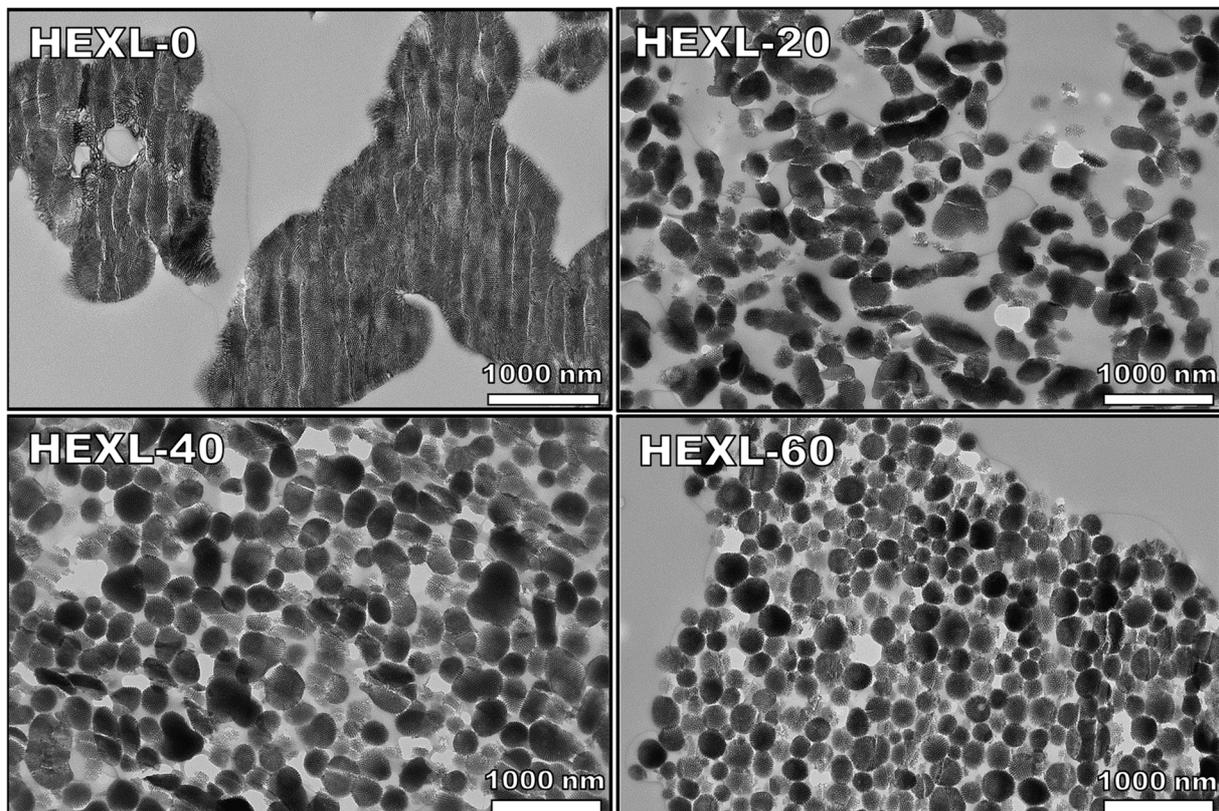


Figure 39 : clichés MET de coupes de matériaux calcinés de mésostructure hexagonale, synthétisés avec un assemblage {POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5 à différents taux de polymère PAM-*b*-PAA.

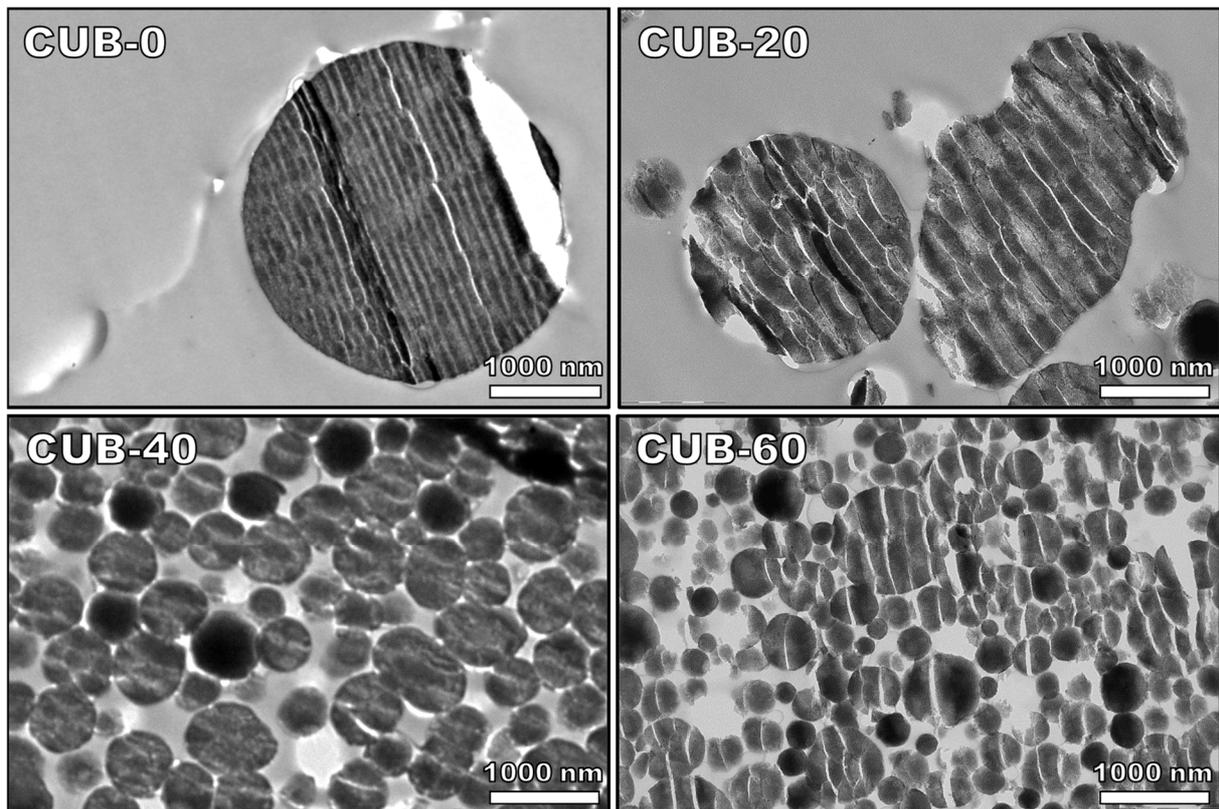


Figure 40 : clichés MET de coupes de matériaux calcinés de mésostructure cubique, synthétisés avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5 à différentes proportions de polymère PAM-*b*-PAA.

Pour les deux séries de structures hexagonale et cubique, nous observons des particules présentant des dimensions supérieures au micromètre lorsqu'il n'y a pas de PAM-*b*-PAA introduit lors de la synthèse (HEXL-0 et CUB-0). Puis, à mesure que le taux de PAM-*b*-PAA augmente, la taille des particules formées diminue. Pour la série de structure hexagonale, on observe un changement drastique de morphologie dès 20% de PAM-*b*-PAA introduit : le matériau HEXL-20 est formé de particules de taille sub-micrométrique et dont les coupes sont ovoïdales. Avec l'augmentation supplémentaire du taux de PAM-*b*-PAA, on observe une augmentation de la circularité des coupes de particules et une diminution du diamètre équivalent moyen. Ce dernier est calculé en mesurant l'aire des coupes et en les assimilant à des disques (détails de la méthode au Chapitre II) ; il atteint un minimum de 230 nm pour l'échantillon HEXL-60 (Tableau 23). Pour la série de structure cubique, la formation de particules sub-micrométriques n'apparaît qu'à partir de 40% de PAM-*b*-PAA. Les coupes des particules observées sont principalement discoïdes. Le diamètre équivalent minimal est obtenu pour CUB-60 avec une moyenne de 350 nm.

Pour mieux observer les évolutions de morphologie des particules, les mêmes séries d'échantillons sont analysées en microscopie électronique à balayage (MEB) à l'état hybride avant calcination ; les clichés correspondant sont représentés en Figure 41 et en Figure 42 pour la série de structure hexagonale et cubique respectivement. Pour les deux séries, les observations sont en accord avec celles énoncées précédemment : diminution de la taille et augmentation de la sphéricité des particules lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente. Pour la série de structure hexagonale, la morphologie indéfinie des particules (HEXL-0) évolue vers des ellipsoïdes (HEXL-20) et finalement à des sphères (HEXL-40, HEXL-60). La porosité de surface est facilement visible pour tous les échantillons de la série et semble plus régulière et homogène lorsque du PAM-*b*-PAA est introduit : alors que HEXL-0 présente de nombreuses fentes larges en surface, HEXL-20, HEXL-40 et HEXL-60 présentent exclusivement des embouchures de pores discoïdales d'environ 15 nm de diamètre. Notons toutefois que certaines particules de HEXL-0 présentent également une porosité de surface régulière, mais ce n'est pas le cas de l'intégralité des particules contrairement aux échantillons synthétisés avec du PAM-*b*-PAA. Pour la série de structure cubique, la morphologie indéfinie des particules évolue directement vers des sphères à partir de 40% de PAM-*b*-PAA. Ces deux séries de clichés mettent également en évidence un resserrement de la distribution en taille des particules lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente.

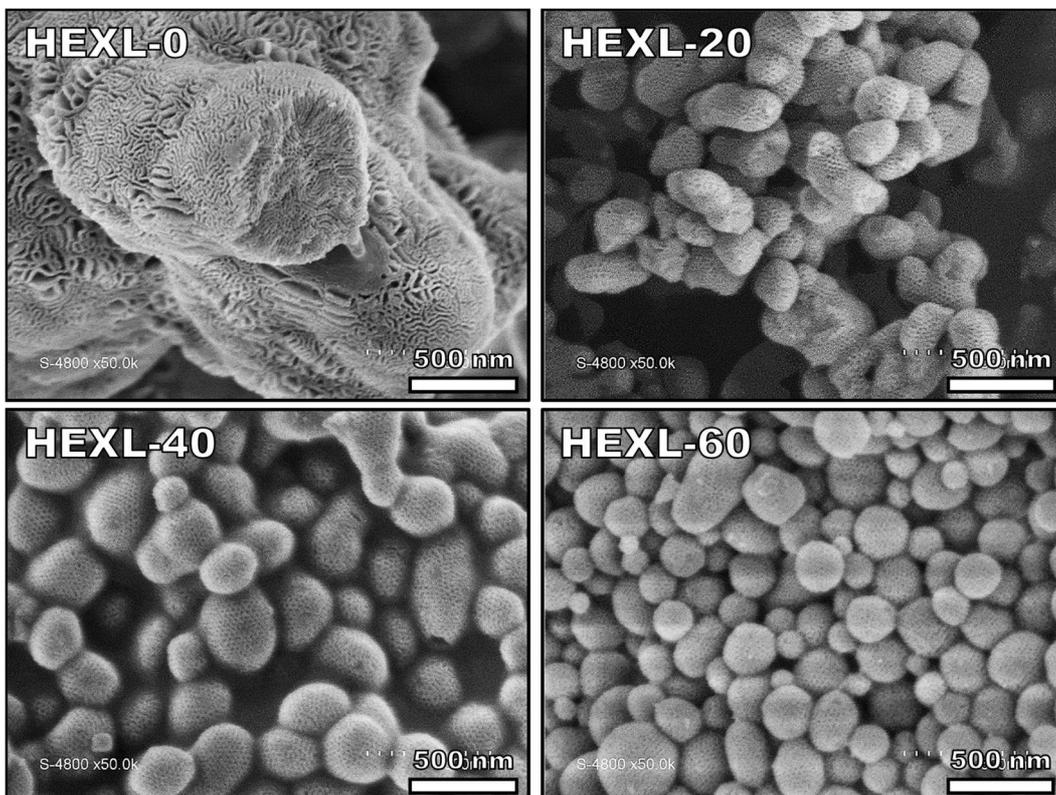


Figure 41 : clichés MEB de matériaux non calcinés de mésostructure hexagonale, synthétisés avec un assemblage  $\{POE_{10000}\text{-}b\text{-}PAA_{2880} + PAM_{10000}\text{-}b\text{-}PAA_{2880} + OC2500\}$  à pH=4,5 à différentes proportions de polymère PAM-*b*-PAA.

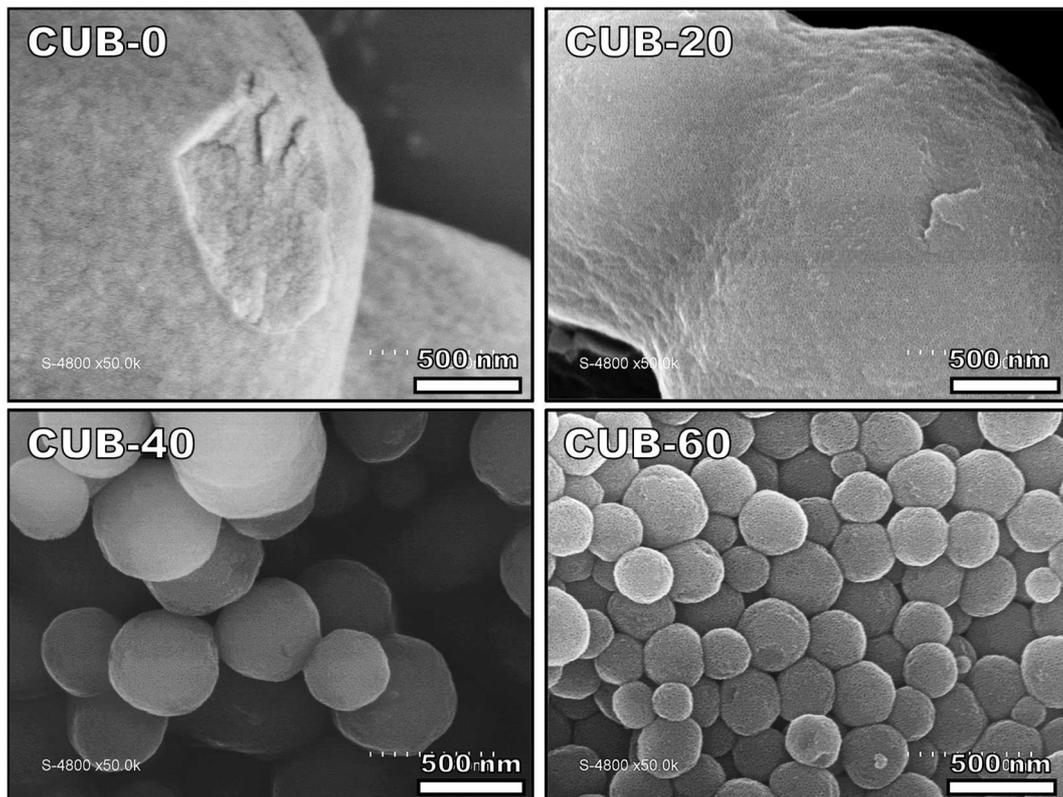


Figure 42 : clichés MEB de matériaux hybrides de mésostructure cubique, synthétisés avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5 à différentes proportions de polymère PAM-b-PAA.

Afin de quantifier les évolutions observées en MET et en MEB, nous déterminons les distributions de taille de particules ( $n_{\text{particules}} > 300$ , détails de la méthode au chapitre II) d'une population issue d'un cliché MET et celle issue d'un cliché MEB pour un même échantillon (HEXL-60, annexe II.1). La comparaison montre des résultats obtenus équivalents. Nous avons donc choisi de mesurer toutes les autres distributions à partir de clichés MET car les particules y sont mieux séparées spatialement. Les distributions de HEXL-40 et HEXL-60 sont représentées graphiquement sur la Figure 43a et celles de CUB-40 et CUB-60 sur la Figure 43b. Les paramètres statistiques associés à ces distributions sont regroupés dans le Tableau 23, avec les diamètres hydrodynamiques  $D_h$  mesurés par DLS des mêmes échantillons dispersés en solution (méthode d'analyse au chapitre II). Les distributions de HEXL-0, CUB-0 et CUB-20 n'ont pas pu être déterminées car les particules n'ont pas de forme assez bien définie pour pouvoir mesurer un diamètre équivalent de façon représentative.

Pour les deux séries, on constate une diminution du diamètre des particules et de l'écart moyen absolu lorsque le taux de PAM-b-PAA augmente, en accord avec les observations précédentes. Toutefois, l'écart moyen relatif reste lui à peu près constant autour de 20%. Cela peut s'expliquer par la légère asymétrie des distributions, présentant une « queue » vers les grands diamètres, signe de la présence en faible quantité de particules de grand diamètre.

Pour la série de structure hexagonale, les diamètres mesurés en MET et en DLS sont proches, avec des ratio  $(\Phi_{DLS}/\Phi_{MET}) < 1,3$ . Cela indique que les particules sont bien dispersées en solution aqueuse et non agrégées. HEXL-20 est le seul échantillon présentant un diamètre distinctement supérieur en DLS qu'en MET ; cela peut s'expliquer par la forme ellipsoïdale allongée des particules, diminuant statistiquement le diamètre équivalent des sections mesurées en MET sur les coupes d'échantillons. Les échantillons de mésostructure cubique n'ont pas pu être analysés par DLS car impossibles à disperser de façon stable en solution (potentiellement dû à la trop grande taille des particules).

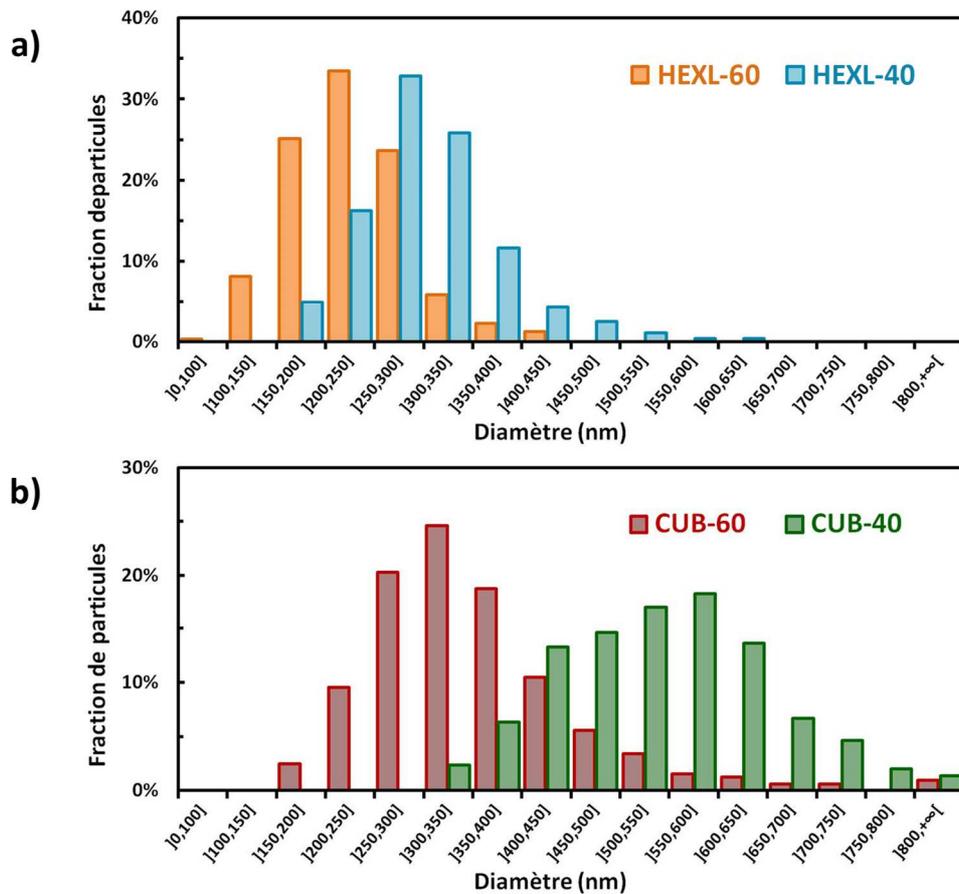


Figure 43 : distributions en taille de particules obtenues avec 40 ou 60% de PAM-*b*-PAA sur des matériaux calcinés de mésostructure a) hexagonale b) cubique. (n>300)

Diamètres $\Phi$	HEXL-20	HEXL-40	HEXL-60	CUB-40	CUB-60
Moyenne $D_h$ /DLS (nm)	390	310	180	-	-
Moyenne /MET (nm)	309	302	228	542	354
Ecart moyen absolu /MET (nm)	65	54	45	86	81
Ecart moyen relatif /MET	21%	18%	20%	16%	23%

Tableau 23 : paramètres statistiques de la distribution en taille des particules en fonction du taux de PAM-*b*-PAA

## I.2 Effet sur les propriétés texturales

L'évolution de la mésostructure interne des particules en fonction du taux de PAM-*b*-PAA est dans un premier temps observée qualitativement par MET en comparant visuellement HEXL-0 avec HEXL-60 et CUB-0 avec CUB-60 (Figure 44). Pour les deux mésostructures, la qualité de l'organisation est conservée même avec 60% de PAM-*b*-PAA.

Les deux séries d'échantillons calcinés sont également analysées par SAXS. Les diffractogrammes obtenus sont représentés en Figure 45. Pour tous les matériaux, les raies caractéristiques de leur mésostructure restent observables quel que soit le taux de PAM-*b*-PAA employé (P6mm ou Fm-3m pour les structures hexagonales et cubiques respectivement), ce qui confirme que l'organisation de la mésostructure est conservée. On observe par ailleurs un élargissement des pics pour les deux séries lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente, traduisant une réduction de l'échelle d'organisation. On peut ainsi calculer la longueur de cohérence caractéristique  $L$  de chaque matériau à partir de la formule de Debye Scherrer (voir équation au Chapitre II). Les valeurs obtenues sont fournies dans le Tableau 24. Pour la série des matériaux de structure cubique, les valeurs de  $L$  se maintiennent autour de 120 nm quel que soit le taux de PAM-*b*-PAA, indiquant que la qualité d'organisation

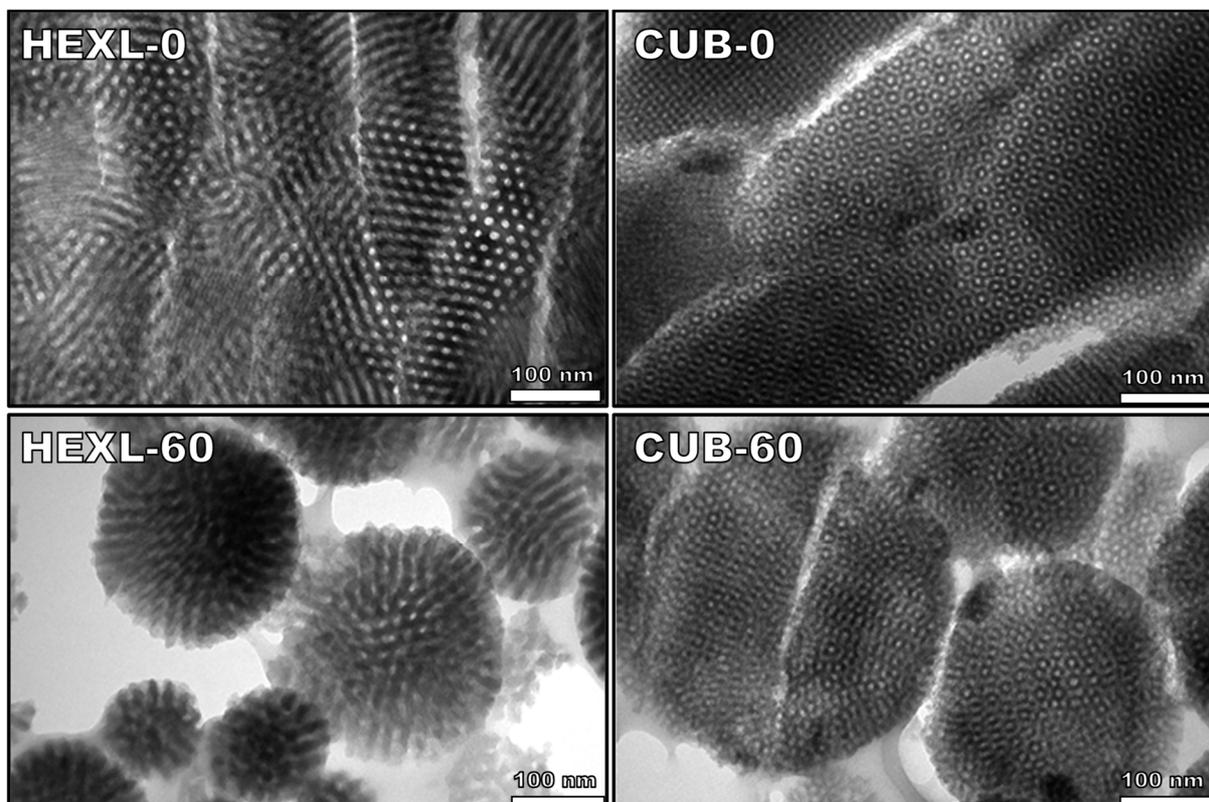


Figure 44 : clichés MET de la mésostructure des particules obtenues avec ou sans PAM-*b*-PAA (coupes d'échantillons calcinés)

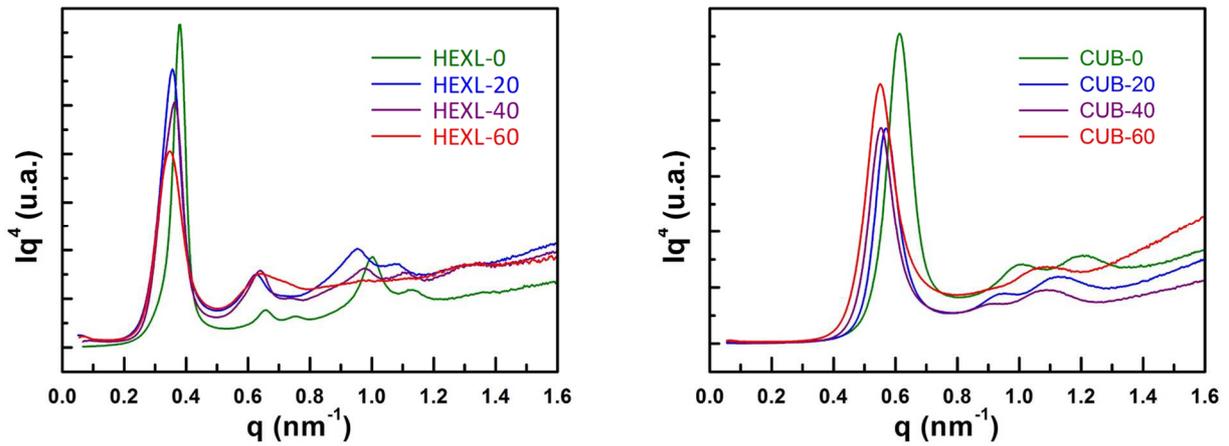


Figure 45 : diffractogrammes SAXS des matériaux calcinés obtenus à différents taux de PAM-*b*-PAA

de la mésostructure est constante. Pour la série de structure hexagonale, la longueur de cohérence de HEXL-0 est deux fois supérieure à celle de CUB-0. On observe une forte diminution de  $L$  pour la série de structure hexagonale lorsque le PAM-*b*-PAA est ajouté, passant de 239 nm pour HEXL-0 à 155 nm pour HEXL-20, puis se stabilisant à 130 nm pour HEXL-40 et HEXL-60. On remarque que la longueur de cohérence se rapproche des valeurs des diamètres des particules  $\Phi_{\text{MET}}$  mesurés en MET, avec notamment pour le matériau HEXL-60 un rapport  $\Phi_{\text{MET}}/L$  de seulement 1,4. On tend donc vers la formation de « mono-mésocristaux » par analogie avec les structures cristallines classiques.

On note également pour les deux séries une diminution de la valeur de  $q_0$  lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente, signe d'une augmentation de la longueur caractéristique  $d_0$ . On calcule ainsi  $d_{c-c}$  la distance moyenne entre deux centres de pores après calcination (avec  $d_{c-c} = d_0 \times \frac{2}{\sqrt{3}}$  pour la structure hexagonale et  $d_{c-c} = d_0 \times \frac{\sqrt{2}}{2}$  pour la structure cubique). Les valeurs obtenues montrent une augmentation de  $d_{c-c}$  à mesure que le taux de PAM-*b*-PAA augmente (Tableau 24) : de 19,1 nm pour HEXL-0 à 21,0 nm pour HEXL-60 et de 7,3 nm pour CUB-0 à 8,1 nm pour CUB-60. Cela correspond à une augmentation de 10% dans les deux cas et traduit un éloignement des micelles les unes des autres dans le matériau hybride lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente de 0 à 60%.

Les matériaux sont également analysés par manométrie de sorption de diazote. Les isothermes obtenus et les distributions de diamètres de pores calculés à l'adsorption sont représentés sur la Figure 46. Pour tous les échantillons, les isothermes sont de type IV avec une marche d'adsorption dans le domaine des pressions relatives correspondant à la condensation capillaire dans les mésopores. Ceux-ci sont donc accessibles sur tous les matériaux, quel que soit le taux de PAM-*b*-PAA initial.

Réf	$\Phi_{\text{MET}}$ (nm)	L (nm)	$d_{\text{C-C}}$ (nm)	$d_{\text{ads}}$ (nm)	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{més}}^{\text{a}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{inter}}^{\text{b}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{meso}}$	$h^{\text{c}}$ (nm)
HEXL-0	> 1000	239	19,1	10,0	0,05	0,30	0,03	38%	9,1
HEXL-20	309	155	20,2	9,4	0,05	0,26	0,09	34%	10,8
HEXL-40	302	130	19,9	8,4	0,06	0,24	0,12	32%	11,5
HEXL-60	228	130	21,0	7,9	0,06	0,22	0,15	30%	13,1
CUB-0	> 1000	120	7,3	6,2	0,06	0,55	0,01	52%	2,0
CUB-20	> 1000	132	7,8	6,6	0,05	0,43	0,01	46%	2,6
CUB-40	542	121	8,0	6,4	0,07	0,38	0,03	42%	3,1
CUB-60	354	108	8,1	6,4	0,07	0,34	0,07	40%	3,3

Tableau 24 : propriétés structurales des matériaux calcinés obtenus à différents taux de PAM-b-PAA  
<sup>a</sup> volume mesuré à  $p/p^0=0,85$  après soustraction de  $V_{\text{micro}}$  <sup>b</sup> volume mesuré pour  $0,85 < p/p^0 < 0,975$  <sup>c</sup> épaisseur moyenne des parois siliciques avec  $h = d_{\text{C-C}} - d_{\text{ads}}$

Pour la série de structure hexagonale, les courbes des matériaux avec PAM-b-PAA présentent une hystérèse d'adsorption-désorption moins large que le matériau HEXL-0 synthétisé sans PAM-b-PAA. De plus, les branches de désorption rejoignent parfaitement celles d'adsorption, contrairement au matériau HEXL-0 pour lequel une « marche » subsiste jusqu'à  $p/p^0 = 0,42$

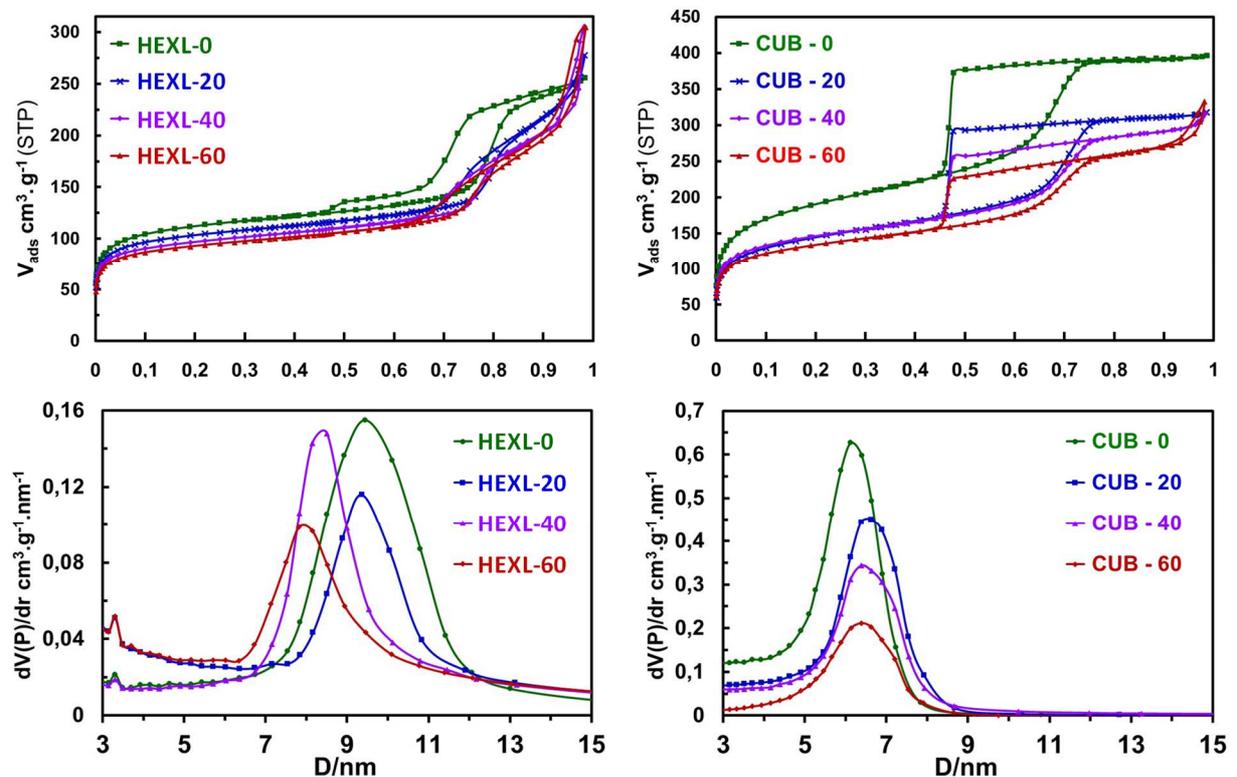


Figure 46 : isothermes d'adsorption-désorption de diazote (haut) et distribution de tailles de pores à l'adsorption (bas) pour les matériaux calcinés de structure hexagonale (gauche) et cubique (droite)

où le diazote est désorbé par désorption catastrophique. Ces observations indiquent que les mésopores du matériau HEXL-0 présentent certaines restrictions géométriques limitant le processus de désorption, mais que ces restrictions disparaissent avec l'ajout de PAM-*b*-PAA. On peut donc supposer que les restrictions sont une conséquence de la grande taille des particules, donc de la longueur et de la tortuosité des mésopores, ou bien de l'irrégularité de porosité de surface mentionnée précédemment. Sur la série de structure cubique, l'hystérèse n'est pas modifiée avec le taux de PAM-*b*-PAA, celle-ci étant due aux restrictions intrinsèques à la mésostructure elle-même (connexions entre pores sphériques). Le volume microporeux est d'environ  $V_{\text{micro}} = 0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour tous les échantillons. Celui-ci étant principalement dû à la calcination des chaînes POE ou PAPOE ancrées dans les parois siliciques, on en déduit que cet ancrage n'est pas significativement altéré par la présence de PAM-*b*-PAA. Pour les deux séries on observe l'apparition d'une augmentation brusque d'adsorption à  $p/p^\circ > 0,85$  lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente, à partir de 20% pour la série de structure hexagonale et à partir de 40% pour la série de structure cubique. Ce phénomène d'adsorption intervient après la fin du remplissage des mésopores ordonnés intraparticulaires (plateau nettement visible sur CUB-40 et CUB-60). Il correspond donc à une condensation dans des volumes plus grands et de différente nature : les espaces interparticulaires. En effet, plus les particules deviennent petites, plus l'espace interparticulaire se réduit et donc plus il devient visible sur l'isotherme d'adsorption. Ce volume est noté  $V_{\text{inter}}$  avec  $V_{\text{inter}} = V_{p/p=0,975} - V_{\text{més}} - V_{\text{micro}}$  ; ces valeurs sont reportées dans le Tableau 24. On remarque que  $V_{\text{inter}}$  augmente pour chaque série lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente, en accord avec la diminution en taille des particules observée par MET. Également, les  $V_{\text{inter}}$  sont plus grands pour la série de matériaux de structure hexagonale que cubique, effet dû aux tailles de particules inférieures.

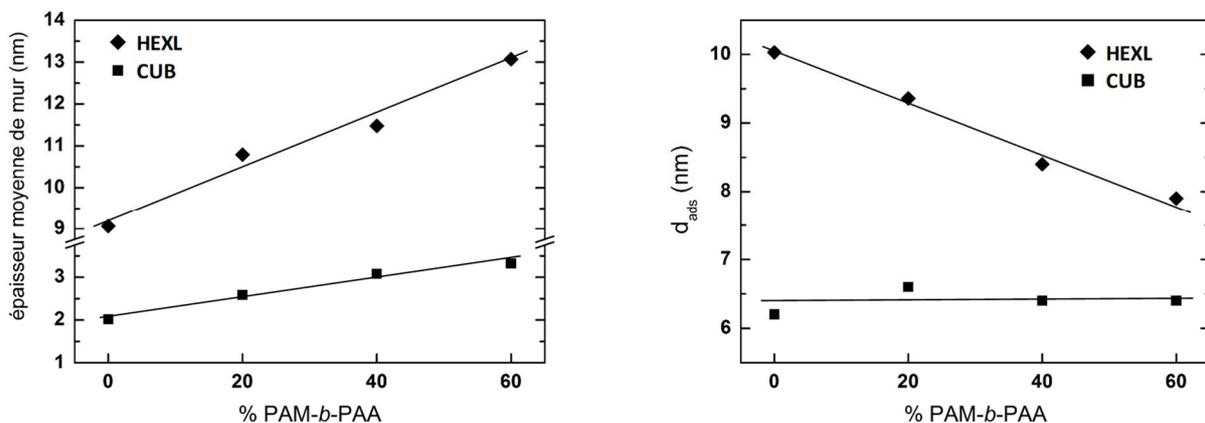


Figure 47 : évolutions de l'épaisseur moyenne des parois siliciques,  $h$ , et du diamètre moyen des mésopores  $d_{\text{ads}}$  des matériaux calcinés en fonction du taux de PAM-*b*-PAA. Les droites servent à guider l'œil.

Pour les deux séries, on note également une diminution du volume mésoporeux intraparticulaire  $V_{\text{meso}}$  avec l'augmentation du taux de PAM-*b*-PAA. En conséquence, la fraction volumique mésoporeuse  $\varepsilon_{\text{meso}}$  diminue également pour les deux séries d'échantillons avec le taux de PAM-*b*-PAA. Cette perte de mésoporosité avec le taux de PAM-*b*-PAA s'explique pour la série de structure hexagonale par la diminution du diamètre des mésopores, combinée à l'augmentation de l'épaisseur  $h$  des parois siliciques (Figure 47, avec  $h = d_{\text{C-C}} - \text{dads}$ ). Pour la série de structure cubique, le diamètre des mésopores est constant ; la perte de mésoporosité s'explique alors uniquement par l'augmentation de  $h$  (Figure 47).

## I.3 Composition chimique des particules

### I.3.1 Analyse chimique globale des particules

Nous cherchons ici à savoir si les évolutions texturales observées peuvent être corrélées à des modifications de la composition chimique des particules. Notamment, nous souhaitons déterminer si le PAM-*b*-PAA est incorporé dans les matériaux et dans quelle proportion.

Pour cela, nous commençons pas chercher qualitativement par spectroscopies IR et RMN la présence de PAM-*b*-PAA dans les matériaux obtenus. Les spectres obtenus par IR-ATR et RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS sont représentés sur la Figure 48. Y sont comparés trois spectres : celui d'un matériau synthétisé sans PAM-*b*-PAA (HEXL-0), un avec (HEXL-50), et celui du PAM-*b*-PAA seul.

Concernant les résultats de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, on remarque que le spectre du PAM-*b*-PAA pur comprend deux signaux. Le premier autour de 45 ppm correspond aux sites de carbone – $\text{CH}_2$ - du squelette de la chaîne. Le second à 182 ppm correspond à la fois aux atomes de carbone – $\text{COOH}$  des fonctions acrylates et aux atomes de carbone – $\text{CONH}_2$  des fonctions amide. Malheureusement, les signaux de ces deux derniers types de carbone ne sont pas résolus, empêchant de détecter correctement le signal spécifique des fonctions amides du PAM. Par ailleurs, les deux spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des matériaux HEXL-0 et HEXL-50 sont assez similaires et ne présentent pas de grande différence. Pour HEXL-0, les pics à 45 et 181 ppm correspondent respectivement aux sites de carbone – $\text{CH}_2$ - et – $\text{COOH}$  des fonctions acide acrylique, tandis que les pics à 60 et 100 ppm correspondent aux sites de carbone des fonctions amine et alcool de l'OC ; le pic avec épaulement vers 74 ppm est à la fois présent dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du POE-*b*-PAA et de l'OC seuls (annexe II.2) et correspond aux sites de carbone des fonctions ether. Pour HEXL-50, tous ces signaux se retrouvent, avec les pics à 45 et 182 ppm pouvant également être relatifs au PAM-*b*-PAA. On note que cela se traduit d'ailleurs par une baisse relative de l'intensité des pics à 60 et 100 ppm spécifiques à l'OC.

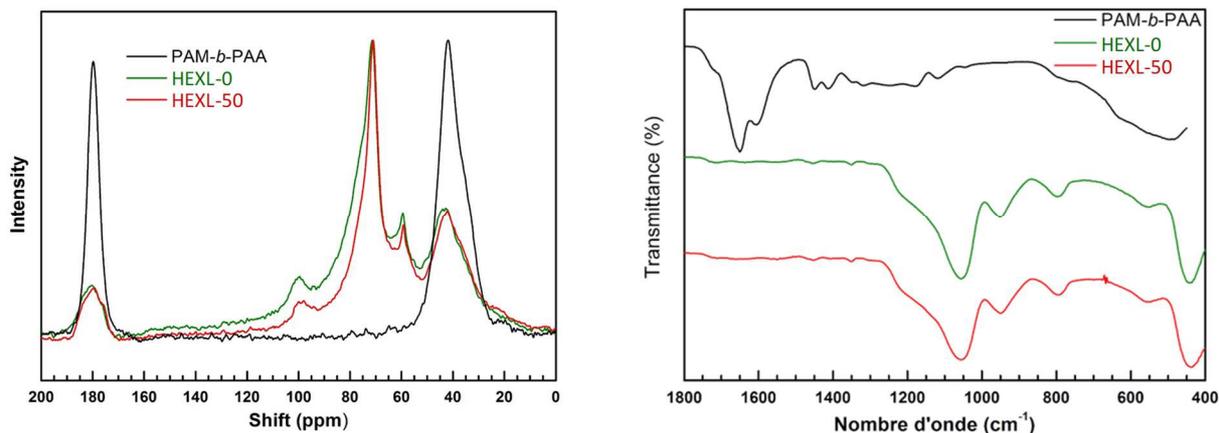


Figure 48 : Analyses spectrales de matériaux hybrides synthétisés avec ou sans PAM-*b*-PAA présentés avec le spectre du PAM-*b*-PAA seul, par RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS (gauche) et par IR-ATR (droite). L'échantillon HEXL-50 a été spécialement synthétisé pour l'analyse RMN.

Nous avons également analysé l'échantillon CUB-50 en RMN  $^{15}\text{N}$  CP-MAS pour pallier le problème de résolution amide/acide observé en RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS. Dans le cas de la RMN  $^{15}\text{N}$ , les signaux des sites d'azote attendus sont ceux des fonctions amides du PAM-*b*-PAA et ceux des fonctions amines de l'OC, ces deux signaux sortant à des déplacements chimiques très différents ( $\delta(\text{amine}) \approx 35$  ppm et  $\delta(\text{amide}) \approx 115$  ppm). Cependant, l'abondance et la sensibilité du noyau  $^{15}\text{N}$  sont faibles. Malgré un temps d'acquisition de 60h, le faible rapport signal/bruit obtenu pour le spectre de HEXL-50 permet seulement de distinguer le pic des fonctions amines du chitosan à 30 ppm (annexe II.3). On ne peut donc pas confirmer la présence de PAM-*b*-PAA dans les matériaux sur la base des spectres RMN.

Les spectres IR des mêmes échantillons dans la région 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  sont également présentés sur la Figure 48. Ici, le spectre du PAM-*b*-PAA présente deux bandes d'absorption à 1600 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  non présentes dans le matériau HEXL-0, correspondant aux vibrations d'élongation  $\nu_{\text{C=O}}$  et de déformation  $\delta_{\text{NH}_2}$  des fonctions amides. Ce signal spécifique aux fonctions amides devrait être un bon indicateur de leur présence dans les matériaux. Cependant, ces bandes sont totalement absentes du spectre de HEXL-50, qui présente à nouveau une allure semblable à HEXL-0. La présence du PAM-*b*-PAA n'est donc pas détectée par IR dans le matériau HEXL-50. Les analyses IR et RMN indiquent au bilan que si le PAM-*b*-PAA est présent dans les matériaux, c'est en très faible quantité.

Les matériaux sont analysés par ATG et analyse élémentaire afin d'obtenir des informations quantitatives sur leur composition et sur l'éventuelle présence de PAM-*b*-PAA. Contrairement aux matériaux synthétisés sans PAM-*b*-PAA, la quantification précise de chaque composant polymérique est impossible par analyses élémentaires. En effet, l'ajout de PAM-*b*-PAA,

contenant à la fois de l'azote et du carbone, ne permet plus de remonter aux quantités respectives de chaque constituant (PAM-*b*-PAA, POE-*b*-PAA et OC) grâce aux %m(C) et %m(N). Nous pouvons toutefois exprimer un rapport massique C/N donnant des indications d'évolution de composition. Ces valeurs sont fournies dans le Tableau 25 avec les pourcentages massiques et les rendements en silice déterminés à partir des résultats d'ATG.

