



HAL
open science

Élaboration de particules de latex composites à base d'oxyde de cérium par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé

Nancy Zgheib

► **To cite this version:**

Nancy Zgheib. Élaboration de particules de latex composites à base d'oxyde de cérium par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10218 . tel-00862401

HAL Id: tel-00862401

<https://theses.hal.science/tel-00862401>

Submitted on 16 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE
Présentée devant
L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON 1
Ecole Doctorale de Chimie

Pour obtenir le grade de :
DOCTEUR
Spécialité : Matériaux Polymères

Présentée et soutenue publiquement le
21/10/2011
par : **Nancy ZGHEIB**

**ÉLABORATION DE PARTICULES DE LATEX COMPOSITES
À BASE D'OXYDE DE CERIUM
PAR POLYMÉRISATION RADICALAIRE EN MILIEU AQUEUX DISPERSÉ**

Devant le jury composé de :

M^{me} Elodie BOURGEAT-LAMI	Directeur de recherche, Université Lyon 1	Directeur de thèse
M^{me} Muriel LANSALOT	Chargé de recherche, Université Lyon 1	Co-encadrante
M. Franck D'AGOSTO	Chargé de recherche, Université Lyon 1	Co-encadrant
M. Eric DROCKENMULLER	Professeur, Université Lyon 1	Président
M. Mathias DESTARAC	Professeur, Université Paul Sabatier	Rapporteur
M. Hans HEUTS	Assistant Professor, Eindhoven Universiteit	Rapporteur
M. Antoine THILL	Chercheur CEA	Examineur

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères & Procédés (C2P2) dirigé par M^{me} Bernadette Charleux. Je la remercie de m'y avoir accueilli.

Je remercie également les membres de mon jury, M. Eric Drockenmuller, président, Messieurs Matias Destarac et Hans Heuts, rapporteurs, et M. Antoine Thill, examinateur, d'avoir accepté de faire part de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont plus particulièrement à M^{me} Elodie Bourgeat-Lami, directrice de thèse, M^{me} Muriel Lansalot et M. Franck D'Agosto, co-encadrants, pour leur soutien, conseils et suivi tout au long de mes trois années. Leur disponibilité, leur implication dans ce projet, leur gentillesse et leur humilité ont largement contribué au bon déroulement de ce travail.

Je souhaite également remercier M. Jean-Luc Putaux pour les belles photos de microscopie ainsi que pour ses remarques constructives et ses compétences en microscopie. Je remercie également M. Antoine Thill pour ses apports et contributions en diffusion centrale des rayons X.

J'exprime aussi des particulières remerciements à Rhodia-Recherches de nous avoir fourni le sol d'oxyde de cérium.

Je souhaite remercier aussi toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir durant mon travail : Messieurs Pierre-Yves Dugas, Olivier Boyron, Christine Lucas et Etienne Duguet.

J'exprime aussi un grand merci à Guillaume Klein, Benoît Demange, Nérinel Laggoune qui ont participé de près à ce travail de thèse.

Je voudrais remercier les doctorants et les permanents pour leur convivialité et gentillesse : Chris Whiteoak, Wenjing Zhang, Julien Parvole, Isabelle Chaduc, Thomas Boursier, Nathalie

Jouglar, Jean-Pierre Broyer, Ana Maria Cenacchi, Cedric Dommange, Céline Chong, Virginie Chabrol, Edgar Espinosa, Emilie Groison, Etienne Grau et Ségolène Brusseau.

Je n'oublie pas bien sûr mes amis qui ont pu créer une ambiance familiale, ce qui a rendu mon séjour à Lyon très agréable.

Enfin, je tiens à remercier profondément et sincèrement ma famille et surtout mon mari pour m'avoir soutenu durant toutes ces années et m'avoir poussée à aller au bout de mes études.

A mon mari Jean

Table des matières

Liste des abréviations.....	11
Introduction générale.....	15
I Revue bibliographique sur l'oxyde de cérium	22
I.1 Introduction et généralités	22
I.2 Structure cristalline de l'oxyde de cérium.....	23
I.3 Propriétés opto-électroniques de l'oxyde de cérium	24
I.3.1 Diagramme de bande.....	24
I.4 Caractéristiques et propriétés de l'oxyde de cérium	24
I.5 Suspensions colloïdales de l'oxyde de cérium	26
I.5.1 Synthèse de suspensions colloïdales de l'oxyde de cérium	26
I.5.2 Nature des groupes de surface.....	27
I.6 Modifications de surface de l'oxyde de cérium	32
I.6.1 Agents de couplage moléculaires	33
I.6.1.1 Acide citrique	33
I.6.1.2 Agents de couplage organophosphorés (OPCA).....	34
I.6.2 Agents de couplage macromoléculaires	35
I.6.2.1 Poly(acide acrylique) (PAA).....	35
I.6.2.2 Phosphonate de poly(éthylène glycol) (PPEG).....	36
I.6.2.3 Autres oligomères	38
I.6.2.4 Copolymères à blocs doubles hydrophiles	38
I.7 Latex nanocomposites	40
I.8 Conclusions	41
II Synthèse de latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO ₂	46
II.1 Etude bibliographique.....	46
II.1.1 Polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé.....	46
II.1.1.1 Polymérisation en émulsion.....	47
II.1.1.2 Polymérisation en miniémulsion.....	54
II.1.1.3 Choix du système tensioactif	57
II.1.2 Emulsions de Pickering.....	60
II.1.2.1 Les émulsions conventionnelles	60
II.1.2.2 Emulsions de « Pickering ».....	63
II.1.2.3 Mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering	63
II.1.2.4 Facteurs expérimentaux influençant la stabilité des émulsions de Pickering	73
II.1.2.5 Domaines d'applications des émulsions de Pickering	79
II.1.2.6 Polymérisation de miniémulsions de Pickering.....	81
II.1.3 Latex « Pickering ».....	86
II.1.3.1 Silice	87
II.1.3.2 Argile	91
II.1.3.3 Autres particules inorganiques.....	92
II.1.4 Conclusions et objectifs	94
II.2 Synthèse et caractérisation de latex nanocomposites sans tensioactif stabilisés par des nanoparticules de CeO ₂	96
II.2.1 Propriétés et caractéristiques des nanoparticules de CeO ₂	96
II.2.1.1 Origine et nature des nanoparticules de CeO ₂ utilisées	96
II.2.1.2 Morphologie, taille et surface spécifique.....	97
II.2.1.3 Structure cristalline	101
II.2.1.4 Nature des groupes chimiques de surface	102

II.2.2	Elaboration de latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO ₂ par polymérisation en miniémulsion.....	106
II.2.2.1	Formation et étude physicochimique de miniémulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules de CeO ₂	106
II.2.2.2	Polymérisation de miniémulsions stabilisées par des nanoparticules de CeO ₂	120
II.2.2.3	Paramètres influençant la stabilité des particules de latex.....	125
II.2.2.4	Conclusions.....	133
II.2.3	Elaboration de latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO ₂ par polymérisation en émulsion	135
II.2.3.1	Stratégie de synthèse.....	135
II.2.3.2	Interaction AMA/CeO ₂	135
II.2.3.3	Polymérisation en émulsion en présence des nanoparticules de CeO ₂ modifiées	140
II.2.4	Conclusions.....	160
III	Encapsulation de nanoparticules de CeO ₂ en utilisant des macro-agents RAFT hydrophiles	168
III.1	Rappels bibliographiques.....	168
III.1.1	Polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	168
III.1.1.1	Principe de la PRC.....	169
III.1.1.2	Caractéristiques d'une PRC	170
III.1.1.3	Les principales techniques de contrôle utilisées en PRC.....	171
III.1.2	Polymérisation RAFT en milieu aqueux dispersé	180
III.1.3	Utilisation de macro-agents RAFT pour la synthèse de matériaux hybrides.....	184
III.2	Résultats et discussion	191
III.2.1	Encapsulation de nanoparticules de CeO ₂ à l'aide du macro-agent RAFT PAA-RAFT	192
III.2.1.1	Synthèse du macro-agent RAFT PAA-RAFT en solution.....	192
III.2.1.2	Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO ₂ par le PAA ₃₈ -PTTCA	196
III.2.1.3	Polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence d'une dispersion colloïdale de CeO ₂ /PAA ₃₈ -PTTCA dans l'eau.....	201
III.2.2	Encapsulation des nanoparticules de CeO ₂ à l'aide du macro-agent RAFT P(AA _{50%} - <i>co</i> -ABu _{50%})-PTTCA.....	204
III.2.2.1	Synthèse du macro-agent RAFT P(AA _{50%} - <i>co</i> -ABu _{50%})-PTTCA en présence du PTTCA en solution	204
III.2.2.2	Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO ₂ par le macro-agent RAFT P(AA ₁₁ - <i>co</i> -ABu ₁₁)-PTTCA	208
III.2.2.3	Polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence d'une dispersion colloïdale de CeO ₂ /P(AA ₁₁ - <i>co</i> -ABu ₁₁)-PTTCA dans l'eau	213
III.2.3	Encapsulation des nanoparticules de CeO ₂ à l'aide du macro-agent RAFT PAMA - PTTCA.....	224
III.2.3.1	Synthèse du macro-agent RAFT PAMA-PTTCA en présence du PTTCA en solution	224
III.2.3.2	Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO ₂ par le macro-agent RAFT PAMA ₂₉ -PTTCA	227

III.2.4 Encapsulation des nanoparticules de CeO ₂ à l'aide du macro-agent RAFT P(AMA _{50%-co} -MABu _{50%})-PTTCA.....	232
III.2.4.1 Synthèse du macro-agent RAFT P(AMA _{50%-co} -MABu _{50%})-PTTCA en présence du PTTCA en solution	232
III.2.4.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO ₂ par le macro-agent P(AMA _{8-co} -MABu ₈)-PTTCA	234
III.2.4.3 Polymérisation en émulsion en conditions «batch» en présence d'une dispersion colloïdale de nanoparticules de CeO ₂ /P(AMA _{8-co} -MABu ₈)-PTTCA dans l'eau	234
III.3 Conclusion	236
Conclusion générale.....	238

Liste des abréviations

11-ADA	Acide 11-acryloyloxydodécanoïque
12-ADA	Acide 12-acryloyloxydodécanoïque
1-VID	1-vinylimidazole
4-VP	4-vinylpyridine
AA	Acide acrylique
ABu	Acrylate de n-butyle
AC	Acide citrique
ACPA	Acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)
AI	Acide isobutyrique
AIBA	Dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane)
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
AMA	Acide méthacrylique
AMPS	2-acrylamido-2-méthyle-1-propanesulfonate
AO	Acide oléique
AOT	Sodium bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate
AP	Acide propionique
APS	Peroxydisulfate d'ammonium
ATRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
BaTiO ₃	Titanate de baryum
BET	Brunauer, Emmet et Teller
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CeO ₂	Dioxyde de cérium ou oxyde de cérium
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CMC	Concentration micellaire critique
CoFe ₂ O ₄	Ferrite de cobalt
Cryo-MET	Cryo-microscopie électronique à transmission
C _{tr1}	Constante de transfert lors du pré-équilibre d'une polymérisation RAFT
C _{tr2}	Constante de transfert lors de l'équilibre principal d'une polymérisation RAFT
D ₂ O	Oxyde de deutérium
DDL	Diffusion dynamique de la lumière
D _g	Diamètre des gouttelettes
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DMSO	Diméthylsulfoxyde
D _p	Diamètre des particules
DP _n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
DSL	Diffusion statique de la lumière
DVB	Divinylbenzène
E/H	Eau-dans-huile
EGDMA	Diméthacrylate d'éthylène glycol
EtOAc	Acétate d'éthyle
G/E	Gaz-dans-Eau
h	heure
H/E	Huile-dans-Eau
HEMA	Méthacrylate d'hydroxyéthyle

HLB	Balance hydrophile-lipophile
HNO ₃	Acide nitrique
IFTR	Infra Rouge à transformée de Fourier
KCl	Chlorure de potassium
KPS	Persulfate de potassium
MABu	Méthacrylate de n-butyle
MADIX	Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates
MAPEO	Méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)
MEHR	Microscopie électronique haute résolution
MET	Microscopie électronique à transmission
min	minute
MMA	Méthacrylate de méthyle
MMT	Montmorillonite
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
MPTMS	Méthacryloxypropyltriméthoxysilane
MTC	2-(methacryloyl) éthyl triméthyl chlorure d'ammonium
M_w	Masse molaire moyenne en poids
M_w/M_n	Indice de polymolécularité
NaCl	Chlorure de sodium
NaHSO ₃	Bisulfite de sodium
NaSS	Styrène sulfonate de sodium
NMP	Polymérisation contrôlée par les nitroxydes
N_p	Nombre de particules
ODA	Octadécyle d'acrylate
OPCA	Agent de couplage organophosphoré
p.z.c	Point de charge nulle
PAA	Poly(acide acrylique)
PABu	Poly(acrylate de n-butyle)
PAM	Poly(acrylamide)
PD	Indice de polydispersité
PDEAEMA	Poly(méthacrylate de 2-diéthylaminoéthyle)
PDEOS	Poly(diéthoxysiloxane)
PDMAEMA	Poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle)
PEGA	Poly(éthylène glycol méthyl éther acrylate)
PEO	Polyoxyde d'éthylène
pH _{iep}	pH du point isoélectrique
pK	Constante d'acidité
P_L	Pression de Laplace
PLA	Poly(acide lactique)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PNIPAM	Poly(N-isopropylacrylamide)
PPEG	Poly(oxy-1,2-éthanediyl)- α -(3-phosphonopropyl) ω -hydroxyl
Pr	Praséodyme
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PSty	Polystyrène
PSS-Na	Poly(styrène sulfonate) de sodium
PTEA	Poly((méthyl sulfate) d'acrylate de triméthylammonium éthyle)
PTTCA	Acide 4-cyano 4-(propyl sulfanyl thiocarbonyl) sulfanyl pentanoïque
RAFT	Transfert Réversible de chaîne par Addition-Fragmentation
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Sty	Styrène

SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SEC	Chromatographie par exclusion stérique
SG1	N-ter-butyl-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl) nitroxyde
T	Température
TC	Taux de couverture
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxyl
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TiO ₂	Oxyde de titane
TIPNO	N-tert-butyl-N-[1 phényl-2-(méthylpropyl)] nitroxyde
TS	Taux de solide
UV	Ultraviolet
ZnO	Oxyde de zinc
ZrO ₂	Oxyde de zirconium
γ	Tension interfaciale
θ	Angle de contact

Introduction générale

Les nanocomposites suscitent un intérêt croissant depuis quelques années ^[1]. Ces nanomatériaux multiphasiques dont au moins l'une des phases est de dimension nanométrique constituent une classe particulière de matériaux composites. L'attention qui leur est consacré s'explique par le gain de propriétés que leur utilisation apporte par rapport aux composites traditionnels, et ce pour des taux de charges inférieurs à ceux habituellement préconisés. Ces nouvelles propriétés sont directement liées à l'importance de l'interface que développent les entités minérales avec la matrice. En effet, en raison de leurs dimensions nanométriques, ces dernières peuvent mieux s'orienter et s'organiser au sein du matériau que leurs homologues massifs.