Référence	%mSiO <sub>2</sub>	η <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	C/N final
<b>HEXL-0</b>	48%	88%	29,3
<b>HEXL-20</b>	50%	88%	29,9
<b>HEXL-40</b>	50%	84%	21,8
<b>HEXL-60</b>	50%	72%	20,2

Référence	%mSiO <sub>2</sub>	η <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	C/N final
<b>CUB-0</b>	42%	89%	28,6
<b>CUB-20</b>	42%	82%	25,9
<b>CUB-40</b>	44%	81%	26,4
<b>CUB-60</b>	44%	70%	25,3

Tableau 25 : compositions chimiques des matériaux obtenus à différents taux de PAM-*b*-PAA (de 0% à 60% des DHBC). La série HEXL est synthétisée avec un assemblage {POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5. La série CUB est synthétisée avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5.

Tout d'abord, on remarque que la fraction massique de silice %mSiO<sub>2</sub> dans les échantillons varie peu au sein de chaque série en fonction du taux de PAM-*b*-PAA. D'ailleurs, les profils de perte de masse obtenus par ATG sont très similaires (annexe II.4). Ce constat semble indiquer qu'il n'y a pas de modification majeure de la composition chimique des matériaux. On note cependant une diminution progressive du rendement silicique η<sub>SiO<sub>2</sub></sub> avec l'augmentation du taux de PAM-*b*-PAA pour les deux séries, allant d'environ 90% pour HEXL-0 et CUB-0 à environ 70% pour HEXL-60 et CUB-60. La quantité de silice dans les particules étant constante, cette perte de rendement en silice est due à une diminution du rendement total en matière. Cette perte de matière peut provenir en partie de l'étape de centrifugation qui ne permettrait pas de récupérer les plus petites particules en suspension. En effet, des particules de silice mésostructurées sont observées par MET dans des surnageants de synthèses (clichés en annexe II.5). Cependant, cela n'explique pas totalement la diminution des rendements : les échantillons HEXL-40 et CUB-60 possèdent des distributions de tailles de particules similaires (Figure 43), mais le rendement en silice est significativement inférieur pour CUB-60. Il semble donc y avoir une diminution du taux de précipitation de matière due au PAM-*b*-PAA. On peut supposer que ce dernier défavorise la formation de la mésophase hybride organisée. Pour tester cette hypothèse, les surnageants de la série de structure cubique sont conservés et laissés à 25°C pendant plusieurs semaines. Après ce délai, un dépôt de solide est apparu dans le fond des contenants ; la quantité de ce dépôt est visuellement croissante avec le taux de

PAM-*b*-PAA utilisé. Malheureusement, les quantités sont trop faibles pour être analysées. Toutefois, cette observation suggère un ralentissement de la précipitation de matière lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente.

Le rapport C/N diminue lorsque la quantité de PAM-*b*-PAA introduite augmente, ce qui peut être un signe de son incorporation croissante dans les matériaux. Nous pouvons extraire des informations semi-quantitatives de ces données en faisant l'hypothèse que le rapport N/AA<sub>tot</sub> est constant dans les matériaux et vaut 0,50 comme dans HEXL-0 et CUB-0. Cette hypothèse est justifiée par la constance pour chaque série du rapport N/AA<sub>tot</sub> introduit, de la nature de l'OC et du pH de condensation. Le processus de complexation électrostatique devrait donc être *a priori* inchangé. Les quantités calculées en supposant N/AA<sub>tot</sub> constant sont regroupées dans le Tableau 26.

On remarque que la quantité calculée de PAM-*b*-PAA dans les matériaux est globalement croissante dans chaque série lorsque le taux introduit augmente. Les quantités maximales sont atteintes pour HEXL-60 et CUB-60, avec respectivement 2,2%<sub>m</sub> et 0,8%<sub>m</sub>. Ce résultat est cohérent : la quantité de PAM-*b*-PAA dans le matériau final est d'autant plus importante que la quantité initiale est élevée. Notons toutefois que ces quantités sont très faibles et que les rapports PAM/POE dans les matériaux finaux sont dans tous les cas largement inférieurs aux rapports PAM/POE initialement introduits lors de la synthèse. Ainsi, même pour l'échantillon HEXL-60 présentant la plus grande quantité calculée de PAM-*b*-PAA, le taux final de PAM-*b*-PAA n'est que de 7% contre un taux introduit de 60%. Le rendement calculé correspondant en PAM-*b*-PAA serait de seulement 1,6%. Bien que les hypothèses posées engendrent certaines approximations, ces calculs mettent en évidence que la quantité de PAM-*b*-PAA présente dans les matériaux synthétisés serait très faible.

Référence	PAM- <i>b</i> -PAA (% <sub>m</sub> )	POE- <i>b</i> -PAA (% <sub>m</sub> )	OC (% <sub>m</sub> )	Référence	PAM- <i>b</i> -PAA (% <sub>m</sub> )	PAPOE- <i>b</i> -PAA (% <sub>m</sub> )	OC (% <sub>m</sub> )
HEXL-0	0,0%	33,3%	8,6%	CUB-0	0,0%	40,0%	10,2%
HEXL-20	0,0%	35,2%	8,9%	CUB-20	0,6%	39,7%	10,3%
HEXL-40	1,7%	30,0%	8,1%	CUB-40	0,5%	38,9%	10,1%
HEXL-60	2,2%	30,1%	8,2%	CUB-60	0,8%	39,6%	10,3%

Tableau 26 : teneurs massiques en polymères calculées à partir des résultats d'analyse élémentaire en faisant l'hypothèse N/AA<sub>tot</sub> = 0,50.

### I.3.2 Analyses de surface

Les analyses précédentes n'ont pas permis de mettre clairement en évidence la présence de PAM-*b*-PAA dans les particules. Le seul indice de sa présence supposée dans le matériau reste la diminution nette du rapport atomique C/N. Par ailleurs il est clair que sa présence en tant que réactif dans la synthèse des matériaux affecte grandement la taille et la morphologie des particules obtenues. Nous pouvons alors supposer que le PAM-*b*-PAA serait présent essentiellement à la surface des particules, donc en faible quantité par rapport à la masse totale des particules. Cela expliquerait la difficulté à le mettre en évidence par analyses globales des matériaux. On peut en effet calculer la quantité théorique de PAM-*b*-PAA nécessaire pour couvrir intégralement la surface externe d'une particule sphérique de silice mésoporeuse. Pour cela, on considère qu'une macromolécule de PAM-*b*-PAA couvre une surface équivalente au disque de projection de la sphère hydratée formée par une chaîne PAM ( $D_h = 7$  nm pour une chaîne PAM de  $10000$  g/mol<sup>148</sup>). Le nombre de macromolécules total correspond alors au nombre de chaînes nécessaire pour couvrir intégralement la surface externe de la particule. Les détails de la méthode de calcul sont fournis en annexe II.6. Le calcul a été fait dans le cas du matériau CUB-60 de diamètre 354 nm : nous obtenons un pourcentage massique théorique de PAM-*b*-PAA de 0,4 %<sub>m</sub> dans la particule hybride finale. Bien que plusieurs approximations aient été réalisées, on remarque que cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par les calculs précédents basés sur les résultats d'analyse élémentaire (Tableau 26). Ainsi, l'hypothèse de la localisation du PAM-*b*-PAA spécifiquement en surface des particules apparaît comme une piste plausible et intéressante à approfondir. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des analyses spécifiques de la surface : la spectroscopie de photoémission X (XPS) et la mesure de potentiel zêta en solution.

L'analyse XPS permet de sonder la nature et l'environnement chimique des atomes de la surface d'un solide sur une épaisseur d'environ 10 nm. Pour comparer cette valeur à l'épaisseur théorique de l'éventuelle couche de PAM autour des particules, on évalue cette dernière sur la base de considérations théoriques. On estime qu'à l'état sec, les chaînes PAM sont condensées sous forme de sphères à la surface des particules, avec une densité assimilée à celle de l'acrylamide liquide. L'épaisseur de la couche PAM est alors donnée par le diamètre de ces sphères. Pour une chaîne polyacrylamide de  $10000$  g/mol, le calcul fournit un diamètre de 3 nm. Bien que très simplifié, ce calcul théorique montre que l'analyse sondera une part de la composition interne des particules en plus de l'éventuelle couche de PAM en surface.

Un premier sondage de l'échantillon sur une large gamme d'énergie de liaison (0 à 1200 eV) permet de détecter la nature des éléments chimiques présents et de les quantifier de façon relative (analyse semi-quantitative). Le spectre obtenu pour HEXL-60 est donné à titre

d'exemple en annexe II.7. Des matériaux synthétisés avec et sans PAM-*b*-PAA sont ainsi analysés ; les teneurs atomiques relatives obtenues en Si, O, C et N sont regroupées dans le Tableau 27. On remarque la présence significative d'atomes de silicium pour tous les échantillons, confirmant que la silice des particules est sondée dans tous les cas, qu'il y ait ou non du PAM-*b*-PAA en surface.

Code	%Si	%O	%C	%N	N/Si
<b>CUB-0</b>	15	44	40	0,6	0,039
<b>CUB-60</b>	14	46	39	0,9	0,065
<b>HEXL-0</b>	16	46	37	0,8	0,049
<b>HEXL-60</b>	17	49	33	1,1	0,062

Tableau 27 : pourcentages atomiques relatifs en silicium, oxygène, carbone et azote obtenus par analyse XPS de la surface de différents matériaux synthétisés avec ou sans PAM-*b*-PAA

Toutefois, on remarque que les valeurs de %N obtenues sont plus élevées dans CUB-60 que dans CUB-0 et de même entre HEXL-60 et HEXL-0. On calcule également le rapport N/Si, dans le but de tenter de normaliser la contribution de la particule. Là aussi, les valeurs obtenues suivent la même tendance : le rapport N/Si est supérieur pour les particules synthétisées avec PAM-*b*-PAA. Ces dernières présentent donc une surface plus riche en azote, en cohérence avec la présence de PAM-*b*-PAA en surface. Ces analyses restent toutefois semi-quantitatives et ne suffisent pas à elles seules à affirmer l'existence d'une couronne de PAM autour des particules.

Pour obtenir plus d'informations sur la surface des échantillons et la présence de PAM, nous analysons les spectres XPS N<sub>1s</sub> de l'OC, du PAM-*b*-PAA et des échantillons HEXL-60 et HEXL-0. La Figure 49 représente les spectres déconvolués avec les contributions des amines, ammonium et amides. Les données relatives aux déconvolutions (positions et aires des bandes) sont données dans le Tableau 28. Notons que les aires relatives des bandes donnent directement la quantité relative des fonctions associées. Pour le spectre de l'OC, deux bandes sont identifiées : la bande des atomes d'azote des fonctions NH<sub>2</sub> à 399,5 eV et celle des fonctions NH<sub>3</sub><sup>+</sup> à 401,8 eV.<sup>149,150</sup> Ces attributions sont confirmées par protonation ou déprotonation des fonctions NH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub><sup>+</sup> de l'OC en présence de HCl ou NaOH (annexe II.7). Le spectre du PAM-*b*-PAA présente lui une seule bande visible à 399,5 eV correspondant à la liaison amide NHCO.

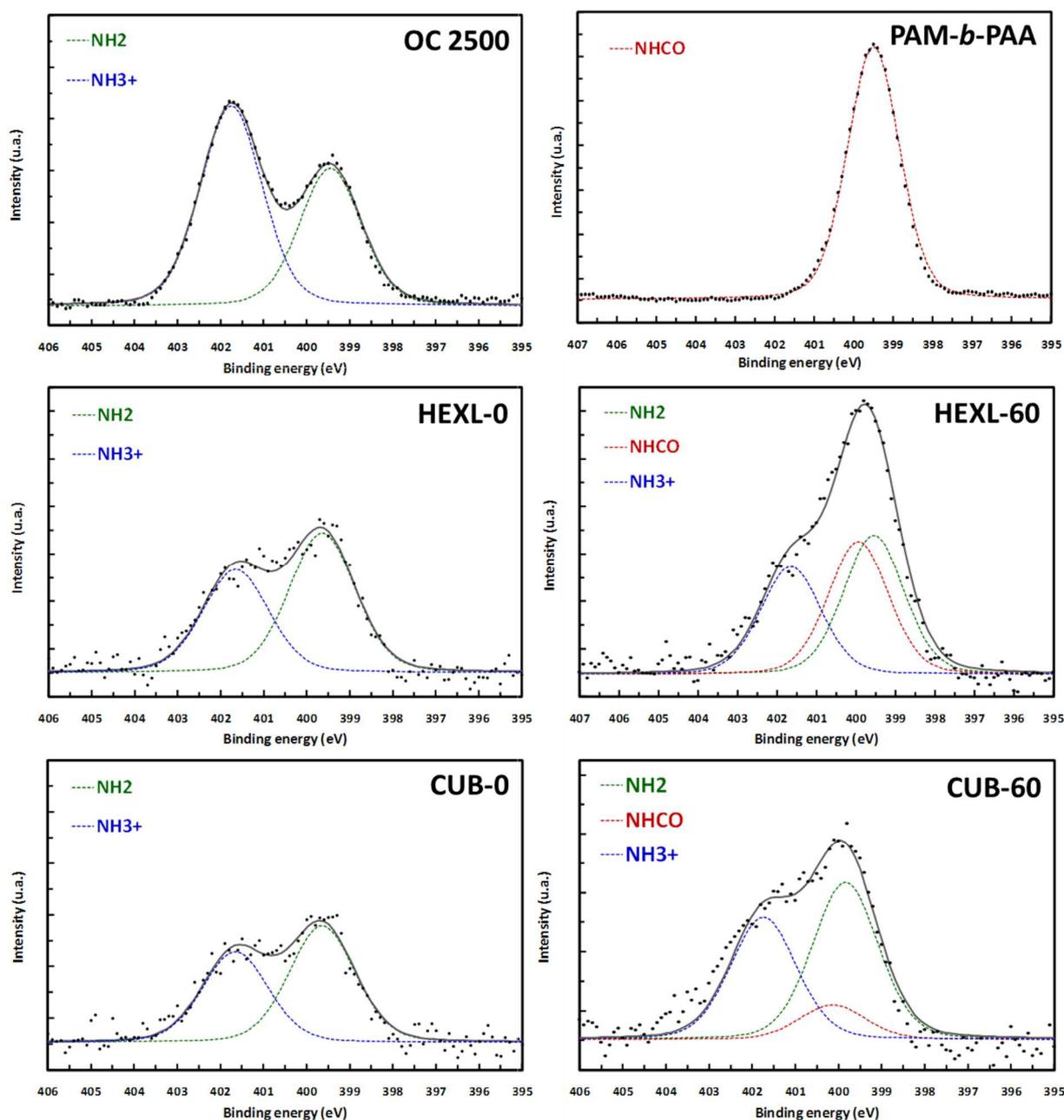


Figure 49 : spectres XPS  $N_{1s}$  des différents matériaux synthétisés ainsi que des polymères azotés utilisés dans leur synthèse. Les points représentent les données expérimentales, les tracés gris correspondent aux ajustements et les pointillés colorés aux déconvolutions de l'ajustement.

Les spectres  $N_{1s}$  des échantillons HEXL-0 et CUB-0 (Figure 49) présentent comme attendu uniquement les deux bandes  $NH_2$  et  $NH_3^+$  correspondant à l'OC. Notons que dans ces deux matériaux, le taux de protonation de l'OC est le même (44% de fonctions  $NH_3^+$ ). Le spectre  $N_{1s}$  de l'échantillon HEXL-60 requiert trois bandes pour ajuster les données expérimentales : les bandes  $NH_2$  et  $NH_3^+$  de l'OC et celle  $NHCO$  du PAM-*b*-PAA. La déconvolution des bandes  $NH_2$  et  $NH_3^+$  est réalisée en utilisant les mêmes valeurs de positions, largeurs, et ratio d'aires que celles obtenues dans HEXL-0 et CUB-0. On considère en effet que la nature des liaisons

chimiques de l'OC n'est pas modifiée par l'éventuelle présence de PAM en surface des particules. La position et la largeur de la bande NHCO sont ensuite ajustées pour obtenir le meilleur résultat possible. L'intégration des trois bandes permet alors de calculer la quantité relative d'atomes d'azote présents sous forme d'amide : 35%<sub>atom</sub> pour HEXL-60 et 11%<sub>atom</sub> pour CUB-60. Une telle quantité de fonctions amides ne peut avoir qu'une seule origine dans notre cas : la présence de PAM en surface des particules. La présence d'environ trois fois moins de PAM-*b*-PAA pour CUB-60 que pour HEXL-60 indique que la surface de ces particules est moins riche en fonctions amides.

Fonction Sample	NH <sub>2</sub>		NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		NHCO	
	Centre (eV)	% Aire	Centre (eV)	% Aire	Centre (eV)	% Aire
OC 2500	399,5	41%	401,8	59%	-	-
PAM- <i>b</i> -PAA	-	-	-	-	399,5	100%
HEXL-0	399,6	56%	401,7	44%	-	-
HEXL-60	399,6	37%	401,7	28%	399,9	35%
CUB-0	399,6	56%	401,7	44%	-	-
CUB-60	399,6	50%	401,7	39%	400,1	11%

Tableau 28 : positions et aires des pics issus de la déconvolution des spectres expérimentaux N<sub>1s</sub>.

Au bilan de cette partie, nous avons vu qu'augmenter le taux initial de PAM-*b*-PAA permet de former des particules de plus en plus petites et sphériques tout en conservant l'organisation de la mésostructure. Le PAM-*b*-PAA n'est présent qu'en très faible quantité dans les particules formées et se trouve essentiellement à leur surface. Le PAM-*b*-PAA forme ainsi une couronne autour des particules. Toutes les observations précédentes suggèrent un mécanisme de contrôle de taille des particules dans lequel l'interface particule/solution joue un rôle déterminant. Ce point est le sujet d'étude de la partie suivante.

## II Mécanisme de contrôle de la taille des particules

L'objectif du travail présenté dans cette partie est de comprendre pourquoi et comment l'ajout de PAM-*b*-PAA à la synthèse de particules mésostructurées par des micelles PIC permet de réduire leur taille. Nous commencerons par déterminer la nature du phénomène par lequel agit le PAM-*b*-PAA (inhibition de croissance, stabilisation ou confinement). Nous examinerons ensuite la nature des interactions entre le PAM-*b*-PAA et les particules (adsorption, complexation). Finalement, nous récapitulerons l'ensemble des informations accumulées pour proposer un modèle global des mécanismes mis en jeu.

### II.1 Nature du mécanisme contrôlant la croissance

Pour mieux comprendre l'effet du PAM-*b*-PAA sur la formation des particules, nous répétons une synthèse en remplaçant l'intégralité du POE-*b*-PAA par du PAM-*b*-PAA. La réaction n'aboutit pas à la formation d'un précipité macroscopique contrairement à toutes les synthèses réalisées jusqu'alors ; ici, le système conduit à la formation d'un gel, de la même façon qu'en l'absence totale de micelles. Il n'y a donc pas d'interface hybride créée entre le PAM et les précurseurs siliciques permettant de précipiter une mésophase hybride organisée. On suppose que cela vient de la nature chimique des fonctions amides, qui possèdent une faible affinité pour les espèces siliciques contrairement aux fonctions éther du POE. Ainsi, les chaînes PAM restent hydratées et les espèces siliciques polymérisent dans la solution indépendamment des micelles PAM-*b*-PAA/OC. Le milieu étant dilué et le pH relativement faible (pH=4,5), cette polymérisation est lente et forme un gel. Cette absence d'affinité entre PAM et espèces siliciques est un argument en faveur de la capacité des chaînes PAM à inhiber la croissance des particules. Les chaînes PAM formeraient une barrière autour des particules, empêchant l'approvisionnement en nouvelles espèces siliciques, inhibant ainsi leur croissance. Ceci expliquerait également pourquoi le rendement de précipitation de la mésophase hybride organisée est diminué avec l'augmentation du taux de PAM-*b*-PAA (voir I.3.1). De plus, la couronne de PAM permettrait de stabiliser stériquement les particules et empêcherait leur agrégation, expliquant aussi l'observation de particules sphériques bien individualisées et non agrégées en MEB (Figure 41 et Figure 42).

Pour confirmer ce modèle de couche stabilisatrice de PAM-*b*-PAA autour des particules, nous mesurons leur potentiel zêta en solution aqueuse. Les échantillons à l'état hybride sont dispersés par sonication dans un tampon acétate à pH=4,8 à une concentration de 250 ppm en masse de matière. Les valeurs mesurées sont données dans le Tableau 29.

Échantillon	HEXL-0 <sub>hybride</sub>	HEXL-40 <sub>hybride</sub>	HEXL-0 <sub>calciné</sub>	HEXL-40 <sub>calciné</sub>
$\zeta$ (mv)	-11,7 (0,2)	-3,4 (0,3)	-15,1 (1,0)	-15,8 (1,8)

Tableau 29 : potentiels zêta de matériaux obtenus à l'état hybride et après calcination, mesurés en solution tampon (pH=4,8). Au moins 3 mesures sont réalisées sur chaque échantillon ; les valeurs moyennes sont reportées avec les écarts moyens entre parenthèses.

Les matériaux calcinés HEXL-0<sub>calciné</sub> et HEXL-40<sub>calciné</sub> présentent des potentiels zêta négatifs d'environ -15 mV. C'est le résultat attendu : après dispersion en solution aqueuse à pH=4,8, la surface des particules de silice est négativement chargée due à la formation de groupements silanolate SiO<sup>-</sup> à pH>2. De plus, les valeurs mesurées sur ces deux matériaux calcinés sont similaires (différence comprise dans l'intervalle d'incertitude), suggérant que la taille des particules n'influe pas sur la valeur du potentiel zêta des échantillons calcinés. Les valeurs obtenues pour les matériaux non calcinés montrent un potentiel largement moins négatif pour HEXL-40<sub>hybride</sub> que pour HEXL-0<sub>hybride</sub> : -3,4 mV contre -11,7 mV respectivement. Nous attribuons cette différence significative à l'effet des chaînes PAM neutres hydratées en surface des particules, qui diminueraient la quantité de charges dans la double couche électrique. En effet, les chaînes PAM<sub>10000</sub> hydratées mesurent environ 7 nm<sup>148</sup> alors que l'épaisseur de la double couche électrique, assimilée à la longueur de Debye  $\lambda_D$ , vaut environ 0,95 nm dans le milieu tampon à 0,1M d'électrolytes. Cette expérience appuie donc une nouvelle fois l'existence de la couche de PAM autour des particules, comme déjà indiquée par XPS.

La validité du modèle est testée en modifiant la longueur des chaînes PAM utilisées. Suivant ce modèle, la capacité d'inhibition et de stabilisation des chaînes PAM devrait être corrélée à leur longueur. Nous avons donc reproduit la synthèse HEXL-40 en utilisant du PAM<sub>5000</sub>-*b*-PAA<sub>1440</sub> (que l'on appellera « court ») au lieu du PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> utilisé jusque-là (que l'on appellera ici « long »). La composition chimique totale du milieu réactionnel initial est gardée identique, c'est-à-dire que nous utilisons des polymères deux fois plus petits mais deux fois plus nombreux. Les images des particules obtenues avec le polymère court sont présentées en Figure 51, les distributions de tailles correspondantes en Figure 50 et leurs valeurs moyennes dans le Tableau 30. Réduire la longueur du PAM-*b*-PAA augmente le diamètre moyen des particules de 302 à 473 nm, ainsi que les écarts moyens absolus et relatifs. Les particules obtenues avec le PAM-*b*-PAA court sont également plus agrégées et moins sphériques que celles obtenues avec le PAM-*b*-PAA long. La longueur des chaînes PAM est donc corrélée à leur capacité d'inhibition et de stabilisation. Ce résultat appuie le modèle de la couronne stabilisatrice de PAM en surface des particules qui inhibe leur croissance.

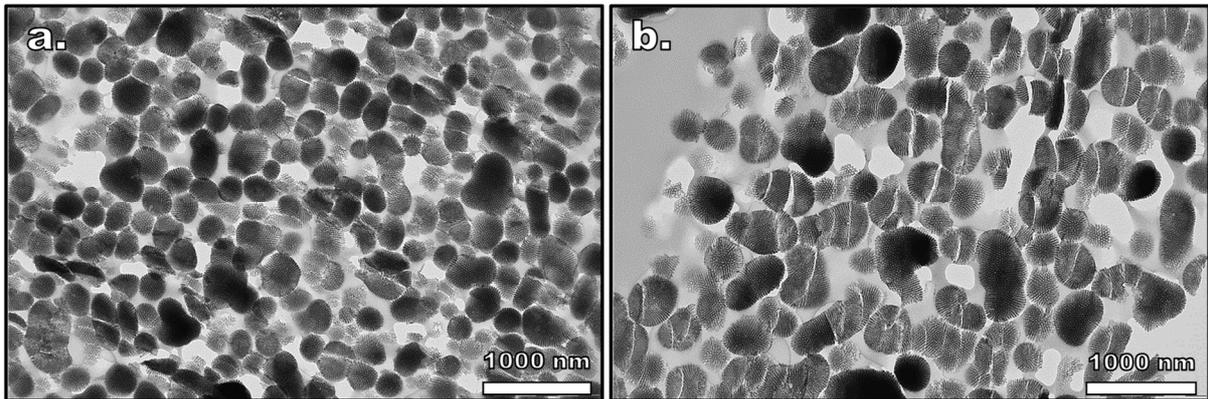


Figure 51 : clichés MET de coupes matériaux calcinés synthétisés avec 40% de PAM-*b*-PAA de différentes longueurs a) chaînes longues PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et b) chaînes courtes PAM<sub>5000</sub>-*b*-PAA<sub>1440</sub>

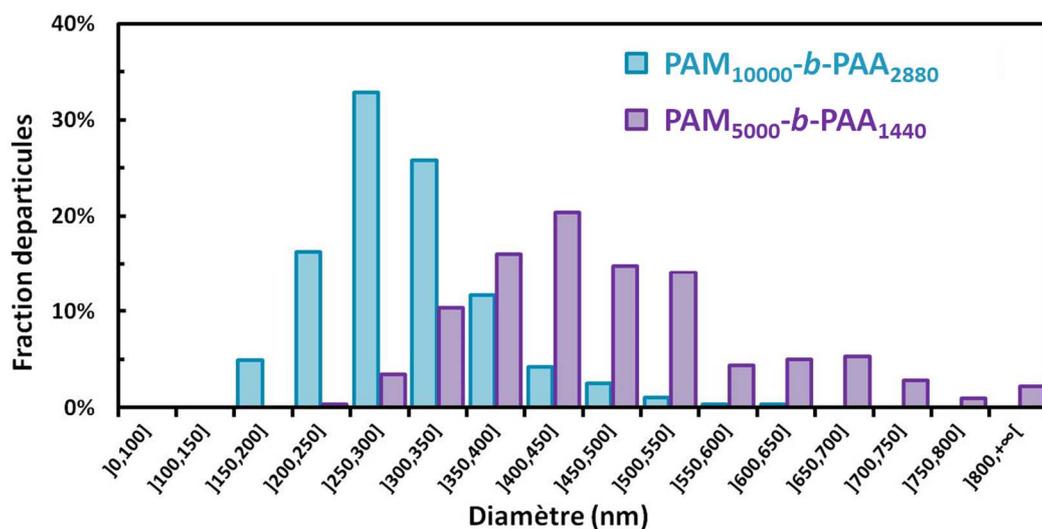


Figure 50 : distribution en taille de particules obtenues en modifiant la longueur du PAM-*b*-PAA. Dans les deux cas, les mêmes ratios molaires entre les différentes unités sont utilisés (40% de PAM-*b*-PAA, mésostructure hexagonale) ( $n > 300$ ).

	PAM- <i>b</i> -PAA	
Diamètres	PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	PAM <sub>5000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>1440</sub>
Moyenne /MET (nm)	302	473
Ecart moyen absolu (nm)	54	98
Ecart moyen relatif	18%	21%

Tableau 30 : moyennes et écarts moyen des particules obtenues en modifiant la longueur du PAM-*b*-PAA (40% de PAM-*b*-PAA, mésostructure hexagonale)

Au bilan, la présence initiale de PAM-*b*-PAA lors de la synthèse permet la formation d'une couronne autour des particules. Le PAM ayant une mauvaise affinité pour la silice, sa présence sous forme d'une couronne constituerait une barrière qui inhibe la croissance des particules et les stabilise. Plus la quantité introduite de PAM-*b*-PAA est élevée et plus les chaînes de PAM sont longues, plus cet effet est marqué. Il reste maintenant à comprendre pourquoi et comment le PAM-*b*-PAA est spécifiquement localisé à la surface des particules.

## II.2 Nature de l'interaction entre PAM-*b*-PAA et particules

Nous cherchons maintenant à comprendre la nature exacte de l'interaction entre le PAM-*b*-PAA et les particules de matériau. Cette information nous permettra de comprendre pourquoi le PAM-*b*-PAA est incorporé en très faible quantité dans le matériau et pourquoi spécifiquement à l'interface particule/solvant.

Nous avons vu précédemment que les chaînes PAM ne présentent aucune affinité pour la silice. Il apparaît donc improbable que le PAM-*b*-PAA soit accroché aux particules via une interaction spécifique PAM/silice. Nous vérifions toutefois cette possibilité en ajoutant des chaînes d'homopolymère PAM (de  $M_w=10000$  g/mol) dans les réactifs initiaux d'une synthèse classique sans PAM-*b*-PAA. Il en résulte que la présence d'homo PAM n'affecte en rien la taille et la morphologie des particules obtenues. On confirme ainsi que le bloc PAM n'est pas en interaction directe avec la surface silicique et que le bloc PAA du copolymère PAM-*b*-PAA est indispensable à l'ancrage sur les particules et au contrôle de leur croissance.

Il reste à déterminer quelle est la nature de l'interaction entre les chaînes PAA du PAM-*b*-PAA et la surface des particules. Une interaction directe n'est pas réaliste, les chaînes PAA et la silice étant toutes deux chargées négativement au pH de synthèse ( $\text{pH}=4,5$ ). Deux modèles pourraient expliquer l'ancrage du PAM-*b*-PAA, représentés schématiquement sur la Figure 52. Dans le modèle n°1, on considère que le bloc PAA est adsorbé à la surface de la silice via l'intermédiaire de l'OC. On forme alors une triple couche ionique, avec l'OC cationique intercalé entre la silice et le PAA anionique. Dans le modèle n°2, le bloc PAA du PAM-*b*-PAA est relié aux particules via l'embouchure des micelles PIC. On aurait alors des micelles avec un cœur coacervat constitué de PAA et d'OC, et une couronne mixte faite de chaînes POE ancrées dans la silice et de chaînes PAM orientées vers le solvant.

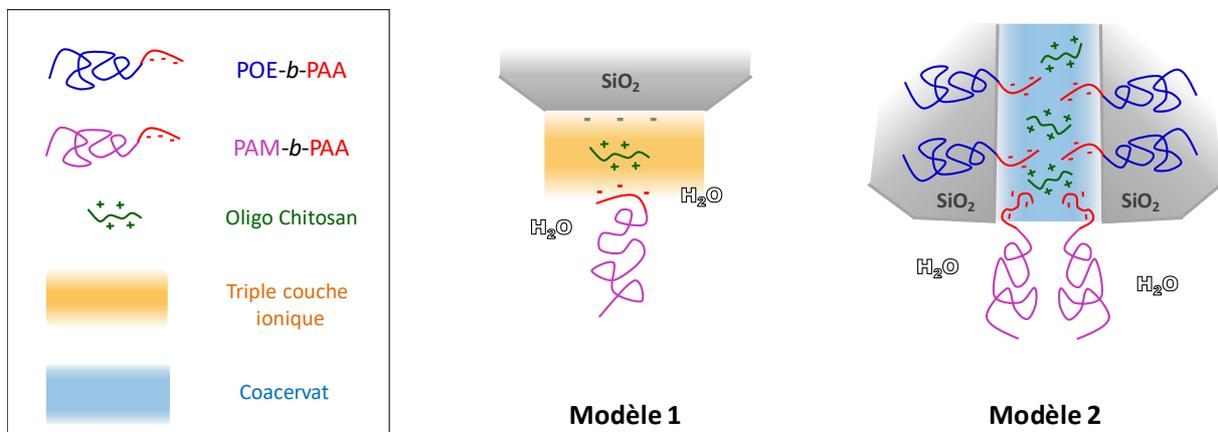


Figure 52 : schéma des modèles hypothétiques de l'interaction entre les chaînes PAM-*b*-PAA et la surface des particules. Dans le modèle 1, les charges négatives en surface de la silice correspondent aux fonctions silanolates ( $\text{pH}$  en solution  $>$   $\text{PIE}_{\text{silice}}$ ).

Discriminer ces deux modèles n'est pas trivial ; nous pouvons cependant tenter de le faire grâce aux résultats précédemment présentés. Premièrement, nous avons vu que l'effet de réduction de la taille des particules par le PAM-*b*-PAA est plus prononcé avec le POE-*b*-PAA de conformation linéaire qu'avec le PAPOE-*b*-PAA de conformation peigne. Cette différence est en désaccord avec le modèle n°1 dans lequel les rôles du PAM-*b*-PAA et des DHBC à base de POE sont complètement distincts ; au contraire, cette différence est compatible avec le modèle n°2 dans lequel le PAM-*b*-PAA fait partie des micelles structurantes. Deuxièmement, nous avons remarqué en partie I.1 que l'ajout de PAM-*b*-PAA augmentait la régularité de la porosité de surface, empêchant la formation de fentes de surface (Figure 41 et Figure 53). Un tel effet pourrait s'expliquer par la présence de PAM-*b*-PAA qui stabiliserait la morphologie de l'embouchure des pores à la surface des particules (modèle n°2).

Afin de confirmer ou infirmer ces modèles, nous avons répété la synthèse de HEXL-40 en différenciant l'ajout du PAM-*b*-PAA. Pour rappel, dans le procédé employé jusque-là, tous les composants sont dissouts ensemble dans l'eau puis laissés une heure à pH=2 pour hydrolyser le TEOS. Le pH est ensuite monté à 4,5 pour induire simultanément la formation des micelles et la condensation des précurseurs siliciques. Ici, nous créons deux méthodes alternatives à ce procédé, chacune conçue pour favoriser la formation de la couronne de PAM suivant le modèle n°1 ou n°2. Celles-ci sont représentées schématiquement Figure 54. La première alternative, que l'on nommera HEXL-40A, consiste à préparer en deux solutions distinctes le mélange POE-*b*-PAA + OC d'un côté et le mélange PAM-*b*-PAA + OC de l'autre. Le pH des deux solutions est ajusté à 2. Le TEOS est ajouté et hydrolysé 1h dans la solution contenant le PAM-*b*-PAA de sorte à favoriser au maximum l'interaction PAM-*b*-PAA / OC / silice. Le pH des deux mélanges est ensuite monté à 4,5, puis les deux suspensions sont immédiatement mélangées. Cette première alternative vise à favoriser la formation de la triple couche ionique

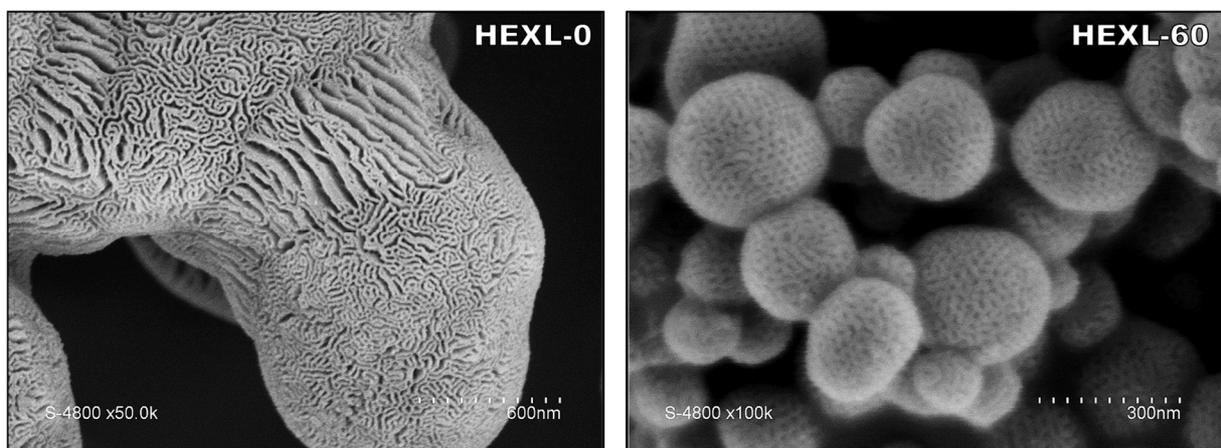


Figure 53 : clichés MEB du détail de la surface de particules hybrides issues de matériaux de structure hexagonale synthétisés avec ou sans PAM-*b*-PAA (zoom x50k pour HEXL-0 et x100k pour HEXL-60).

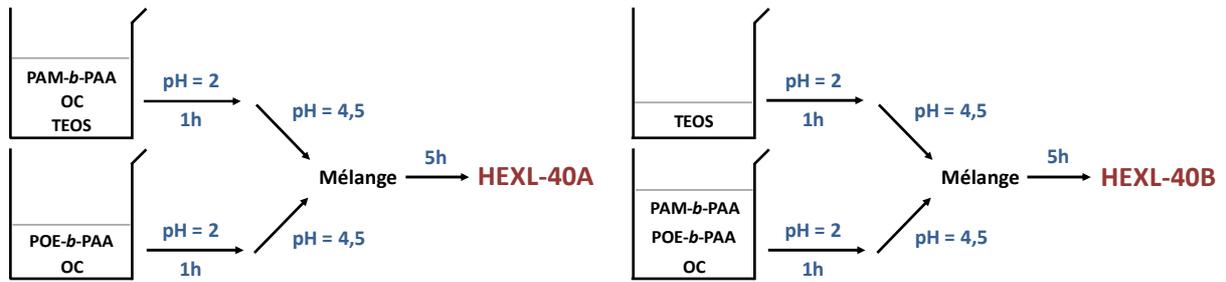


Figure 54 : schéma des méthodes de synthèse de HEXL-40A et HEXL-40B permettant de favoriser la formation de la couronne de PAM suivant le modèle n°1 ou n°2 respectivement (voir texte pour plus de détails). Dans les deux synthèses, le taux de PAM-*b*-PAA est de 40%.

du modèle n°1. Dans la seconde alternative, que l'on nommera HEXL-40B, l'intégralité des polymères (POE-*b*-PAA, PAM-*b*-PAA et OC) est dissoute dans une première solution aqueuse à pH=2. Le TEOS est hydrolysé séparément dans une seconde solution aqueuse à pH=2 pendant 1h. Le pH des deux solutions est ensuite monté à 4,5 en commençant par celle contenant les polymères, puis les solutions sont immédiatement mélangées. Cette deuxième alternative vise à favoriser au maximum l'interaction PAM-*b*-PAA / OC / PAA-*b*-POE et donc la formation de micelles à couronne mixte PAM/POE du modèle n°2.

Les clichés MET des particules calcinées obtenues avec ces deux procédés sont présentés sur la Figure 55 et les isothermes de sorption de diazote correspondants le sont en Figure 56. Dans l'échantillon HEXL-40A, les particules présentent des diamètres autour de 1  $\mu\text{m}$ , tandis que les particules de l'échantillon HEXL-40B ont des diamètres d'environ 200 nm. Cette différence majeure de taille de particules est également visible dans l'allure des isothermes de sorption obtenus dans la gamme des hautes pressions relatives. On note en effet un important volume adsorbé dans la gamme  $0,85 < p/p^\circ < 0,975$  pour HEXL-40B ( $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) mais pas pour HEXL-40A ( $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Ce phénomène est dû à l'adsorption inter-particulaire de diazote comme discuté au point II.B, et est d'autant plus marqué que les particules sont petites. Ceci permet de confirmer que l'échantillon HEXL-40B présente des particules plus petites que HEXL-40A, sans que l'analyse ne soit biaisée par l'échantillonnage de la MET.

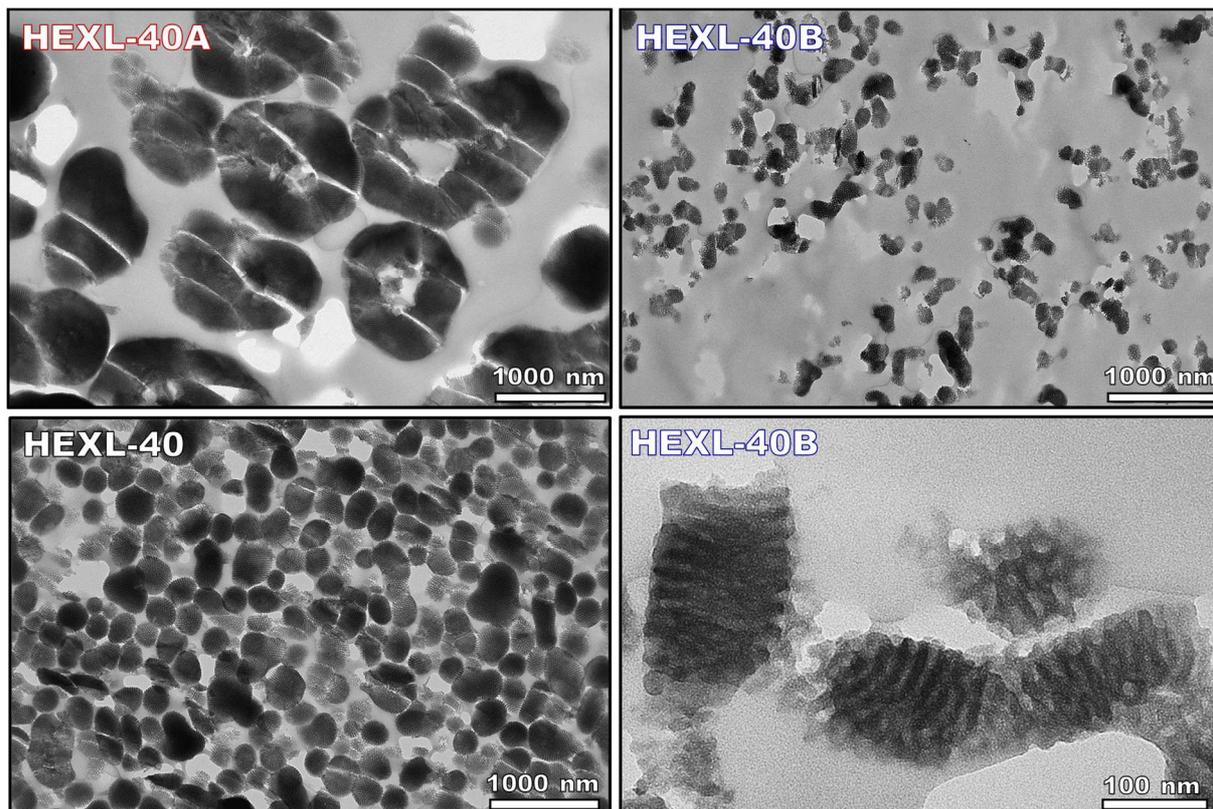


Figure 55 : clichés MET de coupes de matériaux calcinés de mésostructure hexagonale, synthétisés avec un assemblage {POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5 en employant 40% de PAM-*b*-PAA. Seul diffère le moment d'ajout du PAM-*b*-PAA (voir texte pour plus de détails).

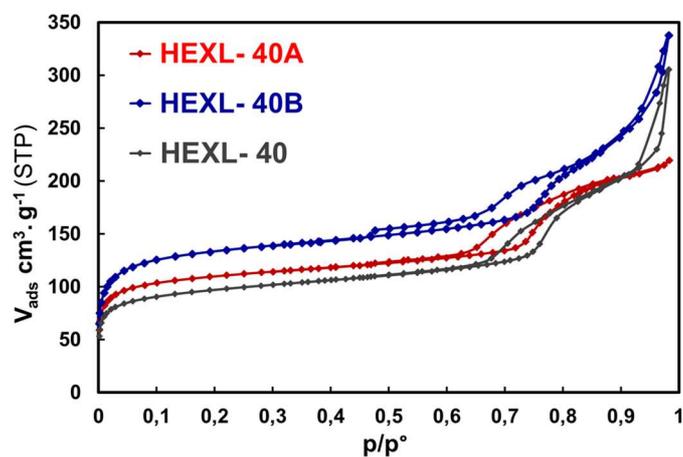


Figure 56 : isothermes d'adsorption-desorption de diazote des matériaux HEXL-40-A et HEXL-40-B après calcination

Propriétés	HEXL-40A	HEXL-40B	HEXL-40
$\Phi_{\text{MET}}$ (nm)	945	208	302
$V_{\text{inter}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,03	0,14	0,12

Tableau 31 : diamètres de particules mesurés en MET et volume d'adsorption de diazote mesuré dans la gamme  $0,85 < p/p^{\circ} < 0,975$  pour des matériaux HEXL-40, HEXL-40-A et HEXL-40-B après calcination

Les diamètres de particules mesurés en MET  $\Phi_{\text{MET}}$  et les volumes d'adsorption inter-particulaires  $V_{\text{inter}}$  sont donnés Tableau 31. On remarque que la méthode A entraîne la formation de grosses particules, avec des diamètres plus de trois fois supérieurs en moyenne à ceux de l'échantillon de référence HEXL-40 synthétisé suivant le protocole classique (945 nm contre 302 nm). Cet effet est confirmé par la diminution de  $V_{\text{inter}}$  de 0,12 à 0,03 cm<sup>3</sup>/g. On note d'ailleurs que la taille des particules obtenues est de l'ordre de grandeur de celles synthétisées sans PAM-*b*-PAA. La méthode A est donc inefficace pour former des nanoparticules. Au contraire, la méthode B permet d'obtenir des particules encore plus petites que celles de la référence HEXL-40, avec des diamètres de 208 nm contre 302 nm. La légère augmentation de  $V_{\text{inter}}$  confirme cette évolution.

Ainsi, la méthode B améliore l'efficacité du PAM-*b*-PAA pour diminuer la taille des particules, alors que la méthode A la réduit. Ces résultats appuient le modèle n°2. Plus l'interaction PAM-*b*-PAA / OC / PAA-*b*-POE est favorisée, plus l'on facilite la formation de micelles à couronne mixte, plus petites sont les particules obtenues. A l'inverse, séparer les deux types de DHBC initialement comme dans la méthode A défavorise la mixité des micelles, aboutissant à la formation de particules micrométriques.

Si l'on résume nos conclusions tirées jusque-là, on voit se dessiner une image assez précise des nanoparticules formées. Celles-ci sont structurées par des micelles PIC de POE-*b*-PAA et d'OC qui servent d'agent structurant à la silice. A l'embouchure des canaux micellaires, du PAM-*b*-PAA stabilise l'interface entre la particule et le solvant, avec le bloc PAA faisant partie du cœur des micelles et le bloc PAM orienté vers la solution. L'ensemble de ces chaînes PAM forme une couronne autour de la particule. A cause de sa mauvaise affinité avec la silice, cette couronne empêche la condensation des oligomères siliciques en solution à la surface de la particule. La croissance de la particule est ainsi stoppée. La couronne empêche également l'agrégation entre particules par stabilisation stérique. Les effets de la couronne sont corrélés à la formation de micelles mixtes et à la longueur des blocs PAM.

Ce modèle s'appuyant sur l'existence de micelles à couronne mixte PAM/POE permet de proposer une explication pour l'obtention de plus grosses particules pour la série de structure cubique que pour la série de structure hexagonale. La seule différence de conditions de synthèse entre les deux séries réside dans l'architecture du DHBC utilisé : le PAPOE-*b*-PAA à chaîne neutre de conformation peigne pour la structure cubique, et le POE-*b*-PAA à chaîne neutre linéaire pour la structure hexagonale. Le plus faible contrôle de croissance avec le PAPOE-*b*-PAA pourrait alors s'expliquer par une moindre mixité du mélange PAM/PAPOE comparé au mélange PAM/POE dans la couronne des micelles mixtes. Cela viendrait de la conformation peigne du bloc PAPOE, qui entraîne une plus grande concentration locale en

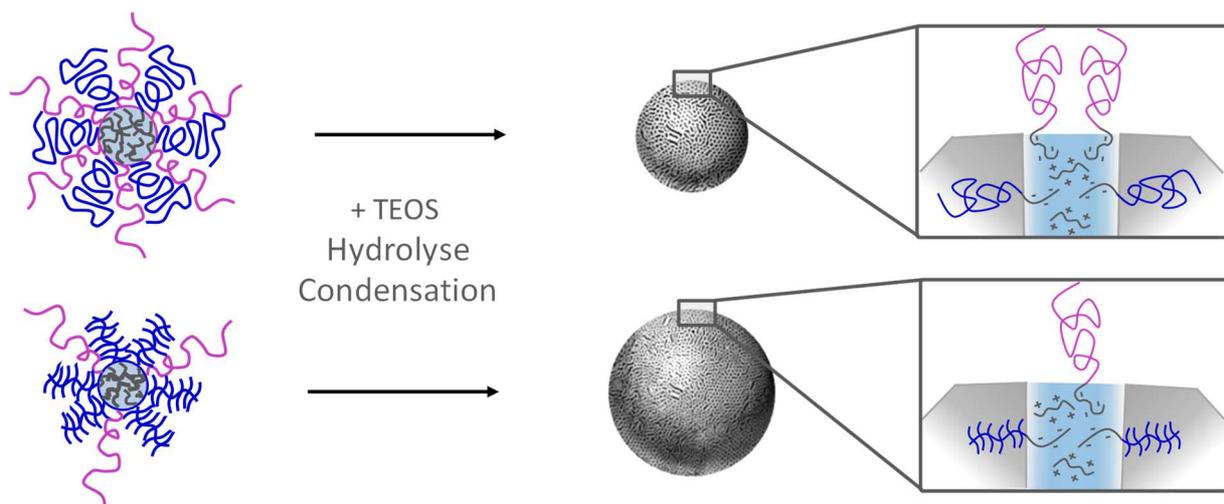


Figure 57 : représentation schématique de la corrélation entre mixité des micelles et la taille de particules finales suivant la conformation du DHBC structurant. Les chaînes roses représentent le PAM et les chaînes bleues le POE (linéaire) ou le PAPOE (peigne). Le fond bleu clair indique le coacervat. Le schéma n'est pas à l'échelle.

fonctions OE, augmentant ainsi l'incompatibilité avec le bloc neutre PAM.<sup>151</sup> Nous avons vu en XPS que la surface des particules de structure cubique est moins riche en fonctions amides que celle des particules de structure hexagonale, appuyant d'autant plus cette interprétation. Celle-ci est résumée schématiquement Figure 57.

En conclusion, le PAM-*b*-PAA interagit avec les particules via la complexation électrostatique des blocs PAA avec le cœur des micelles structurantes à l'embouchure des pores. Ainsi, la clé du contrôle de la taille des particules semble résider dans la capacité à former des micelles PIC à couronne mixte. Nous avons vu quels facteurs peuvent influencer cette mixité : quantités relatives initiales des DHBC, méthode de mélange des DHBC, architecture des DHBC. Pour en apprendre davantage sur ces micelles mites, nous proposons d'étudier leurs caractéristiques en solution, en l'absence d'espèces siliciques.

### II.3 Les micelles mixtes

Nous étudions ici la formation de micelles à couronne mixte PAM/POE. Ces micelles sont-elles présentes en solution ? Ou ne se forment-elles spécifiquement qu'à l'interface lors de la synthèse des particules ? Une façon de répondre à cette question est de déterminer si ces micelles à couronne mixte existent sans ajout de précurseurs siliciques. De manière générale, deux polymères neutres sont incompatibles, sauf lorsqu'ils sont de faible masse moléculaire.<sup>152</sup> La compatibilité des chaînes PAM/POE de faibles masses utilisées dans ce

travail peut cependant être défavorisée par la concentration du mélange, soit par l'utilisation de PAPOE soit lors de la précipitation du matériau.<sup>151,153</sup>

Une étude détaillée de la formation de micelles à couronne mixte sur un système {POE-*b*-PAA, PAM-*b*-PAA, OC2500} a été réalisée dans la thèse de A. Phimpachanh.<sup>134</sup> Les micelles formées ont été caractérisées par SAXS, RMN, MET et des tests de précipitation sélective ont été réalisés. Ces derniers ont fourni des résultats très démonstratifs sur la mixité du PAM et du POE dans les micelles. En ajoutant deux volumes de dioxane à un volume de solution aqueuse contenant un mélange {PAM-*b*-PAA+OC2500}, les micelles à couronne PAM formées précipitent de façon quantitative. En ajoutant deux volumes de dioxane à un volume solution aqueuse contenant un mélange {POE-*b*-PAA+PAM-*b*-PAA+OC2500} avec 50% de chaînes POE et 50% de chaînes PAM, aucune précipitation n'est observée. Ces résultats combinés aux autres caractérisations lui ont permis de conclure quant à la mixité des chaînes PAM et POE dans la couronne des micelles.

Pour appuyer ces résultats et étudier l'influence du taux de PAM-*b*-PAA, nous étudions par DLS les propriétés de suspensions contenant les 3 polymères POE-*b*-PAA, PAM-*b*-PAA et OC. Cette étude est décrite de façon complète et détaillée en annexe II.8. Brièvement, nous avons analysé les corrélogrammes des suspensions de référence faites d'une part de micelles de POE-*b*-PAA/OC ( $D_h=70$  nm) et d'autre part de PAM-*b*-PAA/OC ( $D_h=20$  nm). Nous avons ensuite analysé les mélanges de ces suspensions après un temps d'équilibre de 200h, et mesuré des corrélogrammes de profils intermédiaires à ceux des deux suspensions de référence, ordonnés suivant le taux de POE-*b*-PAA et de PAM-*b*-PAA. Nous avons attribué cet effet à la formation de micelles à couronne mixte PAM/POE.

En variant le mode de préparation des suspensions micellaires contenant à la fois du POE-*b*-PAA et du PAM-*b*-PAA, nous montrons que la formation de micelles mixtes est favorisée lorsque les DHBC sont mélangés initialement avec l'OC *avant* d'induire la micellisation en variant le pH. Ainsi, ce résultat suggère que le mode opératoire de la synthèse de matériau employé pour HEX-40B est le plus favorable à la formation des micelles mixtes : les DHBC sont mélangés ensemble avec l'OC, la micellisation est induite par variation de pH, *puis* les précurseurs siliciques sont ajoutés. Or nous avons vu que ce mode opératoire permet également de réduire la taille des nanoparticules obtenues, ce qui appuie d'autant plus le rôle fondamental des micelles à couronne mixte dans le contrôle de croissance des particules.

## II.4 Modèle proposé

Dans cette dernière sous-partie, nous proposons un mécanisme de formation des nanoparticules permettant de faire le lien entre le milieu de synthèse initial et le matériau final.

Nous proposons que l'organisation coopérative induite par le pH entraîne d'une part la formation de micelles à couronne mixte POE/PAM et d'autre part la ségrégation partielle des chaînes POE et PAM. Cette ségrégation est causée par l'augmentation de la concentration locale en micelles défavorisant la compatibilité POE/PAM<sup>151</sup> et par l'interaction avec les espèces siliciques. Ces dernières interagissent spécifiquement avec les blocs POE, formant des domaines POE/silice à mesure que l'interface hybride se crée et que les micelles s'agrègent. Le système est alors encore très labile. L'interaction PAM/eau étant plus favorable que l'interaction PAM/silice, les chaînes de PAM-*b*-PAA des micelles mixtes se séparent des chaînes de POE-*b*-PAA et se localisent en surface de la particule en formation, en contact avec l'eau. La condensation des espèces siliciques mène donc à une ségrégation des couronnes micellaires mixtes PAM/POE/eau en 1) des domaines silice/POE qui structurent la particule, et 2) des domaines hydrophiles eau/PAM qui forment l'interface avec le solvant et inhibent la croissance de la particule, ce qui est représenté sur la Figure 58.

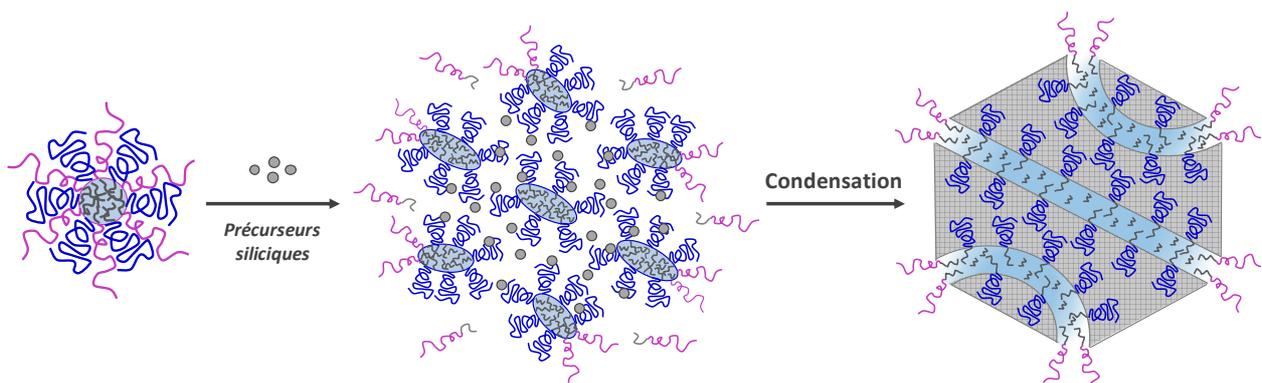


Figure 58 : schéma vu en coupe du modèle de réorganisation micellaire lors de la formation des particules. Les précurseurs siliciques (en gris) interagissent préférentiellement avec les chaînes POE (en bleu) pour former l'interface hybride mésos structurée. Les chaînes PAM (en rose) restent ancrées à l'interface eau/particule via le coacervat ou sont déplacées en solution ; elles conservent ainsi leur hydratation. Dans ce schéma, les micelles mixtes sont formées avant l'ajout des précurseurs siliciques, comme pour la synthèse de HEXL-40B. Les chaînes PAA et l'OC sont représentés en gris et le cœur coacervat des micelles en bleu clair. Le schéma n'est pas à l'échelle.

Ce modèle de réorganisation et de séparation des couronnes micellaires mixtes permet d'interpréter les évolutions texturales des matériaux finaux. Nous avons remarqué au point I.2 un épaissement des murs siliciques lorsque le taux de PAM-*b*-PAA augmente. Nous suggérons que cette évolution pourrait être due à la diminution de l'affinité entre les micelles structurantes et les précurseurs siliciques lors de la formation de l'interface hybride à cause du PAM-*b*-PAA. Nous avons également remarqué une diminution du diamètre des mésopores pour les matériaux de mésostructure hexagonale. Cette diminution serait due aux plus faibles  $D_h$  et  $N_{agg}$  des micelles à couronne PAM/POE comparés à ceux des micelles à couronne POE pure. Les plus faibles évolutions avec le taux de PAM-*b*-PAA observées sur les matériaux de mésostructure cubique seraient quant à elles dues à la plus faible intégration du PAM-*b*-PAA dans les micelles structurantes.

### III Généralisation de la méthode à des nanoparticules de diverses mésostructures

Nous souhaitons vérifier si notre méthode de synthèse de nanoparticules par ajout de PAM-*b*-PAA est applicable aux autres mésostructures identifiées au chapitre III. Selon notre modèle, le mécanisme est *a priori* valide quelle que soit la structure finale des particules formées. Pour vérifier cela, nous reprenons les conditions de synthèse des matériaux HEXP et LAM qui permettent de former respectivement une mésostructure hexagonale et lamellaire. Nous remplaçons pour cela 40% du PAPOE-*b*-PAA ou du POE-*b*-PAA par du PAM-*b*-PAA ; les matériaux obtenus sont nommés HEXP-40 et LAM-40 (conditions de synthèse Tableau 32).

CODE	DHBC	$\frac{n_{PAM}}{n_{PAM} + n_{POE}}$	OC	pH
<b>HEXP-40</b>	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	40%	7500	5,0
<b>LAM-40</b>	POE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	40%	7500	5,5

Tableau 32 : terminologies des échantillons et conditions de synthèse associées

Les clichés MEB des matériaux HEXP-40 et LAM-40 en Figure 60 et Figure 59 montrent des nanoparticules sphériques de taille homogène, de 509 nm de diamètre pour HEXP-40 et de 348 nm de diamètre pour LAM-40 (diamètres moyens calculés sur 300 particules). Sur les clichés MET (Figure 59 et Figure 60), les deux matériaux présentent une mésostructure

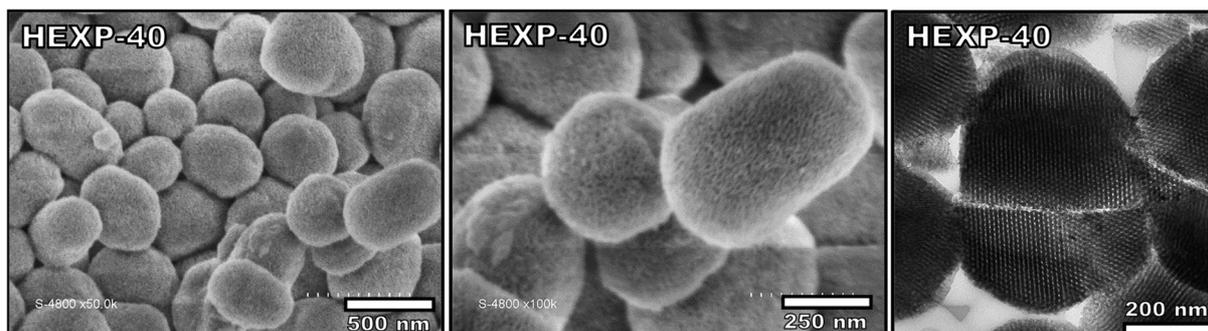


Figure 59 : clichés de microscopie électronique de LAM-40. Les clichés de gauche et du milieu sont pris au MEB sur le matériau hybride. Le cliché de droite est pris au MET sur une coupe du matériau calciné. LAM-40 est synthétisé avec un assemblage  $\{POE_{10000}-b-PAA_{2880} + PAM_{10000}-b-PAA_{2880} + OC7500\}$  à pH=5,5 avec 40% de chaînes PAM-*b*-PAA.

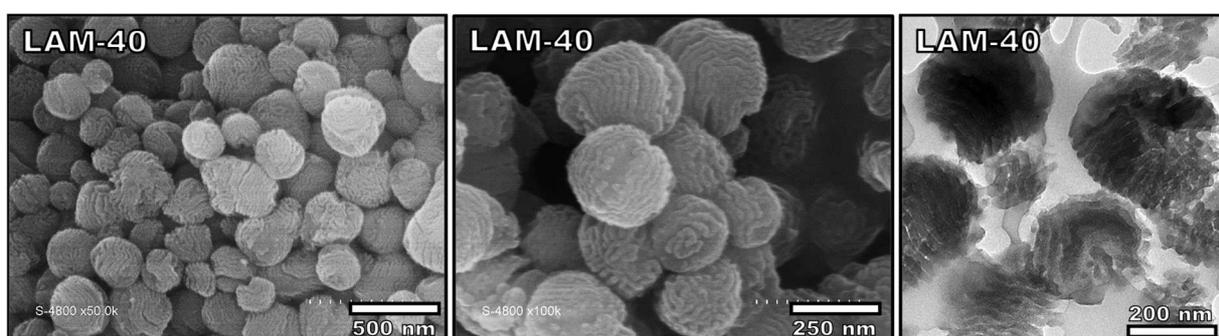


Figure 60 : clichés de microscopie électronique de HEXP-40. Les clichés de gauche et du milieu sont pris au MEB sur le matériau hybride. Le cliché de droite est pris au MET sur une coupe du matériau calciné. HEXP-40 est synthétisé avec un assemblage  $\{PAPOE_{10000}-b-PAA_{2880} + PAM_{10000}-b-PAA_{2880} + OC7500\}$  à pH=5,0 avec 40% de chaînes PAM-*b*-PAA.

ordonnée sur toute la distance des particules, de nature hexagonale pour HEXP-40 et de nature lamellaire pour LAM-40.

Nous vérifions la qualité de la structuration par SAXS ; les diffractogrammes obtenus sont représentés en Figure 61 et comparés aux matériaux microparticulaires synthétisés dans les mêmes conditions sans PAM-*b*-PAA. Le même nombre de raies de diffraction est observable entre LAM-0 et LAM-40 et entre HEXP-0 et HEXP-40, confirmant la conservation de l'organisation structurale des nanoparticules. Les isothermes de sorption de diazote des microparticules et nanoparticules calcinées sont représentés en Figure 61. Entre HEXP-0 et HEXP-40, nous observons respectivement : une perte de  $V_{més0}$  de 0,50 cm<sup>3</sup>/g à 0,36 cm<sup>3</sup>/g, une diminution de  $d_{ads}$  de 6,9 nm à 5,5 nm et une augmentation de  $V_{inter}$  de 0,01 cm<sup>3</sup>/g à 0,05 cm<sup>3</sup>/g. Ces trois évolutions sont similaires à celles observées pour les matériaux des séries CUB et HEXL au point I.2. Les isothermes des matériaux LAM-0 et LAM-40 ne permettent pas de mesurer la mésoporosité à cause de l'effondrement de la mésostructure lamellaire à la calcination. On remarque toutefois une augmentation de  $V_{inter}$  de 0,03 cm<sup>3</sup>/g à 0,12 cm<sup>3</sup>/g de LAM-0 à LAM-40 respectivement, en accord avec la diminution de taille des particules.

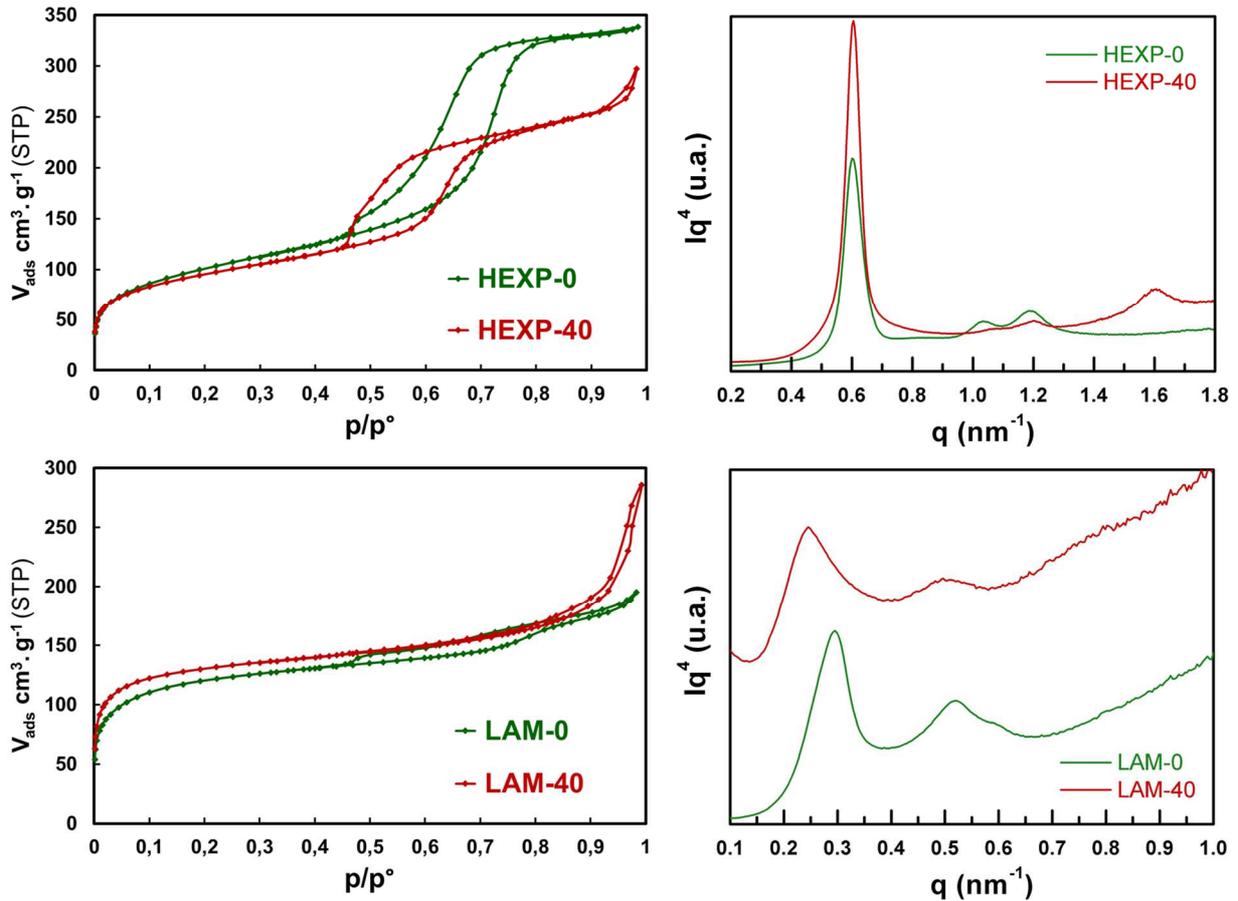


Figure 61 : isothermes de sorption d'azote et diffractogrammes SAXS des matériaux calcinés.

Les diamètres moyens des particules de HEXP-40 et LAM-40 sont comparés à ceux de CUB-40 et HEXL-40 en Figure 62. Deux groupes apparaissent alors, discriminés par leur taille moyenne de particules : d'un côté HEXP-40 et CUB-40 avec  $\Phi_{\text{TEM}} > 500$  nm, et de l'autre LAM-40 et HEXL-40 avec  $\Phi_{\text{TEM}} < 350$  nm. Ces deux groupes se distinguent par le type de DHBC à base de POE utilisé dans la synthèse : le PAPOE-*b*-PAA de conformation peigne pour HEXP-40 et CUB-40, ou le POE-*b*-PAA de conformation linéaire pour LAM-40 et HEXL-40. Ce résultat est en parfait accord avec notre modèle de contrôle de croissance des particules par les micelles à couronne mixtes PAM/POE ou PAM/PAPOE. En effet, la mixité PAM/POE est plus favorable que la mixité PAM/PAPOE, entraînant une plus grande incorporation des chaînes à base de PAM dans le système structurant. La formation de l'interface mixte POE+silice/PAM+eau sera favorisée, inhibant alors davantage la croissance des particules.

En conclusion, l'ajout de PAM-*b*-PAA réduit la taille des particules obtenues tout en conservant l'ordre de la mésostructure, quel qu'en soit le type. L'efficacité du contrôle de taille réside principalement dans la formation de micelles à couronne mixte incluant des chaînes PAM.

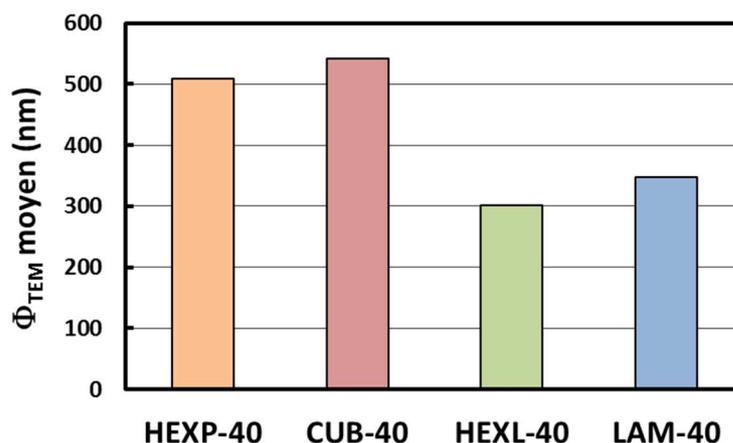


Figure 62 : diamètres moyens mesurés en MET des nanoparticules obtenues avec 40% de PAM-*b*-PAA en fonction de leur mésostructure.

## IV Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté le développement d'une méthode originale de contrôle de la taille de (nano)particules de SMO structurées par des micelles PIC. En remplaçant un taux croissant de polymère structurant POE-*b*-PAA ou PAPOE-*b*-PAA par du PAM-*b*-PAA, nous avons formé des particules de plus en plus petites, jusqu'à 200 nm environ. Cette méthode fonctionne quel que soit le type de mésostructure des particules (lamellaire, hexagonale, cubique) et permet de conserver à la fois sa nature et sa qualité d'organisation. Nous avons ensuite étudié les interactions entre constituants pour proposer un mécanisme de contrôle de croissance. Lors de l'organisation coopérative du système, des micelles à couronne mixte POE/PAM se forment. La condensation des espèces siliciques et la concentration du système induisent une ségrégation en domaines silice/POE qui structurent la particule et en domaines eau/PAM localisés en surface. Le PAM-*b*-PAA reste lié aux particules en participant à la formation de micelles à couronne mixte à l'embouchure des pores. Les chaînes PAM forment alors une couronne autour de la particule, inhibant sa croissance et la stabilisant de façon stérique.

Une telle méthode de contrôle de taille de particules de SMO impliquant la formation de micelles à couronne mixte n'a jamais été rapportée à notre connaissance dans la littérature. L'intérêt majeur est la possibilité de former des nanoparticules bien individualisées et non agrégées, présentant à la fois une taille contrôlée, des pores larges et une mésostructure bien ordonnée. Dans notre système, l'inconvénient principal est le faible rendement de l'agent stabilisateur (ici le PAM-*b*-PAA). Pour y pallier, le procédé de synthèse pourrait être optimisé

pour favoriser au maximum la formation de micelles à couronne mixte. Finalement, cette méthode pourrait être transposée à d'autres familles de silices mésoporeuses. Dans le cas des SBA par exemple, il faudrait alors remplacer une partie de l'agent structurant de type  $POE_x-POP_y-POE_x$  par un copolymère  $PAM_x-POP_y-PAM_x$ . Il est toutefois envisageable que la mixité entre l'agent structurant et l'agent stabilisateur soit plus faible que dans le cas des micelles PIC, car les interactions hydrophobes entre blocs POP pourraient ne pas suffire à compenser l'incompatibilité entre PAM et POE.



# Contrôle de la fonctionnalisation

---



# Chapitre V : contrôle de la fonctionnalisation

Le procédé MésoPIC permet de synthétiser des silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polymères de façon dense et homogène spécifiquement dans les mésopores, le tout via une méthode one-pot éco-compatible. Dans les chapitres III et IV, nous avons décrit les travaux permettant de contrôler respectivement l'organisation structurale et la taille des particules formées. Dans ce chapitre, nous exposerons l'étude de la fonctionnalisation des matériaux.

Pour obtenir des matériaux fonctionnels, les micelles PIC doivent être dissociées après la formation du matériau mésostructuré : c'est l'étape finale du procédé MésoPIC (Figure 63). L'auxiliaire de micellisation, dans notre cas l'oligochitosan, est alors éliminé pour libérer la mésoporosité et révéler les fonctions acides du DHBC.

Dans ce chapitre, nous exposerons en premier lieu le travail d'optimisation de cette étape finale d'extraction de l'OC sur des matériaux synthétisés au Chapitre III. Les propriétés structurales et chimiques des matériaux fonctionnels obtenus seront caractérisées et comparées à des références issues de la littérature. Le procédé d'extraction optimisé sera ensuite appliqué aux nanomatériaux synthétisés au Chapitre IV dans l'objectif d'obtenir des nanoparticules de SMO fonctionnelles. Puis, nous élargirons le procédé MésoPIC à la synthèse de SMO fonctionnalisées par des polyacides forts. La stabilité de ces divers matériaux sera ensuite évaluée (temps, température). Pour conclure ce chapitre, nous évaluerons le potentiel de ces matériaux en présentant des premiers résultats de performances en adsorption, catalyse et conduction protonique.

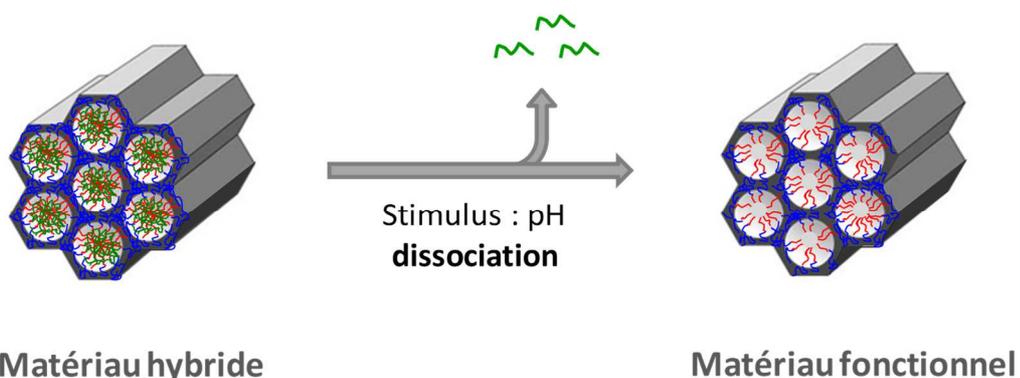


Figure 63 : Obtention des matériaux fonctionnalisés par des polymères via l'étape finale du procédé MésoPIC et appellations des matériaux correspondants.

## I Formation de matériaux fonctionnels acides faibles

Nous commencerons par décrire l'optimisation de l'étape d'extraction de l'OC permettant d'obtenir des matériaux fonctionnels, puis ceux-ci seront finement caractérisés. Cette étude est réalisée sur les matériaux HEXP-0 et HEXL-0 de mésostructure hexagonale 2D et sur le matériau CUB-0 de mésostructure cubique sphérique.

### I.1 Extraction de l'OC et compositions résultantes

Le défi relevé dans cette partie consiste à dissocier les micelles PIC dans les matériaux, pour extraire sélectivement l'OC tout en conservant un maximum de DHBC ancré dans les pores. Nous avons vu au Chapitre III que la plage de micellisation en solution aqueuse d'un système {PAPEO-*b*-PAA + OC 7500} en fonction du pH s'étend de 4 à 6,3 (Figure 18). Pour dissocier les micelles PIC dans les matériaux hybrides, on peut alors choisir de les disperser en solution à un pH situé en dehors de cette plage de micellisation. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur la dissociation en milieu acide, permettant une meilleure sélectivité d'extraction de l'OC.<sup>125,128</sup> En effet, l'interaction POE-silice est favorisée en milieu acide, permettant de mieux conserver le DHBC dans le matériau ; également, un milieu alcalin nuit à la stabilité de la silice et donc à la structure du matériau.

Nous étudierons deux protocoles de dissociation : un mis au point par E. Molina lors de sa thèse et un nouveau développé lors de ma thèse. Le premier procédé que nous appellerons « *ex situ* » consiste à disperser le matériau hybride séché dans une solution aqueuse (4 g/l) à pH=2,2 en présence de NaCl (1 mol/l) et à laisser la dispersion sous agitation pendant 48h à 30°C. Notons que l'ajout de sel permet d'écranter les charges et de faciliter la dissociation des micelles PIC. Le second procédé que nous appellerons « *in situ* » est décrit de façon détaillée en Annexe III.2 ; brièvement, il consiste à disperser le matériau hybride obtenu en fin de synthèse *avant séchage* dans une solution aqueuse (4 g/l) à pH=1,0 en présence de NaCl (1 mol/l) à 30°C. La dispersion est agitée puis séparée par centrifugation ; cette étape est renouvelée deux fois et le matériau final est rincé à l'eau distillée pour éliminer l'acide en surface.

Le protocole d'extraction *ex situ* est mis en œuvre sur les matériaux HEXP-0 et CUB-0. Les compositions des matériaux obtenus et les pourcentages de composants extraits sont donnés Tableau 33. Pour le protocole *in situ*, on ne peut déterminer rigoureusement des pourcentages d'extraction car l'extraction *in situ* se fait directement après synthèse du matériau traité en milieu acide, sans analyse préalable. Dans ce cas, on étudiera simplement la composition des

matériaux obtenus après extraction, donnée Tableau 34. Ces matériaux sont nommés HEXP-0-f, CUB-0-f et HEXL-0-f (« f » pour fonctionnel) correspondant à des synthèses de matériaux réalisées dans les mêmes conditions que HEXP-0, CUB-0 et HEXL-0 respectivement.

Matériau	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>			mg <sub>DHBC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>		
	Hybride	Lavé	% extraction	Hybride	Lavé	% extraction
HEXP-0 <sup>a</sup>	238	117	51%	853	674	21%
CUB-0 <sup>a</sup>	189	92	51%	795	622	22%

Tableau 33 : composition des matériaux hybrides et des matériaux lavés selon le protocole *ex situ* (pH=2,2, [NaCl]=1M, 48h, 30°C). <sup>a</sup> Ici les matériaux HEXP-0 et CUB-0 sont issus d'un lot de synthèse différent des matériaux HEXP-0 et CUB-0 des chapitres III et IV, mais les conditions de synthèse sont identiques : {PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC7500} à pH=5,0 pour HEXP-0 et {PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5 pour CUB-0.

Matériau fonctionnel après extraction <i>in situ</i>	%m SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DHBC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mmol <sub>AA</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
HEXP-0-f	60%	0	440	1,4
CUB-0-f	55%	19	589	1,9
HEXL-0-f	59%	0	548	1,7

Tableau 34 : composition des matériaux fonctionnels obtenus après extraction selon le protocole *in situ* (pH=1,0, [NaCl]=1M, plusieurs lavages, 30°C). HEXP-0-f est formé avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC7500} à pH=5,0 ; CUB-0-f avec {PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5 ; HEXL-0-f avec {POE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5.

Dans le cas du protocole d'extraction *ex situ* (Tableau 33), l'OC est seulement extrait à hauteur de 51% sur les matériaux HEXP-0 et CUB-0. Le DHBC, lui, reste à plus de 75% de sa quantité initiale au sein du matériau. Ces conditions d'extraction permettent donc d'éliminer plus d'OC que de DHBC et de conserver une majeure partie de l'agent fonctionnel dans le matériau final. Toutefois, l'efficacité d'extraction de l'OC porogène est insuffisante : environ la moitié de la quantité reste dans le matériau, limitant fortement les applications potentielles.

Avec le protocole d'extraction *in situ*, les deux échantillons de mésostructure hexagonale obtenus HEXP-0-f et HEXL-0-f présentent une teneur nulle en OC après extraction. Pour ces deux échantillons, l'extraction *in situ* de l'OC est donc optimale. L'échantillon CUB-0-f montre lui une teneur en OC de 19 mg<sub>OC</sub>/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub> indiquant que l'extraction d'OC n'est pas totale. Cela

pourrait venir de la nature de la mésostructure, présentant des restrictions géométriques aux interconnexions entre pores sphériques, défavorisant la diffusion de l'OC à l'extérieur des particules. Cette quantité reste toutefois faible et correspond à un rapport N/AA de 0,06 signalant qu'au maximum 6% des fonctions AA peuvent être complexées par une molécule d'OC. La quantité finale de DHBC dans les matériaux est comprise entre 440 et 600  $\text{mg}_{\text{DHBC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ . On remarque que ces quantités sont inférieures de 26% et 48% à celles mesurées dans les matériaux hybrides non lavés CUB-0 et HEXP-0 respectivement, indiquant qu'une partie du DHBC est également éliminée lors des étapes d'extraction. Cependant, les taux de fonctionnalisation correspondants sont relativement élevés, étant compris entre 1,4 et 1,9 mmol de fonctions acides par gramme de  $\text{SiO}_2$ . Ce taux est plus élevé pour le matériau CUB-0-f de mésostructure cubique, en cohérence avec une plus faible perte de composants par diffusion due à la géométrie des pores. A l'inverse, le taux le plus faible est obtenu pour le matériau HEXP-0-f qui présente une valeur de  $\text{mg}_{\text{DHBC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  48% inférieure à son homologue non lavé (HEXP-0) suggérant une perte importante de DHBC lors du procédé d'extraction. Cela peut ici s'expliquer par le pH de condensation supérieur à celui des autres échantillons (5,0 contre 4,5), diminuant l'interaction entre les chaînes PAPOE et la silice ce qui réduirait leur ancrage et favoriserait donc leur élimination.

Si l'on compare l'efficacité des deux protocoles d'extraction, on remarque que le protocole *in situ* permet une élimination nettement meilleure de l'OC que le protocole *ex situ*, bien qu'une plus grande partie du DHBC soit perdu. Cette meilleure extraction peut être attribuée notamment à la diminution du pH de lavage à 1,0. En effet à ce pH, la silice se retrouve chargée positivement en surface par formation de groupements  $\text{Si-OH}_2^+$  ( $\text{pH} < \text{PIE}$ ), favorisant l'extraction de l'OC lui aussi cationique par répulsion électrostatique. La suppression du séchage avant extraction ou l'augmentation du nombre d'étapes (de un lavage à trois lavages successifs) peuvent également être à l'origine d'une plus grande extraction des composants organiques, expliquant éventuellement la plus grande perte de DHBC.

Au bilan, le protocole de lavage *in situ* permet une extraction totale de l'OC pour les deux échantillons aux pores cylindriques de structure hexagonale, et une extraction quasi totale pour le matériau aux pores sphériques. La sélectivité est relativement bonne, permettant de conserver jusqu'à 589  $\text{mg}_{\text{DHBC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  (CUB-0-f) dans le matériau fonctionnel final, fournissant des taux de fonctionnalisation compris entre 1,4 à 1,9  $\text{mmol}_{\text{AA}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ . Nous conserverons donc ce protocole dit « *in situ* » dans la suite du chapitre pour former des matériaux fonctionnels. Nous distinguerons ainsi les matériaux dits « **hybrides** » dans lesquels l'OC n'aura pas été extrait des matériaux dits « **fonctionnels** » ayant subi le protocole de lavage *in situ*. Le procédé est simple dans son ensemble et ne nécessite pas de solvant organique. On peut souligner

l'usage de solutions acides salines, qui constituerait un inconvénient pour un éventuel accroissement d'échelle. Notons toutefois qu'ici le procédé a été optimisé sur un aspect d'efficacité et non d'impact environnemental ; ce dernier point serait à prendre en compte pour un développement ultérieur. On peut envisager par exemple un procédé d'électrodialyse, permettant de séparer le matériau fonctionnel d'un côté et un sel d'OC de l'autre, facilitant par ailleurs la récupération de ce dernier pour une nouvelle synthèse.

## I.2 Caractérisation des matériaux fonctionnels

L'extraction de l'OC a permis de former des matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des chaînes de polyacides. Nous proposons de caractériser finement ces matériaux originaux en étudiant l'accessibilité des fonctions acides faibles et la texture des particules. Nous en déduisons ainsi la densité de fonctionnalisation dans les mésopores.

### I.2.1 Intégrité et accessibilité des fonctions

#### I.2.1.1 Vérification de l'intégrité des DHBC

Nous souhaitons tout d'abord vérifier si le procédé de lavage n'a pas endommagé les chaînes polymères. Pour cela, les matériaux HEXP-0-f et HEXL-0-f sont analysés par IR-ATR et les spectres obtenus sont comparés à ceux des DHBC PAPOE-*b*-PAA (Figure 64) et POE-*b*-PAA (Figure 65).

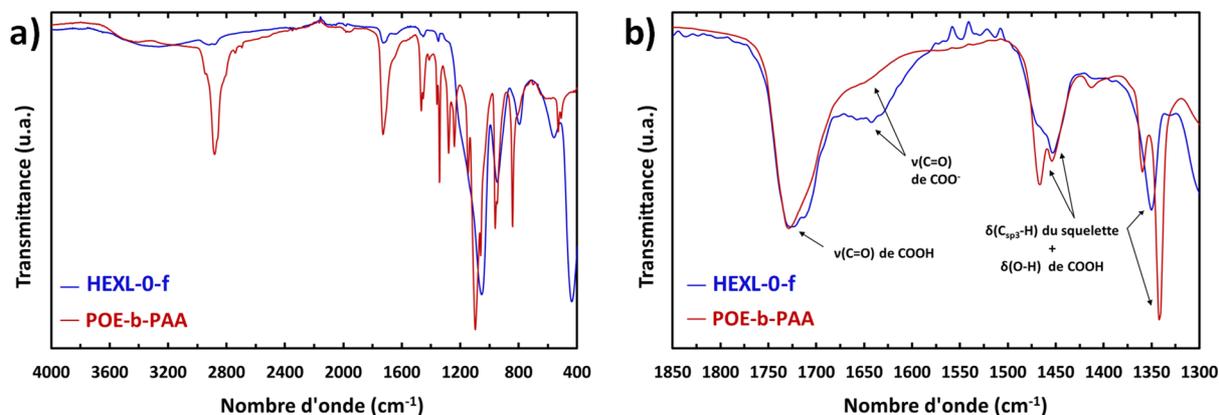


Figure 64 : spectres IR-ATR en transmittance de l'échantillon HEXP-0-f et du PAPOE-*b*-PAA  
 a) sur la gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  b) normalisés sur la gamme de 1300 à 1850  $\text{cm}^{-1}$

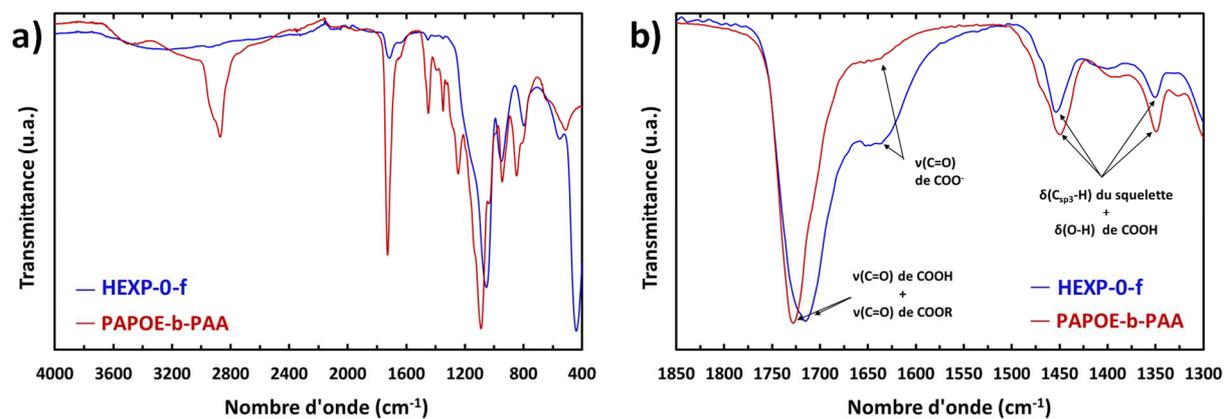


Figure 65 : spectres IR-ATR en transmittance de l'échantillon HEXL-0-f et du POE-b-PAA  
 a) sur la gamme de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> b) normalisés sur la gamme de 1300 à 1850 cm<sup>-1</sup>

Pour repérer une éventuelle dégradation du DHBC dans le matériau par rupture des liaisons esters, nous pouvons comparer les intensités relatives des bandes de vibrations des liaisons ethoxy et celles des liaisons acides carboxyliques. Cependant, les bandes de vibration des ethoxy sont situées vers 1100 cm<sup>-1</sup> et sont recouvertes dans les matériaux par les bandes très intenses de la silice. Nous choisissons donc de nous focaliser sur la gamme de 1300 à 1850 cm<sup>-1</sup> où la silice n'absorbe pas. Les intensités sont alors normalisées par rapport au maximum d'absorption de la bande d'élongation  $\nu_{\text{COOH}}$  vers 1720 cm<sup>-1</sup>. On note que dans ce cas, l'intensité relative de la même vibration sur les fonctions déprotonées ( $\nu_{\text{COO}^-}$ , 1640 cm<sup>-1</sup>) est plus élevée dans les matériaux que dans les DHBC correspondants, signifiant un taux d'ionisation supérieur. Les massifs à 1450 cm<sup>-1</sup> et 1350 cm<sup>-1</sup> correspondent aux déformations à la fois du squelette carboné ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ) et de la liaison OH des acides ( $\delta_{\text{COH}}$ ). L'attribution exacte n'est ici pas possible. Toutefois, on observe que toutes les bandes de vibration présentes sur les spectres des DHBC sont également observables sur les spectres des matériaux fonctionnels. Ce constat indique que les chaînes de DHBC ne sont pas altérées de façon significative par l'ensemble du procédé de synthèse, extraction de l'OC incluse.