Dans les matériaux nanocomposites, la matrice peut être en céramique, en métal ou en polymère. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons plus particulièrement aux nanocomposites à matrice polymère. Ce type de nanomatériaux est obtenu en couplant à l'échelle nanométrique des nanoparticules inorganiques avec des polymères organiques ^[2]. La combinaison de ces deux phases conduit à des propriétés fortement améliorées qui justifient leur utilisation dans plusieurs domaines tels que l'optique, les peintures, le couchage du papier, l'imagerie biomédicale, l'électronique, la catalyse ou encore les revêtements au sens large.

Disposer de ces nanocomposites sous la forme d'une dispersion colloïdale dans un milieu continu, et particulièrement dans une phase aqueuse, peut rendre leur utilisation, notamment industrielle, d'un grand intérêt pratique. En effet, ils deviennent ainsi très faciles à manipuler. Pour obtenir de tels colloïdes nanocomposites, différentes stratégies peuvent être envisagées: soit *ex situ* à partir de colloïdes organiques et inorganiques préformés, soit *in situ* par réaction chimique d'un ou plusieurs précurseurs inorganiques (vs organiques) en présence de particules de latex (vs minérales) ou enfin par réaction simultanée de précurseurs organiques et inorganiques. Ces approches permettent de concevoir une multitude de nanostructures et n'ont comme limites que la créativité du chercheur.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la synthèse de latex nanocomposites par polymérisation *in situ* en utilisant des procédés de polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé tels que la polymérisation en émulsion ^[3] et en miniémulsion, ^[4]. En effet, ces

deux procédés bien connus pour la synthèse de dispersions colloïdales de particules polymère (appelées latex) s'avèrent être des procédés de choix pour élaborer des particules composites à partir de colloïdes inorganiques tels que des métaux, des oxydes métalliques ou des argiles ^[5-7]. Selon la stratégie de synthèse employée, les nanoparticules inorganiques peuvent être incorporées soit au cœur soit à la surface des particules de latex.

Dans la littérature, il existe différentes stratégies de synthèse qui permettent d'incorporer des nanoparticules inorganiques à la surface de particules de latex ^[5, 8, 9]. Une stratégie récente qui consiste à synthétiser des latex nanocomposites par polymérisation en émulsion sans l'ajout de tensioactif suscite un intérêt croissant puisqu'elle constitue une simplification considérable du procédé de polymérisation en émulsion conventionnelle ^[10, 11]. Ce procédé de synthèse connu sous le nom de « Polymérisation Pickering » par analogie avec la stabilisation des émulsions par des particules inorganiques ^[12, 13], a été exploré aussi bien dans l'industrie que dans le milieu académique. Dans ce procédé, les monomères sont émulsionnés dans une dispersion aqueuse de particules inorganiques, et conduisent après polymérisation à des particules composites composées d'un cœur polymère entouré de particules inorganiques (ou "particules framboises").

La polymérisation en miniémulsion peut également être utilisée pour la synthèse de ce type de particules. En effet, il est possible de former des miniémulsions de « Pickering » c'est-à-dire de stabiliser des gouttelettes de monomère par des particules inorganiques pour obtenir après polymérisation des particules composites décorées par les nano-objets qui ont servi à les stabiliser. Au final, comme en polymérisation en émulsion, la morphologie obtenue est de type framboise ^[14-16].

Le développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) s'est particulièrement accéléré ces dernières années dans le domaine de la polymérisation en milieu aqueux dispersé, notamment en ce qui concerne la polymérisation par les nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization ou NMP) ou par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer ou RAFT) ^[17]. Ainsi, il est désormais possible de contrôler la polymérisation de monomères hydrophobes dans l'eau par l'utilisation de macro-agents de contrôle hydrophiles (macro-alcoxyamines pour la NMP ou macro-agents de transfert pour la RAFT). L'auto-assemblage en cours de polymérisation des copolymères à blocs amphiphiles obtenus conduit à des particules dont le cœur, les dimensions, la surface et la fonctionnalité sont dictés par la qualité du contrôle obtenu. Ces stratégies ont récemment été étendues à l'encapsulation de nanoparticules inorganiques dispersées dans l'eau ^[18, 19]. Ainsi, en adsorbant à la surface de nanoparticules

inorganiques des agents de contrôle adéquatement choisis, il est possible d'amorcer la polymérisation de monomères hydrophobes en milieu aqueux et de rapidement transférer le lieu de la polymérisation à la surface des particules minérales pour conduire *in fine* à leur encapsulation.

Ainsi, en se basant sur les récentes avancées de la littérature concernant la synthèse de latex nanocomposites (i.e. la polymérisation en émulsion ou miniémulsion « Pickering » d'une part, et la PRC d'autre part) qui permettent d'obtenir deux types de morphologies différentes (de type "framboise" ou cœur/écorce, respectivement), nous avons exploré au cours de ce travail de thèse différentes stratégies de synthèse conduisant à la formation de latex nanocomposites à base de nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2). Parmi les exemples de particules inorganiques, celles de CeO_2 présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés oxydo-réductrices uniques, de résistance à l'abrasion et de filtre anti-UV. Elles sont actuellement utilisées dans les vernis pour bois, le polissage du verre ou encore dans les pots catalytiques où elles interviennent comme un catalyseur de carburant. Jusqu'à présent, il y a eu, à notre connaissance, très peu d'études sur l'incorporation de nanoparticules de CeO_2 dans des particules de latex que ce soit au cœur ou en surface des particules^[20]. Pourtant ces particules peuvent augmenter de façon considérable les propriétés mécaniques et thermiques du polymère de base. Elles permettent également d'améliorer les propriétés de résistance aux rayons UV. A l'exception de la thèse de Nicolas Tissier^[20], les études sur la synthèse de latex nanocomposites en présence de nanoparticules de CeO_2 ont toutes été effectuées en milieu organique ou en présence d'un mélange eau/solvant^[21, 22].

Dans ce manuscrit, nous présenterons les résultats obtenus au cours de notre travail de thèse sur la synthèse de latex composites en phase aqueuse incorporant des nanoparticules de CeO_2 en vue d'applications dans le domaine des revêtements. Trois stratégies de synthèse ont été explorées tour à tour.

Le **premier chapitre** de ce document sera consacré à une étude bibliographique sur les nanoparticules de CeO_2 . Nous décrirons tout d'abord les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de l'oxyde de cérium en nous attardant sur le cas des suspensions colloïdales de CeO_2 . Nous présenterons également les résultats obtenus dans la littérature concernant la modification de surface de ces entités minérales ainsi que les quelques essais d'incorporation dans des latex nanocomposites.