### I.2.1.2 Dosage des fonctions acides

Nous cherchons désormais à mesurer l'accessibilité des fonctions acides dans les matériaux. Pour cela, nous réalisons un dosage pH-métrique et conductimétrique de l'échantillon CUB-0-f dispersé dans de l'eau déionisée. Le pH du milieu est d'abord monté à 10,2 par ajout d'une solution de soude. Le dosage est ensuite réalisé par ajouts successifs d'une solution de HCl ( $C_{\text{HCl}} = 8,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l) ; les courbes de pH et de conductivité obtenues en fonction du volume ajouté sont représentées sur la Figure 66. Notons qu'ici nous dosons les fonctions carboxylates

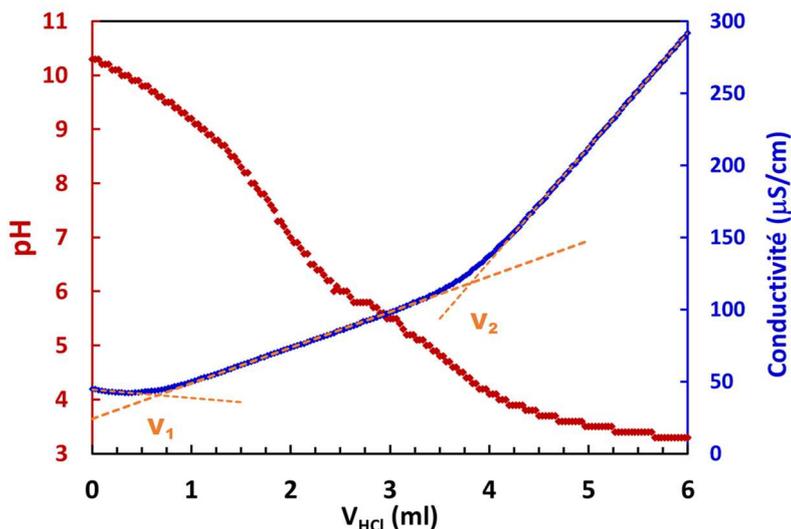


Figure 66 : courbe de titrage pH-métrique (en rouge) et conductimétrique (en bleu) du matériau CUB-0-f dispersé dans de l'eau déionisée (26,2 mg dans 30 ml). Le dosage est fait par ajout d'une solution de HCl ( $C = 8,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Les lignes pointillées en orange indiquent les portions linéaires servant à définir le volume équivalent  $V_E$  avec  $V_E = V_2 - V_1$ .

sous leur forme de base conjuguée. Le dosage direct des fonctions acides carboxyliques par une solution titrante basique a été réalisé mais ne permet pas de déterminer avec précision de volume équivalent.

Sur la courbe conductimétrique de la Figure 66, on distingue trois portions linéaires. Les intersections de ces droites sont nommées  $V_1$  et  $V_2$  et leurs valeurs sont calculées avec les équations des droites de régression linéaires. Le premier segment, entre  $V_0 = 0$  ml et  $V_1 = 0,67$  ml, est décroissant. Il correspond à la neutralisation d'espèces  $\text{HO}^-$  libres en solution. Cette présence de  $\text{HO}^-$  libres signifie que l'intégralité des fonctions acides accessibles du DHBC étaient sous forme carboxylates à  $V_0$ . Le second segment, de  $V_1 = 0,67$  ml à  $V_2 = 3,81$  ml est croissant. Il correspond ici à la reprotonation des fonctions carboxylates du DHBC, induisant le relargage des ions  $\text{Na}^+$  condensés sur le PAA et l'ajout des contre-ions  $\text{Cl}^-$  provenant de l'acide chlorhydrique. Finalement, de  $V_2$  à la fin du dosage, la conductivité augmente de nouveau linéairement mais plus fortement. Cela montre la présence d'ions  $\text{H}^+$  libres en solution, présentant une meilleure conductivité ionique que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , et confirme ainsi la fin de la reprotonation des fonctions carboxylates du DHBC.

Le volume équivalent  $V_E$  est alors déterminé par  $V_E = V_2 - V_1$ . Nous trouvons un volume équivalent de 3,15 ml pour une solution d'HCl de concentration  $8,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Cela donne une quantité de fonctions de  $2,80 \cdot 10^{-7}$  mol pour une masse de matériau de 26,2 mg, soit un taux de fonctions acides accessibles de  $1,07 \text{ mmol}_{\text{AA}}/\text{g}_{\text{mat}}$ . En exprimant ce taux par rapport à la masse de  $\text{SiO}_2$  on obtient **1,94 mmol<sub>AA</sub>/g<sub>SiO2</sub>**. La quantification par analyse élémentaire avait

donné un taux de fonction acide total de  $1,9 \text{ mmol}_{\text{AA}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  pour ce matériau (Tableau 34, CUB-0-f). L'égalité de ces deux valeurs démontre clairement l'accessibilité des fonctions acides du DHBC dans le matériau fonctionnel CUB-0-f par des petites molécules. Or ce dernier présente une mésostructure cubique avec des restrictions ainsi que des tailles de particules micrométriques, ce qui en fait *a priori* le matériau dont les fonctions sont les plus difficilement accessibles. On peut donc raisonnablement extrapoler les résultats de cet échantillon aux autres matériaux fonctionnels.

## 1.2.2 Structures des particules

Nous vérifions maintenant l'organisation structurale des matériaux fonctionnels par MET et par SAXS. Notons que les analyses ont été effectuées directement sur les matériaux séchés après extraction *in situ* de l'OC, sans passer par une étape de calcination.

Les clichés MET des coupes des matériaux fonctionnels acides faibles sont représentés sur la Figure 67. On remarque que les particules issues de tous les échantillons possèdent une mésostructure ordonnée à longue distance. La nature de la mésostructure est identique à celle des matériaux calcinés synthétisés dans les mêmes conditions et étudiés au chapitre III. La nature des deux phases hexagonales et de la phase cubique est donc respectée. Le contraste électronique entre la silice et les mésopores est toutefois moins fort que sur les clichés d'échantillons calcinés, dû à la présence du DHBC dans la porosité. HEXL-0-f présente des mésopores sensiblement plus larges que HEXP-0-f et CUB-0-f, dus à l'emploi du DHBC à bloc linéaire qui forme des pores plus larges et des parois plus épaisses (cf chapitre III, partie IV).

L'organisation structurale des matériaux fonctionnels a également été caractérisée par SAXS. Les diffractogrammes des échantillons HEXP-0-f et CUB-0-f sont donnés Figure 68 (HEXL-0-f n'a pas été analysé faute de quantité disponible). Ces diffractogrammes se distinguent de leurs homologues calcinés par un plus faible nombre de pics visibles, avec par exemple un seul pic visible pour CUB-0-f contre trois pics pour son équivalent calciné (CUB-0). Pourtant, la mésostructure observée en MET est bien ordonnée. Ce moindre nombre de pics observables serait alors plutôt attribuable au mauvais rapport signal sur bruit, dû au faible contraste électronique, qu'à une diminution de la qualité d'organisation. On note également que la position du pic le plus intense ( $q_0$ ) est décalée vers les plus petits nombres d'onde comparée à celle des échantillons calcinés. Cela signifie que les matériaux calcinés ont une distance caractéristique plus courte ; c'est le résultat attendu car la calcination entraîne la condensation et la rétractation du réseau silicique. Les valeurs calculées de  $d_0$  sont données dans le Tableau 35. On obtient ainsi des différences de 0,5 nm entre les matériaux lavés et les matériaux calcinés synthétisés dans les mêmes conditions, donnant des différences relatives

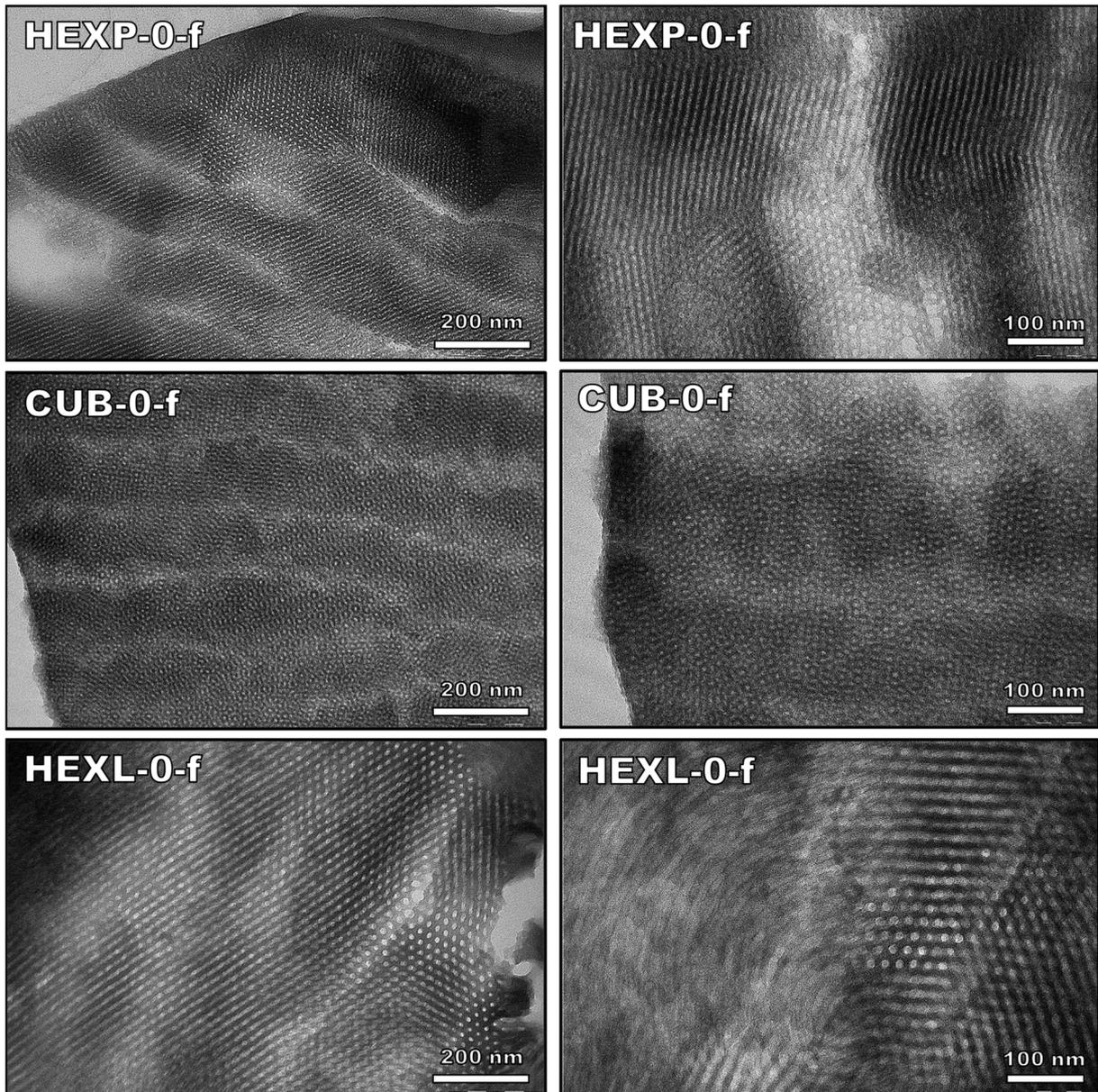


Figure 67 : clichés MET des coupes des matériaux fonctionnels acides faibles. HEXP-0-f est formé avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC7500} à pH=5,0 ; CUB-0-f avec {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5 ; HEXL-0-f avec {POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5.

de 5%. Finalement, on remarque aussi sur le diffractogramme de HEXP-0-f que le premier pic présente un épaulement vers les petits nombres d'onde. Ce pic supplémentaire indique la présence d'un motif régulier de distance caractéristique plus grande que celle de l'arrangement de la mésostructure hexagonale.

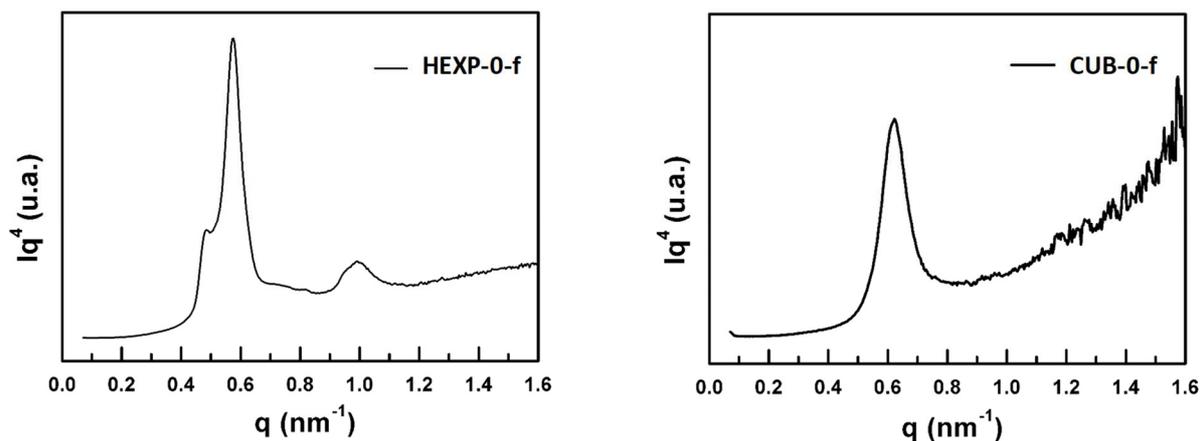


Figure 68 : diffractogrammes SAXS des matériaux fonctionnels acides faibles HEXP-0-f et CUB-0-f.

Matériaux fonctionnels	HEXP-0-f	CUB-0-f
d0 (nm)	10,9	10,1
Matériaux calcinés	HEXP-0	CUB-0
d0 (nm)	10,4	9,6

Tableau 35 : distances caractéristiques d0 des matériaux fonctionnels acides faibles HEXP-0-f et CUB-0-f et de leurs équivalents calcinés

### 1.2.3 Porosité des particules

Les échantillons sont également analysés en manométrie de sorption de diazote pour caractériser leur porosité. Étonnamment, les échantillons HEXP-0-f et CUB-0-f fournissent un isotherme de sorption plat signifiant un volume adsorbé nul ou négligeable. L'échantillon HEXL-0-f présente, lui, un isotherme de type IV représenté Figure 69. L'hystérèse est de type H1, en accord avec les pores cylindriques de la mésostructure hexagonale. Ceux-ci présentent de grands diamètres d'environ 10 nm. Les données de porosité calculées grâce aux isothermes sont fournies dans le Tableau 36. On remarque d'abord que le volume microporeux est nul. Sur les matériaux calcinés, celui-ci vient principalement de la combustion des blocs POE du DHBC ancrés dans les parois siliciques ; on comprend alors pourquoi cette microporosité n'est pas observée sur les échantillons lavés. Une autre explication peut provenir de la diminution de la température de dégazage de 250°C à 80°C avant analyse pour préserver le DHBC, qui pourrait empêcher la désorption d'eau dans les micropores et ainsi les masquer à l'analyse. De plus, on observe un volume mésoporeux faible et très inférieur à celui du matériau calciné synthétisé dans les mêmes conditions : 0,17 ml/g pour HEXL-0-f contre 0,30 ml/g pour

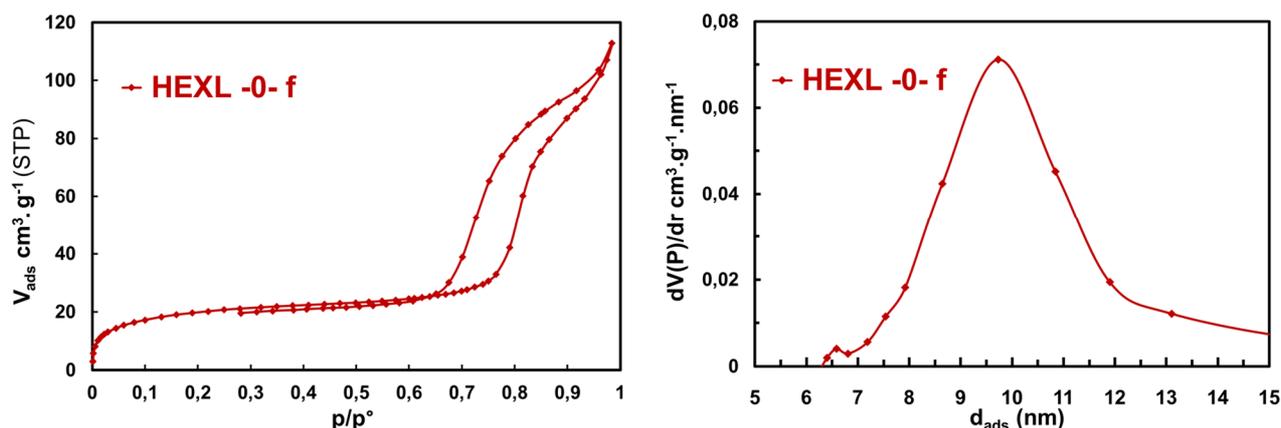


Figure 69 : isotherme de sorption de diazote et distribution de taille de pores à l'adsorption de HEX-0-f

l'échantillon calciné HEXL-0 (Chapitre III, Tableau 15, code L-25-4,5). Cette plus faible mésoporosité est attribuée à la grande quantité de DHBC présent dans les pores : 548 mg par gramme de SiO<sub>2</sub> pour HEXL-0-f.

Code	V <sub>micro</sub> (ml/g)	V <sub>mésos</sub> (ml/g)	d <sub>ads</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>1</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)
HEXL-0-f	0,00	0,17	9,7	74	69	111

Tableau 36 : données de porosité du matériau fonctionnel acide faible HEXL-0-f. Les valeurs V<sub>micro</sub>, V<sub>mésos</sub>, S<sub>BET</sub> et d<sub>ads</sub> sont les valeurs expérimentales issues de l'analyse de manométrie de sorption de diazote. Les surfaces S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> sont des surfaces théoriques calculées suivant le mode d'organisation des chaînes polymères dans le mésopore (voir texte pour plus de détails).

Pour mieux comprendre la perte de mésoporosité, nous cherchons à appréhender quelle est l'organisation des chaînes polymères dans l'espace des mésopores. Nous proposons d'analyser deux cas extrêmes : soit les chaînes de polymère sont condensées sur la surface interne des mésopores (modèle 1), soit elles forment un réseau tridimensionnel dans tout le volume des mésopores (modèle 2). Ces deux modèles sont représentés schématiquement sur la Figure 70. Nous considérons ici que les chaînes POE sont entièrement incluses dans les murs siliciques. Examinons le processus d'adsorption de l'azote dans chacun des modèles. Dans le modèle 1, l'azote s'adsorberait sur la couche de polymère tapissant les mésopores, dans un processus de condensation capillaire d'un pore cylindrique. La surface mesurée serait la surface de polymère S<sub>1</sub>, et correspondrait alors à la surface du cylindre de volume V<sub>mésos</sub> et de diamètre d<sub>ads</sub>, c'est-à-dire  $S_1 = 4 * V_{mésos} / d_{ads}$ . Dans le modèle 2, il y a deux possibilités : soit le réseau de polymères est trop dense et empêche l'azote de pénétrer dans le pore, ce qui n'est

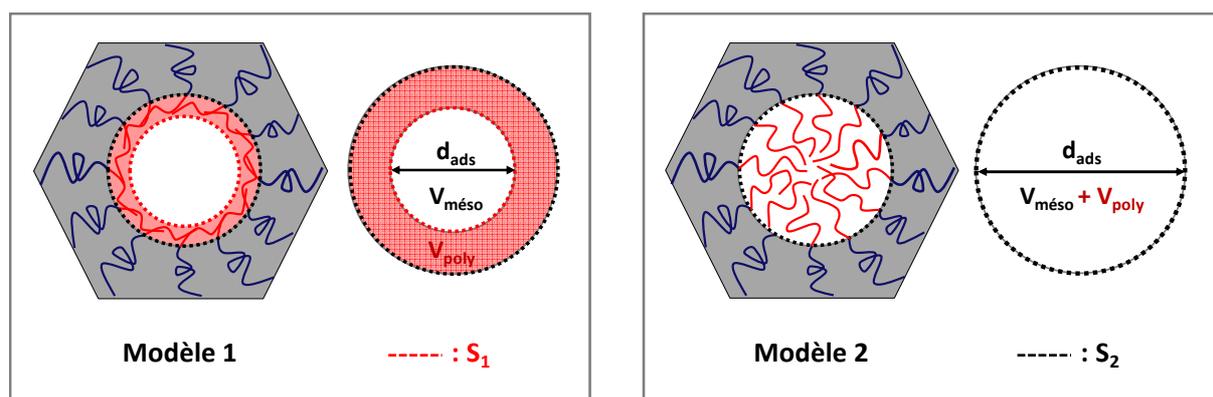


Figure 70 : représentations schématiques hypothétiques de la conformation des blocs polyacides (en rouge) des chaînes DHBC dans les mésopores. Dans les deux modèles, les chaînes POE (en bleu) sont considérées entièrement incluses dans les murs siliciques. Les pointillés rouges représentent  $S_{\text{poly}}$  et les pointillés noirs  $S_{\text{SiO}_2}$  (voir texte pour plus de détails).

pas observé ici pour HEXL-0-f, soit l'azote s'adsorbe sur la surface silicique du mésopore et le remplit malgré la présence de polymères. On considérera que l'azote ne s'adsorbe pas sur les chaînes libres de polyacides, car dans ce cas la surface mesurée serait très élevée ce qui n'est pas observé ( $S_{\text{BET}} = 74 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La surface mesurée serait alors la surface de silice  $S_2$ , et correspondrait alors à la surface du cylindre de diamètre  $d_{\text{ads}}$  et de volume  $(V_{\text{més}} + V_{\text{poly}})$ , avec  $V_{\text{poly}}$  le volume occupé par les chaînes polyacides dans le pore. On aurait donc  $S_2 = 4 * (V_{\text{més}} + V_{\text{poly}}) / d_{\text{ads}}$ .

Le volume des chaînes polyacides  $V_{\text{poly}}$  est calculé en divisant la masse de PAA déterminée en analyses élémentaires par la densité du PAA ( $\rho_{\text{PAA}} = 1,20 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Pour discriminer ces modèles, on compare la surface mesurée  $S_{\text{BET}}$  aux deux surfaces théoriques géométriques calculées  $S_1$  et  $S_2$ , dont les valeurs sont données dans le Tableau 36. On remarque que la surface théorique  $S_1$  d'un mésopore tapissé d'une couche de polymères condensés est très proche de la surface mesurée  $S_{\text{BET}}$ . Les mesures de porosité de HEXL-0-f indiquent donc que dans cet échantillon, les chaînes polyacides adoptent une organisation dans les mésopores conforme au modèle 1.

Le modèle 2 offre une piste intéressante d'explication de l'obtention d'isothermes plats pour les échantillons HEXP-0-f et CUB-0-f. Dans ces échantillons, l'intégralité de la mésoporosité serait occupée par un réseau tridimensionnel de chaînes de DHBC, empêchant l'adsorption de diazote lors de l'analyse. Cette obstruction des mésopores pourrait également venir d'un effet de surface, avec l'embouchure des pores rendue inaccessible lors du procédé de lavage. Pour vérifier cela, nous analysons les particules des échantillons HEXP-0-f, CUB-0-f et HEXL-0-f par MEB. Les clichés de la Figure 71 montrent les particules et le détail de leur surface. Pour les trois échantillons, la surface des particules est dégagée et l'entrée des mésopores est distinguable. Bien que ces embouchures soient mieux visibles sur l'échantillon HEXL-0-f car

plus larges, les mésopores apparaissent accessibles pour les trois échantillons. Leur obstruction vient alors plus probablement de la présence du DHBC. Dans les échantillons HEXP-0-f et CUB-0-f, les chaînes polyacides adopteraient donc l'organisation du modèle 2. Cette différence d'organisation comparée à l'échantillon HEXL-0-f pourrait venir du plus faible diamètre de leurs mésopores.

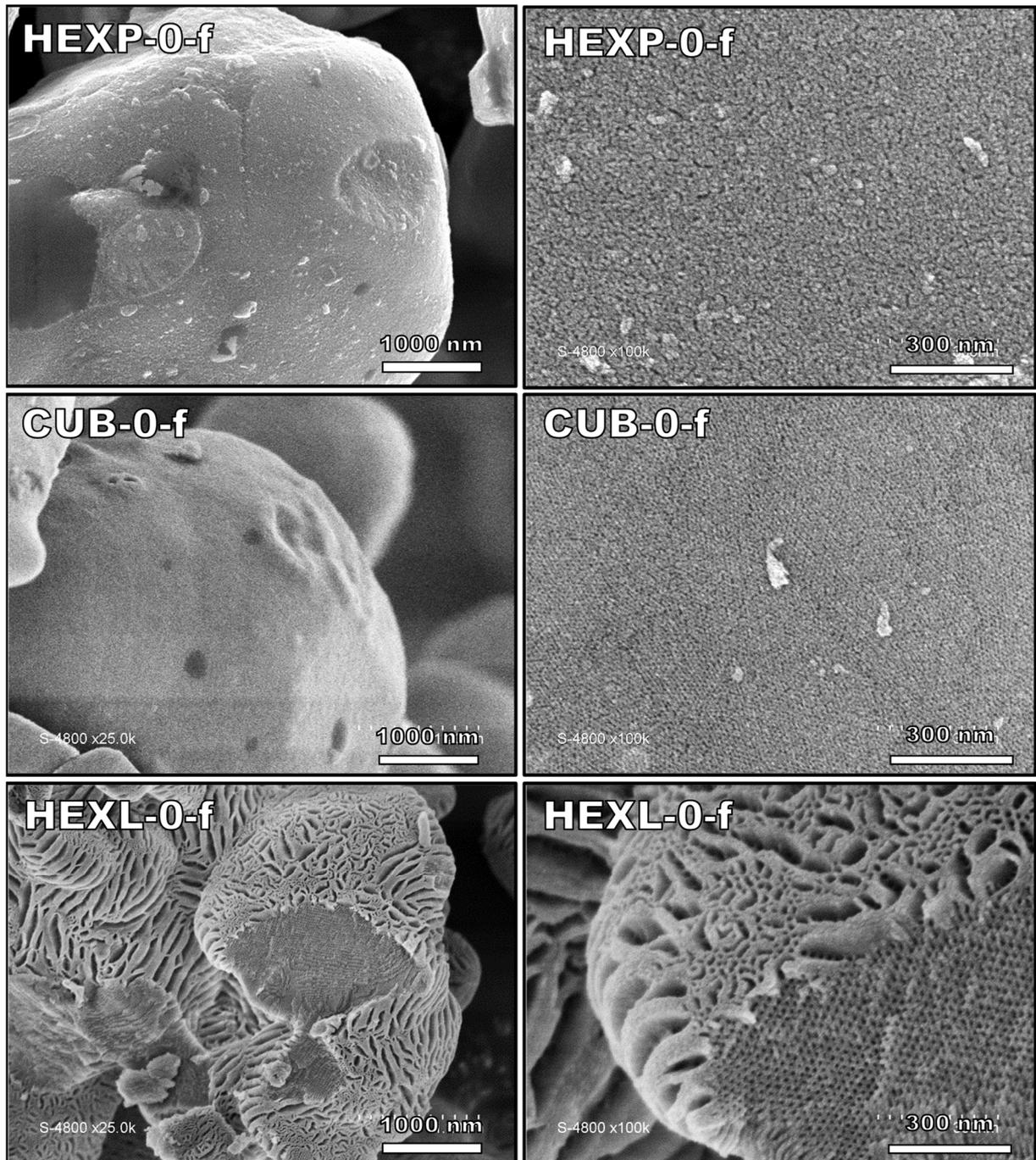


Figure 71 : clichés MEB des particules issues des matériaux fonctionnels lavés

La formation d'un réseau tridimensionnel comblant totalement la mésoporosité était toutefois inattendue. En effet, l'élimination de l'OC devrait avoir libéré un volume mésoporeux accessible. De plus, nous verrons au point V.1 que tous ces matériaux sont capables d'adsorber une grande quantité de cations en solution bien plus volumineux que le diazote, confirmant l'existence de volume poreux disponible. L'inaccessibilité à la mésoporosité serait donc spécifique à l'analyse manométrique par sorption de diazote. Les conditions particulières de cette analyse : milieu sec d'une part, température basse (77K) d'autre part, pourraient affecter la conformation des chaînes de DHBC dans les mésopores. On peut supposer qu'en l'absence totale d'eau ou de solvant et à basse température, la formation du réseau tridimensionnel de chaînes polymère soit favorisée. Celui-ci serait alors construit par liaisons hydrogènes intra/intermoléculaires entre les groupes -COOH des PAA. Pour valider cette hypothèse, un matériau fonctionnel synthétisé dans des conditions proches de celles de HEXP-0-f est analysé deux fois : une première fois lorsqu'il est sous forme acide (directement après synthèse) et une seconde fois sous forme de base conjuguée. Pour cela, l'échantillon est dispersé en solution aqueuse entre les deux analyses, le pH est ajusté à 7,0 par ajout de NaOH, puis la poudre est récupérée par centrifugation et séchée une nuit à 80°C. Les deux isothermes obtenus sont présentés en Figure 72. Sous forme acide, le matériau n'adsorbe pas le diazote, mais sous forme de base conjuguée on observe l'apparition d'un volume mésoporeux ( $V_{\text{mésoporeux}} = 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Or sous cette dernière forme, les groupes fonctionnels sont en partie déprotonés, diminuant la possibilité de formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. Cette différence d'accessibilité de la mésoporosité en fonction de l'état des chaînes PAA confirme que leur organisation joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption du diazote, influençant grandement les résultats obtenus.

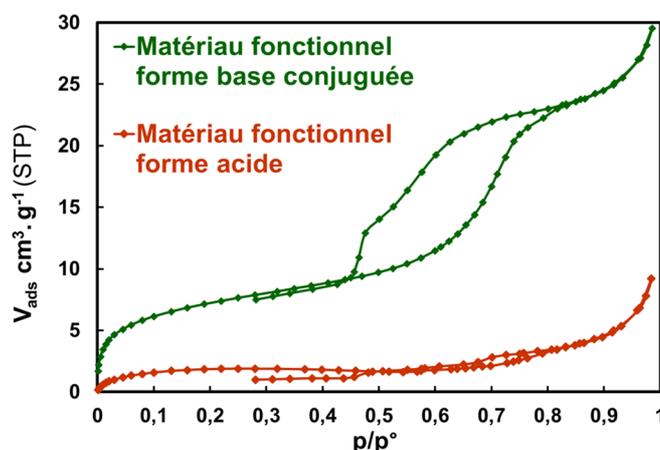


Figure 72 : isothermes de sorption de diazote d'un matériau de structure hexagonale fonctionnel acide faible suivant l'état des fonctions carboxyliques/carboxylates.  $d_{\text{ads}}=6,6 \text{ nm}$  sous forme base conjuguée. Matériau formé par un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-b-PAA<sub>2880</sub> + OC7500} à pH=5,0.

Au bilan, nous avons vu que les matériaux fonctionnels possèdent une mésostructure ordonnée à longue distance, de même nature que celle des matériaux calcinés. Les particules obtenues présentent une porosité de surface dégagée et accessible. L'analyse de la porosité par manométrie de sorption de diazote fournit des résultats variables avec parfois des mésopores totalement inaccessibles, ce qui serait dû à l'organisation des chaînes polymères sous forme de réseau dans les mésopores. Ces phénomènes méritent cependant des études plus approfondies pour mettre en évidence les différentes règles régissant l'organisation des chaînes polymères, notamment en examinant systématiquement l'influence de la taille des pores, de la quantité de polymère et de leur état de charge, idéalement de façon indépendante.

#### I.2.4 Densité de fonctionnalisation

Nous cherchons ici à déterminer quelle est la densité de fonctions acides dans les mésopores des matériaux. Au point I.1, nous avons pu déterminer un taux de fonctionnalisation macroscopique des matériaux fonctionnels, en nombre de fonctions acides par gramme de  $\text{SiO}_2$ . Cependant, cette valeur ne rend pas compte de la densité des fonctions dans les mésopores, propriété importante du matériau pouvant influencer ses performances dans des applications en conduction ionique ou séparation, entre autres exemples. Pour calculer cette densité de fonctions, nous devons connaître les caractéristiques structurales et poreuses des matériaux en plus de leur composition chimique. Au point I.2.3, nous avons vu que la porosité n'était mesurable que sur l'échantillon fonctionnel HEXL-0-f. Nous réalisons donc les calculs sur cet échantillon.

Nous proposons de déterminer deux types de densité permettant de caractériser au mieux les matériaux :  $\sigma_{\text{DHBC}}$  la densité surfacique moyenne en chaînes DHBC par  $\text{nm}^2$  de mésopore, et  $\omega_{\text{AH}}$  la densité volumique moyenne en fonctions acides par  $\text{nm}^3$  de mésopore. Ces densités sont calculées par rapport à la surface silicique et par rapport au volume total des mésopores sans les blocs PAA. Pour déterminer ces valeurs, nous devons d'abord calculer  $d_{\text{pore}}$  le diamètre des pores sans PAA. Celui-ci est calculé à partir des valeurs de  $d_{\text{ads}}$  et de  $V_{\text{PAA}}$  (méthode de calcul détaillée en Annexe III.3). On en déduit également l'épaisseur  $e$  de la couche des chaînes polyacides : 0,8 nm pour HEXL-0-f. Les valeurs numériques de  $\sigma_{\text{DHBC}}$  et de  $\omega_{\text{AH}}$  sont données dans le Tableau 37.

CODE	Structure	mmol <sub>AH</sub> /gSiO <sub>2</sub>	d <sub>pore</sub> (nm) <sup>a</sup>	σ <sub>DHBC</sub> (DHBC.nm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup>	ω <sub>AH</sub> (AA.nm <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>
HEXL-0-f	Hexagonale	1,7	11,3	0,19	2,7

Tableau 37 : valeurs des taux de fonctionnalisation d'un matériau acide faible exprimés de différentes façons <sup>a</sup> diamètre des pores sans PAA <sup>b</sup> densité surfacique de chaînes de DHBC dans les mésopores <sup>c</sup> densité volumique moyenne de fonctions acides dans les mésopores

Le matériau HEXL-0-f présente une densité surfacique de chaînes de 0,19 nm<sup>-2</sup>, correspondant à une chaîne pour 5 nm<sup>2</sup> de mésopore en moyenne. Si l'on considère maintenant la densité de fonctions en volume, on obtient une forte densité locale de fonctions acides : 2,7 fonctions par nm<sup>3</sup> de mésopore. A titre d'illustration, une valeur de ω<sub>AH</sub> de 2,7 nm<sup>-3</sup> correspond à une valeur de concentration molaire de 4,4 mol.L<sup>-1</sup>, ce qui signifie que la concentration de fonctions dans les mésopores de HEXL-0-f est équivalente à celle dans une solution aqueuse homogène à 4,4 mol.L<sup>-1</sup>. Cette comparaison ne sert toutefois qu'à appréhender la densité de fonctions et ne doit pas être vue comme une équivalence, les propriétés des groupements fonctionnels pouvant varier entre les deux cas. Rappelons également que ces valeurs sont des estimations, calculées en se basant sur des hypothèses géométriques simples, et doivent donc être considérées avec précaution.

Pour situer ces valeurs de densités de fonctionnalisation nous pouvons les comparer à des références issues de la littérature. Généralement, dans les publications, le taux de fonctionnalisation est exprimé par gramme de matériau,<sup>154-158</sup> et ne représente donc pas forcément la densité de fonctions dans les mésopores. Toutefois, certaines études mentionnent la densité surfacique de fonctionnalisation. Ainsi, Kruk et coll.<sup>112</sup> ont fonctionnalisé des SBA-15 par des chaînes polymères via une approche *grafting from* (voir Chapitre II, point III.3) et ont obtenus des densités surfaciques de chaînes comprises entre 0,06 et 0,14 chaîne par nm<sup>2</sup>. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur mais restent légèrement inférieures à notre densité surfacique de 0,19 chaînes DHBC par nm<sup>2</sup>. Notre plus grande densité de fonctionnalisation pourrait venir de la distribution homogène des chaînes tout au long des mésopores, garantie avec le procédé MésoPIC contrairement au cas d'une post-fonctionnalisation. Notons cependant que les auteurs de l'étude ne précisent pas de façon détaillée leur méthode de calcul de la densité surfacique, ce qui peut biaiser la comparaison.

## II Formation de nanomatériaux fonctionnels acides faibles

Nous cherchons désormais à obtenir des matériaux fonctionnels acides faibles sous forme de nanoparticules. Pour cela, nous reproduisons les synthèses des nanoparticules de type HEXP-40 et CUB-40 décrites au chapitre IV en appliquant le protocole d'extraction *in situ* de l'OC développé au point I.1 de ce chapitre. Les nanomatériaux étudiés ici sont nommés HEXP-40-f et CUB-40-f et leurs conditions de synthèse, obtenue en présence de copolymère PAM-*b*-PAA, sont données Tableau 38. Leurs clichés MET sont montrés sur la Figure 73. Les deux matériaux présentent une mésostructure ordonnée, de nature hexagonale pour HEXP-40-f et cubique pour CUB-40-f. Les particules visibles ont des diamètres sub-micrométriques, montrant que la présence de PAM-*b*-PAA lors de la synthèse a permis de réduire la taille des particules finales obtenues sans être affecté par le procédé d'extraction. Dans les points suivants, nous caractériserons la composition, la texture et la taille des particules de ces matériaux.

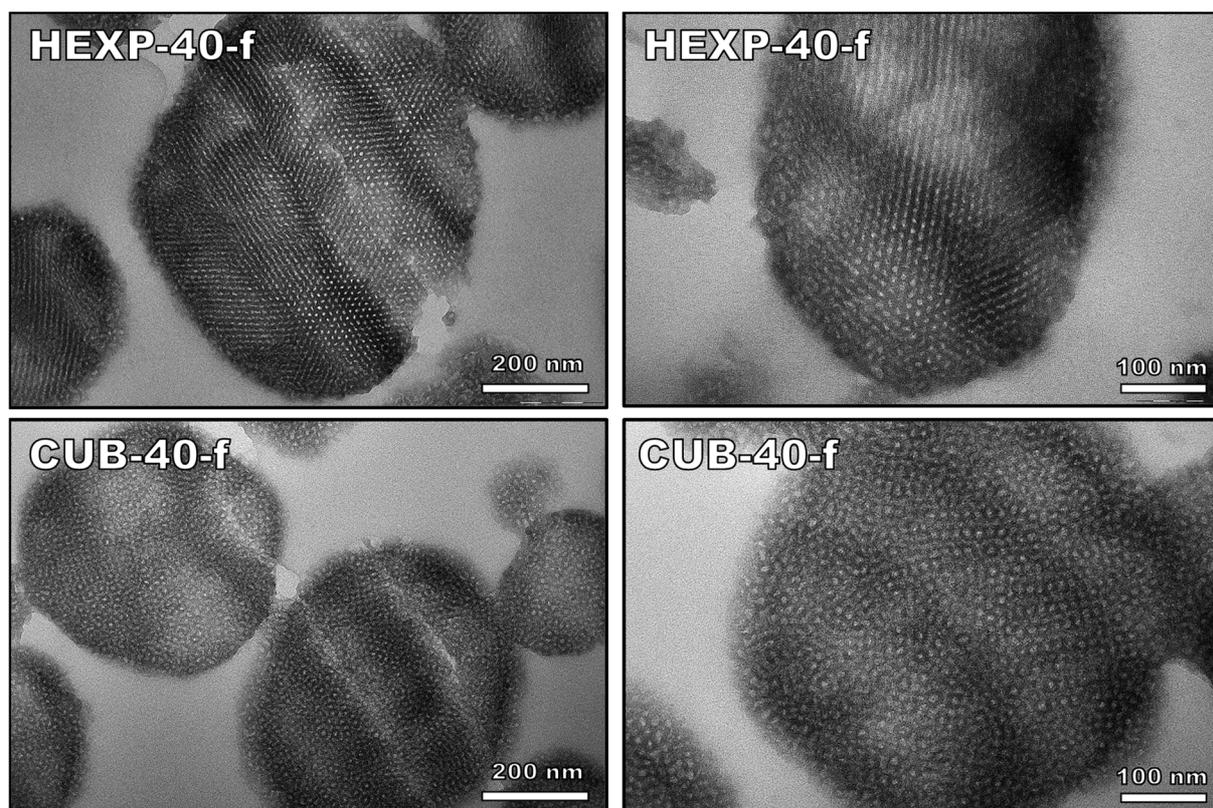


Figure 73 : clichés MET des coupes des nanomatériaux fonctionnels acides faibles. HEXP-40-f est formé avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC7500} à pH=5,0 ; CUB-40-f avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5.

CODE	DHBC	OC	pH
HEXP-40-f	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	7500	5,0
CUB-40-f	PAPOE <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub> + PAM <sub>10000</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>2880</sub>	2500	4,5

Tableau 38 : conditions de synthèse des nanomatériaux fonctionnels acides faibles. Dans les deux cas, un mélange de PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et de PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> avec 40% de chaînes PAM est utilisé (OE/Si = N/AA = 1). Après 5h de condensation, l'OC est extrait *in situ* pour obtenir des matériaux fonctionnels.

## II.1 Composition de surface et de cœur

Pour rappel, les matériaux hybrides HEXP-40 et CUB-40 se présentent sous la forme de nanoparticules entourées d'une couronne de PAM, comme représentés sur la Figure 74. Selon notre modèle, les chaînes PAM-*b*-PAA sont reliées aux particules uniquement par le cœur coacervat des micelles. Nous cherchons à savoir si les matériaux conservent ou perdent les chaînes de PAM-*b*-PAA lors du procédé d'extraction *in situ* de l'OC, sachant que l'on s'attend à ce que la dissociation du cœur lors du lavage entraîne l'élimination des polymères PAM-*b*-PAA.

Les résultats d'analyse élémentaire des matériaux fonctionnels, après extraction *in situ*, fournissent un taux d'azote nul pour HEXP-40-f et de 0,07 %<sub>m</sub> pour CUB-40-f. Ce résultat suggère que le matériau HEXP-40-f ne contient plus ni OC ni PAM-*b*-PAA. Pour l'échantillon CUB-40-f, le faible taux d'azote mesuré peut être attribué à un reste d'OC, de PAM-*b*-PAA ou bien des deux composés. Cependant, sachant que son équivalent non-nanoparticulaire CUB-0-f conserve une faible part d'OC après lavage (0,09 %<sub>m</sub> d'azote), on peut supposer que l'azote de CUB-40-f provient exclusivement d'un reste d'OC. Pour vérifier cette hypothèse,

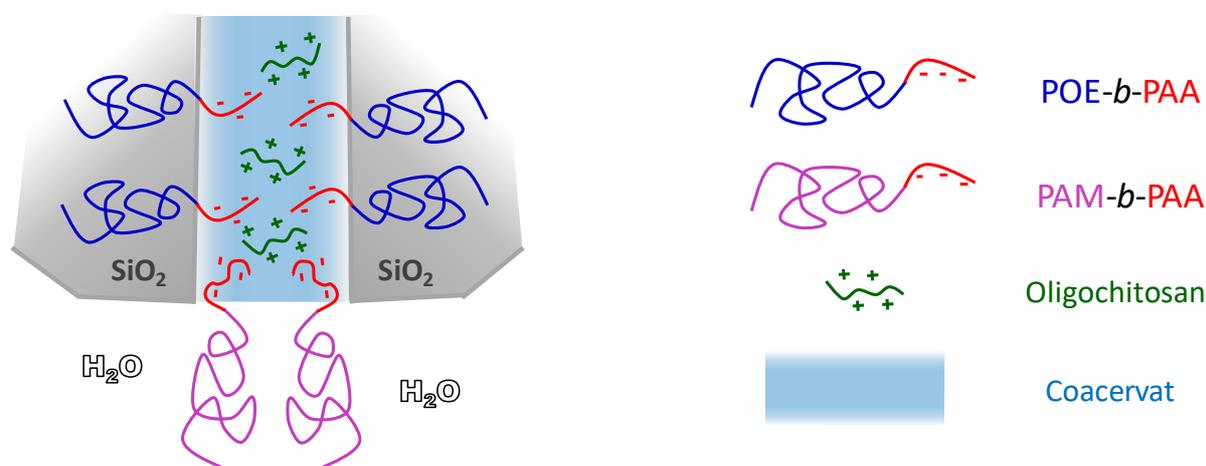


Figure 74 : représentation schématique de la surface des nanoparticules hybrides formées avec le PAM-*b*-PAA

nous analysons la surface de CUB-40-f par XPS. L'analyse révèle un taux d'azote nul en surface (Tableau 39). Cela signifie que dans les couches externes des particules, sur environ 10 nm d'épaisseur, il n'y a plus ni PAM-*b*-PAA ni OC. Le lavage a donc permis d'éliminer la couronne de PAM-*b*-PAA en surface.

Code	%Si	%O	%C	%N	N/Si
CUB-40-f	18	49	33	0,0	0,0%

Tableau 39 : teneurs relatives (pourcentages atomiques) en silicium, oxygène, carbone et azote obtenues par analyse XPS de la surface de CUB-40-f.

Ainsi, le taux d'azote total mesuré (0,07 %<sub>m</sub>) suggère que la faible fraction d'OC non éliminée dans CUB-40-f se situe plutôt dans le cœur des particules. Ce résultat est en accord avec les restrictions géométriques de la mésostructure cubique Fm-3m, qui limiteraient la diffusion de l'OC vers l'extérieur des particules lors de l'extraction.

Afin de mieux caractériser la surface de ces nanomatériaux fonctionnels, nous mesurons le potentiel zêta de l'échantillon HEXP-40-f en solution aqueuse tamponnée (pH=4,8). Les valeurs mesurées de HEXP-40-f sont comparées à son équivalent non-nanoparticulaire HEXP-0-f et sont données Tableau 40.

Échantillon	HEXP-0-f	HEXP-40-f
$\zeta$ (mv)	-28,5 (1,3)	-38,2 (1,8)

Tableau 40 : comparaison des potentiels zêta de deux matériaux fonctionnels acides faibles mesurés en solution tampon (pH=4,8). Au moins 3 mesures sont réalisées sur chaque échantillon. Les valeurs moyennes sont reportées avec les écarts moyens entre parenthèses.

Pour les deux échantillons, le potentiel zêta mesuré est négatif avec une valeur absolue élevée. Cela est dû à la présence de silanolates de surface formés en solution aqueuse à pH > 2. Cela confirme également que l'échantillon HEXP-40-f ne possède pas de couronne de PAM-*b*-PAA recouvrant les particules, qui aurait masqué les charges et donné un potentiel zêta proche de zéro (Chapitre IV, point II.1). Notons que les potentiels zêta des deux matériaux fonctionnels sont inférieurs à ceux mesurés sur des matériaux calcinés au même pH (-15 mV, Chapitre IV, Tableau 29). Ce résultat peut s'expliquer par un plus grand nombre de fonctions silanols de surface sur les matériaux fonctionnels, dû à la condensation incomplète de la silice. Le fait que l'échantillon HEXP-40-f exhibe un potentiel zêta inférieur à celui de HEXP-0-f pourrait venir d'une différence de taux de condensation de la silice entre les deux échantillons. Ces taux, mesurés par RMN <sup>29</sup>Si, seront présentés au point IV.2 et nous verrons en effet que

les nanomatériaux fonctionnels présentent une moindre condensation de la silice que les autres matériaux fonctionnels. Notons pour conclure que la forte valeur absolue de potentiel zêta mesurée pour HEXP-40-f peut se révéler un atout dans un objectif de formation de dispersions colloïdales stables.

Ces diverses analyses nous permettent de conclure quant à l'élimination totale des chaînes de surface PAM-*b*-PAA lors du procédé de lavage. Ainsi, nous attribuons la quantité d'azote mesurée en analyses élémentaires à la seule présence de l'OC, ce qui nous permet d'en déduire la composition des échantillons (Tableau 41).

CODE	%m SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mmol <sub>AA</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
HEXP-40-f	57%	0	602	1,9
CUB-40-f	55%	14	671	2,1

Tableau 41 : composition chimique des nanomatériaux fonctionnels acides faibles. HEXP-40-f est formé avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC7500} à pH=5,0 ; CUB-40-f avec {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5.

On remarque qu'à l'instar des matériaux fonctionnels non nanoparticulaires, l'échantillon de mésostructure hexagonale (HEXP-40-f) présente une extraction totale de l'OC contrairement à l'échantillon de mésostructure cubique (CUB-40-f). La diminution de la taille des particules ne modifie donc pas significativement l'efficacité du procédé d'extraction. Pourtant, avoir des plus petites particules réduit le temps de diffusion moyen des (macro)molécules vers l'extérieur ; le procédé d'extraction n'est donc pas limité cinétiquement. Aussi, les matériaux nanoparticulaires fonctionnels présentent des taux de fonctionnalisation supérieurs à leurs équivalents microparticulaires : 1,9 contre 1,4 mmol/g pour HEXP-40-f et HEXP-0-f respectivement, et 2,1 mmol/g contre 1,9 mmol/g pour CUB-40-f et CUB-0-f respectivement. Cette différence pourrait venir des pores plus étroits et des murs plus épais des nanomatériaux, tels qu'observés sur les matériaux calcinés au Chapitre IV (point I.2) qui permettraient de conserver une plus grande quantité de polymère fonctionnel pendant le procédé d'extraction.

## II.2 Structure et porosité

Nous vérifions maintenant par SAXS et manométrie de sorption de diazote que la texture des nanomatériaux fonctionnels n'est pas affectée par le procédé de lavage *in situ*.

Les diffractogrammes SAXS de HEXP-40-f et CUB-40-f sont présentés Figure 75 et les valeurs des distances caractéristiques mesurées sont données Tableau 42. Seuls deux pics sont identifiables sur les diffractogrammes, avec un premier pic large. Cet aspect peut être attribué à la faible taille des particules formées. On remarque une augmentation de  $d_0$  sur les nanomatériaux fonctionnels comparés aux matériaux calcinés synthétisés dans les mêmes conditions : +1,5 nm entre HEXP-40 et HEX-40-f soit 14% d'augmentation et +0,9 nm entre CUB-40 et CUB-40-f soit 8% d'augmentation. On note que ces écarts sont plus importants que pour les matériaux fonctionnels microparticulaires (Tableau 35, point I.2.2). Cela signifie que pour les nanomatériaux fonctionnels, la rétractation à la calcination est plus importante. Le taux de condensation des silices calcinées étant *a priori* identique pour tous, ce résultat suggère que le taux de condensation des nanoparticules lavées (HEXP-40-f et CUB-40-f) est inférieur à celui des microparticules équivalentes (HEXP-0-f et CUB-0-f). Cette conclusion est cohérente avec le potentiel zêta supérieur (Tableau 40) et sera de même confirmée au point IV.2 grâce aux analyses RMN du  $^{29}\text{Si}$  en rotation à l'angle magique.

Par manométrie de sorption de diazote, l'analyse de HEXP-40-f et CUB-40-f fournit un isotherme de sorption plat pour les deux échantillons, signifiant un volume adsorbé nul ou négligeable. Ce résultat apparaît cohérent : ces deux matériaux présentent des teneurs en DHBC supérieures aux matériaux microparticulaires HEXP-0-f et CUB-0-f, dont les isothermes de sorption étaient également plats. La mésoporosité serait donc là aussi inaccessible au diazote à cause des chaînes polyacides formant un réseau impénétrable.

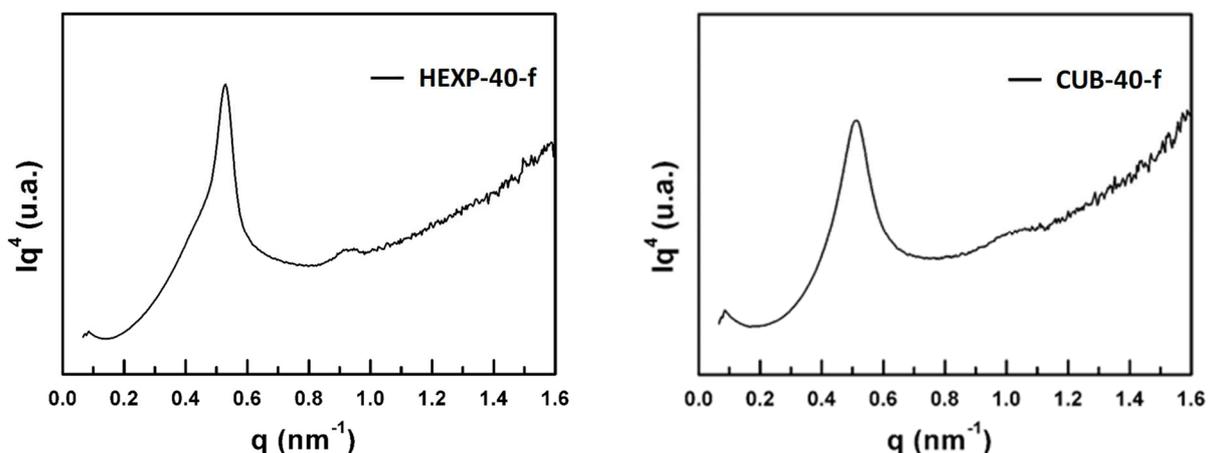


Figure 75 : diffractogrammes SAXS des nanomatériaux fonctionnels HEXP-40-f et CUB-40-f.

Matériaux fonctionnels	HEXP-40-f	CUB-40-f
d0 (nm)	11,9	12,2
Matériaux calcinés	HEXP-40	CUB-40
d0 (nm)	10,4	11,3

Tableau 42 : distances caractéristiques d0 des nanomatériaux fonctionnels acides faibles HEXP-40-f et CUB-40-f et de leurs équivalents calcinés

### II.3 Taille des nanoparticules

Nous avons vu au point II.1 que les chaînes de PAM-*b*-PAA sont éliminées des nanomatériaux fonctionnels lors du procédé d'extraction de l'OC. Or nous avons également vu au chapitre IV que c'est la couronne de PAM-*b*-PAA qui assure le contrôle de la taille des particules. Nous souhaitons donc savoir si la perte des chaînes PAM-*b*-PAA affecte la taille des particules finales récupérées. Pour cela, nous comparerons les tailles de particules des matériaux fonctionnels obtenus par lavage *in situ* à celles des matériaux calcinés synthétisés dans les mêmes conditions.

La Figure 76 montre les clichés MET des échantillons HEXP-40-f et CUB-40-f. Quel que soit le matériau, les particules présentent majoritairement des diamètres inférieurs au micromètre, indiquant que l'ajout du PAM-*b*-PAA dans le protocole de synthèse a permis de limiter leur taille dans une certaine mesure. Ce résultat est en accord avec le rôle d'inhibiteur de croissance de particules du PAM-*b*-PAA proposé au chapitre IV : ici, le PAM-*b*-PAA est bien présent lors de la formation des particules et n'est éliminé qu'ensuite, lors de leur lavage.

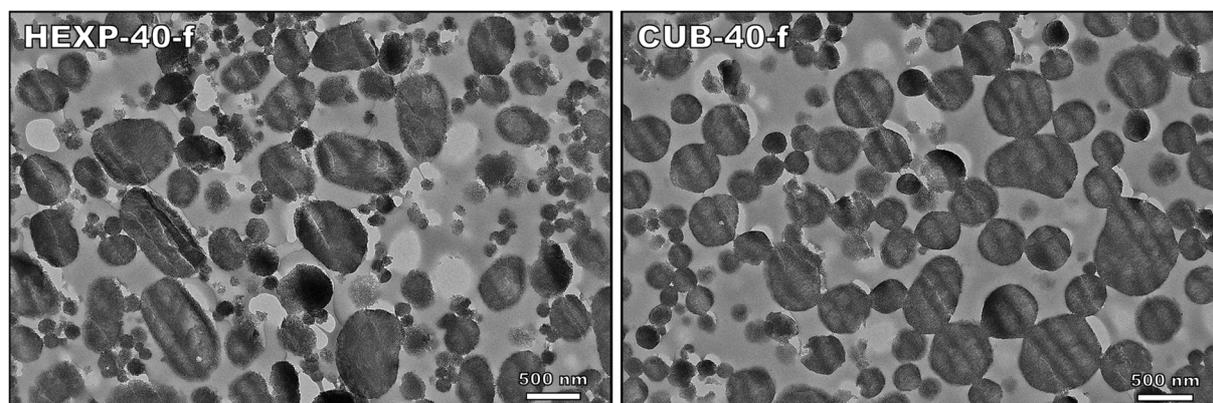


Figure 76 : clichés MET des coupes des matériaux fonctionnels lavés *in situ* synthétisés avec 40% de PAM-*b*-PAA. HEXP-40-f est formé avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC7500} à pH=5,0 ; CUB-40-f avec {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5.

Les distributions de diamètres de particules sont mesurées et comparées à celles issues des matériaux calcinés à partir des hybrides synthétisés dans les mêmes conditions (Figure 77). Les moyennes et écarts moyens correspondants sont donnés dans le Tableau 43. On remarque que les deux nanomatériaux fonctionnels ont des diamètres moyens inférieurs aux nanomatériaux calcinés équivalents : 329 contre 509 nm pour HEXP-40-f et HEXP-40<sub>calciné</sub> respectivement, et 389 contre 542 nm pour CUB-40-f et CUB-40<sub>calciné</sub> respectivement. Également, les écarts moyens sont plus importants sur les nanomatériaux fonctionnels ; par exemple, la distribution en diamètres de l'échantillon HEXP-40-f est très étalée et multimodale, avec un fort écart moyen relatif de 43%. Cette augmentation de la dispersité pour les particules lavées peut être reliée à la perte des chaînes PAM-*b*-PAA au lavage. La

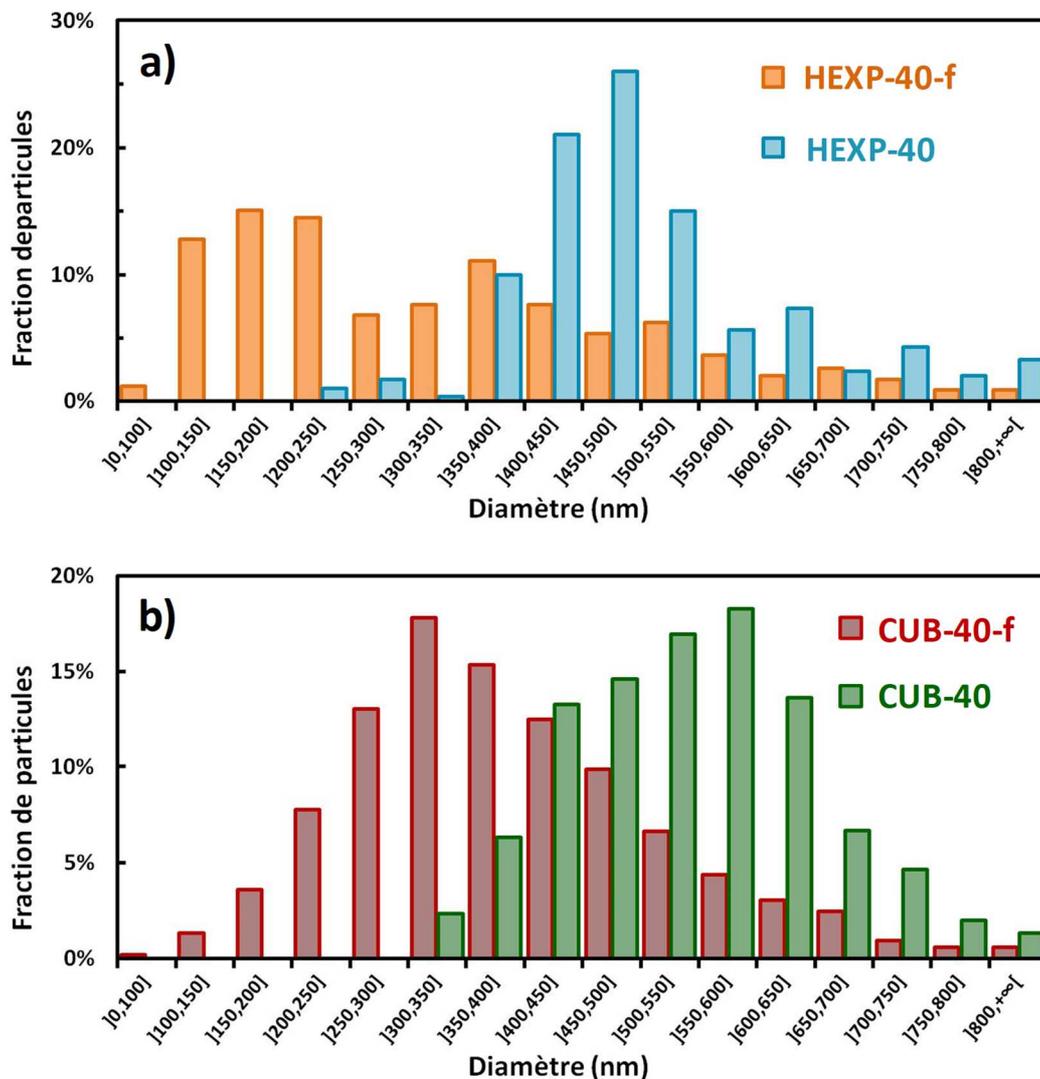


Figure 77 : comparaison des distributions en taille de particules fonctionnelles lavées *in situ* (HEXP-40-f, CUB-40-f) ou calcinées (HEXP-40, CUB-40) synthétisées avec 40% de PAM-*b*-PAA sur des matériaux de mésostructure a) hexagonale b) cubique. (n>300)

disparition de la couronne de PAM favoriserait alors les phénomènes d'agrégation et de dissolution-reprécipitation (mûrissement d'Ostwald), pouvant avoir lieu lors des différentes étapes de lavage, ou du séchage final du matériau, augmentant ainsi la dispersité de la distribution de taille. Il est à noter que le phénomène d'agrégation n'est pas cohérent avec la diminution de la taille moyenne des particules observées ; de plus les particules visibles sur les clichés MET sont peu agrégées. En revanche, le phénomène de dissolution-reprécipitation peut causer la diminution du diamètre moyen des particules si leur nombre reste constant, c'est-à-dire si les plus petites particules ne se dissolvent pas totalement. On aurait alors une réduction en volume des plus petites particules au profit des plus grosses. De cette manière, la moyenne arithmétique des diamètres diminuerait, en accord avec les observations. Des études plus approfondies restent toutefois nécessaires pour confirmer l'attribution de la diminution de taille moyenne des particules à ce phénomène de dissolution-précipitation. L'étude de l'influence du temps de condensation avant extraction, de la durée et du nombre d'étapes d'extraction notamment permettrait de mieux comprendre comment les particules évoluent en solution. Ces travaux pourraient permettre d'augmenter la monodispersité des nanoparticules fonctionnelles obtenues.

<b>Paramètres statistiques</b>	<b>HEXP-40-f</b>	<b>HEXP-40<sub>calciné</sub></b>	<b>CUB-40-f</b>	<b>CUB-40<sub>calciné</sub></b>
<b>Diamètre moyen (nm)</b>	329	509	389	542
<b>Écart moyen absolu (nm)</b>	142	91	105	86
<b>Écart moyen relatif (nm)</b>	43%	18%	27%	16%

**Tableau 43 : paramètres statistiques des distributions en taille des nanoparticules fonctionnelles et calcinées**

En résumé, le PAM-*b*-PAA agit comme un inhibiteur de croissance et un stabilisateur pour la synthèse de matériaux hybrides ; dans le cas des matériaux fonctionnels lavés, il perd son rôle de stabilisateur à cause de son extraction pendant le lavage. Toutefois, l'effet d'inhibition est conservé et suffit à l'obtention de particules nanométriques, qui sont par contre plus dispersées en taille. Celles-ci présentent une mésostructure ordonnée, un taux élevé de fonctionnalisation et une forte densité de charges de surface.

### III Formation de matériaux fonctionnels acides forts

Jusqu'à présent, nous avons étudié la formation de matériaux mésostructurés par des DHBC présentant des blocs polyacides faibles de type acide acrylique (PAA). Synthétiser des matériaux avec des DHBC ayant un bloc polyacide fort permettrait d'élargir les types de fonctions accessibles, et donc le spectre d'applications potentielles. Par exemple, la plupart des catalyseurs organiques acides sont des acides forts ; de même, les membranes électrolytes polymères pour piles à combustible reposent sur l'usage d'acides sulfoniques ou phosphoriques. Notre objectif est donc de former des matériaux mésostructurés fonctionnels avec un DHBC présentant un bloc polyacide fort ; le bloc choisi est de type poly(acide sulfonique). Pour accomplir cet objectif, nous commencerons par mettre au point les conditions de synthèse permettant de former des matériaux mésostructurés *hybrides* à base de poly(acide sulfonique). Puis nous formerons des matériaux *fonctionnels* en appliquant et adaptant le protocole d'extraction de l'OC. Ces matériaux fonctionnels acides forts seront finalement caractérisés de façon détaillée.

#### III.1 Mise au point de la synthèse de matériaux hybrides

Nous avons utilisé deux DHBC présentant le même bloc neutre PAPOE mais un bloc polyacide sulfonique différent (Figure 78). Le premier a un bloc polyacrylamide méthyl propyl sulfonique (PAMPS), le second un bloc polystyrène sulfonique (PSS). Tous les deux ont été utilisés sous leur forme déprotonée de sel de sodium. Ces polymères ont été synthétisés dans l'équipe de Patrick Lacroix-Desmazes (ICGM, Montpellier).

Aucune synthèse utilisant le PAPOE-*b*-PAMPSNa n'a permis de former de matériaux mésostructurés ordonnés. Bien que des solides aient précipité, les analyses après calcination

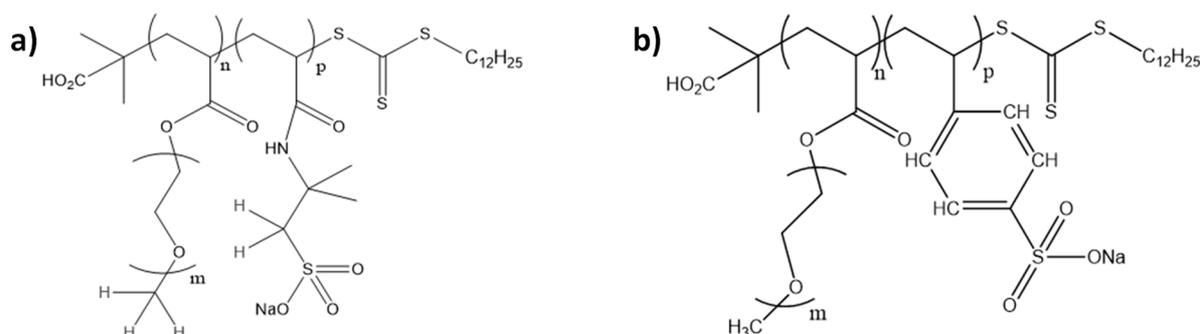


Figure 78 : Formules développées des DHBC avec un bloc polyacide sulfonique  
 a) PAPOE<sub>5000</sub>-*b*-PAMPSNa<sub>7000</sub> b) PAPOE<sub>5000</sub>-*b*-PSSNa<sub>6000</sub>

ont systématiquement révélé des particules informes de silices microporeuses sans aucune mésoporosité. Ni la diminution de la température de synthèse (de 30 à 0°C), ni la modification de la longueur de l'OC (2500 ou 7500 g/mol) ou du DP du bloc PAMPS (de 10 ou 32) n'ont permis de modifier la texture des solides formés. Dans les conditions étudiées, il n'est donc pas possible de former de matériaux mésostructurés à partir de ce DHBC. La précipitation d'un solide suggère pourtant une interaction entre le bloc PAPOE du DHBC et les précurseurs siliciques, mais ici l'interface hybride n'aboutirait pas à l'organisation d'une mésostructure.

A l'inverse, l'emploi du PAPOE-*b*-PSSNa en association avec l'OC 2500 permet de former un matériau mésostructuré, noté S1. Le rapport entre le nombre d'azote de l'OC et le nombre de fonctions acide sulfonique, noté N/SS, est fixé à 1 tout comme le rapport OE/Si. Le pH de condensation est ajusté à 4,5, la concentration en masse de DHBC est de 2% et le temps de réaction de 5h. Le matériau S1 calciné est analysé en MET et en manométrie de sorption de diazote (Figure 79). Les clichés MET révèlent une mésostructure lamellaire ainsi que des zones d'organisation désordonnée. La courbe d'adsorption de l'isotherme est principalement linéaire et aucune marche n'est observée, en cohérence avec une taille de pores mal définie. La composition du matériau hybride est déterminée selon la méthode usuelle par ATG et analyses élémentaires (Tableau 44). On remarque que la teneur totale en matière organique est très élevée : 2,2 fois supérieure à celle de SiO<sub>2</sub>. Réciproquement, la teneur en silice est faible, seulement 28%m. Cette forte quantité de matière organique est cohérente avec l'obtention d'une mésostructure lamellaire.

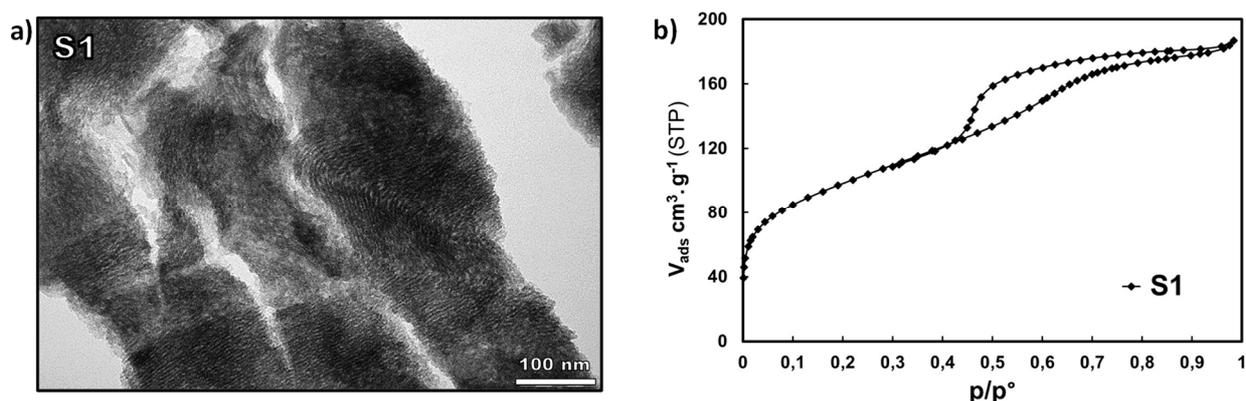


Figure 79 : analyses de l'échantillon S1 après calcination formé par l'association {PAPOE<sub>5000</sub> *b*-PSSNa<sub>6000</sub> + OC2500} à pH=4,5. a) cliché MET b) isotherme de sorption de diazote

code	%m SiO <sub>2</sub>	$\eta$ SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	N/SS	OE/Si
S1	28%	73%	567	1644	0,81	0,85

Tableau 44 : composition du matériau hybride S1

Afin de former un matériau de mésostructure hexagonale pure, nous avons modifié certains paramètres de synthèse identifiés au chapitre III permettant de moduler la courbure de la mésostructure : pH de condensation et taille de l'auxiliaire de micellisation. Cependant, les matériaux obtenus ont tous présenté des mésostructures lamellaires et /ou vermiculaire, très certainement en raison d'une asymétrie compositionnelle du DHBC trop faible. Pour obtenir une mésostructure hexagonale, deux nouveaux DHBC présentant une asymétrie plus prononcée ont été synthétisés : le PAPOE<sub>12400</sub>-*b*-PSSNa<sub>4400</sub> ayant un bloc neutre peigne plus long et le POE<sub>9200</sub>-*b*-PSSNa<sub>5000</sub> ayant un bloc neutre linéaire. Le calcul théorique permettant de définir la symétrie nécessaire à ces nouveaux DHBC pour obtenir des matériaux structurés est détaillé en Annexe III.1. Chaque DHBC est employé dans une synthèse de matériau avec l'OC 2500 à pH=4,5 (OE/Si=N/SS=1, C<sub>DHBC</sub>=2%<sub>m</sub>) et les échantillons obtenus après 5h de condensation à 30°C sont nommés respectivement S2 et S3 pour le PAPOE<sub>12400</sub>-*b*-PSSNa<sub>4400</sub> et le POE<sub>9200</sub>-*b*-PSSNa<sub>5000</sub>.

Les matériaux S2 et S3 sont calcinés et analysés en manométrie de sorption de diazote (Figure 80) et en MET (Figure 81). Sur les clichés MET, le matériau S2 calciné présente une mésostructure hexagonale ordonnée à longue distance tandis que le matériau S3 présente une mésostructure lamellaire. Dans ce dernier, les lamelles sont plaquées les unes aux autres à cause de la calcination. Les isothermes de sorption de diazote obtenus sont en cohérence avec les structures décrites. S2 fournit un isotherme de type IV avec une désorption non totale avant  $p/p_0=0,42$  indiquant certaines restrictions de désorption. Les mésopores ont un diamètre à l'adsorption de 6,4 nm pour un volume mésoporeux de 0,36 cm<sup>3</sup>/g. S3 fournit un isotherme principalement linéaire à partir de  $p/p_0=0,05$  en accord avec la mésostructure lamellaire observée ; seul un léger changement de pente vers  $p/p_0=0,7$  suggère le remplissage de quelques mésopores.

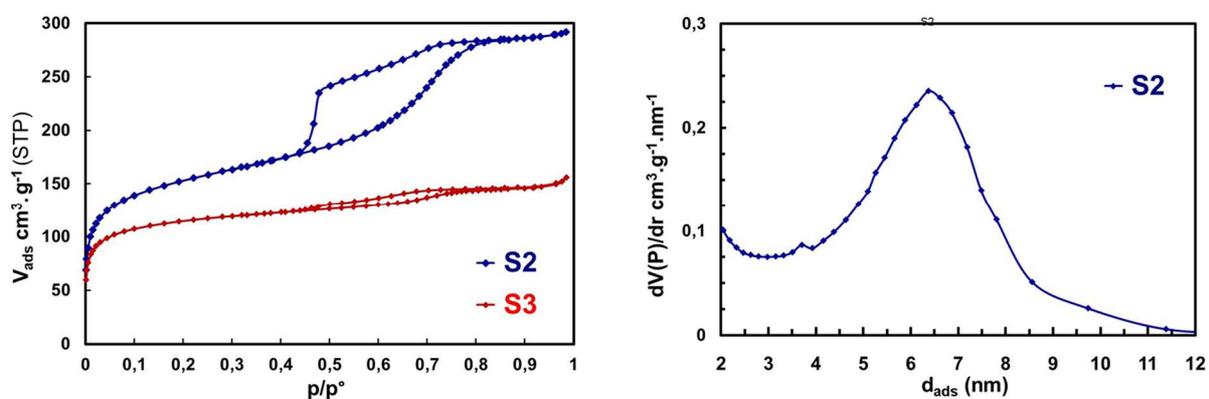


Figure 80 : isothermes de sorption de diazote (gauche) des matériaux calcinés S2 et S3 et distribution de taille de pores à l'adsorption (droite) de S2. S2 est synthétisé avec le PAPOE<sub>12400</sub>-*b*-PSSNa<sub>4400</sub> et S3 avec le POE<sub>9200</sub>-*b*-PSSNa<sub>5000</sub>

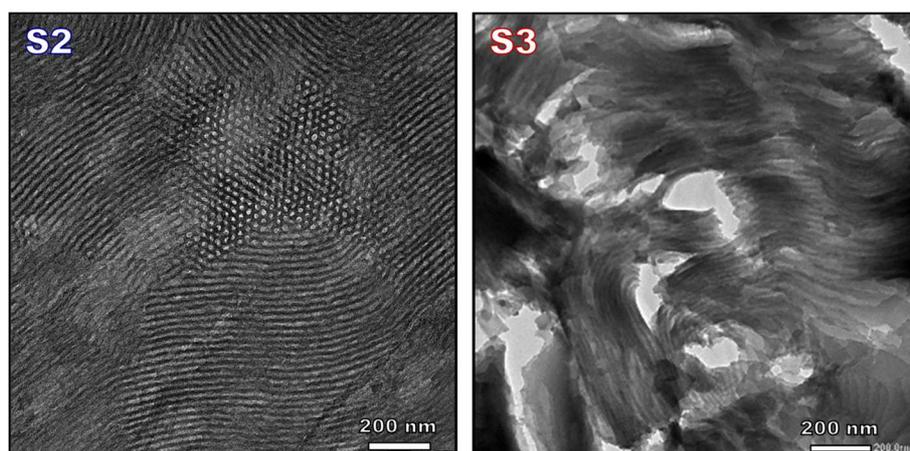


Figure 81 : clichés MET de coupes des matériaux calcinés S2 et S3

Modifier la symétrie du PAPOE-*b*-PSSNa a donc permis d'obtenir un matériau de mésostructure hexagonale. De plus, remplacer le bloc neutre peigne PAPOE par un bloc linéaire POE permet de former une mésostructure lamellaire. Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées au chapitre III sur l'effet de la conformation du bloc neutre : en augmentant la longueur statistique du bloc, la courbure de la mésostructure diminue. Notons que la symétrie de masse de bloc n'est cependant ici pas identique entre le PAPEO<sub>12400</sub>-*b*-PSSNa<sub>4400</sub> et le PEO<sub>9200</sub>-*b*-PSSNa<sub>5000</sub>.

Les compositions chimiques de S2 et de S3 sont déterminées par ATG et analyses élémentaires (Tableau 45). Les deux matériaux possèdent une forte teneur en DHBC, notamment S2 qui est composé d'autant de DHBC que de silice. Les rapports N/SS sont très différents entre les deux matériaux, mais la modification simultanée de la symétrie et de la conformation du DHBC en complique l'interprétation. Toutefois, le N/SS plus élevé dans S3 est cohérent avec une plus faible courbure de mésostructure.

code	%m SiO <sub>2</sub>	η SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	N/SS	OE/Si
S2	43%	82%	75	1007	0,31	0,82
S3	46%	94%	184	720	0,83	0,64

Tableau 45 : composition chimique des matériaux hybrides S2 et S3

Au bilan, nous avons réussi à former des matériaux mésostructurés avec un DHBC à bloc poly(acide sulfonique), et nous sommes de plus parvenus à faire varier leur mésostructure de hexagonale à lamellaire, en employant un PAPEO<sub>12400</sub>-*b*-PSSNa<sub>4400</sub> ou un PEO<sub>9200</sub>-*b*-PSSNa<sub>5000</sub>.

## III.2 Synthèse et caractérisation de matériaux fonctionnels

### III.2.1 Extraction de l'OC et composition résultante

Notre objectif est désormais de synthétiser un matériau fonctionnel acide fort. Pour cela, nous sélectionnons les conditions de synthèse de l'échantillon S2 permettant de former une mésostructure hexagonale et y appliquons le procédé d'extraction *in situ* de l'OC. Dans ce cas, nous adaptions le procédé en diminuant le pH des solutions de lavage à 0 afin de protoner un maximum de fonctions sulfoniques. Le matériau fonctionnel acide fort obtenu est alors nommé **S2-f**.

La composition de S2-f déterminée par ATG et analyses élémentaires est donnée Tableau 46. On remarque qu'il reste dans le matériau fonctionnel une très faible quantité d'OC (5 mg par gramme de SiO<sub>2</sub>). L'extraction de l'OC n'est donc pas totale, contrairement aux autres échantillons de mésostructure hexagonale formés avec des DHBC à bloc polyacide faible (HEXP-0-f et HEXL-0-f, Tableau 34). On peut supposer que les micelles PIC formées avec un polyacide fort sont plus difficiles à dissocier en milieu acide, et que l'abaissement du pH à 0 n'est expérimentalement pas suffisant pour reprotoner totalement les fonctions sulfoniques. Toutefois, le rapport final N/SS est très faible avec potentiellement seulement 3% des fonctions sulfoniques complexées par l'OC.

On note également que le matériau S2-f présente une plus grande quantité relative de DHBC que les matériaux fonctionnels acides faibles : 846 mg<sub>DBHC</sub>/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub> contre un maximum de 589 mg<sub>DBHC</sub>/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub> dans le cas de CUB-0-f. Cependant, le taux de fonctionnalisation en terme de nombre de fonctions acides par gramme de silice est plus faible, atteignant 1,2 mmol/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub> contre 1,9 mmol/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub> pour CUB-0-f. L'explication réside dans la composition du bloc polyacide du copolymère : les unités monomères acide styrène sulfonique (SS) ont une masse plus élevée que celles d'acide acrylique (AA) (M(SS)=194 g/mol contre M(AA)=71 g/mol), résultant en une plus faible densité de fonctions. Ainsi, même pour une quantité de DHBC plus élevée, le taux de fonctionnalisation en nombre de fonctions acides peut être plus faible.

CODE	Structure	%m SiO <sub>2</sub>	mg <sub>OC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mg <sub>DBHC</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	mmol <sub>SS</sub> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
<b>S2-f</b>	Hexagonal	50%	5	846	1,2

Tableau 46 : composition du matériau fonctionnel acide fort. S2-f est formé avec un assemblage {PAPEO<sub>12400</sub>-b-PSSNa<sub>4400</sub> + OC2500} à pH=4,5 suivi d'une extraction *in situ* de l'OC.

### III.2.2 Structure et porosité

Les propriétés texturales du matériau fonctionnel acide fort sont caractérisées par MET, SAXS et manométrie de sorption de diazote.

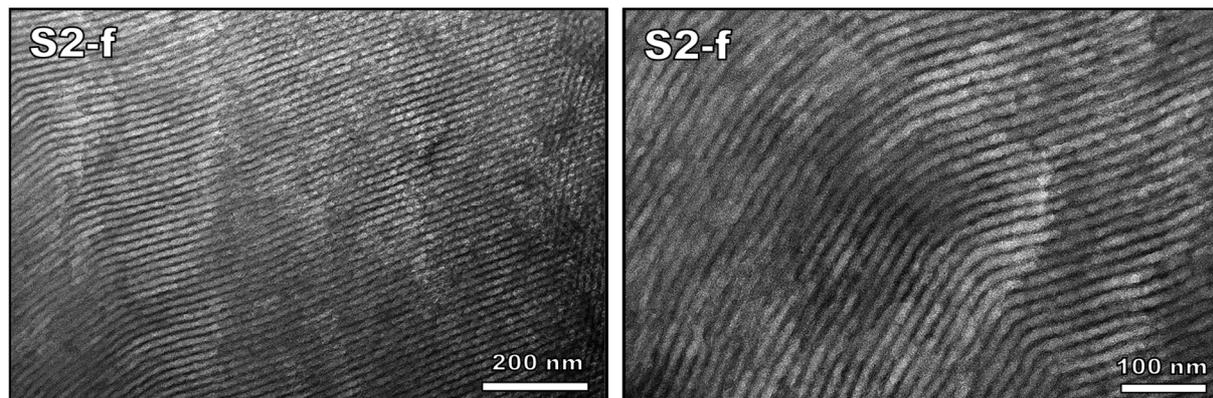


Figure 82 : clichés MET des coupes du matériau fonctionnel acide fort. S2-f est formé avec un assemblage {PAPEO<sub>12400</sub>-*b*-PSSNa<sub>4400</sub> + OC2500} à pH=4,5.

Les clichés MET de la Figure 82 montrent une mésostructure interne de type hexagonale ordonnée sur de longues distances. Le diffractogramme SAXS (Figure 83) confirme l'excellente organisation de la mésostructure avec trois raies fines de diffraction particulièrement bien définies à  $q_0=0,423 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q_1=0,722 \text{ nm}^{-1}$  et  $q_2=0,836 \text{ nm}^{-1}$  donnant des rapports  $q_1/q_0=1,71$  et  $q_2/q_0=1,98$ , ce qui correspond aux plans (100), (110) et (200) de la structure hexagonale P6mm. On distingue également une raie à  $q_3=1,11 \text{ nm}^{-1}$  avec un faible rapport signal sur bruit, donnant un rapport  $q_3/q_0=2,62$  correspondant au plan (210).

Le matériau S2-f est également analysé en manométrie de sorption de diazote. L'isotherme de sorption obtenu est donné Figure 83 et les données de porosité associées Tableau 47.

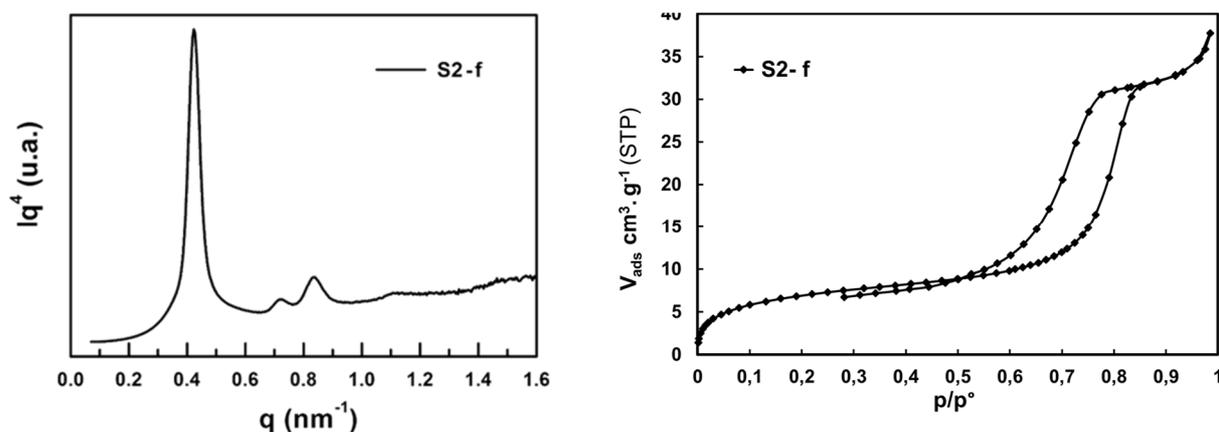


Figure 83 : (gauche) diffractogramme SAXS du matériau fonctionnel acide fort S2-f et (droite) isotherme de sorption de diazote.

Code	Structure	V <sub>micro</sub> (ml/g)	V <sub>méso</sub> (ml/g)	d <sub>ads</sub> (nm)	d <sub>0</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>1</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)
S2-f	Hexagonale	0,00	0,06	9,5	14,9	26	23	89

Tableau 47 : données de porosité du matériau fonctionnel acide fort S2-f. Les valeurs V<sub>micro</sub>, V<sub>méso</sub>, S<sub>BET</sub> et d<sub>ads</sub> sont les valeurs expérimentales issues de l'analyse de manométrie de sorption de diazote. d<sub>0</sub> est mesuré par SAXS. Les surfaces S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> sont des surfaces théoriques calculées suivant l'organisation des chaînes polymères dans le mésopore (voir texte pour plus de détails).

L'isotherme est de type IV avec une hystérèse de type H1 en accord avec les pores cylindriques de la mésostructure hexagonale. Ceux-ci présentent de larges diamètres d'environ 10 nm. Pour ce matériau fonctionnel, un volume mésoporeux accessible est mesuré (0,06 ml/g). Cela suggère que les blocs PSS seraient organisés en couches tapissant les mésopores suivant le modèle n°1 décrit au point I.2.3 (Figure 70). Pour le confirmer, on calcule de nouveau les surfaces S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> correspondant aux surfaces théoriques disponibles suivant le modèle n°1 ou le modèle n°2 (avec ici ρ<sub>PSS</sub>=1,3 g.cm<sup>-3</sup>). Les valeurs calculées fournies dans le Tableau 47 montrent que la surface expérimentale mesurée S<sub>BET</sub> correspond à la surface théorique S<sub>1</sub>. Ce résultat appuie de nouveau le modèle d'organisation des chaînes polyacides en couches condensées tapissant les mésopores dans le matériau sec (modèle n°1). Finalement, on note que le volume microporeux est nul, en accord avec la présence des blocs PAPOE ancrés dans les parois siliciques.

### III.2.3 Densité de fonctionnalisation

Nous pouvons calculer les densités de fonctionnalisation surfaciques et volumiques de S2-f grâce aux données de composition et de porosité mesurées aux points III.2.1 et III.2.2. On utilise pour cela la même méthode qu'au point I.2.4 et décrite en Annexe III.3. Les résultats sont donnés dans le Tableau 48. On en déduit également l'épaisseur de la couche des blocs polyacides : 2,6 nm.

CODE	Structure	mmol <sub>SS</sub> /g <sub>matériau</sub>	d <sub>pore</sub> (nm) <sup>a</sup>	σ <sub>DHBC</sub> (DHBC.nm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup>	ω <sub>SS</sub> (SS.nm <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>
S2-f	Hexagonale	1,2	14,7	0,46	2,7

Tableau 48 : valeurs de taux de fonctionnalisation dans un matériau fonctionnel acide fort exprimés de différentes façons <sup>a</sup> diamètre des pores sans PSS <sup>b</sup> densité surfacique de chaînes de DHBC dans les mésopores <sup>c</sup> densité volumique moyenne de fonctions acides dans les mésopores

Les résultats montrent que le matériau S2-f présente une densité surfacique de polymère bien supérieure à celle du matériau HEXL-0-f, avec respectivement une chaîne pour 2 nm<sup>2</sup> contre

une chaîne pour 5 nm<sup>2</sup> en moyenne. Cependant, la densité volumique moyenne de fonctions acides dans les pores est identique dans les deux matériaux : 2,7 fonctions par nm<sup>3</sup> de mésopore. Cela s'explique par le plus faible degré de polymérisation du bloc PSS (DP=21) que du bloc PAA (DP=41), apportant donc moins de fonctions acides par chaîne de polymère, ainsi que par la plus grande largeur des mésopores de S2-f.

En conclusion, nous sommes parvenus à synthétiser une silice mésostructurée fonctionnalisée par des polyacides forts de type acide sulfonique via le procédé MésoPIC. Ce matériau présente à la fois une mésostructure hexagonale 2D organisée à longue distance et une très haute densité de fonctionnalisation dans ses mésopores. Cette nouvelle famille de matériaux vient élargir le spectre de matériaux fonctionnels réalisables via le procédé MésoPIC.

## **IV Évaluation de la stabilité des matériaux**

Les matériaux obtenus contiennent des polymères fonctionnels au sein d'une structure silicique qui leur sert de support. Connaître leurs domaines de stabilité est nécessaire pour définir leurs limites d'usage dans les applications potentielles, telles que la catalyse ou la conduction ionique qui seront abordées dans la prochaine partie. Ainsi, nous chercherons à déterminer la limite de stabilité thermique du polymère dans le matériau avant dégradation. Par ailleurs, nous déterminerons le degré de condensation de la silice, *a priori* non total car les matériaux fonctionnels ne sont pas calcinés. Finalement, nous suivrons l'évolution des propriétés texturales d'un matériau sur une longue période afin d'évaluer sa stabilité dans le temps.

### **IV.1 Stabilité thermique du DHBC confiné**

Pour savoir jusqu'à quelles températures peuvent être employés nos matériaux, nous analysons leur décomposition sous air par thermogravimétrie couplée spectrométrie de masse (TG-MS). Nous réalisons cette étude sur deux matériaux de mésostructure hexagonale : HEXP-0-f fonctionnalisé par un polyacide faible (PAPOE-*b*-PAA) et S2-f fonctionnalisé par un polyacide fort (PAPEO-*b*-PSS). A partir des pertes de masse attribuables à la décomposition du polymère, nous déduirons la limite de stabilité des matériaux. Les profils de perte de masse

des deux matériaux sont donnés en Figure 84. Y sont associés les intensités d'ions détectés de rapport  $m/z$  valant 44 et 18, correspondant respectivement à  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , les produits majoritaires de combustion de matière organique. Pour alléger la discussion, nous désignerons par « quantité de  $\text{CO}_2$  détectée » et « quantité d'eau détectée » les intensités respectives des mesures des ions de rapport  $m/z=44$  et  $m/z=18$ .