Nous débuterons le **chapitre II** par quelques rappels généraux sur la polymérisation en émulsion, en miniémulsion, la stabilité colloïdale et les émulsions de « Pickering ». Ensuite,

nous citerons les différentes stratégies mises en œuvre pour synthétiser des latex stabilisés par des nanoparticules inorganiques sans l'emploi de tensioactif que ce soit par polymérisation en émulsion ou en miniémulsion. Avant de détailler la synthèse de nos latex nanocomposites, nous présenterons les résultats de caractérisation des nanoparticules de CeO_2 qui nous ont été fournies par la société Rhodia. Puis nous décrirons la première approche employée pour synthétiser des latex stabilisés par des nanoparticules de CeO_2 , qui consiste à former des gouttelettes stabilisées par des nanoparticules de CeO_2 puis à les polymériser dans un procédé de polymérisation en miniémulsion. Une seconde approche consistera à synthétiser des particules de latex stabilisées par des nanoparticules de CeO_2 par polymérisation en émulsion sans l'emploi de tensioactif. Dans les deux cas, la surface des nanoparticules de CeO_2 sera modifiée par l'ajout d'acide méthacrylique en mettant à profit la réactivité de l'oxyde de cérium vis-à-vis des groupements acide de type carboxylique. Ceci permettra d'augmenter l'affinité de l'oxyde de cérium pour la phase organique. Dans ce chapitre, nous étudierons en détails différents paramètres physico-chimiques du procédé, liés notamment à la concentration de certains réactifs ou à la nature du monomère, afin de définir les meilleures conditions opératoires.

Le **chapitre III** débutera par un court rappel sur les différentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée en insistant sur la polymérisation de type RAFT. Une attention particulière sera portée aux travaux effectués en milieu aqueux dispersé et aux nouvelles avancées concernant l'utilisation de macro-agents de contrôle (macro-agents RAFT) pour la synthèse de matériaux hybrides. C'est sur cette base bibliographique que la troisième stratégie de synthèse de nanocomposites à base de CeO_2 en milieu aqueux dispersé sera abordée. Elle consiste à encapsuler des nanoparticules de CeO_2 à l'intérieur d'une écorce de polymère hydrophobe en utilisant des macro-agents RAFT hydrophiles jouant à la fois le rôle d'agents de contrôle et de stabilisant des particules formées. Dans cette partie nous synthétiserons plusieurs agents de contrôle et nous étudierons leur influence sur la morphologie des particules de latex ainsi que sur le déroulement de la polymérisation.

Pour conclure nous ferons un bilan des divers résultats obtenus et nous présenterons des pistes de travail afin de compléter ce travail.

Enfin, les techniques expérimentales et les procédures suivies pour les synthèses et les caractérisations seront détaillées dans une dernière partie.

Références bibliographiques

- [1] Hanemann, T., Vinga Szabo, D., *Materials* **2010**, 3, 3468-3517.
- [2] Bourgeat-Lami, E., *J. Nanoscience and Nanotechnology* **2002**, 2, 1–24.
- [3] Pichot, C., Daniel, J. C., *Les latex synthétiques. Elaboration, Propriétés, Applications*, Lavoisier, Paris, **2006**.
- [4] Schork, F. J., Luo, Y., Smulders, W., Russum, J.P., Butté A., and Fontenot, K., *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 175, 129-255.
- [5] Bourgeat-Lami, E., Lansalot, M., *Advances in Polymer Science* **2010**, 233, 53-123.
- [6] Kim, T. H., Jang, L. W., Lee, D. C., Choi, H. J. and Jhon, M. S., *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 191–195.
- [7] Landfester, K., *Angew. Chem. Int.* **2009**, 48, 4488–4507.
- [8] Balmer, J. A., Schmid, A., Armes, S.P., *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5722-5730.
- [9] Bourgeat-Lami, E., Sheibat-Othman, N., Martins Dos Santos, A., *In Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension*, Mittal, V. ed., The Royal Society of Chemistry, UK, **2010**.
- [10] Barthet, C., Hickey, A. J., Cairns, D. B. and Armes, S. P., *Advanced Materials* **1999**, 11, 408–410.
- [11] Percy, M. J., Barthet, C., Lobb, J.C., Khan, M.A., Lascelles, S.F., Vamvakaki, M., Armes S.P., *Langmuir* **2000**, 16, 6913-6920.
- [12] Pickering, S. U., *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 91, 2001–2021.
- [13] Ramsden, W., *Proc. Roy. Soc.* **1903**, 72, 156-164.
- [14] Bon, S. A. F., Colver, P.J., *Langmuir* **2007**, 23, 8316-8322.
- [15] Sun, Q., Deng, Y., Wang, Z.L., *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 298, 288–295.
- [16] Voorn, D. J., Ming, W., Vanherk, A.M., *Macromolecules* **2006**, 39, 2137-2143.
- [17] Charleux, B., D'Agosto, F., Dellaitre, G., *Adv. Polym. Sci.* **2010**, 233, 125–183.
- [18] Daigle, J., Claverie, J., *J Nanomater article ID 609184 (2008)*.
- [19] Nguyen, D., Zondanos, H. S., Farrugia, J. M., Serelis, A. K., Such, C. H., Hawke, B. S., *Langmuir* **2008**, 24, 2140-2150.
- [20] Tissier, N., *Elaboration de matériaux nanocomposites inorganique / organique par polymérisation en émulsion LCPP, UCBL 1 (Lyon)*, **2007**.
- [21] He, Y., *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 92, 134-137.
- [22] Partch, R., Gangolli, S.G., Matijevic, E., Cal, W., Araj, S. , *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 144, 27-35.



CHAPITRE I
Revue bibliographique sur
l'oxyde de cérium

I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'OXYDE DE CERIUM

I.1 Introduction et généralités

Le cérium appartient à la famille des terres rares qui sont composés des lanthanides, du scandium et de l'yttrium. Il constitue l'élément le plus abondant de ce groupe et représente à lui seul plus de 50% de la famille des lanthanides ^[23]. A titre de comparaison, le cérium est plus abondant que l'étain, le cobalt ou le plomb. Les lanthanides sont le plus souvent associés à d'autres éléments dans les minéraux. En effet, la composition des matières premières est généralement très complexe la procédure permettant d'obtenir les différents lanthanides sous forme de produits purs est longue et délicate ce qui a longtemps constitué un obstacle majeur au développement de leur étude et de leur utilisation industrielle. Cette procédure est composée de trois étapes successives : le traitement des minerais, l'isolement du groupe des terres rares et la séparation des éléments du groupe. Le cérium est principalement extrait de la bastnaésite et de la monazite, minerais dans lesquels il est présent en pourcentage très important ^[24]. En effet, en dépit de leur nom, les terres rares sont des éléments relativement répandus dans la croûte terrestre avec cependant des disparités d'un élément à un autre. Ce sont des métaux particulièrement convoités car ils sont indispensables dans de nombreuses applications et au cœur de développements technologiques de pointe (voitures hybrides, écrans plats, téléphones mobiles, ampoule basse consommation, etc.). Jusqu'en 1948, la plupart des sources de terres rares provenaient de dépôts de sable en Inde et au Brésil. Durant les années 1950, l'Afrique du Sud est devenu le principal producteur après la découverte d'immenses veines de terres rares et de gisements de monazite. Aujourd'hui, la Chine dispose d'un quasi-monopole sur la production de terres rares. Elle détient les plus importantes ressources mondiales, elle en est le plus gros producteur mais également le premier consommateur ^[25].

Le cérium possède deux états de valence stables : $Ce^{(IV)}$ (cérique) et $Ce^{(III)}$ (céreux), et grâce à cette propriété il est utilisé dans de nombreux domaines (éclairage, revêtements, industrie automobile, industrie du verre et des céramiques, etc.). Le $Ce^{(IV)}$ « cérrique » est un agent oxydant très puissant, mais lorsqu'il est associé à des ligands, comme l'oxygène, il devient stable sous la forme de CeO_2 fréquemment utilisé.

Le dioxyde de cérium (oxyde de cérium ou CeO_2), également appelé cérine ou oxyde cérrique, est le plus stable des oxydes. Son énergie libre d'oxydation est la plus élevée parmi toutes

celles des autres oxydes de terres rares. Le CeO_2 est soluble dans les acides minéraux mais il est difficilement dissout dans un milieu contenant une trace d'un agent réducteur tel que le peroxyde d'hydrogène. Le $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ est obtenu par calcination à l'air ou dans un environnement contenant de l'air. Le CeO_2 pur est de couleur jaune pâle en raison des transferts de charges de transitions $\text{Ce}^{(\text{IV})}-\text{O}^{(\text{II})}$. La couleur de l'oxyde est liée non seulement à la stœchiométrie mais aussi à la présence d'autres lanthanides. Par exemple, l'existence de traces ($\approx 0,02\%$) de praséodyme (Pr) entraîne une couleur chamois attribuée aux transitions $\text{Ce}^{(\text{IV})}-\text{Pr}^{(\text{III})}$. Des échantillons non stœchiométriques de cérium tétravalent sont quant à eux de couleur bleue en raison des transitions $\text{Ce}^{(\text{IV})}-\text{Ce}^{(\text{III})}$. La couleur dépend aussi dans une certaine mesure de la calcination du sel employé au moment de la production de l'oxyde.

Rhodia, un leader mondial du marché des terres rares, produit plusieurs types de particules de CeO_2 qui sont actuellement utilisés dans les pots catalytiques des automobiles, dans l'industrie des revêtements et plus particulièrement dans des lasures et des vernis pour bois.

I.2 Structure cristalline de l'oxyde de cérium

Le CeO_2 cristallise avec une structure de type fluorine (CaF_2) qu'il soit en masse ou sous forme de nanoparticules ^[26]. Cette structure est décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées (cfc) d'ions Ce^{4+} dans lequel la totalité des sites tétraédriques sont occupés par des anions O^{2-} . Une autre description consiste à considérer la structure comme un réseau cubique simple d'ions O^{2-} dans lequel les ions Ce^{4+} occupent un site cubique sur deux, les cubes étant liés entre eux par les arêtes. Chaque maille possède 4 motifs élémentaires. Dans cette structure, les anions sont en coordinence tétraédrique (coordinence 4) et les cations en coordinence cubique (coordinence 8) (voir Schéma I-1). Les paramètres de maille de CeO_2 et CaF_2 sont très proches : $5,41 \text{ \AA}^2$ et $5,46 \text{ \AA}^3$, respectivement.

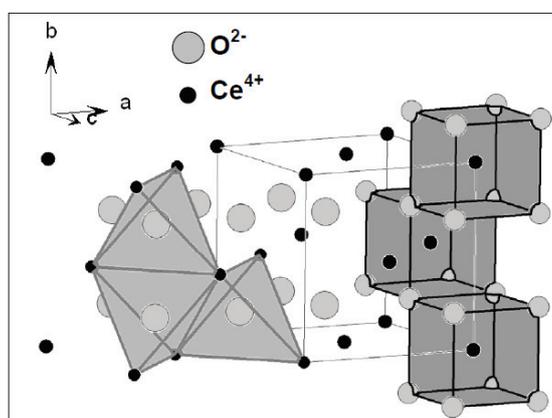


Schéma I-1 : Schéma de la structure cristalline de type fluorine du CeO_2 ^[27].

I.3 Propriétés opto-électroniques de l'oxyde de cérium

I.3.1 Diagramme de bande

Le CeO_2 présente des propriétés d'absorption dans l'ultraviolet (UV) grâce à sa structure électronique représentée sur le Schéma I-2. Pour le CeO_2 , la bande de valence est constituée par les orbitales 2p pleines de l'oxygène et la bande de conduction est constituée par les orbitales 5d vides du cérium. Ces deux bandes sont séparées d'environ 6 eV et les niveaux 4f vides se situent à environ 3 eV au-dessus de la bande de valence^[28].

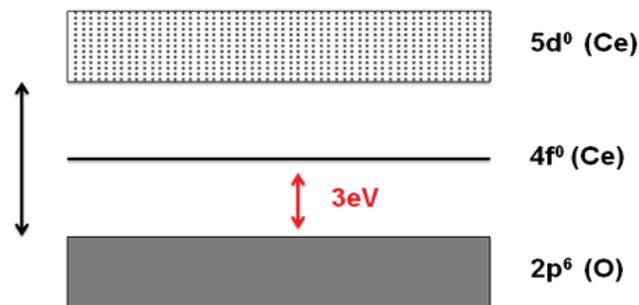


Schéma I-2 : Structure électronique du CeO_2

La transition responsable du seuil d'absorption de CeO_2 autour de 3eV (~ 400 nm) est due à un transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les niveaux 4f vides du cérium.

I.4 Caractéristiques et propriétés de l'oxyde de cérium

Le CeO_2 est utilisé depuis longtemps dans l'industrie du verre pour ses propriétés physico-chimiques (optiques, catalytiques et mécaniques) uniques^[29-31]. Il possède un fort pouvoir abrasif, et est utilisé en particulier pour polir toutes sortes de surfaces (verres plats, lunettes de verres, écrans de télévision, miroirs, objectifs, etc.). Son pouvoir abrasif envers le verre résulte de la combinaison d'une forte dureté naturelle et d'une réaction chimique se produisant à l'interface entre la silice et l'oxyde de cérium. Cette réaction conduit à la formation d'une couche de silicate de cérium qui fragilise la surface du verre et la rend plus sensible à l'érosion mécanique lors du polissage.

Grâce à ses propriétés oxydantes et à sa faible absorption dans le visible, il intervient aussi dans la décoloration du verre. En effet, le verre contient, comme principales impuretés colorantes, les ions Fe^{2+} de couleur bleu-vert. Le fer divalent est oxydé par le cérium

tétravalent en fer trivalent de couleur jaune très pale. Cette coloration est éliminée à son tour en introduisant un colorant tel que l'oxyde de néodyme ou l'oxyde d'erbium.

Le CeO_2 est également utilisé en tant qu'agent anti-brunissement dans les verres soumis à des irradiations de haute énergie : les ions Ce^{4+} agissent comme des pièges à électrons issus de ces radiations et se réduisent en ions Ce^{3+} quasi incolores évitant ainsi la formation de centres colorés (liés à la présence d'électrons interstitiels) responsables de ce brunissement.

Son indice de réfraction élevé de l'ordre de 2,1 associé à sa densité importante ($7,28 \text{ g.cm}^{-3}$) et sa polarisabilité électronique conséquente due au réseau de cubes partageant des arrêtes sont les raisons pour lesquelles il est utilisé comme opacifiant dans l'industrie des pigments et des émaux en concurrence avec l'oxyde de titane (TiO_2)^[32].

L'existence de deux degrés d'oxydation a permis par ailleurs son utilisation dans les pots catalytiques des automobiles, où il joue le rôle de régulateur de la teneur en oxygène. Il joue soit un rôle d'oxydant (CeO_2), soit un rôle de réducteur (Ce_2O_3) grâce à ses propriétés d'oxydo-réduction uniques^[33].

Enfin, le CeO_2 possède aussi la capacité d'absorber les rayons UV due à une bande d'absorption autour de 400 nm. Cette absorption ainsi que son pouvoir abrasif sont deux propriétés particulièrement intéressantes dans le domaine des vernis protecteurs pour bois^[34].