Pour le matériau HEXP-0-f, on observe une première perte de masse abrupte d'environ 8% entre 30 et 80°C. Pour le matériau S2-fbis, cette perte est moins abrupte et de seulement 4% sur la même gamme de températures. Dans les deux cas, cette perte est associée à une forte quantité d'eau détectée, qui fait apparaître un pic fin à 80°C pour S2-fbis. Ce dégagement d'eau est attribué à l'eau faiblement physisorbée de surface (couches les plus externes). Elle est suivie pour S2-fbis d'un massif entre 110 et 190°C présentant deux maxima successifs ; aucun pic distinct n'est observable sur le profil d'intensité de HEXP-0-f qui révèle une intensité décroissante mais élevée. Cette perte d'eau peut être attribuée aux couches physisorbées en interaction forte avec la surface silicique ou à de l'eau hydratant le DHBC contenu dans les mésopores. On constate ensuite une perte de 27% de la masse entre 240 et 600°C pour

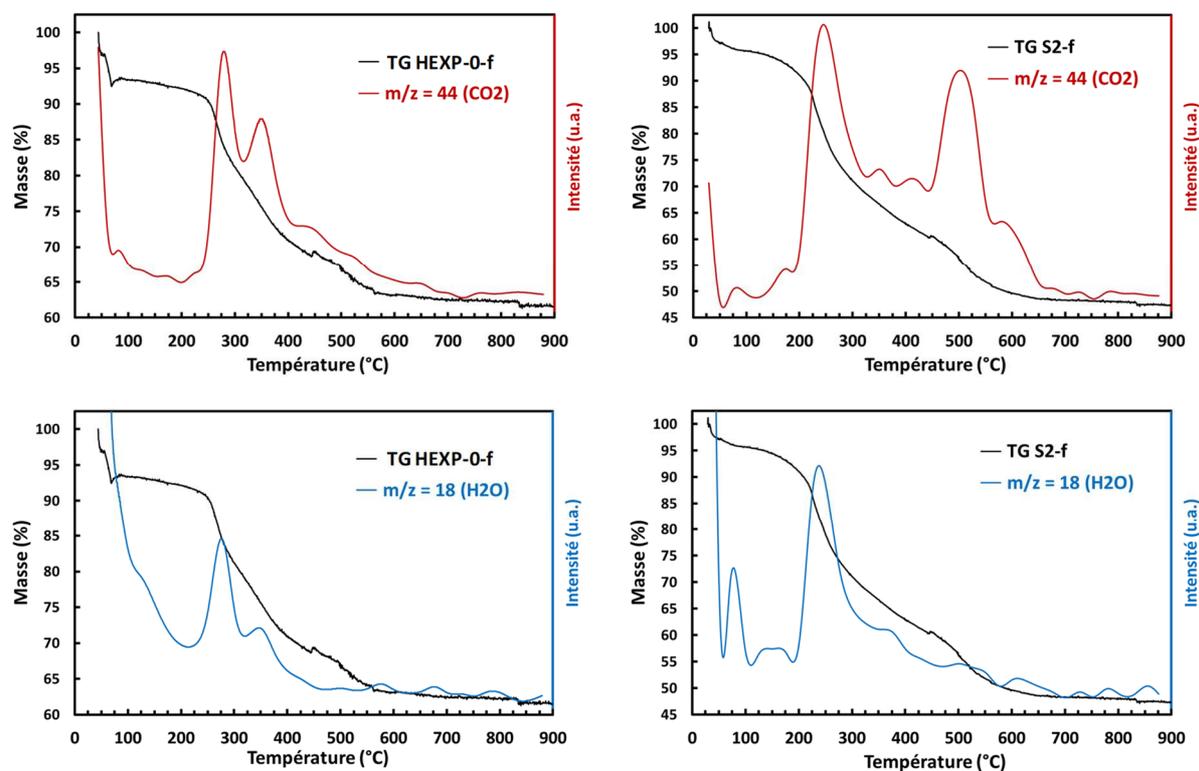


Figure 84 : courbes TG-MS des matériaux lavés fonctionnalisés HEXP-0-f et S2-fbis. Le matériau HEXP-0-f est synthétisé à partir de  $\text{PAPOE}_{10000}$ -b- $\text{PAA}_{2880}$  et S2-fbis à partir de  $\text{PAPEO}_{12400}$ -b- $\text{PSSNa}_{4400}$ . Les courbes en noir représentent la perte de masse et les courbes colorées l'intensité mesurée des ions détectés par spectrométrie de masse de  $m/z$  indiqué (analyse sous air, vitesse de chauffe de 5°C/min). L'augmentation de la masse à 80°C sur la TG de HEXP-0-f est un artefact d'analyse uniquement observé sur ce thermogramme.

HEXP-0-f et de 43% entre 190 et 650°C pour S2-fbis. Pour les deux échantillons, ces pertes sont associées à des dégagements d'eau et de CO<sub>2</sub>, signes de la combustion de matière organique. Ici, cela correspond à la dégradation des DHBC, qui se décomposent en plusieurs étapes. Pour l'échantillon S2-fbis contenant le PAPOE-*b*-PSS, on mesure également un signal de produits souffrés de T=140°C à T=650°C confirmant la dégradation du DHBC (m/z=64 pour SO<sub>2</sub>, spectre non présenté). Finalement, au-dessus de ces températures, la masse varie très peu et les quantités d'eau et de CO<sub>2</sub> mesurées restent faibles pour les deux échantillons, indiquant qu'il n'y a plus de matière combustible dans le matériau.

Ces résultats permettent de donner une bonne indication de la tenue à la température de nos matériaux hexagonaux. Nous pouvons considérer que la température limite inférieure de la gamme de température où le DHBC est dégradé est la température maximale d'utilisation des matériaux, soit 240°C pour le matériau à base de poly (acide acrylique) et 190°C pour celui à base de poly (styrène sulfonique). Ces valeurs restent toutefois des indications et ne prennent pas en compte les durées de maintien des matériaux à ces températures, ni l'influence des autres conditions physico-chimiques (pression, nature des gaz, solvant).

Nous comparons également la stabilité thermique des matériaux à celles des DHBC seuls. On peut ainsi déduire si le confinement des DHBC dans la matrice silicique mésoporeuse améliore leur stabilité thermique. Les comparaisons de perte de masse entre HEXP-0-f et le PAPOE-*b*-PAA seul et entre S2-fbis et le PAPOE-*b*-PSSNa seul sont données en Annexe III.4. Dans les deux cas, les pertes de masses du DHBC seul et du matériau correspondant interviennent aux mêmes températures. Ces résultats suggèrent donc qu'il n'y a pas d'amélioration de la stabilité thermique des DHBC lorsqu'ils sont confinés dans les matériaux.

## **IV.2 Taux de condensation de la silice**

Nos matériaux n'étant pas calcinés, la silice composant les murs n'est pas totalement condensée. Nous mesurons donc ce taux de condensation pour évaluer la quantité de silanols présents et donner une indication de la stabilité chimique potentielle de la phase silicique. Pour cela, 7 échantillons sont analysés à l'état solide par RMN <sup>29</sup>Si en rotation à l'angle magique et simple impulsion. Les spectres obtenus sont déconvolués pour mesurer les aires relatives des pics correspondant aux sites de type Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub>, valeurs ensuite utilisées pour calculer le taux de condensation. La méthode de calcul est donnée en Annexe III.5 avec un exemple de spectre obtenu. Les taux de condensation ainsi calculés sont donnés Tableau 49.

Matériaux fonctionnels	HEXP-0-f	CUB-0-f	CUB-40-fbis <sup>a</sup>	S2-fbis <sup>a</sup>
Taux de condensation	88%	86%	82%	87%
Matériaux hybrides	HEXP-0bis <sup>a</sup>	CUB-0bis <sup>a</sup>	CUB-40	-
Taux de condensation	88%	88%	88%	-

Tableau 49 : taux de condensation de la silice déterminée par RMN <sup>29</sup>Si MAS simple impulsion. <sup>a</sup> le code « bis » signifie que l'échantillon est issu d'un nouveau lot de synthèse réalisé dans les mêmes conditions.

On remarque d'abord que le taux de condensation des trois matériaux hybrides analysés sont identiques. Pour les matériaux hybrides, la structure et la morphologie des particules ou la présence de PAM-*b*-PAA n'affecte donc pas le taux de condensation final des particules obtenues dans la gamme analysée. Les matériaux fonctionnels présentent eux des taux proches, à l'exception de CUB-40-fbis. Plus précisément, tous les échantillons hybrides ou fonctionnels ont un taux de condensation situé entre 86 et 88%, sauf CUB-40-fbis qui est condensé à seulement 82%. Cette plus faible condensation observée sur les nanoparticules fonctionnelles est en accord avec la forte rétractation du réseau à la calcination mesurée en SAXS (voir II.2), et le potentiel zêta élevé (en valeur absolue) mesuré en solution aqueuse (voir II.1). Finalement, on note que S2-fbis a une condensation comprise entre celles de HEXP-0-f et CUB-0-f, semblant indiquer que la nature du bloc polyacide n'affecte pas significativement la condensation.

Nos matériaux fonctionnels présentent donc de nombreuses fonctions silanols de surface. Ces sites augmentent la réactivité chimique de la phase silicique, facilitant d'un côté une potentielle fonctionnalisation supplémentaire par greffage, mais diminuant de l'autre côté la stabilité chimique du réseau mésoporeux.

### IV.3 Évolution de la porosité dans le temps

La phase silicique des matériaux étant d'une part amorphe et d'autre part non totalement condensée, sa stabilité dans le temps n'est pas garantie. Afin d'évaluer cette stabilité, nous avons suivi l'évolution de la porosité d'un matériau fonctionnel par manométrie de sorption de diazote sur une longue période. Le matériau sélectionné, HEXL-0-f, fournit un volume mésoporeux appréciable ( $V_{\text{mésop}}=0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Les isothermes obtenus juste après synthèse et après stockage à l'ambiante pendant 1, 3 et 9 mois sont superposés et donnés Figure 85.

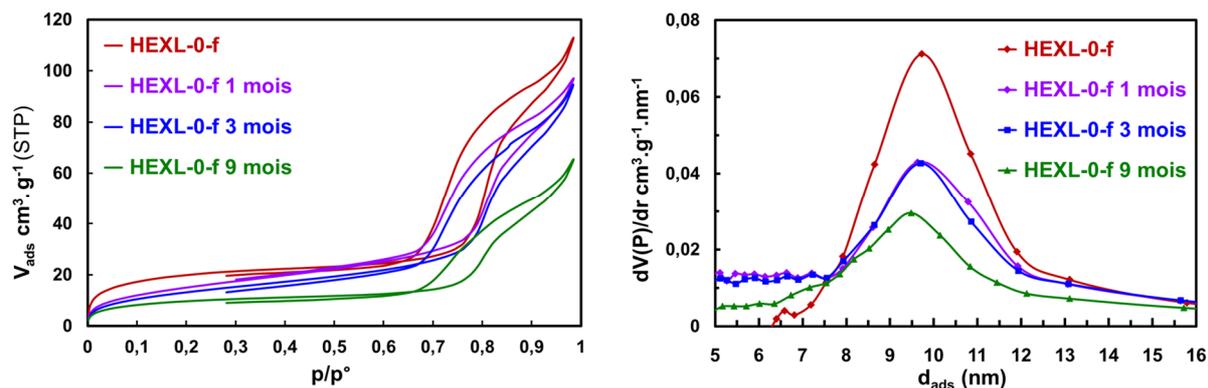


Figure 85 : isothermes de sorption de diazote et distribution de taille de pores à l'adsorption de HEXL-0-f en fonction du temps

Notons que sur cette période de 9 mois, la température ambiante peut varier d'une amplitude allant jusqu'à 20°C et que l'humidité ambiante fluctue également.

Tous les isothermes obtenus jusqu'à 9 mois après synthèse sont de type IV et présentent un profil général d'adsorption-désorption similaire. Le diamètre moyen des mésopores reste constant autour de 9,6 nm  $\pm$  0,1 nm, avec un léger élargissement de la distribution vers les petits diamètres à 9 mois. De plus, l'hystérèse conserve une largeur similaire et les branches d'adsorption et de désorption restent parallèles, indiquant qu'il n'y a pas de formation de restrictions géométriques. Le volume microporeux mesuré demeure également nul pour tous les échantillons. En revanche, le volume mésoporeux diminue progressivement, de 0,17 cm<sup>3</sup>/g à 0,09 cm<sup>3</sup>/g sur la durée de l'étude. Cette diminution est proportionnelle à la perte de surface spécifique BET mesurée, de 74 m<sup>2</sup>/g à 37 m<sup>2</sup>/g.

Ces observations peuvent s'interpréter par une perte d'accessibilité progressive d'une partie des mésopores alors que l'organisation globale du matériau est conservée. Il est toutefois délicat de connaître l'origine de cette inaccessibilité sur la base seule de cette analyse, plusieurs possibilités étant envisageables : obturation de l'embouchure des pores en surface, obstruction dans le mésopore due à une déstructuration, modification de l'organisation des chaînes de DHBC dans les mésopores. L'analyse systématique par SAXS, MET et MEB en complément de la manométrie de sorption de diazote permettrait de mieux comprendre l'évolution texturale du matériau. Toutefois, cette étude simple indique que le matériau conserve globalement la même organisation sur une période de 9 mois, même sans précaution de stockage particulière. Ce résultat est intéressant au vu de la condensation non totale du réseau silicique. On peut ici supposer que la forte densité de chaînes polymères fonctionnelles dans les mésopores permet de leur assurer une certaine stabilité.

## V Applications

Les travaux de synthèse décrit tout au long de ce manuscrit ont permis de former un ensemble de silices mésoporeuses ordonnées fonctionnelles de structure, morphologie et acidité contrôlées. Nous souhaitons explorer le potentiel de tels matériaux dans quelques-unes des applications envisageables. Nous aborderons ici successivement l'adsorption de cations en solution, la catalyse acide hétérogène et la conduction protonique. Notons que ces études présentent des résultats préliminaires et pourront donc être approfondies pour optimiser les méthodes utilisées et améliorer les performances des matériaux testés.

### V.1 Adsorption

Malgré le fait que nous n'ayons pas toujours mesuré de volume mésoporeux par adsorption de diazote sur les matériaux fonctionnels acide faible CUB-0-f, CUB-40-f, HEXP-0-f et HEXP-40-f (voir I.2.3 et II.2), l'élimination de l'OC du cœur coacervat des matériaux devrait conduire à une mésoporosité. Afin de vérifier l'accessibilité de celle-ci, nous tentons d'adsorber dans les matériaux fonctionnels une molécule organique cationique relativement volumineuse : l'auramine O (formule donnée Figure 86a).

Pour cela, 10 mg de matériau fonctionnel sont dispersés dans une solution aqueuse d'auramine de concentration  $C_{\text{aura}}=2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Le volume de solution est fixé de telle sorte que la quantité totale d'auramine en solution soit identique à la quantité de fonctions AA dans le matériau. Le pH est ensuite ajusté à pH=5,5 par ajouts successifs de quelques microlitres de NaOH 2M. Les mélanges sont agités sur un manège rotatif pendant 48h à 25°C à l'abri de la lumière. Les surnageants sont ensuite séparés par centrifugation. Leur absorbance est mesurée à  $\lambda=432$  nm sur un spectrophotomètre UV-visible Lambda 35 de Perkin Elmer. La quantité d'auramine adsorbée dans les matériaux est alors calculée par différence de concentration entre les solutions initiales avant adsorption et les surnageants récupérés. Le test d'adsorption est également réalisé avec des matériaux calcinés. Dans ce cas, la concentration massique de silice en solution est fixée à  $C_{\text{SiO}_2}=0,12$  g/l. Cette valeur correspond à la concentration massique de SiO<sub>2</sub> en solution pour le test d'adsorption réalisé avec CUB-0-f.

Les masses d'auramine adsorbée par gramme de silice des matériaux testés sont données dans le Tableau 50. La masse d'auramine adsorbée de CUB-0 est supérieure à celle de CUB-40, ce qui peut s'expliquer par sa plus grande surface spécifique :  $S_{\text{BET}}=705$  m<sup>2</sup>/g pour CUB-0 contre  $S_{\text{BET}}=545$  m<sup>2</sup>/g pour CUB-40. Les matériaux fonctionnels adsorbent des quantités d'auramine supérieures à celles des matériaux calcinés, qui adsorbent l'auramine via les

fonctions SiOH ou SiO<sup>-</sup> de la surface silicique. Même si le nombre de silanols de surface est plus important pour les matériaux fonctionnels non calcinés (taux de condensation inférieurs à 88%), les fortes différences observées suggèrent que les molécules cationiques d'auramine sont également complexées par les fonctions COO<sup>-</sup> des chaînes PAA. Si on rapporte le nombre de molécules d'auramine au nombre de fonctions AA ( $n_{\text{aura}}/n_{\text{AA}}$ ), on obtient des valeurs comprises entre 0,2 et 0,3 (Tableau 50), excepté pour HEXP-0-f qui présente un rapport de 0,71. Un tel écart suggérerait que le rapport  $n_{\text{aura}}/n_{\text{AA}}$  n'est pas une constante indépendante de la texture des matériaux fonctionnels, mais ceci reste toutefois à confirmer par de plus nombreuses mesures.

Code Résultats	CUB-0 <sub>calci</sub>	CUB-40 <sub>calci</sub>	CUB-0-f	CUB-40-f	HEXL-0-f	HEXP-0-f
$\text{mg}_{\text{aur}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$	97	70	166	205	130	237
$n_{\text{aura}}/n_{\text{AA}}$	-	-	0,30	0,26	0,23	0,71

Tableau 50 : Quantités d'auramine adsorbée dans divers matériaux, déterminées par mesure de l'absorbance des surnageants. L'adsorption est réalisée en dispersant le matériau dans une solution aqueuse d'auramine à pH=5,5 pendant 48h.

Pour établir un lien entre les propriétés des matériaux et leur capacité d'adsorption, nous représentons la masse d'auramine adsorbée dans chaque matériau fonctionnel en fonction de la masse d'OC contenue dans le matériau hybride précurseur correspondant synthétisé dans les mêmes conditions (Figure 86b). Par exemple, le matériau fonctionnel CUB-0-f adsorbe 166  $\text{mg}_{\text{aur}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  et le matériau hybride correspondant CUB-0 contient 189  $\text{mg}_{\text{OC}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ . Nous observons une corrélation positive entre ces deux grandeurs : plus la masse d'OC contenue dans le matériau hybride est grande, plus la masse d'auramine adsorbée dans le matériau fonctionnel l'est également. Ce résultat suggère que le phénomène d'adsorption dans les matériaux fonctionnels est en partie *volumique*, et donc lié au volume mésoporeux disponible. Toutefois, d'autres phénomènes d'adsorption, comme l'adsorption sur la surface silicique remarquée sur les matériaux calcinés, interviennent également car il n'y a pas de linéarité observée entre les quantités de OC et d'auramine adsorbées.



Le matériau fonctionnel S2-f est ainsi testé comme catalyseur d'estérification des acides palmitique ( $C_{16}$ ), octanoïque ( $C_8$ ), hexanoïque ( $C_6$ ) et acétique ( $C_2$ ). Les protocoles de réaction et d'analyse des produits sont donnés en Annexe III.6. Brièvement, les réactions sont réalisées en mélangeant l'acide gras avec S2-f dans le méthanol en excès pendant 6h à 60°C. Les mêmes réactions sont répétées sans ajout de S2-f à titre de référence. La conversion est ensuite déterminée en analysant le milieu réactionnel par chromatographie gazeuse (GC).

La Figure 88 représente les taux de conversion des différents acides en esters méthylés, avec ou sans ajout de S2-f en tant que catalyseur. La conversion des acides est systématiquement supérieure lorsque S2-f est ajouté au milieu réactionnel, allant jusqu'à être multipliée par 14 pour l'acide palmitique. Ce résultat atteste de l'activité catalytique de S2-f. On observe également une différence de conversion entre les différents acides gras, avec un maximum de 28% pour l'acide octanoïque et un minimum de 13% pour l'acide acétique. Cela suggère un effet de sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la taille ou de la polarité des réactifs, qui pourrait venir des propriétés texturales du matériau ou de la nature chimique des chaînes PSS. Une étude plus approfondie reste nécessaire pour déterminer l'origine de cette sélectivité. On note également que la conversion reste inférieure à 30% pour tous les acides. A titre de comparaison, Pirez et al. ont utilisé comme catalyseur des silices mésostructurées de structure cubique gyroïdale la-3d, fonctionnalisées par greffage de fonctions propylsulfoniques ; ils ont alors obtenu des conversions à 6h de 50% pour l'acide hexanoïque et 40% pour l'acide palmitique pour des conditions de réaction (concentration, température) proches des nôtres.<sup>6</sup>

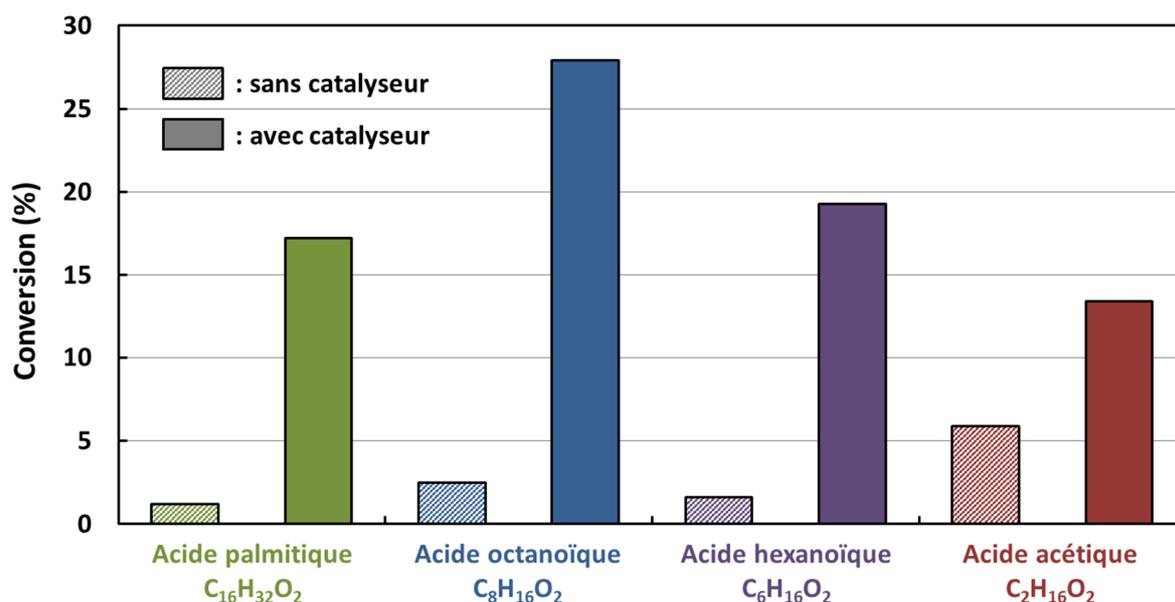


Figure 88 : Conversion de différents acides par estérification avec le méthanol après 6h de réaction, avec ou sans l'ajout du matériau fonctionnel acide fort S2-f comme catalyseur.

Au bilan, cette étude a permis de démontrer l'activité catalytique de notre matériau. Celle-ci reste cependant à optimiser pour atteindre une efficacité compétitive avec les références de SMO fonctionnalisées renseignées dans la littérature.

### V.3 Conduction protonique

Le matériau fonctionnel acide fort S2-f présente une porosité homogène et ordonnée (pores cylindriques ordonnés en structure hexagonale 2D) , et une forte densité volumique de fonctions acides sulfoniques orientées vers la porosité. Ces deux propriétés en font un candidat intéressant comme conducteur protonique : il possède de nombreuses sources de protons acides accessibles à des molécules invitées telles que l'eau, et l'organisation des mésopores pourrait permettre au système de créer de chemins favorables à la diffusion des protons. Notre objectif est donc ici d'étudier les propriétés de conduction protonique de l'échantillon S2-f sous vapeur d'eau, pour évaluer son potentiel en tant qu'électrolyte solide, pour des applications dans le domaine des piles à combustible ou autres détecteurs d'humidité. Cette étude est réalisée en collaboration avec Sabine Devautour-Vinot et Shyamapada Nandi de l'équipe DAMP (Dynamique et Adsorption dans les Matériaux Poreux) de l'Institut Charles Gerhardt (Montpellier), qui ont réalisé et analysé les mesures de conductivité. Le matériel et la méthodologie utilisés sont donnés en Annexe III.7.

A l'état anhydre le solide S2-f présente un caractère isolant, avec une conductivité relevée à 25°C de l'ordre de  $5,7 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ceci démontre que les groupements fonctionnels  $-\text{SO}_3\text{H}$  sont trop éloignés les uns des autres pour permettre aux protons d'être transférés d'une fonction acide à une autre sans l'aide d'un médiateur. Nous avons ensuite mesuré la conductivité du matériau à 90°C en faisant varier le taux d'humidité relative (HR) de 40% à 95% ; les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 89a. La conductivité du matériau augmente fortement avec l'humidité, gagnant trois ordres de grandeurs entre 40% HR ( $\sigma_{90^\circ\text{C}/40\%} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ) et 95% HR ( $\sigma_{90^\circ\text{C}/95\%} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Cette forte dépendance à l'humidité suggère que les molécules d'eau adsorbées jouent un rôle fondamental dans le processus de conduction des protons, en assistant leur transfert d'une fonction acide à une autre à travers la création d'un réseau de liaisons hydrogène favorable, siège des chemins de

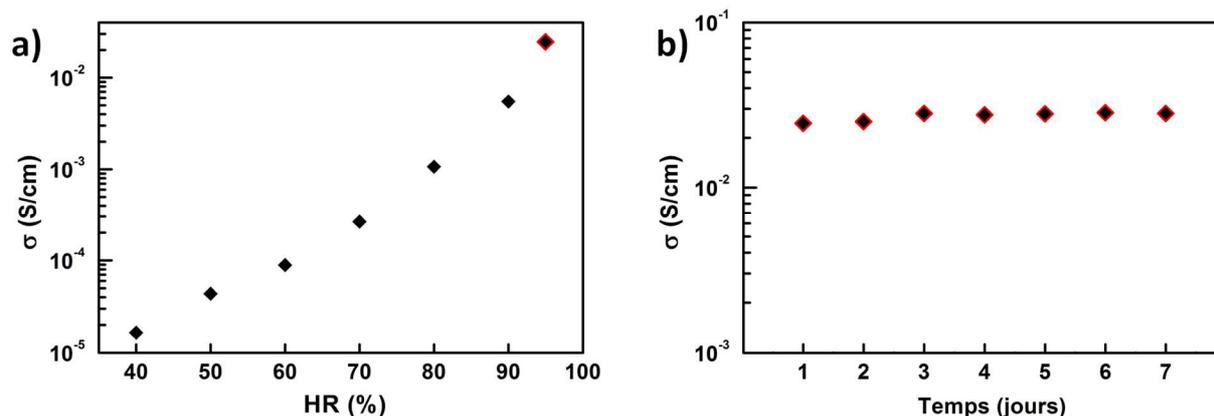


Figure 89 : a) Conductivité de l'échantillon S2-f à 90°C en fonction de l'humidité relative (HR). b) Conductivité de S2-f à 90°C et 95% HR en fonction du temps.

conduction des protons.<sup>159–162</sup> Pour en apprendre davantage sur ce mécanisme de conduction à l'état hydraté, la conductivité de S2-f a été mesurée à 95% HR en fonction de la température (de 30°C à 90°C). L'énergie d'activation  $E_a$  calculée via la relation de Nernst-Einstein fournit une valeur de 0,13 eV (environ 13 kJ/mol). Cette faible valeur fait référence à un mécanisme de conduction de type Grotthuss ( $E_a < 0,40$  eV) : les protons se transmettent *via* les liaisons hydrogène des molécules d'eau. Ce mécanisme, dit de transport coopératif, opère par sauts des protons de sites donneurs en sites accepteurs ; il s'oppose au mécanisme de transport véhiculaire, dans lequel les protons se déplacent par diffusion sous forme de cations  $H_3O^+$  hydratés.<sup>163,164</sup>

La valeur de  $\sigma$  mesuré à 90°C/95HR dépasse  $2.10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>, classant le matériau parmi les meilleurs conducteurs protoniques poreux.<sup>165</sup> A titre d'exemples, Wark et son équipe ont publié plusieurs articles sur la synthèse de SMO présentant des fonctions acides sulfoniques et ont mesuré leur conductivité. À 100°C/100%HR, ils rapportent des valeurs de  $\sigma$  de  $1,0.10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>,<sup>166</sup>  $1,5.10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>,<sup>167</sup> et  $2,5.10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>.<sup>168</sup> Ces valeurs, bien qu'intéressantes, restent inférieures à celle reportée dans le cadre de ce travail alors que ces auteurs ont utilisé une température et une humidité de mesure légèrement supérieures. On peut supposer que la meilleure conductivité de notre matériau vient de la flexibilité des chaînes polyacides, permettant de créer un réseau de liaisons hydrogène favorable au transport des protons.

Nous avons ensuite effectué un test de stabilité sur une période de 7 jours à 90°C et 95% RH. Les valeurs obtenues, données sur la Figure 89b, montrent que la conductivité est maintenue constante à  $2,5.10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> sur l'ensemble de la période, indiquant le bon maintien des performances en lien avec une excellente stabilité du matériau. Les propriétés texturales du matériau récupéré après le test ont été analysées par MET et par manométrie de sorption de

diazote (Figure 90). En comparant les isothermes de sorption de diazote avant et après les mesures de conductivité (Figure 90a), on observe une perte du volume mésoporeux de  $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$  à  $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Cependant, le diamètre poreux moyen à l'adsorption est maintenu à  $9,5 \text{ nm}$ . Ces résultats suggèrent qu'une partie de la mésoporosité est devenue inaccessible au diazote mais que la morphologie des mésopores ne varie pas significativement. La comparaison des clichés MET avant et après mesures de conductivité (Figure 90b) appuie cette hypothèse : les mésopores restent visibles et conservent leur organisation ordonnée. On peut alors supposer que la perte de mésoporosité est due à une réorganisation des chaînes polymères au sein des mésopores, bloquant une partie des mésopores comme discuté au point I.2.3. Cette réorganisation pourrait être due à l'adsorption d'eau lors de la mesure de conductivité. La bonne stabilité structurale du matériau pourrait être liée à la grande quantité de polymère dans les mésopores, maintenant l'édifice silicique.

En conclusion, le matériau fonctionnel acide fort S2-f présente une remarquable conductivité protonique, supérieure à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}/95\% \text{HR}$ . Les protons sont transférés selon un mécanisme Grotthuss, comme indiqué par la très faible valeur d'énergie d'activation de  $0,13 \text{ eV}$ . De plus, le matériau montre une bonne stabilité structurale sur plusieurs jours, même dans les conditions de température et d'humidité les plus élevées. Ces excellentes performances en font un candidat très prometteur pour des applications en conduction protonique.

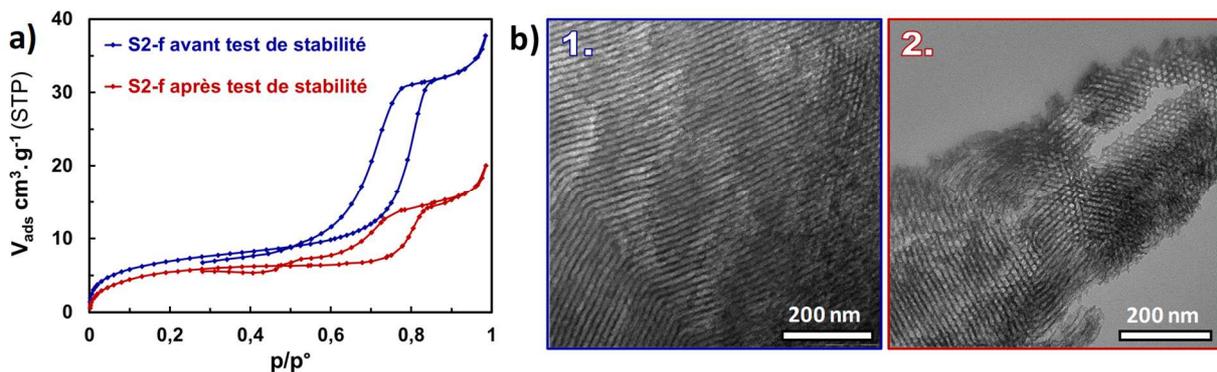


Figure 90 : a) isothermes de sorption d'azote du matériau S2-f avant et après la mesure de conductivité sur 7 jours à  $90^\circ\text{C}$  et  $95\% \text{HR}$ . b) clichés MET de coupes du matériau S2-f (1) avant et après (2) les mesures de conductivité sur 7 jours à  $90^\circ\text{C}$  et  $95\% \text{HR}$ .

## VI Conclusion

Dans cet ultime chapitre, nous avons présenté les travaux d'optimisation de l'étape finale du procédé MésoPIC : l'extraction de l'auxiliaire de micellisation (OC). Nous avons ainsi développé un protocole d'extraction *in situ* permettant d'éliminer jusqu'à 100% de l'OC, tout en conservant une grande quantité de l'agent fonctionnel dans la mésoporosité (DHBC). Les matériaux fonctionnels ainsi obtenus présentent tous une mésostructure ordonnée et contrôlable (hexagonale 2D, cubique 3D) avec une haute densité de fonctionnalisation (jusqu'à  $1,9 \text{ mmol}_{\text{AA}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$  pour CUB-0-f). Le procédé a ensuite été transposé avec succès aux matériaux nanoparticulaires. Nous avons ainsi synthétisé des nanoparticules de diamètres moyens compris entre 300 nm et 400 nm, de mésostructures hexagonales ou cubiques ordonnées et présentant des taux de fonctionnalisation tout aussi élevés. Nous avons ensuite étendu le procédé MésoPIC à la synthèse de matériaux fonctionnels présentant des fonctions acides forts, en utilisant des DHBC à bloc polyacide sulfonique. Puis, nous avons évalué la stabilité dans le temps et en température des différents matériaux fonctionnels. Enfin, nous avons testé leurs performances dans trois domaines d'application : adsorption, catalyse et conduction protonique. Nous avons ainsi mesuré des capacités d'adsorption élevées de l'auramine, une molécule organique cationique, dans les matériaux fonctionnels acides faibles (jusqu'à  $237 \text{ mg}_{\text{aur}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$ ). Nous avons attribué ces capacités aux effets combinés de la complexation par le DHBC et de l'adsorption sur la surface silicique. Puis, le matériau fonctionnel acide fort fut employé comme catalyseur acide hétérogène dans la réaction d'estérification d'acide gras, démontrant une activité catalytique avec les quatre acides testés malgré des conversions atteintes inférieures aux références de la littérature. Finalement, nous avons évalué les performances du même matériau fonctionnel acide fort en conduction protonique. Celui-ci présente une remarquable conductivité, supérieure à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}/95\% \text{HR}$ , qui reste stable sur plusieurs jours ; ces excellents résultats désignent le matériau fonctionnel acide fort comme candidat très prometteur pour des applications en conduction protonique.

# Conclusion générale

---



# Conclusion générale

Durant ces travaux de thèse, nous avons synthétisé des silices mésoporeuses ordonnées fonctionnalisées par des polyacides et nous avons contrôlé leurs propriétés de l'échelle du mésopore à l'échelle de la particule. Pour cela, nous avons employé le procédé MésoPIC dans lequel la silice est structurée par des micelles PIC formées d'un assemblage réversible entre un copolymère à blocs double-hydrophiles (DHBC) et un polyélectrolyte de charge opposée (auxiliaire de micellisation). Le DHBC possède un bloc polyoxyde d'éthylène (POE) permettant l'ancrage dans la silice et un bloc polyacide accomplissant le rôle d'agent fonctionnalisant. L'auxiliaire de micellisation assure le rôle d'agent porogène. Après formation de la silice mésostructurée, le complexe est dissocié par modification du pH et de la force ionique. L'auxiliaire de micellisation est libéré et génère de la porosité, tandis que le DHBC reste ancré dans les mésopores et les fonctionnalise. Le procédé permet ainsi de synthétiser des matériaux fonctionnels en solution aqueuse de façon directe et économe en matière et en énergie. De plus, les fonctions sont réparties de façon intrinsèquement dense et homogène dans la mésoporosité. Malgré ces atouts indéniables, seules des silices de mésostructure hexagonale 2D ou lamellaire avaient été synthétisées, dont les morphologies de particules étaient mal définies. De plus, la nature des fonctions était restée essentiellement limitée aux polyacides faibles. Nous avons tiré parti de la grande polyvalence des micelles PIC pour étendre la gamme de matériaux accessibles à une plus grande variété de mésostructures ordonnées (cubique sphérique), de morphologies (nanoparticules) et de fonctionnalités (polyacides forts).

Dans le chapitre III, nous avons montré que la structuration de la silice par les micelles PIC permet de modifier aisément la mésostructure et la texture des SMO obtenues. La morphologie des assemblages micellaires structurant le matériau peut être contrôlée en jouant sur le pH, la longueur de l'auxiliaire de micellisation (oligochitosan) et la conformation du bloc neutre du DHBC (POE-*b*-PAA ou PAPOE-*b*-PAA). Les variations de pH et d'oligochitosan ont permis d'ajuster sélectivement le volume du cœur des assemblages micellaires, tandis que la conformation du DHBC permet d'agir de façon très efficace sur le volume de la couronne de ces assemblages. Ainsi, nous pouvons maîtriser et ajuster la courbure de la mésostructure finale, le diamètre des mésopores et l'épaisseur des parois siliciques. Notamment, nous sommes parvenus à former des mésostructures de trois natures différentes : une lamellaire,

deux phases hexagonales 2D de caractéristiques variables (diamètres de pores et épaisseurs de murs), et une phase cubique sphérique 3D. Cette dernière, identifiée Fm-3m, est le premier exemple d'une mésostructure cubique obtenue à l'aide de micelles PIC. Ces travaux ont également permis de dessiner un diagramme de phase des mésostructures obtenues en fonction des trois paramètres étudiés, pouvant servir d'outil prédictif à la synthèse d'un matériau de mésostructure ciblée.

Dans le chapitre IV, nous avons présenté une méthode de contrôle de la croissance et de stabilisation stérique des particules de SMO structurées par des micelles PIC. En remplaçant une partie du DHBC structurant (POE-*b*-PAA ou PAPOE-*b*-PAA) par un DHBC stabilisant (PAM-*b*-PAA), nous avons formé des nanoparticules mésostructurées de morphologie très bien définie. La taille de ces nanoparticules peut être ajustée dans la gamme d'environ 1000 nm à 200 nm en augmentant le taux de DHBC stabilisant. Cette méthode fonctionne quelle que soit la nature de la mésostructure des particules (lamellaire, hexagonale, cubique) et permet de conserver l'ordre de la structure. Nous avons également proposé un mécanisme de formation de ces nanoparticules et du contrôle de leur croissance. Celui-ci repose sur la formation de micelles PIC mixtes composées à la fois de DHBC structurant et de DHBC stabilisant. Lors de la condensation des espèces siliciques, les polymères ségrègent et le DHBC stabilisant se localise en surface des particules en formation. Celui-ci forme alors une couronne autour de la particule, inhibant sa croissance et la stabilisant de façon stérique. Cette méthode originale de contrôle de la taille de particules de SMO n'a jamais été rapportée dans la littérature à notre connaissance. Elle pourrait être transposée à d'autres familles de SMO telles que les SBA, dont le contrôle de la taille et de la morphologie des particules reste encore un défi à l'heure actuelle. Ainsi, nous avons développé une méthode efficace pour maîtriser la taille des particules structurées par des micelles PIC, qui ouvre de façon plus générale une nouvelle voie de contrôle de croissance des particules structurées par des assemblages micellaires.

Finalement au cours du chapitre V, nous avons présenté la formation de matériaux fonctionnels et leurs performances prometteuses dans quelques domaines d'application. Pour cela, nous avons optimisé la dissociation des micelles PIC au sein des matériaux mésostructurés, de sorte à extraire jusqu'à 100% de l'agent porogène (oligochitosan), tout en conservant une grande partie du DHBC fonctionnalisant dans la mésoporosité. Les matériaux fonctionnels ainsi obtenus présentent tous une mésostructure ordonnée et contrôlable (hexagonale 2D, cubique 3D) avec une grande densité de fonctions acides carboxyliques (jusqu'à 1,9 mmol/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub>). Le procédé permet également de synthétiser des nanoparticules fonctionnelles via la méthode développée au chapitre IV. Celles-ci présentent également une

mésosstructure ordonnée et ajustable avec des taux élevés de fonctionnalisation (jusqu'à 2,1 mmol/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub>). Nous avons ensuite conçu des matériaux à partir de micelles PIC formées d'un DHBC ayant un bloc poly(acide styrène sulfonique) (PAPOE-*b*-PSS). Nous avons ainsi synthétisé via le procédé MésoPIC des SMO fonctionnalisées par des polyacides forts. Enfin, nous avons évalué les performances de ces différents matériaux fonctionnels dans trois domaines d'application : adsorption, catalyse et conduction protonique. Les SMO fonctionnalisées par des acides faibles présentent des capacités d'adsorption élevées d'auramine, un cation organique (jusqu'à 237 mg<sub>aur</sub>/g<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) ; cette forte capacité est probablement due au taux élevé de fonctions complexantes dans la mésoporosité et au grand nombre de silanols de surface. Les performances catalytiques des SMO fonctionnalisées par des acides forts ont ensuite été évaluées dans la réaction d'estérification d'acides gras linéaires par le méthanol. Les résultats préliminaires ont prouvé un effet catalytique sur quatre acides de longueur de chaîne différente, même si les conversions atteintes ne sont pas encore compétitives vis-à-vis des références de la littérature. Finalement, nous avons évalué les performances du même matériau fonctionnel acide fort en conduction protonique. Celui-ci présente une remarquable conductivité supérieure à 2.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 90°C/95%HR, maintenue stable sur plusieurs jours ; ces excellents résultats désignent les SMO fonctionnalisées par des acides forts comme candidates très prometteuses pour des applications en conduction protonique.

Le procédé MésoPIC permet désormais la synthèse d'une large gamme de matériaux fonctionnels aux propriétés contrôlables grâce à la polyvalence des micelles PIC. En effet, celles-ci possèdent la capacité à former des mésophases ordonnées, tout comme les systèmes amphiphiles classiquement utilisés pour la synthèse de matériaux mésostructurés. Mais, contrairement à celles-ci, les micelles PIC sont sensibles à de nombreux paramètres physico-chimiques en solution aqueuse (pH, force ionique, concentration), en raison de la nature complexe électrostatique de leur cœur. Ce sont ces deux atouts combinés qui nous ont permis de faire varier simplement la structure des matériaux fonctionnels synthétisés et la nature de leurs fonctions. On peut aussi supposer que ces particularités des micelles PIC ont favorisé l'incorporation du DHBC stabilisant dans les assemblages micellaires mixtes, aboutissant au contrôle de la taille des particules formées.

Plusieurs défis restent à relever pour asseoir l'intérêt majeur du procédé et son développement à l'échelle industrielle. On peut les classer en deux catégories : les défis visant à faciliter l'accroissement d'échelle du procédé et ceux visant à élargir encore la gamme de matériaux fonctionnels accessibles. Dans la première catégorie, il sera nécessaire d'améliorer l'impact environnemental de l'extraction de l'agent porogène. Bien qu'aucun solvant

organique ni aucune calcination ne soit nécessaire, l'extraction génère d'importants volumes de solution saline acide devant être retraités. Pour y pallier, on peut envisager un procédé d'électrodialyse qui permettrait de séparer le matériau fonctionnel d'un côté et un sel de l'agent porogène de l'autre, facilitant par ailleurs la récupération de ce dernier pour une nouvelle synthèse de matériaux. Également, de nouvelles mises en forme des matériaux doivent être développées pour adapter le matériau aux domaines d'application visés : couches minces pour la séparation ou la détection, pastilles ou extrudés pour la catalyse hétérogène, monolithes pour l'adsorption, dispersions colloïdales pour le domaine biomédical. Dans la seconde catégorie de défis, on peut prévoir d'étendre le procédé à de nouveaux types de polymères fonctionnels, notamment à des polybases pour le captage du CO<sub>2</sub> ou des carbène N-hétérocyclique pour la catalyse. De même, on peut concevoir de former des nanoparticules métalliques *in situ* dans les mésopores fonctionnalisés via la complexation de précurseurs métalliques par les polymères fonctionnels. Finalement, on peut également projeter d'étendre le procédé MésoPIC à d'autres types d'oxydes (aluminosilicates, zircone, oxyde de titane, etc) pour ajouter de nouvelles propriétés au réseau inorganique.

# ANNEXES

---

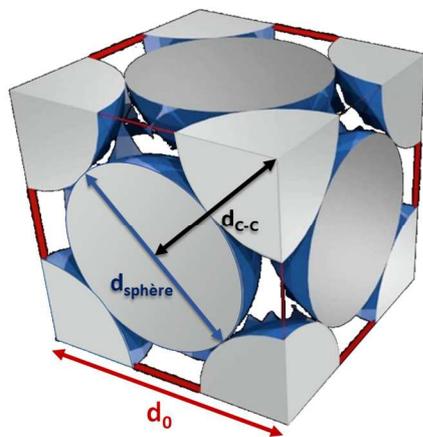


## I Annexes du chapitre III

### I.1 Caractérisation structurale des matériaux de mésostructure cubique Fm-3m

La structure Fm-3m est le groupe ponctuel de symétrie holoèdre au réseau de bravais CFC, représenté sur la Figure 91. Ici, les entités diffractantes sont les pores du matériau, considérés parfaitement sphériques. Ainsi, dans une maille de paramètre  $a=d_0$ , il y a un total de 4 pores : 1/8 pore à chaque sommet et 1/2 pore à chaque centre de face. Sur la base de considérations géométriques, nous pouvons calculer un certain nombre de grandeurs structurales : le diamètre des cavités sphériques  $d_{sphère}$ , la distance centre à centre entre deux cavités voisines  $d_{c-c}$ , l'épaisseur de mur minimal  $h_{min}$  et l'épaisseur de mur moyenne  $h_{moy}$ . Nous utilisons pour cela les équations issues de la littérature données en Figure 91.<sup>138</sup> Les valeurs de  $d_0$  et de la fraction volumique mésoporeuse  $\epsilon_{més0}$  sont déterminées respectivement à partir des données SAXS et de volumétrie de sorption d'azote. Les valeurs numériques calculées sont données dans le Tableau 51 pour l'échantillon P-25-4,5 du chapitre III et l'échantillon CUB-0 du chapitre IV, tous deux de mésostructure Fm-3m et synthétisés dans les mêmes conditions mais avec un lot de DHBC différent.