Les principales propriétés physiques du CeO_2 sont rassemblées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Carte d'identité du CeO_2

Masse atomique	172,1 g
Point de fusion du CeO_2	$\approx 2750 \text{ K}$
Densité	$7,28 \text{ g.cm}^{-3}$
Chaleur spécifique	$\approx 460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Conductivité thermique	$\approx 12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Expansion thermique	$\approx 11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Indice de réfraction	$\approx 2,1$ visible
Module de Young	$\approx 165.10^9 \text{ N.m}^{-2}$
Dureté	$\approx 5 - 6$ mhos

I.5 Suspensions colloïdales de l'oxyde de cérium

I.5.1 Synthèse de suspensions colloïdales de l'oxyde de cérium

Plusieurs procédés ont été développés pour la synthèse de nanoparticules de CeO₂ telles que les méthodes en milieu micellaire inverse ^[35], le chauffage par microondes et sonochimie ^[36] les synthèses mécano-chimiques ^[37], ou encore par précipitation ^[38] et par voie hydrothermale ^[39-42].

Les formes et tailles des nanoparticules obtenues diffèrent suivant le mode de synthèse utilisé. Par exemple, des nanotiges de CeO₂ peuvent être obtenues par la méthode hydrothermale ^[43]. Les paramètres de synthèse tels que le pH, la température, le temps de vieillissement et les conditions oxydantes qui peuvent être soit le taux d'oxygène (O₂/N₂) dans l'atmosphère soit l'oxydation des ions Ce³⁺ en ions Ce⁴⁺ par une solution d'H₂O₂, peuvent aussi influencer la forme et la taille des particules ainsi que les propriétés d'adsorption dans l'UV. Par exemple, Yamashita *et al.*,^[44] ont démontré que lorsque les nanoparticules de CeO₂ sont synthétisées par précipitation à pH > 8, elles prennent la forme d'aiguilles. Cependant, à un pH plus acide (pH < 8), les particules d'oxyde de cérium sont plutôt sphériques.

Dans le cadre de notre étude, les nanoparticules de CeO₂ ont été fournies par la société Rhodia ^[45] sous forme d'une suspension colloïdale dans l'acide nitrique appelée également sol acide. La synthèse de ce sol est effectuée à pH acide par thermohydrolyse d'une solution acide de sels de nitrate cérique, Ce⁴⁺(NO₃⁻)₄ ^[46, 47] dans une solution aqueuse de HNO₃. Le précipité a la formule globale suivante : CeO₂(HNO₃)_{0,5}(H₂O)₄ et se présente sous la forme d'une poudre jaune qui est ensuite remise en suspension dans de l'eau ultrapure. Si la concentration en nanoparticules est assez élevée, le pH de la suspension est suffisamment acide (entre 0,5 et 2,5) pour permettre une dispersion spontanée en une suspension stable transparente de couleur jaune pâle. La poudre dispersée à une concentration de CeO₂ égale à 20 g.L⁻¹ donne systématiquement une dispersion à un pH de 1. A l'issue de la synthèse, les nanoparticules de CeO₂ obtenues sont constituées d'agglomérats de cristallites de 2 nm de diamètre, de morphologie facetée et stabilisées par des forces de répulsions électrostatiques liées à la présence de charges à la surface des particules. Une augmentation du pH ou de la force ionique entraîne une agrégation instantanée et irréversible des nanoparticules et ultérieurement une déstabilisation du sol.

I.5.2 Nature des groupes de surface

Les propriétés physico-chimiques de suspensions colloïdales de nanoparticules de CeO_2 issues du procédé de synthèse mis au point par Rhodia ont été étudiées par Nabavi *et al.* [48] et Spalla *et al.* [49]. Ces nanoparticules se présentent sous la forme de monocristallites de forme ellipsoïdale avec des surfaces hydratées et chargées d'ions.

I.5.2.1 Différenciation des faces

La chimie de surface de ces nanoparticules est complexe et inhomogène. Les cristaux sont constitués de plans cristallographiques simples dont les plus importants (c'est-à-dire ceux qui possèdent la plus grande densité atomique) sont les plans d'indices 111 ($7,9 \text{ Ce.nm}^{-2}$), 110 ($4,8 \text{ Ce.nm}^{-2}$) et 100 ($6,8 \text{ Ce.nm}^{-2}$). L'hydratation des différentes faces n'est pas la même. En effet, les atomes de cérium et d'oxygène se trouvant en surface d'une face cristallographique donnée ont une coordinence insaturée. L'hydratation consiste à compléter la coordinence à l'aide de molécules d'eau. L'eau s'adsorbe à la surface, l'oxygène se lie au métal, alors que l'hydrogène se lie à l'oxygène de surface. Il s'ensuit une rupture de la liaison O-H dans la molécule d'eau :

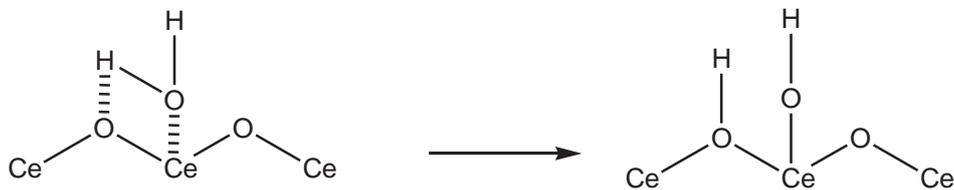


Figure I-1 : Hydratation d'une face cristallographique.

Sur les faces cristallines (100), les atomes de cérium ont une coordinence huit respectée. L'oxygène a une coordinence de deux seulement et peut donc capter un ou deux hydrogènes (Schéma I-3-a). Ces hydroxyles sont reliés à deux atomes de cérium et seront donc notés par la suite : $\text{Ce}_2\text{-OH}$. Le plan 100 hydraté présente donc une densité de 6,8 hydroxyles par nm^2 . Tandis que sur les faces (111), les cériums ne sont cette fois qu'heptacoordinés et par cérium de surface, il y a un oxygène tricoordiné (Schéma I-3-b). Le plan hydraté présente une densité de 7,9 hydroxyles par nm^2 . On attribue l'OH au cérium et l'hydrogène à l'oxygène pontant. Après hydratation, la surface porte donc deux types d'hydroxyles en quantité égale, un hydroxyle relié à un atome de cérium noté Ce-OH et un hydroxyle relié à trois atomes de cérium noté $\text{Ce}_3\text{-OH}$. Enfin, sur les faces (110), les cériums sont hexacoordinés et par cérium de surface il y a deux oxygènes tricoordinés (Schéma I-3-c). On trouve sur cette face après

hydratation une densité de 9,6 $\text{Ce}_3\text{-OH}$ par nm^2 et 9,6 Ce-OH par nm^2 . Les hydroxyles tricoordinées de cette face sont, au premier ordre, les mêmes que ceux de la face (111) c'est-à-dire qu'ils sont reliés à un même nombre d'atomes de cérium. Cependant, les cériums auxquels ils sont reliés ont des environnements différents.