On remarque que pour les deux échantillons, le diamètre de pores  $d_{ads}$  mesuré en adsorption d'azote par NLDFT est identique au diamètre des cavités sphériques  $d_{sphère}$  calculé par modèle géométrique avec les données de SAXS et de volumes adsorbés d'azote. Cette égalité est également observée sur les échantillons CUB-20, CUB-40 et CUB-60 du chapitre IV, tous de mésostructure Fm-3m. On en déduit que le diamètre d'adsorption mesuré par NLDFT sur la branche d'adsorption d'azote des isothermes correspond au diamètre des cavités sphériques



$$d_{c-c} = d_0 \times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$h_{moy} = \frac{d_{sphère}}{3} \times \frac{(1 - \epsilon_{més0})}{\epsilon_{més0}}$$

$$d_{sphère} = d_0 \times \left( \frac{6 \epsilon_{més0}}{4 \pi} \right)^{1/3}$$

$$h_{min} = d_{c-c} - d_{sphère}$$

Figure 91 : schéma 3D d'une structure CFC avec un modèle géométrique de pores sphériques représentés en gris, et équations des principales grandeurs correspondantes

poreuses de l'échantillon. En revanche, le diamètre des connexions entre ces cavités n'est pas accessible avec les résultats disponibles. Celui-ci pourrait en principe être mesurable grâce à la branche de désorption de l'isotherme de sorption d'azote ; cependant nous sommes dans notre cas limités par le phénomène de désorption catastrophique.

Code	$d_0^a$ (nm)	$d_{c-c}^b$ (nm)	$d_{sphère}^b$ (nm)	$d_{ads}^a$ (nm)	$h_{moy}^b$ (nm)	$h_{min}^b$ (nm)	$\epsilon_{meso}^a$
P-25-4,5	9,6	6,8	5,7	5,7	2,5	1,1	43%
CUB-0	10,3	7,3	6,4	6,2	2,0	0,8	52%

Tableau 51 : grandeurs structurales des échantillons de mésostructure Fm-3m<sup>a</sup> mesurées expérimentalement<sup>b</sup> calculées à partir du modèle géométrique

## I.2 Mesure de la fraction massique d'eau dans les coacervats

Afin de déterminer la fraction massique en eau dans des coacervats formés par la complexation de PAA et d'OC en solution aqueuse. Plus précisément, nous souhaitons comparer ces valeurs entre deux types de coacervats : {PAA/OC2500} et {PAA/OC7500}. Pour faciliter la comparaison avec les micelles PIC utilisées en synthèse de matériaux, nous nous plaçons dans des conditions proches : N/AA=1, %m(OC)+%m(PAA)=2%, pH=4,5. Le PAANa utilisé a une masse molaire de  $M_w=5100$  g/mol, équivalent à un PAA de  $M_w=3900$  g/mol sous forme acide (fourni par Sigma-Aldrich, utilisé tel quel).

Typiquement pour le système {PAA/OC 2500}, 203,4 mg de PAANa et 514,5 mg d'OC2500 sont dissouts avec 34,23 g d'eau ultra pure dans un tube de centrifugation. Le pH est diminué à 2,0 par ajouts d'une faible quantité de solution aqueuse d'acide sulfurique 1M. Le mélange est laissé sous agitation 20 minutes. Le pH est ensuite monté à 4,5 par ajouts d'une solution de soude 2M. Une séparation de phase est alors observée. Le mélange est laissé sous agitation 20 minutes, puis centrifugé. La phase coacervat sédimente au fond du tube. Le mélange est laissé au repos 90h. Le surnageant est ensuite précautionneusement éliminé. La phase coacervat (265,7 mg) est alors prélevée et pesée immédiatement dans une coupelle d'aluminium. Elle est ensuite séchée une nuit en étuve ventilée à 80°C, puis de nouveau pesée. La différence de masse (-105,4 mg) permet alors de déterminer la teneur en eau du coacervat (39,7 % dans le cas présent).

## II Annexes du chapitre IV

### II.1 Comparaison des distributions de taille obtenues par MET et MEB

Les distributions de taille de particules peuvent être déterminées sur les clichés MET ou sur les clichés MEB. L'analyse MET est réalisée sur des coupes de particules calcinées dispersées dans une résine, alors que l'analyse MEB est faite sur les particules hybrides entières déposées à l'état de poudre sur un support. Nous mesurons et comparons les deux types de distributions l'échantillon HEX-60 pour savoir quelle est la conséquence de ces différences de méthode de préparation et mesure.

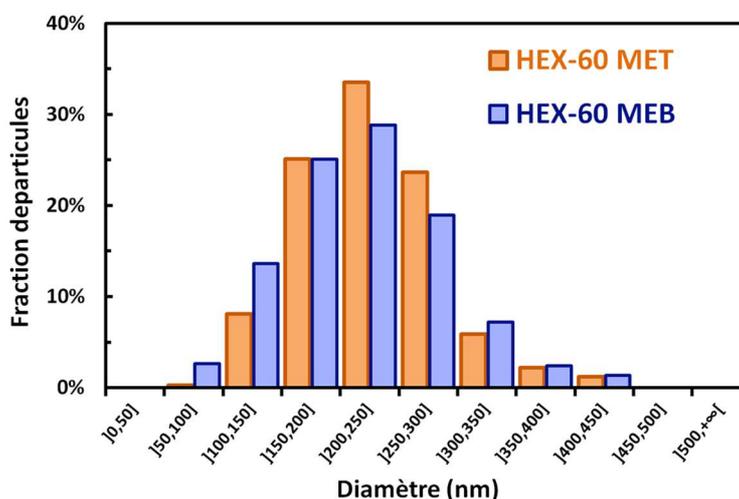


Figure 92 : comparaison des distributions de diamètres de particules de l'échantillon HEX-60 issues des clichés MET ou MEB. Les clichés MET sont pris sur des coupes de particules calcinées, les clichés MEB le sont sur des particules entières hybrides. Dans les deux cas, le nombre de particules mesurées est supérieur à 300.

Les distributions issues des clichés MET et MEB sont données sur la Figure 92. On observe que les deux distributions sont similaires : même mode (200-250 nm), même borne inférieure (50-100 nm) et supérieure (400-450 nm). Les diamètres moyens obtenus sont proches : 228 nm en MET et 218 nm en MEB. On aurait pu s'attendre à un diamètre moyen inférieure pour les particules calcinées mesurées en MET dû à la rétractation du réseau ; cependant, nous obtenons un diamètre moyen plus petit par MEB. Cela pourrait s'expliquer par la plus grande fraction de particules de diamètre compris entre 50 et 150 nm visible sur l'histogramme. L'origine potentielle de cette différence résiderait alors vraisemblablement dans la différence de préparation de l'échantillon (coupes ou dépôt). Malgré cela, les distributions obtenues sont proches.

## II.2 Spectres RMN $^{13}\text{C}$ CP-MAS du POE-*b*-PAA et de l'OC

Le POE-*b*-PAA et l'OC2500 sont analysés à l'état solide par RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS. Les spectres sont donnés Figure 93.

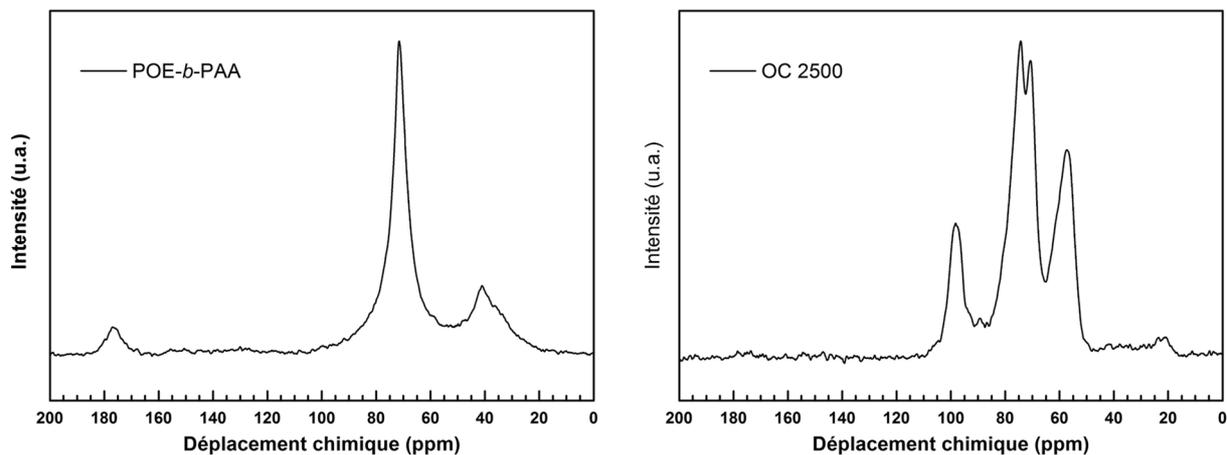


Figure 93 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du POE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et de l'OC 2500.

Le spectre du POE-*b*-PAA présente trois pics. Le pic à 177 ppm correspond aux sites de carbone portant les fonctions acides carboxyliques, celui à 72 ppm les sites de la chaîne POE et celui à 41 ppm les sites et de la chaîne carbonnée du PAA. Le spectre de l'OC2500 présente principalement trois massifs de pics. Le premier à 98 ppm correspond aux sites de carbone des fonctions alcool, le second massif entre 68 et 78 ppm dont deux pics au moins sont visible correspond aux sites du cycle à proximité d'un oxygène, et le massif autour de 57 ppm est celui des sites porteurs des fonctions amines.

## II.3 Spectres RMN $^{15}\text{N}$ CP-MAS du PAM-*b*-PAA et de CUB-50

Le PAM-*b*-PAA et l'échantillon CUB-50 sont analysés à l'état solide par RMN  $^{15}\text{N}$  CP-MAS, avec l'intention de mettre en évidence la présence de PAM-*b*-PAA dans l'échantillon CUB-50. Les spectres obtenus sont donnés Figure 94.

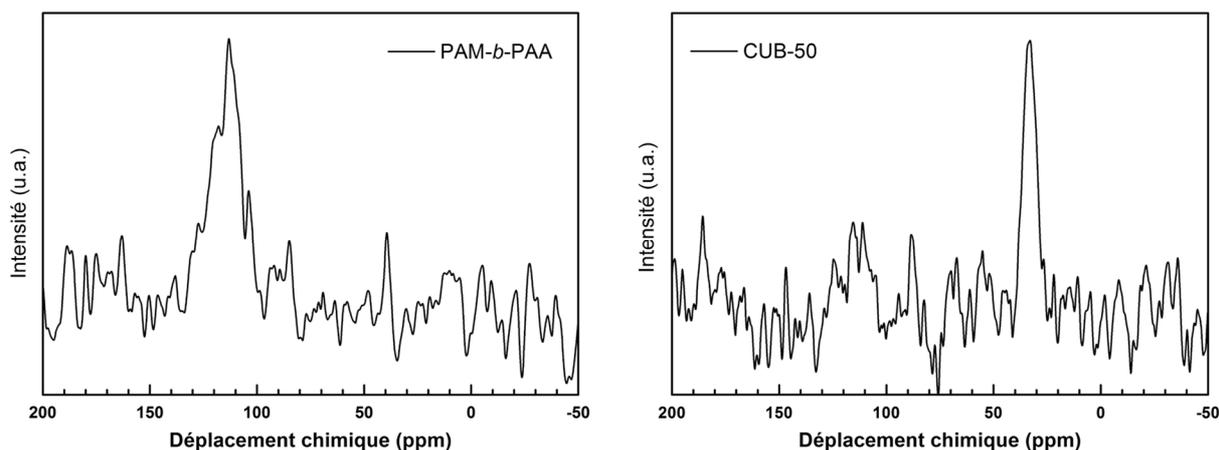


Figure 94 : Spectres RMN  $^{15}\text{N}$  CP-MAS du PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> et de l'échantillon CUB-50 synthétisé par un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} avec 50% de chaînes PAM.

Le spectre du PAM-*b*-PAA présente un unique pic vers 115 ppm correspondant aux sites d'azote des fonctions amides du PAM. Sur le spectre de CUB-50, un seul pic distinguable est situé à 30 ppm. Il correspond aux sites d'azotes des fonctions amines de l'OC contenu dans le matériau. Le faible rapport signal/bruit obtenu ne permet pas de conclure clairement quant à la présence d'un pic à 115 ppm pour cet échantillon.

## II.4 Profils ATG des matériaux en fonction du taux de PAM-*b*-PAA

Les deux séries d'échantillons de structure respective hexagonale et cubique sont analysées par ATG. Les profils de perte de masse obtenus sont représentés en Figure 95. On observe que pour chaque série, les courbes sont similaires, avec des pertes de masse intervenant sur les mêmes intervalles de température.

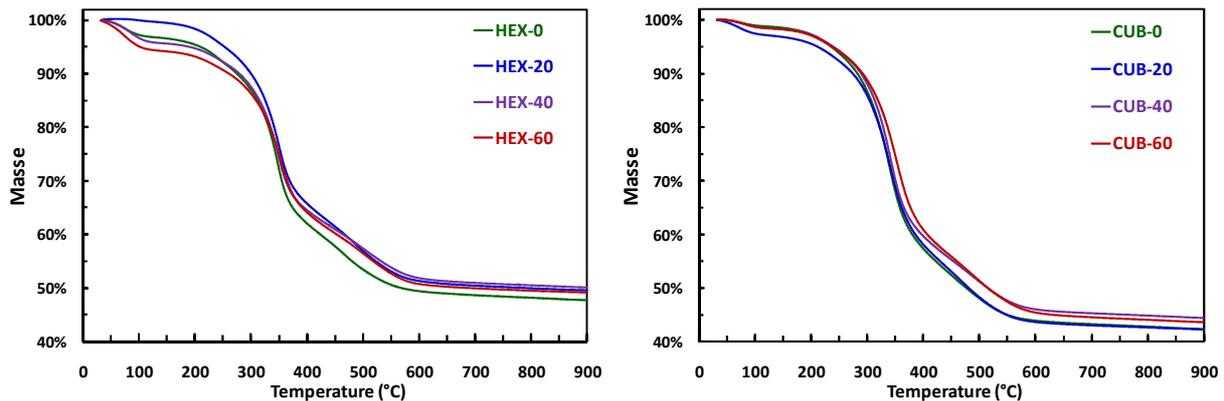


Figure 95 : pertes de masses par ATG des matériaux hybrides de la série de structure hexagonale (gauche) et cubique (droite). Les analyses sont faites sous flux d'air de 30 à 900°C à 10°C/min.

## II.5 Nanoparticules non séparées par centrifugation

Lors d'une synthèse de matériaux, le solide est récupéré en fin de synthèse par centrifugation à 12000G pendant 15 minutes. Dans le cas de la synthèse de nanoparticules avec PAM-*b*-PAA, le surnageant peut contenir des particules en suspension, comme observé sur la Figure 96. Ces particules ont un diamètre moyen de 132 nm, avec 95% des particules mesurant moins de 200 nm de diamètre (mesuré via ImageJ sur 600 particules).

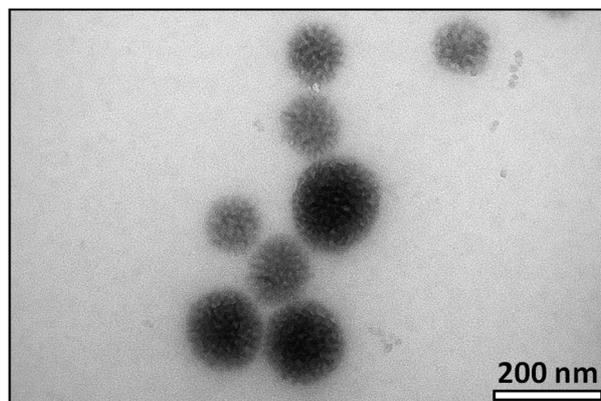


Figure 96 : Nanoparticules contenues dans le surnageant d'une synthèse type HEXL-60, observées par MET. L'analyse est réalisée sur une goutte séchée de surnageant après centrifugation à 12000G pendant 15 minutes.

## II.6 Calcul de la fraction massique théorique de PAM-*b*-PAA nécessaire pour recouvrir la surface d'une particule

Considérons une unique nanoparticule hybride recouverte de PAM-*b*-PAA. Nous cherchons à déterminer la teneur théorique minimale de PAM-*b*-PAA nécessaire pour recouvrir intégralement la surface de cette particule. Pour cela, nous devons d'un côté déterminer la masse totale de la particule et de l'autre celle de PAM-*b*-PAA en surface.

### Calcul de la masse totale d'une particule

Les particules sont assimilées à des sphères de diamètre  $\Phi_p$ . Leur volume  $V_p$  et leur surface  $S_p$  valent respectivement :

$$V_p = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{\Phi_p}{2}\right)^3 \quad \text{et} \quad S_p = \pi \times \Phi_p^2$$

La masse de silice dans la particule, notée  $m_p^{SiO_2}$ , vaut :

$$m_p^{SiO_2} = V_p \times \rho_{SiO_2} \times \varepsilon_{SiO_2}$$

avec  $\rho_{SiO_2}$  la masse volumique de la silice (2,2 g/cm<sup>3</sup>) et  $\varepsilon_{SiO_2}$  la fraction volumique en silice de la particule :

$$\varepsilon_{SiO_2} = \frac{1}{1 + \rho_{SiO_2} \times (V_{més0} + V_{micro})}$$

La masse totale de la particule est alors donnée par :

$$m_p^{tot} = \frac{m_p^{SiO_2}}{\%_m(SiO_2)}$$

Avec  $\%_m(SiO_2)$  la teneur massique en SiO<sub>2</sub> mesurée par ATG.

### Calcul de la masse de PAM-*b*-PAA de surface

On considère qu'une chaîne PAM-*b*-PAA seule couvre une surface  $S_{PAM}$  équivalente au disque de projection de la sphère hydratée de la chaîne PAM. On considère aussi que cette sphère hydratée possède un diamètre hydrodynamique  $D_h$  correspondant à celui d'une chaîne PAM de même longueur. Ici,  $D_h$  vaut 7 nm pour une chaîne de masse molaire  $M_w=10000$  g/mol.<sup>148</sup> On a alors :

$$S_{PAM} = \pi \times \left(\frac{D_h}{2}\right)^2$$

La quantité totale de chaînes PAM-*b*-PAA (en nombre de moles) nécessaires pour couvrir l'intégralité d'une particule unique, notée  $n_{PAM-b-PAA}$ , est alors donnée par :

$$n_{PAM-b-PAA} = \frac{S_p}{S_{PAM} \times N_a}$$

On peut alors calculer  $m_{PAM-b-PAA}$  la masse de ces chaînes :

$$m_{PAM-b-PAA} = n_{PAM-b-PAA} \times M_{PAM-b-PAA}$$

avec  $M_{PAM-b-PAA}$  la masse molaire d'une chaîne PAM-*b*-PAA, ici 13000 g/mol.

### Calcul de la fraction massique de PAM-*b*-PAA

Nous pouvons désormais calculer  $\%_m(\text{PAM-}b\text{-PAA})$ , la fraction massique de PAM-*b*-PAA minimale correspondant à une couverture totale de la surface d'une particule. Pour cela, nous calculons le rapport des masses de PAM-*b*-PAA et de la particule hybride :

$$\%_m(\text{PAM-}b\text{-PAA}) = \frac{m_{PAM-b-PAA}}{m_p^{tot}}$$

En remplaçant les termes par les grandeurs dont ils sont issus et en réduisant l'équation, on obtient la formule suivante :

$$\%_m(\text{PAM-}b\text{-PAA}) = \frac{24}{\pi \times N_a} \times \frac{M_{PAM-b-PAA}}{D_h^2} \times \frac{\%_m(\text{SiO}_2)}{\Phi_p \times \epsilon_{SiO_2} \times \rho_{SiO_2}}$$

Nous avons découpé la formule en trois termes. Le premier regroupe les constantes. Le second terme dépend des propriétés du PAM-*b*-PAA et correspond à la masse de polymère nécessaire pour couvrir une unité de surface. Le troisième terme regroupe les caractéristiques des particules hybrides.

## II.7 Spectres XPS supplémentaires

Pour déterminer les quantités relatives d'éléments de surface dans les matériaux microparticulaires (CUB-0, HEXL-0) et nanoparticulaires (CUB-60, HEXL-60), ceux-ci sont sondés par XPS sur une large gamme d'énergie de liaison. L'énergie de liaison des raies obtenues permet d'identifier les éléments et leur surface relative permet de les quantifier (méthode semi quantitative). La Figure 97 donne un exemple de spectre obtenu, ici sur l'échantillon HEX-60.

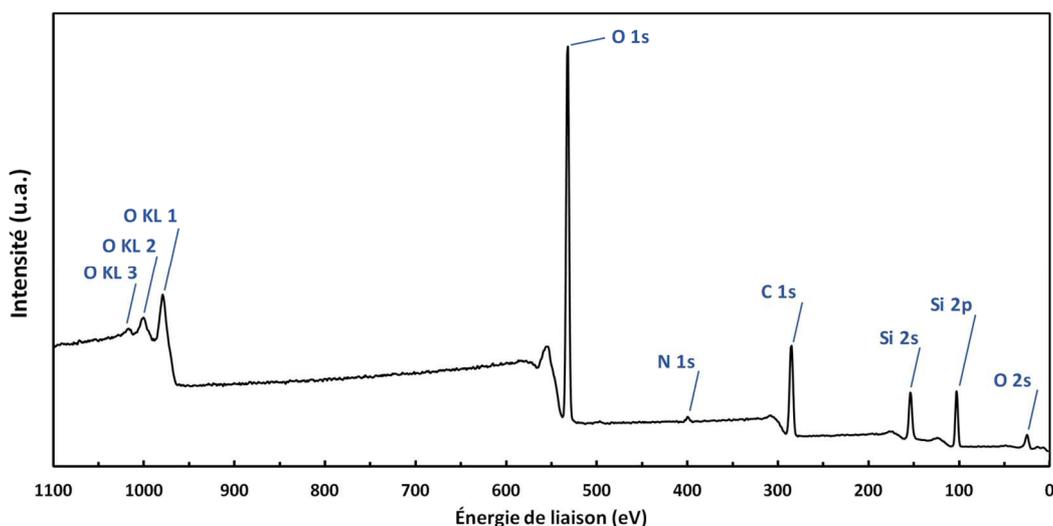


Figure 97 : sondage XPS des éléments chimiques de surface de l'échantillon HEX-60. Ici, seuls les éléments Si, O, C et N sont détectés.

Le spectre de l'OC 2500 présente deux pics (Figure 98) : le pic des atomes d'azote des fonctions  $\text{NH}_2$  à 399,5 eV et le pic de ceux des fonctions  $\text{NH}_3^+$  à 401,8 eV. Pour vérifier ces attributions, nous augmentons ou diminuons le taux de protonation des fonctions amines en faisant réagir l'OC avec un acide ou une base respectivement. Pour la protonation des fonctions amines, l'OC est dissout en solution aqueuse et de l'acide chlorhydrique est ajouté pour diminuer le pH à 2. La solution obtenue est alors lyophilisée et le solide obtenu analysé par XPS. Pour la déprotonation des fonctions  $\text{NH}_3^+$ , l'OC est dissout en solution aqueuse et de la soude est ajoutée ; dans ce cas, l'OC précipite et est analysé tel quel après séchage. Les spectres obtenus sont déconvolués et donnés sur la Figure 98. Les pourcentages atomiques relatifs de fonctions  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_3^+$  obtenus suite à la déconvolution sont données dans le Tableau 52.

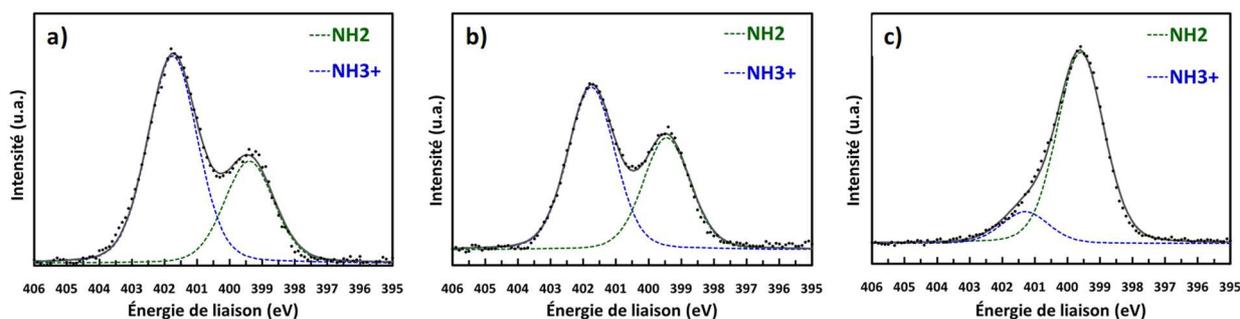


Figure 98 : spectres XPS N<sup>1s</sup> de l'OC 2500 suivant la méthode de préparation : a) dissout en solution aqueuse acide à pH=2 (HCl) et lyophilisé b) tel que reçu c) dissout en solution aqueuse puis précipité par ajout de NaOH.

OC	% NH <sub>2</sub>	% NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Lyophilisé acide	33%	67%
Brut	41%	59%
Précipité basique	86%	14%

Tableau 52 : pourcentages relatifs atomiques d'azote des fonctions amine et ammonium d'échantillon d'OC 2500 préparés de différentes façon (voir texte pour plus de détails).

Le taux de protonation minimal est obtenu pour l'OC précipité en milieu basique et le taux maximal pour l'OC lyophilisé en milieu acide. Cela confirme l'attribution respective des pics NH<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. On note que le taux de protonation de l'OC lyophilisé n'est que de 67% alors que celui-ci a été dissout à pH=2, soit un pH bien inférieur à son pKa (pKa<sub>OC</sub> ≈ 6,5). Cet effet pourrait être dû à des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaire qui diminueraient l'accessibilité ou la basicité des fonctions amines.

## II.8 Étude DLS des micelles PIC à couronne mixte

Nous cherchons à mieux comprendre la formation des micelles à couronne mixte PAM/POE à l'interface solvant/particule lors de la synthèse des matériaux. Ces micelles sont-elles initialement présentes en solution ? Ou ne se forment-elles spécifiquement qu'à l'interface lors de la synthèse des particules ? Une façon de répondre à cette question est de déterminer si ces micelles à couronne mixte existent sans ajout de précurseurs siliciques.

Pour parvenir à cet objectif, nous étudions par DLS les propriétés de suspensions contenant les 3 polymères POE-*b*-PAA, PAM-*b*-PAA et OC préparés selon des protocoles différents. Notons tout d'abord que l'étude de tels système par DLS nécessite de diminuer fortement la concentration en DHBC employée pour les synthèses : de 2%<sub>m</sub> en DHBC pour les synthèses de matériaux à 0,025%<sub>m</sub> (250 ppm) pour la DLS, soit une dilution par 80. Cette dilution est cependant nécessaire à l'obtention d'une mesure fiable par DLS. Dans un premier temps, on analyse des solutions micellaires constituées d'une part de POE-*b*-PAA et d'OC, et d'autres part de PAM-*b*-PAA et d'OC. Elles sont préparées en dissolvant les composés dans de l'eau déionisée puis en ajustant le pH à 5,0 par ajout de soude. Ces solutions serviront de références de micelles à couronne non-mixte.

Les autocorrélogrammes obtenus sont normalisés à  $f(t=0)=G1_{t=1h}=1$ . Ils sont représentés sur la Figure 99, la courbe en vert est obtenue avec les micelles à base de POE-*b*-PAA et en rouge avec celles à base de PAM-*b*-PAA. Ces deux corrélogrammes de référence peuvent être modélisés par une population unique de taille de particules, correspondant ici aux micelles PIC dites « pures ». L'autocorrélogramme du système PAM est situé à des temps plus faibles que celui du système POE, indiquant que les micelles à couronne PAM sont plus petites ( $D_h = 20$  nm) que les micelles à couronne POE ( $D_h = 70$  nm). Le PAM étant plus hydrophile que le POE, on pourrait s'attendre à observer des micelles de plus grande taille, les chaînes étant alors mieux solvatées dans l'eau. Cependant, les chaînes de polymère ne font ici pas la même taille en terme de nombre d'unités monomères. En effet, nous avons choisi d'utiliser des blocs PAM et POE ayant la même masse molaire totale (10000 g/mol). Or, les monomères acrylamide et oxyde d'éthylène n'ont pas la même masse molaire ; il en résulte des degrés de polymérisation DP très différents, à savoir 141 pour le PAM et 227 pour le POE. On voit ici que le DP du PAM est bien plus faible que celui du POE, ce qui peut expliquer le plus faible diamètre de micelles obtenu. On peut considérer la différence de longueur du bloc polymère pour un même DP dû à la structure de chaque monomère. En effet sur le POE, chaque unité OE apporte trois atomes à la construction du squelette (les deux carbones et l'oxygène) alors que sur le

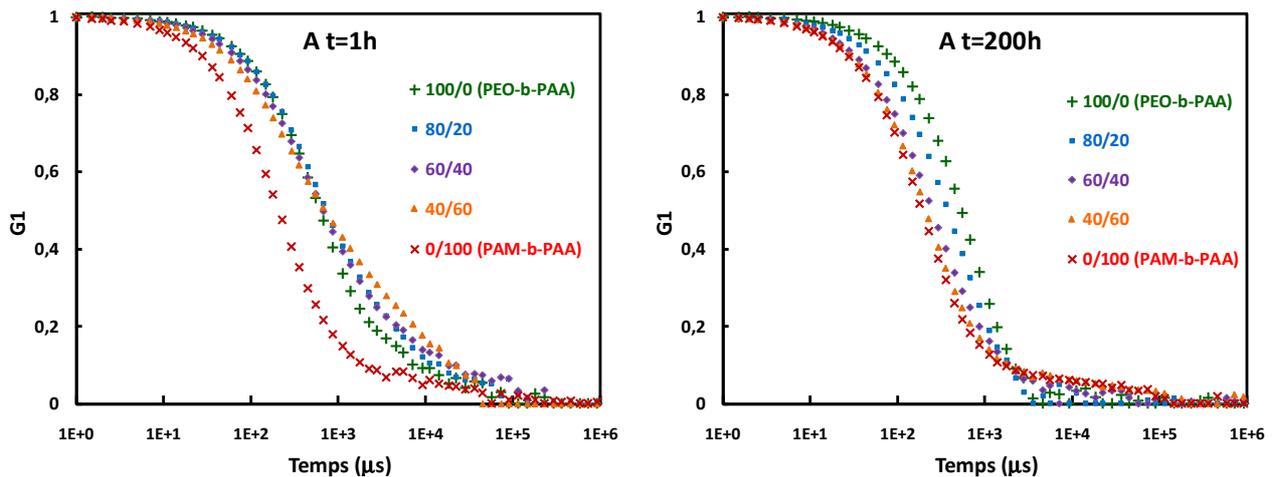


Figure 99 : corrélogrammes DLS normalisés des solutions de micelles PIC avec un ratio PEO-*b*-PAA/PAM-*b*-PAA variable. A gauche sont représentés les résultats obtenus 1h après la préparation des solutions et à droite les résultats obtenus sur les mêmes solutions après 200h de repos.

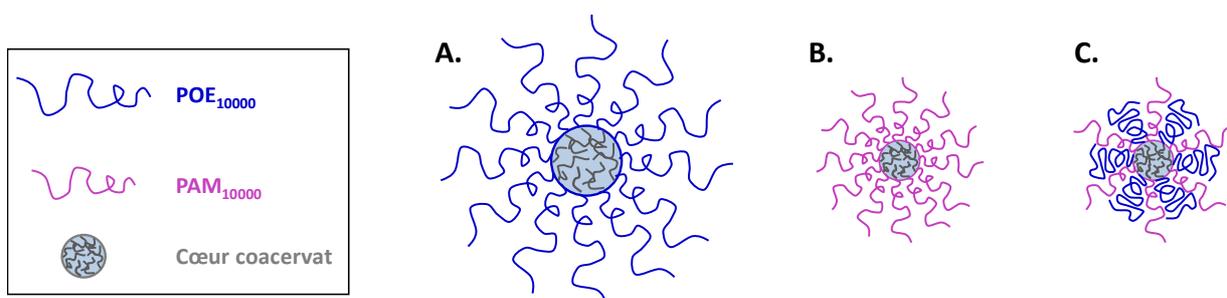
PAM, une unité AM n'apporte que deux atomes à sa construction (les deux carbones qui ne portent pas la fonction amide). Ces deux effets combinés donnent un nombre de liaisons de 282 pour le PAM contre 681 pour le POE, soit 2,4 fois moins pour le PAM. Une chaîne PAM est donc plus courte qu'une chaîne POE de même masse molaire, fournissant une explication possible de la taille inférieure des micelles PIC à couronne PAM par rapport aux micelles à couronne POE. Notons qu'une différence de nombre d'agrégation ou de morphologie des micelles pourrait être à l'origine d'une différence de  $D_h$ . Cette différence de taille de micelles nous sert par la suite comme indicateur de la nature des micelles formées sur les systèmes mixtes.

Dans un premier protocole, on prépare des solutions mixtes en mélangeant dans différentes proportions les suspensions micellaires de référence préparées séparément la veille. Ainsi, trois solutions mixtes sont réalisées avec des taux de PAM-*b*-PAA par rapport au nombre total de DHBC correspondant à ceux des synthèses de matériaux effectuées à 20%, 40% et 60% en PAM-*b*-PAA. Ces solutions sont analysées 1h après préparation et les corrélogrammes normalisés obtenus sont représentés en Figure 99 (à gauche). On remarque ici que tous les autocorrélogrammes des mélanges obtenus présentent des décroissances moins abruptes que les deux références, amorcées à des temps proches de la décroissance obtenue pour les micelles à couronne POE. Les décroissances moins marquées sont le signe d'une plus grande disparité en temps de corrélation dans la population d'objets en solution. La position de la décroissance au point d'inflexion semble indiquer que les entités formées ont des diamètres similaires aux micelles à couronne POE. Au vu de ces résultats, il semblerait donc que le système soit constitué d'un mélange de micelles à couronne POE et de micelles à couronne PAM, ce qui augmente la dispersité en taille globale de l'échantillon. La mesure étant plus

sensible aux grosses entités, la position de la décroissance est proche de celle des micelles à couronne POE, plus grosses que les micelles à couronne PAM.

Les mêmes solutions sont ensuite laissées au repos 200h pour permettre au système d'évoluer, puis sont de nouveau analysées par DLS. Les corrélogrammes normalisés obtenus sont représentés Figure 99 (à droite). On remarque ici que les corrélogrammes des échantillons mixtes ont nettement évolué : toutes les courbes obtenues présentent des décroissances plus verticales. De plus, les courbes des solutions mixtes sont toutes intermédiaires aux deux courbes de référence, et ordonnées en fonction du taux de PAM-*b*-PAA en solution. Les solutions mixtes présentent donc chacune une population unique d'objets dont la taille est intermédiaire entre celle des micelles à couronne POE et celle des micelles à couronne PAM. Nous interprétons ce résultat comme étant le signe de la formation de micelles à couronnes mixtes POE/PAM. Ainsi, les solutions mixtes évolueraient d'une distribution de micelles à couronne POE et de micelles à couronne PAM vers une population monomodale de micelles à couronne mixte.

Il est délicat de savoir quel type de conformation adoptent les chaînes polymériques dans la couronne de ces micelles mixtes. On peut cependant obtenir des indices en regardant attentivement l'évolution de la décroissance de l'autocorrélogramme des solutions à l'équilibre en fonction de leur ratio de PAM. On note que dès 40% de PAM-*b*-PAA, la courbe obtenue est très proche de celle des micelles de PAM-*b*-PAA pures. A 60% de PAM-*b*-PAA, elles sont presque confondues. A ce stade, les micelles mixtes formées ont donc un diamètre identique aux micelles à couronne PAM pure. Parmi les différentes conformations possibles de couronne mixte, ce résultat ne peut s'expliquer que par une ségrégation radiale du POE et du PAM, avec les chaînes POE rétractées vers le cœur de la micelle et les chaînes PAM restant en très bon solvant (Figure 100). Les micelles mixtes ainsi formées auraient un diamètre équivalent à celui d'une micelle à couronne PAM pure, les chaînes POE étant « masquées ». Si



**Figure 100** : représentation schématique hypothétique des micelles PIC présentant des couronnes A) pure POE, B) pure PAM C) mixte PAM/POE.

l'on considère que le ratio PAM/POE dans la couronne micellaire est identique à celui initialement introduit, ces résultats suggèrent que la rétractation complète des chaînes POE interviendrait à partir de 60% de PAM-*b*-PAA, c'est-à-dire lorsque les chaînes de PAM deviennent majoritaires dans la couronne micellaire.

Selon les résultats précédents, les micelles à couronne mixte ne sont obtenues qu'après un long temps d'équilibre du mélange de micelles pures, bien supérieur au temps de synthèse des matériaux. Ce résultat suggérerait que l'on ne formerait pas de telles micelles dans notre système de synthèse. Or, les modes de préparation des mélanges diffèrent dans les deux cas. Pour l'étude DLS, nous avons d'abord préparé des solutions micellaires à couronne pure PAM ou POE, puis nous avons mélangé ces solutions pour former des solutions mixtes. Lors de la synthèse de matériaux, les deux polymères POE-*b*-PAA et PAM-*b*-PAA sont pesés ensemble à l'état solide avec l'OC, puis solubilisés à pH=2, avant que le pH du milieu soit remonté à pH=4,5. Les blocs PAA des deux types de DHBC sont donc ionisés simultanément en présence de l'OC, ce qui favorise leur proximité moléculaire. Le mode opératoire pourrait donc influencer également sur la formation de micelles mixtes.

Pour mieux s'approcher des conditions de synthèse de matériaux, nous préparons une série de solutions à taux de PAM variable par une nouvelle méthode, que l'on nommera « protocole 2 ». Ici, les DHBC à base de PAM et POE sont pesés ensemble avec l'OC, puis solubilisés dans l'eau. Le pH est alors ajusté à 5,5 de la même façon que pour la méthode 1. A nouveau, les solutions obtenues sont analysées par DLS, une première fois 1h après leur formation et une seconde fois après 200h de repos. Les corrélogrammes normalisés obtenus sont représentés en Figure 101.

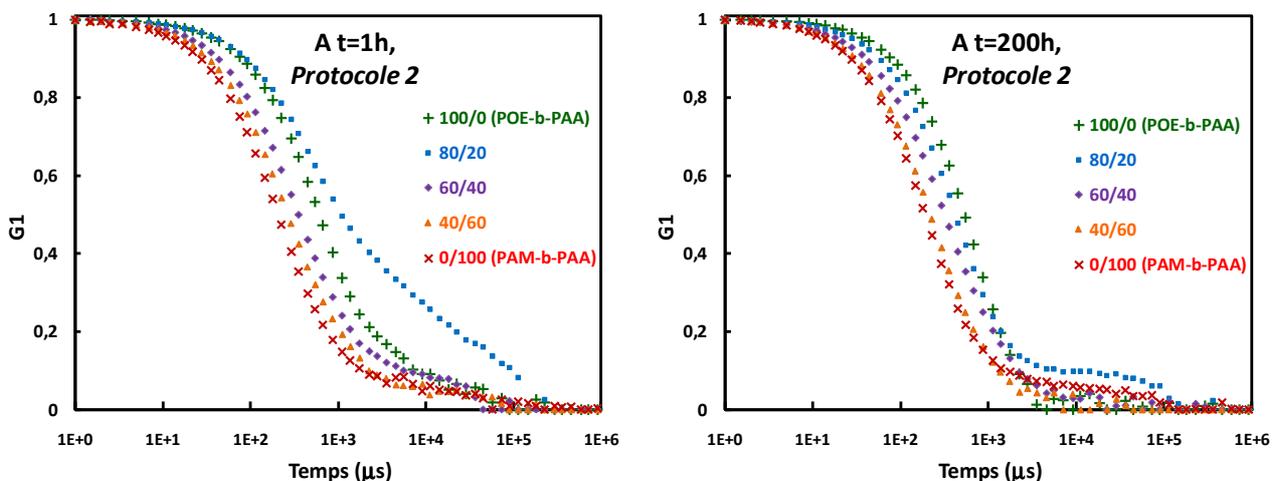


Figure 101 : courbes d'autocorrélation normalisées obtenues par DLS des solutions de micelles PIC avec un ratio PEO-*b*-PAA/PAM-*b*-PAA variable préparées en solubilisant les DHBC ensemble (voir texte pour plus de détails).

Dans le cas de cette nouvelle méthode, les profils des courbes à  $t=1h$  diffèrent de ceux obtenus précédemment : les solutions à 40% et 60% de PAM-*b*-PAA présentent des temps de corrélation intermédiaires aux deux références de micelles à couronne homogène. Seule la solution à 20% de PAM-*b*-PAA présente un temps de corrélation moyen plus haut et moins marqué que les références, particulièrement visible aux grands temps de corrélations (entre 1 et 100 ms). Cela signifie l'existence de populations multimodales de tailles importantes, potentiellement dû à la présence de poussières ou à une erreur de manipulation. L'analyse a donc été répétée mais le même résultat fut obtenu. Malgré ce profil particulier difficilement interprétable, les autres courbes d'échantillons mixtes ont des profils similaires à ceux obtenus avec la première méthode *après équilibration*. Suivant les interprétations précédentes, cela signifie donc que nous formons directement des micelles à couronne mixte via cette nouvelle méthode de préparation. D'ailleurs, le profil des courbes obtenues évolue peu lorsque l'on laisse reposer ces solutions pendant 200h (Figure 101, à droite). En effet, nous avons vu précédemment que les systèmes tendent à former des micelles à couronne mixte à l'équilibre. La faible évolution des courbes appuie donc le fait que nous avons formé dans ce cas des micelles à couronne mixte dès la première mesure. On note que la courbe à 20% vient ici à nouveau se placer dans la gamme intermédiaire entre les micelles à couronne homogène. Si l'on regarde attentivement l'évolution de la courbe représentant l'échantillon à 60% de PAM-*b*-PAA, on remarque qu'à  $t=1h$  elle est proche mais distincte de celle de la référence à couronne PAM, alors qu'après 200h celles-ci sont presque confondues. Cette légère évolution pourrait être due à une augmentation de la proportion de chaînes PAM-*b*-PAA dans la micelle par équilibre avec la solution comme pour la première méthode, ou bien être la conséquence d'une réorganisation conformationnelle des chaînes à composition constante, c'est-à-dire ici à la rétractation des chaînes POE.

En conclusion, ces analyses par DLS ont permis de montrer l'existence de micelles à couronne mixte POE/PAM. Nous avons ensuite vu que la mixité des micelles est favorisée lorsque les DHBC sont mélangés avec l'OC avant d'augmenter le pH pour induire la micellisation. Les conditions de synthèse des matériaux apparaissent donc favorables à l'obtention de micelles à couronne mixte, d'autant plus dans le cas de la synthèse HEX-40B pour laquelle les précurseurs siliciques sont ajoutés *après* formation des micelles. Enfin, nous proposons une architecture pour ces micelles mixtes : plus le taux de PAM augmente, plus les chaînes PAM et POE sont ségréguées radialement dans la couronne, avec le PAM étendu vers le solvant et les chaînes POE contractées autour du cœur de la micelle. Cette architecture reste toutefois à confirmer par des analyses plus poussées.

## III Annexes du chapitre V

### III.1 Prédiction des longueurs de blocs du PAPOE-*b*-PSS

L'emploi de DHBC de type PAPOE<sub>x</sub>-*b*-PSSNa<sub>y</sub> associé à l'OC 2500 permet de former des micelles PIC capables de former des SMO. Ici *x* et *y* désignent les masses molaires en g/mol des blocs PAPOE et PSSNa respectivement. Nous avons vu que pour *x*=5000 et *y*=6000, une mésostructure lamellaire était préférentiellement formée. Nous cherchons ici à trouver les valeurs théoriques de *x* et *y* permettant de former une mésostructure hexagonale dans nos conditions standards de synthèse (OC 2500, pH=4,5, C<sub>DHBC</sub>=2%<sub>m</sub>, N/S=1, OE/Si=1).