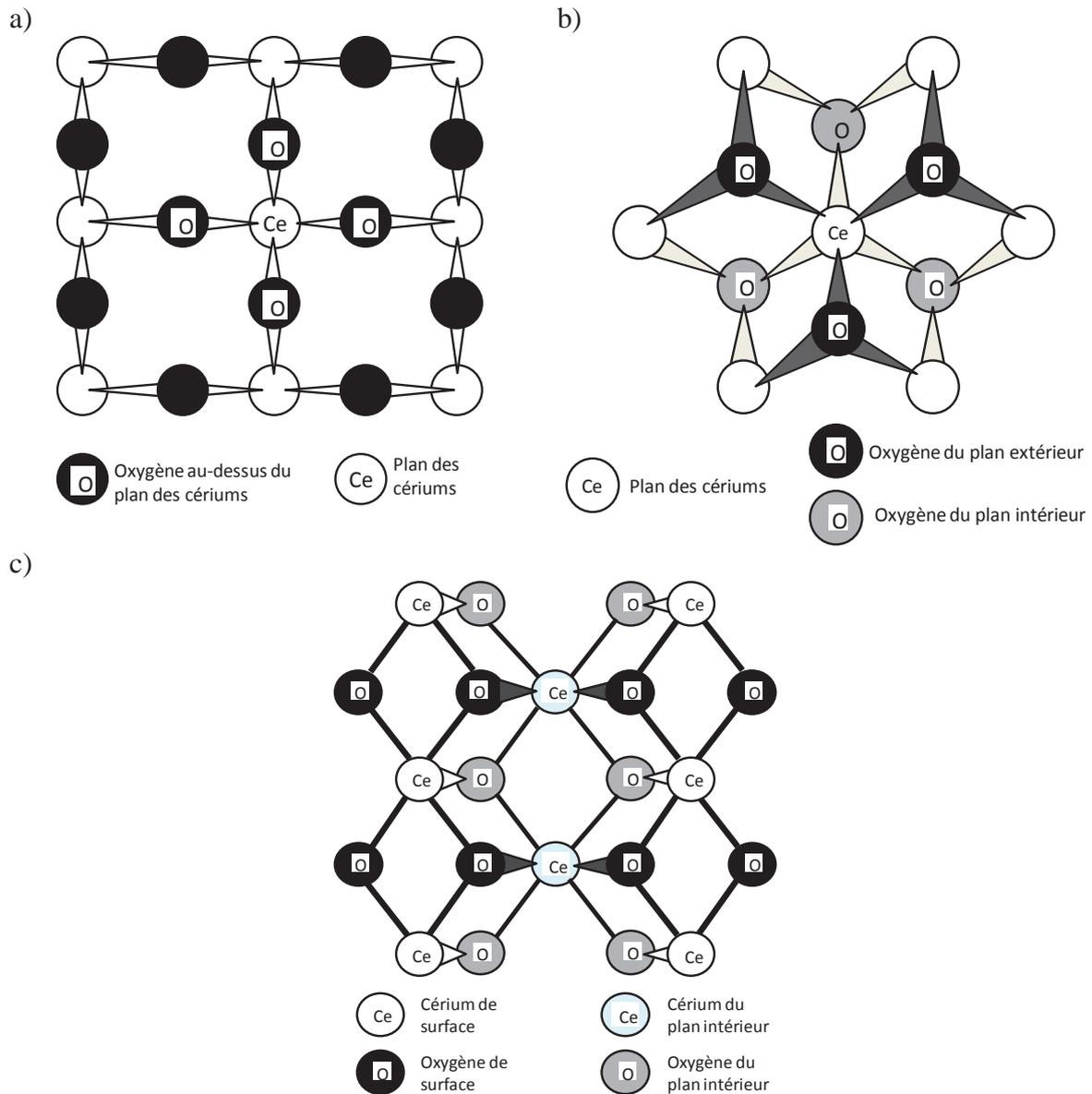
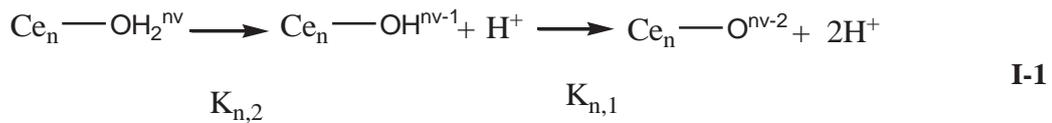


Schéma I-3 : Schéma montrant les plans ; a) (100) ; b) (111) et c) (110) avant hydratation ^[49].

1.5.2.2 Adsorption de protons

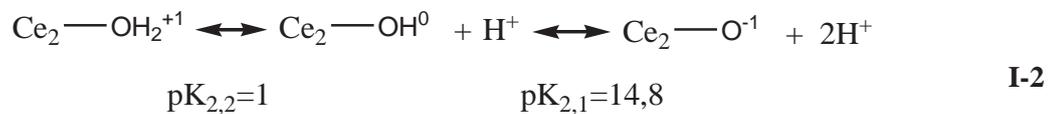
Les sites de surface étant très différents, le comportement acido-basique diffère d'une face à une autre. A la surface du CeO_2 , le comportement acido-basique des groupements hydroxyle de surface peut être prédit par le modèle de complexation multisites (MUSIC) (MULTI Sites Complexation) développé par Van Riemsdijk *et al.* ^[50]. Ce modèle repose sur la coordination des hydroxyles et permet de prévoir les constantes d'acidité théoriques de chaque site grâce à

des considérations électrostatiques. L'adsorption des protons a lieu sur plusieurs sites différents. Pour cette raison, le modèle a été appelé MUSIC. Selon cette définition, un atome au cœur d'un cristal ionique compense sa charge en donnant un nombre d'électrons égal à $v = Z/N$ où Z représente le degré d'oxydation du cation ($Z_{Ce} = 4$) et N sa coordination au sein d'une structure ($N = 8$ puisque chaque atome de cérium est coordonné à huit atome d'oxygène). La valence formelle est donc $v = 4/8 = 0,5$. Dans l'eau, la coordination de l'atome métallique est complétée par les oxygènes adsorbés et une surface porte des hydroxyles différemment coordonnés. Un hydroxyle coordonné à n métaux s'écrit Ce_n-OH . En surface la coordination des métaux est toujours satisfaite (après hydratation) et ces métaux mettent toujours en jeu une charge formelle v dans leur liaison avec un oxygène de surface. Cependant, pour des groupes hydroxyles de surface, leur charge négative n'est pas toujours compensée par les cations et il en résulte une charge formelle $\delta = nv-p$ où v est la valence formelle de liaison, n le nombre de cations auxquels le ligand OH est coordonné et enfin p le nombre d'hydrogène du ligand de surface. Si on ajoute un hydrogène, la charge du site remonte d'une unité. Pour chaque site, on peut préciser les équilibres acido-basiques :



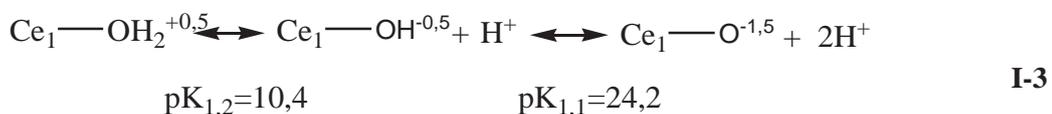
Les constantes $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$ sont appelées constantes de première et deuxième protonation. Le groupe de surface est d'autant plus acide que sa charge formelle δ est positive.