Nous choisissons de fixer *x*=10000 pour faciliter la comparaison avec les autres DHBC employés dans ces travaux de thèses, qui présentent tous un bloc neutre de masse molaire 10000 g/mol. Nous calculons ensuite la valeur de *y* telle que les micelles PIC formées par le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PSSNa<sub>y</sub> aient la même fraction massique de cœur que les micelles PIC formées par le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>3000</sub> dans les mêmes conditions. On souhaite ainsi se rapprocher au maximum de la courbure obtenue avec le PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>3000</sub> qui avait permis de former des mésostructures cubiques et hexagonales (Chapitre III). Notons que la fraction massique de cœur  $f_{\text{cœur}}$  n'est qu'indirectement reliée à la courbure de la mésophase du matériau obtenu, mais a l'avantage de fournir une indication à l'aide de calculs simples. On la définit telle que :

$$f_{\text{cœur}} = m_{\text{cœur}} / (m_{\text{cœur}} + m_{\text{couronne}})$$

avec  $m_{\text{cœur}} = m(\text{PAA}) + m(\text{OC})$  ou  $m_{\text{cœur}} = m(\text{PSS}) + m(\text{OC})$ , et  $m_{\text{couronne}} = m(\text{PAPOE})$

Notons qu'ici nous considérons que les contributions massiques de l'eau et des contre-ions sont identiques quelle que soit la nature du bloc polyacide. C'est pourquoi nous utilisons pour ce calcul la masse de PSS sans contre ions sodium. Nous choisissons de calculer les fractions massiques de cœur des micelles *dans les matériaux*, c'est-à-dire en prenant en compte le rapport  $R=N/AA$  ou  $R=N/SS$  final. Si l'on considère les masses précédentes par rapport aux chaînes DHBC, on a alors :

$$m(\text{PAA}) = M(\text{PAA}) = 2880, \quad m(\text{PSS}) = M(\text{PSS}) = y', \quad m(\text{PAPOE}) = M(\text{PAPOE}) = x = 10000 \quad \text{et} \\ m(\text{OC}) = M(\text{OC}) * R * M(\text{PAA})/M(\text{AA}) \quad \text{ou} \quad m(\text{OC}) = M(\text{OC}) * R * M(\text{PSS})/M(\text{SS})$$

avec  $y'$  la masse molaire du bloc PSS sans les contre-ions sodium,  $M(\text{OC})$  la masse molaire d'une unité glucosamine de l'OC (179,2 g/mol),  $M(\text{AA})$  la masse molaire d'une unité acide

acrylique (72,1 g/mol) et  $M(SS)$  la masse molaire d'une unité acide styrène sulfonique (183,2 g/mol).

Les équations précédentes permettent alors d'exprimer  $y'$  en fonction des autres valeurs :

$$y' = \frac{x f_{coeur}}{(1 - f_{coeur}) \left( 1 + R \frac{M(OC)}{M(SS)} \right)}$$

Pour les matériaux acides faibles, on obtient une valeur de  $f_{coeur}$  de 38,0%<sub>m</sub> pour un  $R=N/AA$  de 0,50. Pour les matériaux acides forts, on considère un taux de complexation  $R=N/SS=0,81$ , valeur issue de l'analyse de l'échantillon S1 synthétisé avec le PAPOE<sub>5000</sub>-*b*-PSSNa<sub>6000</sub>. Ici, le calcul fournit une valeur de  $y'$  de 3564 g/mol. En incluant la masse des contre-ions sodium, on obtient  $y = 4011$  g/mol. A. Phimpachanh a réalisé la synthèse du DHBC par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT et obtenu un PAPEO<sub>12400</sub>-*b*-PSSNa<sub>4400</sub> (caractérisation des masses de blocs par RMN du proton en solution).

## III.2 Procédé de lavage optimisé

La dernière étape du procédé PIC est la dissociation des micelles PIC par lavage *in situ*. La synthèse du matériau fonctionnel suit le protocole décrit au chapitre II jusqu'à l'étape de séparation par centrifugation. Suite à cela, le solide récupéré est lavé suivant la nature du DHBC utilisé selon le protocole défini ci-dessous.

### Matériaux à polyacide faible (PAA)

Le solide est séparé du surnageant et redispersé dans un tube de centrifugation avec une solution aqueuse dont le pH est préalablement ajusté au pH de synthèse du matériau. La concentration en solide sec est d'environ 4 g/l. Le mélange est agité 20 minutes sur un manège à 25°C (salle climatisée). Le mélange est centrifugé et le surnageant éliminé. Le solide est alors redispersé dans une solution aqueuse acidifiée à pH=1 avec HCl et contenant du NaCl tel que  $[NaCl]=1M$ . Le mélange est agité 16 heures sur un manège à 25°C (salle climatisée). Après récupération du solide par centrifugation, le lavage est répété avec cette fois-ci un temps d'agitation de 4 heures. Le solide est de nouveau séparé et lavé dans une solution aqueuse à pH=1 sans NaCl pendant 1 heure. Ensuite, le solide est séparé et séché une nuit à 80°C dans une étuve ventilée. Notons ici l'importance de l'emploi d'un acide volatil tel que HCl pour la préparation des solutions de lavage, permettant l'élimination de l'excès lors du séchage.

### Matériaux à polyacide fort (PSS)

Le protocole est semblable à celui employé pour les matériaux à bloc polyacide faible, mais les pH des solutions sont modifiés : l'étape de lavage de 4h avec NaCl et celle de 1 heure sans NaCl sont réalisées avec une solution à pH=0 au lieu de pH=1.

### III.3 Calculs des densités de fonctionnalisation

L'objectif est de déterminer deux types de densité pour les matériaux HEXL-0-f et S2-f :  $\omega_{AH}$  la densité volumique moyenne en fonctions acides par  $\text{nm}^3$  de mésopore et  $\sigma_{DHBC}$  la densité surfacique moyenne en chaînes DHBC par  $\text{nm}^2$  de mésopore, calculés respectivement via les Équation 16 et Équation 17.

Équation 16

$$\omega_{AH} = \frac{n_{AH} \times N_a}{V_{mésopore} + V_{poly}}$$

Équation 17

$$\sigma_{DHBC} = \frac{n_{DHBC} \times N_a}{S_{SiO_2}}$$

Avec  $n_{AH}$  la quantité de fonctions acide par gramme de matériau (mol/g),  $n_{DHBC}$  la quantité de chaînes DHBC par gramme de matériau (mol/g),  $V_{mésopore}$  et  $V_{poly}$  les volumes respectifs de mésopore mesuré et de polymère calculé par gramme de matériau (ml/g) et  $S_{SiO_2}$  la surface des mésopores délimitée par la silice ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

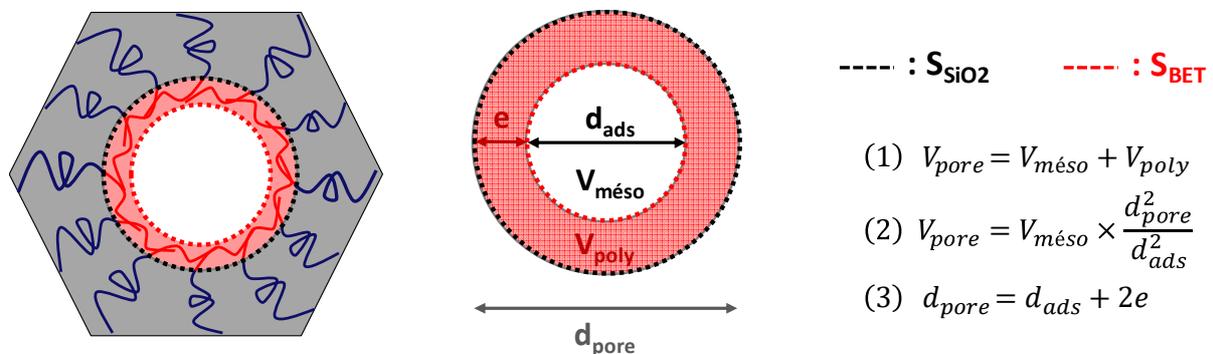


Figure 102 : schéma de la géométrie des mésopores considérée pour calculer leurs dimensions délimitées par la silice. La silice, représentée en gris, entoure des mésopores de diamètre  $d_{pore}$ , de surface  $S_{SiO_2}$  et de volume  $V_{pore}$ .

Pour calculer  $\omega_{AH}$ , toutes les grandeurs sont déjà connues. Nous connaissons en effet le volume total des pores  $V_{pore}$  défini comme la somme de  $V_{més0}$  et de  $V_{poly}$ . Pour calculer  $\sigma_{DHBC}$  en revanche, nous avons besoin de la valeur de  $S_{SiO_2}$ , différente de  $S_{BET}$  à cause de la couche de polymères tapissant les parois des mésopores. Nous pouvons toutefois calculer  $S_{SiO_2}$  sur la base de considérations géométriques, résumées Figure 102.

Grâce aux équations (1) et (2) de la Figure 102, nous en déduisons le diamètre poreux total  $d_{pore}$  suivant l'Équation 18.

Équation 18

$$d_{pore} = \sqrt{d_{ads}^2 \times \left(1 + \frac{V_{poly}}{V_{més0}}\right)}$$

Le calcul de  $d_{pore}$  permet ainsi d'une part de calculer l'épaisseur  $e$  de polymère, et d'autre part la valeur de  $S_{SiO_2}$  avec  $S_{SiO_2} = 4V_{pore}/d_{pore}$ . La densité surfacique  $\sigma_{DHBC}$  peut alors être calculée.

### III.4 Stabilité thermique des DHBC libres et confinés

Nous souhaitons déterminer si la stabilité thermique des DHBC est améliorée lorsqu'ils sont confinés dans les matériaux. Pour cela, on évalue leur température de dégradation par ATG dans les deux cas. Les pertes de masse obtenues pour le PAPOE-*b*-PAA et le PAPOE-*b*-PSSNa sont données Figure 103.

On remarque que la perte de masse principale correspondant à la combustion intervient à la même température, que le DHBC soit libre ou confiné : 240°C pour le PAPOE-*b*-PAA et 190°C pour le PAPOE-*b*-PSSNa.

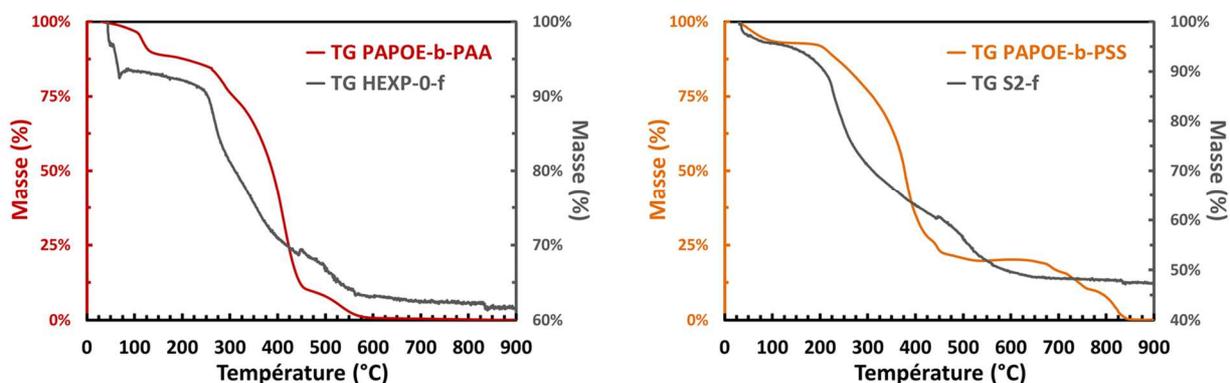


Figure 103 : pertes de masse des matériaux fonctionnels HEX-0-f et S2-f comparés aux pertes de masse des DHBC dont ils sont issus. Analyses sous air à 5°C/min.

### III.5 Mesure du taux de condensation de la silice par RMN $^{29}\text{Si}$

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  (Simple impulsion) à l'angle magique est utilisée pour évaluer le degré de condensation du réseau silicique des matériaux hybrides. Les échantillons siliciques non fonctionnalisés présentent généralement trois signaux (-91, -101, -111 ppm), correspondant aux sites nommés Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> correspondant respectivement à un degré de condensation de 50%, 75% et 100% (Figure 104). L'aire relative de chaque signal Q<sub>n</sub> est déterminée par modélisation ; la Figure 105 donne un exemple sur le matériau CUB-40. On désigne par *x* l'aire relative des Q<sub>2</sub>, par *y* l'aire relative des Q<sub>3</sub> et par *z* l'aire relative des Q<sub>4</sub>. Le degré de condensation du matériau vaut alors :  $0,5x + 0,75y + z$ .

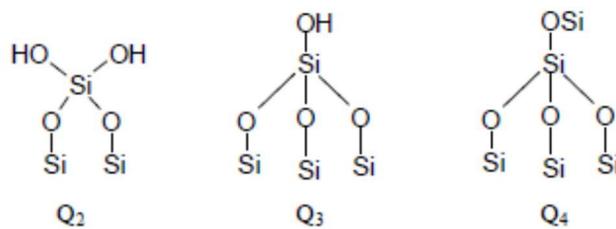


Figure 104 : dénominations Q<sub>n</sub> des sites Si en fonction de leur environnement chimique

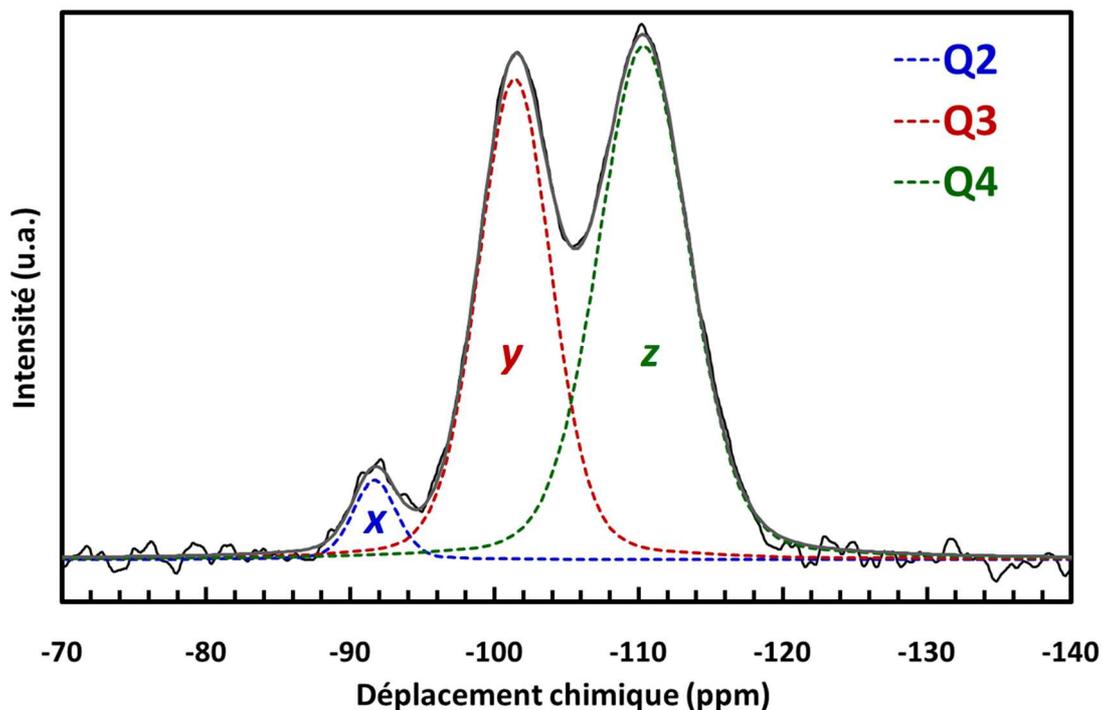


Figure 105 : spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS simple impulsion du matériau hybride CUB-40 synthétisé avec un assemblage {PAPOE<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + PAM<sub>10000</sub>-*b*-PAA<sub>2880</sub> + OC2500} à pH=4,5. Les lettres *x*, *y* et *z* désignent les aires des pics des sites Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> respectivement. Pour ce spectre, *x* = 4%, *y* = 41% et *z* = 55%

### III.6 Catalyse acide hétérogène : matériels et méthodes

Le matériau fonctionnel S2-f est lavé au méthanol avant réaction pour retirer les chaînes de DHBC faiblement ancrées. 20 mg de matériau sont dispersés dans 1,3 ml de méthanol, le mélange est agité au vortex puis centrifugé. Le solide récupéré est séché 1h à 60°C. La réaction catalytique est ensuite réalisée dans un ballon dans lequel sont placés 10 mg de matériau fonctionnel lavé au méthanol avec 3,155 ml de méthanol et 1,95 mmol d'acide gras (rapport molaire méthanol/acide gras de 40:1). Le ballon est ensuite placé dans un bain d'eau à 60°C pendant 6h sous agitation magnétique. Le mélange réactionnel est ensuite filtré à 0,2 µm (filtre PVDF) et directement analysé par chromatographie pour déterminer la conversion.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie gazeuse Varin 3900 équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et d'une colonne Zebron Inferno ZB-5HT. Le dihydrogène est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 2,8 ml/min et un split de 30%. La température du détecteur est de 300°C. Pour l'analyse du méthyl palmitate la température de l'injecteur est de 350°C et le programme en température est 80 -200°C à 10°C/min. Pour l'analyse des autres esters, la température de l'injecteur est de 300°C et le programme en température va de 60 à 100°C avec une vitesse de 5°C/min. L'identification des pics d'acides et d'esters obtenus sur les chromatogrammes est préalablement réalisée par GC-MS. La quantification des produits est réalisée par intégration des surfaces avec ajout de dodécane comme étalon interne.

### III.7 Conduction protonique : matériels et méthodes

Les mesures d'impédance ont été réalisées via un spectromètre diélectrique Solartron sur une gamme de fréquences de 1 Hz à 1 MHz, en appliquant une tension alternative de 20 mV. La température T et l'Humidité Relative HR imposées à l'échantillon sont contrôlées à l'aide d'une enceinte climatique de type Espec Corp. SH-221. Les mesures sont réalisées sur l'échantillon à l'état de poudre, introduit dans un porte-échantillon « fait maison » afin de s'affranchir de tout risque de détérioration du réseau poreux inhérent à la réalisation de pastille sous pression. Le solide est maintenu dans l'enceinte à T/HR fixées pendant 24h avant chaque mesure. Une étude préalable a démontré que ce délai est largement suffisant pour atteindre les conditions d'équilibre d'adsorption d'eau dans le cas du solide étudié.



# Références bibliographiques



1. Yang, P., Gai, S. & Lin, J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery. *Chemical Society Reviews* **41**, 3679–3698 (2012).
2. Tang, F., Li, L. & Chen, D. Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis, biocompatibility and drug delivery. *Adv. Mater.* **24**, 1504–1534 (2012).
3. Li, Z., Barnes, J. C., Bosoy, A., Stoddart, J. F. & Zink, J. I. Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chemical Society Reviews* **41**, 2590–2605 (2012).
4. Doustkhah, E. *et al.* Development of Sulfonic-Acid-Functionalized Mesoporous Materials: Synthesis and Catalytic Applications. *Chem. - A Eur. J.* **25**, 1614–1635 (2018).
5. Dhainaut, J., Dacquin, J. P., Lee, A. F. & Wilson, K. Hierarchical macroporous-mesoporous SBA-15 sulfonic acid catalysts for biodiesel synthesis. *Green Chem.* **12**, 296–303 (2010).
6. Pirez, C., Caderon, J.-M., Dacquin, J.-P., Lee, A. F. & Wilson, K. Tunable KIT-6 Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts for Fatty Acid Esterification. *ACS Catal.* **2**, 1607–1614 (2012).
7. Mohammadi Ziarani, G., Lashgari, N. & Badiei, A. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H) as solid acid catalyst in organic reactions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **397**, 166–191 (2015).
8. Kim, Y. *et al.* High Ion Conducting Nanohybrid Solid Polymer Electrolytes via Single-Ion Conducting Mesoporous Organosilica in Poly(ethylene oxide). *Chem. Mater.* **29**, 4401–4410 (2017).
9. Huang, C. H., Chang, K. P., Ou, H. De, Chiang, Y. C. & Wang, C. F. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.* **141**, 102–109 (2011).
10. Bibby, A. & Mercier, L. Mercury(II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres. *Chem. Mater.* **14**, 1591–1597 (2002).
11. Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M. & Gascón, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *J. Hazard. Mater.* **163**, 213–221 (2009).
12. Gallis, K. W. *et al.* The use of mesoporous silica in liquid chromatography. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **129**, 747–755 (2000).
13. Sakamoto, Y., Nagata, K., Yogo, K. & Yamada, K. Preparation and CO<sub>2</sub> separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* **101**, 303–311 (2007).
14. Ernst Haeckel. *Kunstformen der Natur.* (1904).
15. Hench, L. L. & West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
16. Collignon, F. *Cahier technologique Sol-Gel.* (CERTECH, 2008).

17. Wu, S. H. & Lin, H. P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3862–3875 (2013).
18. Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers View Online. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72**, 1525–1568 (1976).
19. Israelachvili, J. The science and applications of emulsions - an overview. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **91**, 1–8 (1994).
20. Perutková, Š. *et al.* Chapter 9 Stability of the Inverted Hexagonal Phase. *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes* **9**, 237–278 (2009).
21. Matsen, M. W. & Bates, F. S. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **29**, 1091–1098 (1996).
22. Matsen, M. W. & Schick, M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2660–2663 (1994).
23. Matsen, M. W. Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts. *Macromolecules* **45**, 2161–2165 (2012).
24. Mai, Y. & Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 5969–5985 (2012).
25. Matsen, M. W. & Bates, F. S. Conformationally asymmetric block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **35**, 945–952 (1997).
26. Wan, Y. & Zhao. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* **107**, 2821–2860 (2007).
27. Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
28. Lebeau, B., Galarneau, A. & Linden, M. Introduction for 20 years of research on ordered mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3661–3662 (2013).
29. Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. & Kato, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **63**, 988–992 (1990).
30. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
31. Beck, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
32. Soler-Illia, G. J. de A. A., Crepaldi, E. L., Grosso, D. & Sanchez, C. Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 109–126 (2003).
33. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered,

- Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024–6036 (1998).
34. Zhao, D. *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science (80-. )*. **279**, 548–552 (1998).
35. Sundblom, A., Palmqvist, A. E. C. & Holmberg, K. Study of the Pluronic–Silica Interaction in Synthesis of Mesoporous Silica under Mild Acidic Conditions. *Langmuir* **26**, 1983–1990 (2010).
36. De Paul, S. M., Zwanziger, J. W., Ulrich, R., Wiesner, U. & Spiess, H. W. Structure, Mobility, and Interface Characterization of Self-Organized Organic–Inorganic Hybrid Materials by Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5727–5736 (1999).
37. Haddad, E. *et al.* Organic-inorganic phase interaction in AISBA-15 mesoporous solids by double resonance NMR spectroscopy. in *Studies in Surface Science and Catalysis* **141**, 423–428 (Elsevier Science Bv, 2002).
38. Ruthstein, S., Schmidt, J., Kesselman, E., Talmon, Y. & Goldfarb, D. Resolving Intermediate Solution Structures during the Formation of Mesoporous SBA-15. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3366–3374 (2006).
39. Zholobenko, V. L., Khodakov, A. Y., Impéror-Clerc, M., Durand, D. & Grillo, I. Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Adv. Colloid Interface Sci.* **142**, 67–74 (2008).
40. Carniato, F., Paul, G., Bisio, C., Caldarelli, S. & Marchese, L. On the organic/inorganic interface between mesoporous SBA-16 silica and its structural directing polymer: a combined FT-IR and solid state NMR study. *Rsc Adv.* **2**, 1153–1160 (2012).
41. Galarneau, A. *et al.* Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* **27**, 73–79 (2003).
42. Benamor, T., Vidal, L., Lebeau, B. & Marichal, C. Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.* **153**, 100–114 (2012).
43. Alfredsson, V. & Wennerström, H. The Dynamic Association Processes Leading from a Silica Precursor to a Mesoporous SBA-15 Material. *Acc. Chem. Res.* **48**, 1891–1900 (2015).
44. Meynen, V., Cool, P. & Vansant, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **125**, 170–223 (2009).
45. Kipkemboi, P., Fogden, A., Alfredsson, V. & Flodström, K. Triblock copolymers as templates in mesoporous silica formation: Structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature. *Langmuir* **17**, 5398–5402 (2001).
46. Impéror-Clerc, M., Davidson, P. & Davidson, A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11925–11933 (2000).
47. Gérardin, C., Reboul, J., Bonne, M. & Lebeau, B. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4217–4255 (2013).

48. Chen, C. Y., Li, H. X. & Davis, M. E. Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Mater.* **2**, 17–26 (1993).
49. Datt, A., El-Maazawi, I. & Larsen, S. C. Aspirin loading and release from MCM-41 functionalized with aminopropyl groups via Co-condensation or postsynthesis modification methods. *J. Phys. Chem. C* **116**, 18358–18366 (2012).
50. Parida, K. M. & Rath, D. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **310**, 93–100 (2009).
51. Zeng, W., Qian, X. F., Yin, J. & Zhu, Z. K. The drug delivery system of MCM-41 materials via co-condensation synthesis. *Mater. Chem. Phys.* **97**, 437–441 (2006).
52. Yokoi, T., Yoshitake, H. & Tatsumi, T. Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. *J. Mater. Chem.* **14**, 951–957 (2004).
53. Margolese, D., Melero, J. A., Christiansen, S. C., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups. *Chem. Mater.* **12**, 2448–2459 (2000).
54. Knöfel, C. *et al.* Green solvent extraction of a triblock copolymer from mesoporous silica: Application to the adsorption of carbon dioxide under static and dynamic conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **128**, 26–33 (2010).
55. Croissant, J. G., Fatieiev, Y., Almalik, A. & Khashab, N. M. Mesoporous Silica and Organosilica Nanoparticles: Physical Chemistry, Biosafety, Delivery Strategies, and Biomedical Applications. *Adv. Healthc. Mater.* **7**, 1–75 (2018).
56. Bouchoucha, M., Côté, M. F., C-Gaudreault, R., Fortin, M. A. & Kleitz, F. Size-Controlled Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles for Tunable Drug Release and Enhanced Anti-Tumoral Activity. *Chem. Mater.* **28**, 4243–4258 (2016).
57. He, Q., Zhang, Z., Gao, F., Li, Y. & Shi, J. In vivo biodistribution and urinary excretion of mesoporous silica nanoparticles: Effects of particle size and PEGylation. *Small* **7**, 271–280 (2011).
58. Huang, X. *et al.* The shape effect of mesoporous silica nanoparticles on biodistribution, clearance, and biocompatibility in vivo. in *ACS Nano* **5**, 5390–5399 (American Chemical Society, 2011).
59. Lin, Y. S. & Haynes, C. L. Synthesis and characterization of biocompatible and size-tunable multifunctional porous silica nanoparticles. *Chem. Mater.* **21**, 3979–3986 (2009).
60. Breznan, D. *et al.* Physicochemical Properties Can Be Key Determinants of Mesoporous Silica Nanoparticle Potency in Vitro. *ACS Nano* **12**, 12062–12079 (2018).
61. Yamamoto, E. & Kuroda, K. Colloidal mesoporous silica nanoparticles. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **89**, 501–539 (2016).
62. Grun, M., Lauer, I. & Unger, K. K. The Synthesis of Micrometer- and Submicrometer-Size Spheres of Ordered Mesoporous Oxide MCM-41. *Adv. Mater.* **9**, 254–257 (1997).

63. Chiang, Y. D. *et al.* Controlling particle size and structural properties of mesoporous silica nanoparticles using the taguchi method. *J. Phys. Chem. C* **115**, 13158–13165 (2011).
64. Fowler, C. E., Khushalani, D., Lebeau, B. & Mann, S. Nanoscale materials with mesostructured interiors. *Adv. Mater.* **13**, 649–652 (2001).
65. Yamamoto, E., Kitahara, M., Tsumura, T. & Kuroda, K. Preparation of Size-Controlled Monodisperse Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles and Fabrication of Colloidal Crystals. *Chem. Mater.* **26**, 2927–2933 (2014).
66. Björk, E. M., Söderlind, F. & Odén, M. Tuning the Shape of Mesoporous Silica Particles by Alterations in Parameter Space: From Rods to Platelets. *Langmuir* **29**, 13551–13561 (2013).
67. Chen, S. Y. *et al.* A facile route to synthesizing functionalized mesoporous SBA-15 materials with platelet morphology and short mesochannels. *Chem. Mater.* **20**, 3906–3916 (2008).
68. Chang, J. H., Lee, H., Jang, S. & Kim, J. Facile preparation of size-controlled mesoporous silica particles by metal-chelating surfactant micelle complexes. *Materials Letters* **173**, 50–54 (2016).
69. Yang, Y. *et al.* Synthesis of SBA-15 rods with small sizes for enhanced cellular uptake. *J. Mater. Chem. B* **2**, 4929–4934 (2014).
70. Berggren, A. & Palmqvist, A. E. C. Particle size control of colloidal suspensions of mesostructured silica. *J. Phys. Chem. C* **112**, 732–737 (2008).
71. Moulin, R., Schmitt, J., Lecchi, A., Degrouard, J. & Impéror-Clerc, M. Morphologies of mesoporous SBA-15 particles explained by the competition between interfacial and bending energies. *Soft Matter* **9**, 11085–11092 (2013).
72. Russel, W. B. Concentrated Colloidal Dispersions. *MRS Bull.* **16**, 27–31 (1991).
73. Lu, J., Liong, M., Zink, J. I. & Tamanoi, F. Mesoporous silica nanoparticles as a delivery system for hydrophobic anticancer drugs. *Small* **3**, 1341–1346 (2007).
74. Rosenholm, J. M. *et al.* Targeting of porous hybrid silica nanoparticles to cancer cells. *ACS Nano* **3**, 197–206 (2009).
75. Radu, D. R., Lai, C. Y., Huang, J., Shu, X. & Lin, V. S.-Y. Fine-tuning the degree of organic functionalization of mesoporous silica nanosphere materials via an interfacially designed co-condensation method. *Chem. Commun.* 1264–1266 (2005). doi:10.1039/b412618a
76. Ma, Y., Xing, L., Zheng, H. & Che, S. Anionic-cationic switchable amphoteric monodisperse mesoporous silica nanoparticles. *Langmuir* **27**, 517–520 (2011).
77. Zhulina, E. B., Borisov, O. V & Priamitsyn, V. A. Theory of steric stabilization of colloid dispersions by grafted polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 495–511 (1990).
78. Napper, D. H. & Netschey, A. Studies of the steric stabilization of colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 528–535 (1971).

79. Lin, Y. S., Abadeer, N., Hurley, K. R. & Haynes, C. L. Ultrastable, redispersible, small, and highly organomodified mesoporous silica nanotherapeutics. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20444–20457 (2011).
80. He, Q. *et al.* The effect of PEGylation of mesoporous silica nanoparticles on nonspecific binding of serum proteins and cellular responses. *Biomaterials* **31**, 1085–1092 (2010).
81. Möller, K., Kobler, J. & Bein, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 605–612 (2007).
82. Yokoi, T. *et al.* Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13664–13665 (2006).
83. Yokoi, T. *et al.* Mechanism of formation of uniform-sized silica nanospheres catalyzed by basic amino acids. *Chem. Mater.* **21**, 3719–3729 (2009).
84. Han, Y. & Ying, J. Y. Generalized fluorocarbon-surfactant-mediated synthesis of nanoparticles with various mesoporous structures. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 288–292 (2004).
85. Gao, F., Botella, P., Corma, A., Blesa, J. & Dong, L. Monodispersed Mesoporous Silica Nanoparticles with Very Large Pores for Enhanced Adsorption and Release of DNA. *J. Phys. Chem. B* **113**, 1796–1804 (2009).
86. Ikari, K., Suzuki, K. & Imai, H. Structural control of mesoporous silica nanoparticles in a binary surfactant system. *Langmuir* **22**, 802–806 (2006).
87. Suzuki, K., Ikari, K. & Imai, H. Synthesis of Silica Nanoparticles Having a Well-Ordered Mesostructure Using a Double Surfactant System. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 462–463 (2004).
88. Ma, K., Sai, H. & Wiesner, U. Ultrasmall sub-10 nm near-infrared fluorescent mesoporous silica nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13180–13183 (2012).
89. Lin, Y.-S. & Haynes, C. L. Impacts of Mesoporous Silica Nanoparticle Size, Pore Ordering, and Pore Integrity on Hemolytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4834–4842 (2010).
90. Lin, Y. S., Abadeer, N. & Haynes, C. L. Stability of small mesoporous silica nanoparticles in biological media. *Chem. Commun.* **47**, 532–534 (2011).
91. Wang, M. *et al.* An interface-directed coassembly approach to synthesize uniform large-pore mesoporous silica spheres. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1884–1892 (2014).
92. Schiller, R., Weiss, C. K., Geserick, J., Hüsing, N. & Landfester, K. Synthesis of mesoporous silica particles and capsules by miniemulsion technique. *Chem. Mater.* **21**, 5088–5098 (2009).
93. Sun, J. *et al.* Ultrafast enzyme immobilization over large-pore nanoscale mesoporous silica particles. *Chem. Commun.* **0**, 1322–1324 (2006).
94. Lu, Y. *et al.* Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature* **398**, 223–226 (1999).

95. Baccile, N., Grosso, D. & Sanchez, C. Aerosol generated mesoporous silica particles. *J. Mater. Chem.* **13**, 3011–3016 (2003).
96. Alonso, B., Véron, E., Durand, D., Massiot, D. & Clinard, C. New insights into the formation of textures through spray-drying and self-assembly. *Microporous Mesoporous Mater.* **106**, 76–94 (2007).
97. Yamauchi, Y. *et al.* Industrial mass-production of mesoporous silica spherical particles by a spray-drying process: Investigation of synthetic conditions. *J. Ceram. Soc. Japan* **117**, 198–202 (2009).
98. Soler-Illia, G. J. A. A. & Azzaroni, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chemical Society Reviews* **40**, 1107–1150 (2011).
99. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. & Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3216–3251 (2006).
100. Hoffmann, F. & Froba, M. Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions-PMOs and related hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 608–620 (2011).
101. Wang, Y., Angelatos, A. S., Dunstan, D. E. & Caruso, F. Infiltration of macromolecules into nanoporous silica particles. *Macromolecules* **40**, 7594–7600 (2007).
102. Angelatos, A. S., Wang, Y. & Caruso, F. Probing the conformation of polyelectrolytes in mesoporous silica spheres. *Langmuir* **24**, 4224–4230 (2008).
103. Wu, C. G. & Bein, T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. *Science (80-. )*. **264**, 1757–1759 (1994).
104. Pattantyus-Abraham, A. G. & Wolf, M. O. A PPV/MCM-41 composite material. *Chem. Mater.* **16**, 2180–2186 (2004).
105. Brühwiler, D. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. *Nanoscale* **2**, 887–892 (2010).
106. Lai, J. *et al.* Light-responsive nanogated ensemble based on polymer grafted mesoporous silica hybrid nanoparticles. *Chem. Commun.* **46**, 7370–7372 (2010).
107. Huang, L., Dolai, S., Raja, K. & Kruk, M. Click grafting of high loading of polymers and monosaccharides on surface of ordered mesoporous silica. *Langmuir* **26**, 2688–2693 (2010).
108. Liu, R., Liao, P., Liu, J. & Feng, P. Responsive polymer-coated mesoporous silica as a pH-sensitive nanocarrier for controlled release. *Langmuir* **27**, 3095–3099 (2011).
109. You, Y. Z., Kalebaila, K. K., Brock, S. L. & Oupický, D. Temperature-controlled uptake and release in PNIPAM-modified porous silica nanoparticles. *Chem. Mater.* **20**, 3354–3359 (2008).
110. Fu, Q. *et al.* Control of molecular transport through stimuli-responsive ordered mesoporous materials. *Adv. Mater.* **15**, 1262–1266 (2003).

111. Save, M. *et al.* Atom transfer radical polymerization of styrene and methyl methacrylate from mesoporous ordered silica particles. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 393–398 (2006).
112. Cao, L. & Kruk, M. Grafting of polymer brushes from nanopore surface via atom transfer radical polymerization with activators regenerated by electron transfer. *Polym. Chem.* **1**, 97–101 (2010).
113. Kruk, M. *et al.* Grafting monodisperse polymer chains from concave surfaces of ordered mesoporous silicas. *Macromolecules* **41**, 8584–8591 (2008).
114. Kirmayer, S., Neyshtadt, S., Keller, A., Okopnik, D. & Frey, G. L. Encapsulation of conjugated polymers in block copolymer-templated mesostructured oxides: A cosolvent assisted approach. *Chem. Mater.* **21**, 4387–4396 (2009).
115. Clark, A. P. Z., Shen, K. F., Rubin, Y. F. & Tolbert, S. H. An amphiphilic poly(phenylene ethynylene) as the structure-directing agent for periodic nanoscale silica composite materials. *Nano Lett.* **5**, 1647–1652 (2005).
116. Hernandez, R., Franville, A. C., Minoofar, P., Dunn, B. & Zink, J. I. Controlled placement of luminescent molecules and polymers in mesostructured sol-gel thin films [10]. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 1248–1249 (2001).
117. Lu, Y. *et al.* Self-assembly of mesoscopically ordered chromatic polydiacetylene/silica nanocomposites. *Nature* **410**, 913–917 (2002).
118. Harada, A. & Kataoka, K. Formation of Polyion Complex Micelles in an Aqueous Milieu from a Pair of Oppositely-Charged Block Copolymers with Poly(ethylene glycol) Segments. *Macromolecules* **28**, 5294–5299 (1995).
119. Harada, A. & Kataoka, K. Polyion complex micelle formation from double-hydrophilic block copolymers composed of charged and non-charged segments in aqueous media. *Polymer Journal* **50**, 95–100 (2018).
120. Voets, I. K., de Keizer, A. & Cohen Stuart, M. A. Complex coacervate core micelles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **147–148**, 300–318 (2009).
121. Bathfield, M., Warnant, J., Gérardin, C. & Lacroix-Desmazes, P. Asymmetric neutral, cationic and anionic PEO-based double-hydrophilic block copolymers (DHBCs): Synthesis and reversible micellization triggered by temperature or pH. *Polym. Chem.* **6**, 1339–1349 (2015).
122. Reboul, J. *et al.* Synthesis of double hydrophilic block copolymers and induced assembly with oligochitosan for the preparation of polyion complex micelles. *Soft Matter* **7**, 5836–5846 (2011).
123. Warnant, J. *et al.* Physicochemical properties of pH-controlled polyion complex (PIC) micelles of poly(acrylic acid)-based double hydrophilic block copolymers and various polyamines. *Anal. Bioanal. Chem.* **403**, 1395–1404 (2012).
124. Baccile, N. *et al.* Ecodesign of ordered mesoporous materials obtained with switchable micellar assemblies. *Angew. Chemie* **47**, 8433–8437 (2008).

125. Warnant, J. 'Synthèse et caractérisation de nanomatériaux fonctionnels siliciques structurés à l'aide de micelles complexes de copolymères déquencés doublement hydrophiles', Thèse de doctorat. (Ecole National Supérieure de Chimie de Montpellier, 2010).
126. Warnant, J. *et al.* Nanostructured silica templated by double hydrophilic block copolymers with a comb-like architecture. *Powder Technol.* **208**, 461–466 (2011).
127. Molina, E. *et al.* Drug-Polymer Electrostatic Complexes as New Structuring Agents for the Formation of Drug-Loaded Ordered Mesoporous Silica. *Langmuir* **31**, 12839–12844 (2015).
128. Molina, E. 'Matériaux hybrides mésoporeux fonctionnalisés par des polymères : élaboration, caractérisation physico-chimique et applications biomédicales', Thèse de doctorat. (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2015).
129. Reboul, J. 'Assemblages induits et réversibles de copolymères à blocs hydrophiles : de la synthèse des copolymères à leur utilisation en tant qu'agents structurants de matériaux siliciques à porosité ordonnée', Thèse de doctorat. (Université de Montpellier, 2009).
130. Houssein, D. 'Micelles complexes de polyions à base de copolymères à blocs double hydrophiles et d'homopolyélectrolytes: études physico-chimiques et applications à la synthèse de matériaux nanostructurés', Thèse de doctorat. (Université de Montpellier, 2013).
131. Molina, E. *et al.* pH-mediated control over the mesostructure of ordered mesoporous materials templated by polyion complex micelles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **10**, 144–156 (2019).
132. Shin, M. S., Kim, S. J., Park, S. J., Lee, Y. H. & Kim, S. I. Synthesis and characteristics of the interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and polyallylamine. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 498–503 (2002).
133. Mathonnat, M. 'Le rôle de l'eau dans la structuration des silices mesoporeuses par des complexes électrostatiques', Thèse de doctorat. (Université de Montpellier, 2017).
134. Phimpachanh, A. Synthèse et assemblage électrostatique de copolymères à blocs double-hydrophiles, Thèse de doctorat. (Université de Montpellier, 2018).
135. Hirai, A., Odani, H. & Nakajima, A. Determination of degree of deacetylation of chitosan by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Polym. Bull.* **26**, 87–94 (1991).
136. Broekhoff, J. C. P. & De Boer, J. H. Studies on pore systems in catalysts: X. Calculations of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores B. Applications. *J. Catal.* **9**, 15–27 (1967).
137. Reboul, J. *et al.* Synthesis of double hydrophilic block copolymers and induced assembly with oligochitosan for the preparation of polyion complex micelles. *Soft Matter* **7**, 5836 (2011).
138. Ravikovitch, P. I. & Neimark, A. V. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. *Langmuir* **18**, 1550–1560 (2002).

139. Han, L. *et al.* Structures of silica-based nanoporous materials revealed by microscopy. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **640**, 521–536 (2014).
140. Garcia-Bennett, A. E., Miyasaka, K., Terasaki, O. & Che, S. Structural solution of mesocaged material AMS-8. *Chem. Mater.* **16**, 3597–3605 (2004).
141. Huang, Y. *et al.* Formation of mesoporous carbon with a face-centered-cubic Fd3m structure and bimodal architectural pores from the reverse amphiphilic triblock copolymer PPO-PEO-PPO. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 1089–1093 (2007).
142. Rajalakshmi, R., Srinivasan, V. V., Pachamuthu, M. P. & Maheswari, R. Characterizations of tin (SnO<sub>2</sub>) doped KIT-5 by direct synthesis. *Mater. Chem. Phys.* **154**, 164–169 (2015).
143. Deka, J. R., Lin, Y. H. & Kao, H. M. Ordered cubic mesoporous silica KIT-5 functionalized with carboxylic acid groups for dye removal. *RSC Adv.* **4**, 49061–49069 (2014).
144. Kleitz, F. *et al.* Large Cage Face-Centered-Cubic Fm3m Mesoporous Silica: Synthesis and Structure. *J. Phys. Chem. B* **107**, 14296–14300 (2003).
145. Impéror-Clerc, M. Three-dimensional periodic complex structures in soft matter: Investigation using scattering methods. *Interface Focus* **2**, 589–601 (2012).
146. Bennadja, Y., Beaunier, P., Margolese, D. & Davidson, A. Fine tuning of the interaction between Pluronic surfactants and silica walls in SBA-15 nanostructured materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **44–45**, 147–152 (2001).
147. Gérardin, C. *et al.* Highly Stable Metal Hydrous Oxide Colloids by Inorganic Polycondensation in Suspension. *Angew. Chemie Int. Ed.* **42**, 3681–3685 (2003).
148. Sanson, N., Bouyer, F., Destarac, M., In, M. & Gérardin, C. Hybrid polyion complex micelles formed from double hydrophilic block copolymers and multivalent metal ions: Size control and nanostructure. *Langmuir* **28**, 3773–3782 (2012).
149. Amaral, I. F., Granja, P. L. & Barbosa, M. A. Chemical modification of chitosan by phosphorylation: An XPS, FT-IR and SEM study. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **16**, 1575–1593 (2005).
150. Lawrie, G. *et al.* Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules* **8**, 2533–2541 (2007).
151. Lü, T., Shan, G. & Shang, S. Intermolecular interaction in aqueous solution of binary blends of poly(acrylamide) and poly(ethylene glycol). *J. Appl. Polym. Sci.* **118**, 2572–2581 (2010).
152. Dobry, A. & Boyer-Kawenoki, F. Phase separation in polymer solution. *J. Polym. Sci.* **2**, 90–100 (1947).
153. Perrau, M. B., Iliopoulos, I. & Audebert, R. Phase separation of polyelectrolyte/nonionic polymer systems in aqueous solution: effects of salt and charge density. *Polymer (Guildf)*. **30**, 2112–2117 (1989).

154. Mbaraka, I. K., Radu, D. R., Lin, V. S.-Y. & Shanks, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *J. Catal.* **219**, 329–336 (2003).
155. Miao, S. & Shanks, B. H. Esterification of biomass pyrolysis model acids over sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas. *Appl. Catal. A Gen.* **359**, 113–120 (2009).
156. García, N. *et al.* Functionalization of SBA-15 by an acid-catalyzed approach: A surface characterization study. *Microporous Mesoporous Mater.* **106**, 129–139 (2007).
157. Xie, W. & Zhang, C. Propylsulfonic and arenesulfonic functionalized SBA-15 silica as an efficient and reusable catalyst for the acidolysis of soybean oil with medium-chain fatty acids. *Food Chem.* **211**, 74–82 (2016).
158. Dias, A. S., Pillinger, M. & Valente, A. A. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. *J. Catal.* **229**, 414–423 (2005).
159. Wahiduzzaman, M. *et al.* A High Proton Conductive Hydrogen-Sulfate Decorated Titanium Carboxylate Metal-Organic Framework. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 5776–5783 (2019).
160. Borges, D. D. *et al.* Proton Transport in a Highly Conductive Porous Zirconium-Based Metal-Organic Framework: Molecular Insight. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 3919–3924 (2016).
161. Borges, D. D. *et al.* Computational Exploration of the Water Concentration Dependence of the Proton Transport in the Porous UiO-66(Zr)-(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> Metal-Organic Framework. *Chem. Mater.* **29**, 1569–1576 (2017).
162. Mileo, P. G. M. *et al.* Achieving Superprotonic Conduction with a 2D Fluorinated Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13156–13160 (2018).
163. Kreuer, K.-D., Rabenau, A. & Weppner, W. Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **21**, 208–209 (1982).
164. Agmon, N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.* **244**, 456–462 (1995).
165. Meng, X., Wang, H.-N., Song, S.-Y. & Zhang, H.-J. Proton-conducting crystalline porous materials. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 464–480 (2017).
166. Marschall, R., Bannat, I., Caro, J. & Wark, M. Proton conductivity of sulfonic acid functionalised mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **99**, 190–196 (2007).
167. Marschall, R., Rathouský, J. & Wark, M. Ordered Functionalized Silica Materials with High Proton Conductivity. *Chem. Mater.* **19**, 6401–6407 (2007).
168. Marschall, R. *et al.* Nanoparticles of Mesoporous SO<sub>3</sub>H-Functionalized Si-MCM-41 with Superior Proton Conductivity. *Small* **5**, 854–859 (2009).