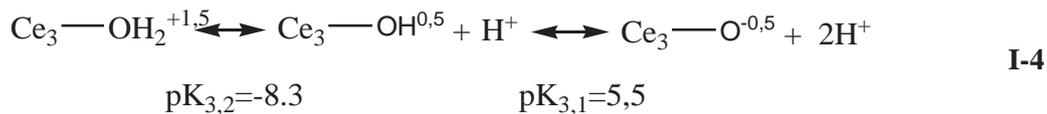
Maintenant on va examiner la coordination du cérium avec les atomes d'oxygène sur chaque face cristalline. Les plans (100) ne comportant que des groupements dicoordinés Ce_2-OH , ces derniers peuvent adsorber un proton et l'équilibre suivant va s'établir :



Les faces de ce plan sont presque non chargées dans la zone de pH accessible et le point de charge nulle (p.z.c.) est la moyenne des deux valeurs de pK, soit 7,9.

Concernant les groupements chargés monocoordinés, $Ce_1OH^{-1/2}$ et tricoordinés, $Ce_3O^{-1/2}$ stabilisés sur les plans (111) et (110). Les équilibres pour chaque site sont :





Les faces cristallines des plans (111) et (110) seront chargées positivement pour un pH inférieur à 5,5, zwitterioniques entre pH 5,5 et 10,4 et chargées négativement au-delà de pH 10,4. Leur p.z.c. est égal à 7,9. La seule différence entre les deux plans est que la densité des groupements est plus élevée (9,6 groupes.nm⁻²). Le p.z.c pour chaque type de phase cristalline est de 7,92 ce qui est proche de la valeur prédite par De Faria *et al.* [51]. Enfin, selon le procédé de synthèse et l'état d'hydratation de surface, le p.z.c peut varier de 6,75 à 8,1 [52].

En dehors des protons et des hydroxyles, d'autres ions comme les ions nitrate, acétate, les ions ammonium et les ions Ce³⁺ peuvent également s'adsorber à la surface des particules. Ces derniers proviennent d'une faible dissolution-réduction des ions Ce⁴⁺. Lorsque le précipité est dissout dans l'eau pendant l'étape de synthèse, 2% du cérium est présent sous forme d'ions Ce³⁺. Ces ions peuvent subir des hydrolyses ou modifier la chimie de surface des dispersions. Afin de les éliminer, les dispersions sont dialysées contre de l'acide nitrique à faible pH jusqu'à ce que la concentration de ces ions devienne inférieure à 0,1% de la quantité totale de cérium.

1.5.2.3 Interprétation du rôle du nitrate

Les contre-ions nitrates sont présents en forte concentration et peuvent influencer les équilibres de surface. L'adsorption de ces ions contrôle la charge acquise par les nanoparticules en dispersion aqueuse. Sur la surface des nanoparticules, les ions nitrates ne sont pas liés de la même manière sur tous les sites. De même, l'adsorption de ces ions peut être sélective sur certaines faces et même sur certains sites. Il existe deux types de sites :

- Des sites où les ions sont liés par adsorption ; dans ce cas, il existe deux genres de contre-ions :
 - Les anions électrostatiques qui n'ont aucune affinité pour la surface ou même pour la structure locale de l'eau au voisinage de la surface et qui présentent avec la surface une interaction purement électrostatique quand celle-ci est chargée (Schéma I-4-a).
 - Les contre-ions adsorbés d'une manière spécifique et qui présentent une affinité particulière avec la surface lorsque celle-ci est chargée de signe

opposé. Il s'agit d'une adsorption faible due à la structure particulière de l'eau au voisinage de la surface (Schéma I-4-b). En termes de distance à la surface, ce type de contre-ion vient plus près que le contre-ion électrostatique.

- Des sites où les ions sont complexés chimiquement sur la surface, il s'agit d'une véritable liaison chimique établie entre le cérium et l'anion nitrate (Schéma I-4-c). La liaison se forme lorsque l'ion est présent au moment de la synthèse des particules. La réaction chimique est la suivante :



Le Schéma I-4 suivant illustre les trois types d'adsorption des contre-ions nitrates sur les faces cristallines des nanoparticules de CeO_2 .

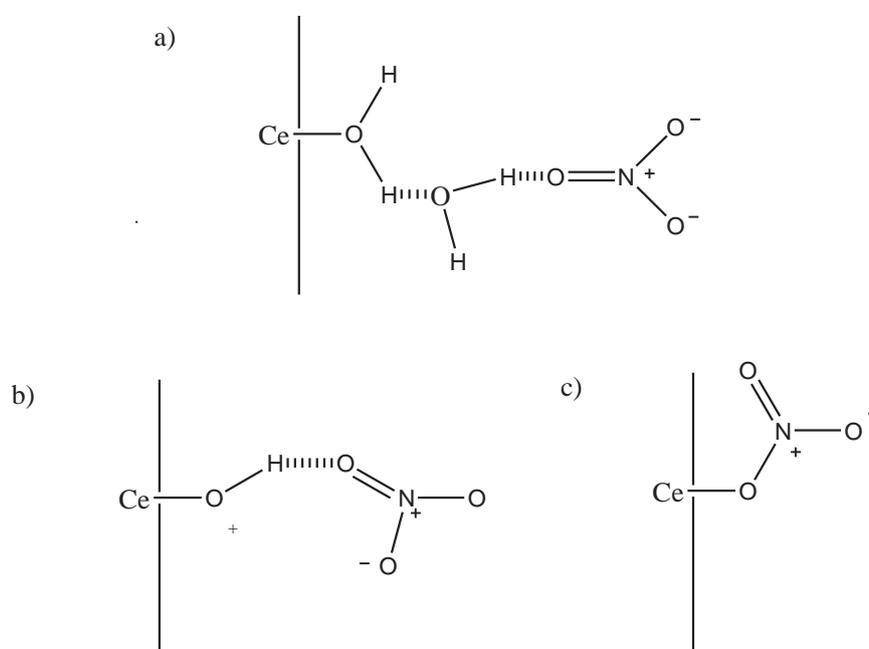
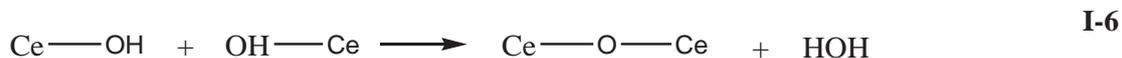


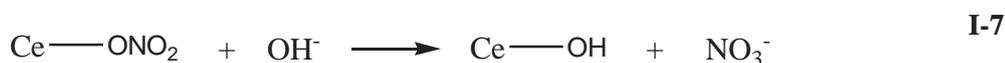
Schéma I-4 : Adsorption des contre-ions nitrates sur la surface des nanoparticules de CeO_2 [49].

A pH très acide (< 3), l'interface est bien chargée et attire les contre-ions liés par adsorption. Quand les particules viennent au voisinage l'une de l'autre, la double couche de contre-ions les protège d'un collage irréversible. Cependant, le sol n'est stable que dans une fenêtre très étroite de pH autour de son point initial ($pH < 3$) et précipite dès qu'on s'éloigne de ce pH et qu'on se rapproche du point isoélectrique. En effet, quand on augmente le pH, la charge positive est progressivement éliminée par l'enlèvement d'un proton ce qui va entraîner la perte des contre-ions. Jusqu'à pH 4, ce sont seulement les nitrates liés par liaisons électrostatiques qui sont relâchés. Seules de faibles liaisons non spécifiques entre les surfaces

comme des liaisons de Van der Waals peuvent être formées. Lorsqu'on repasse à pH acide, on arrive à réadsorber les nitrates enlevés et par la suite à redisperser le sol floculé. Au-delà de pH 4, on commence à relacher les contre-ions liés par adsorption spécifique et ainsi, si deux faces viennent au contact, elles peuvent se coller par une réaction de condensation de deux fonctions Ce-O-H selon la réaction I-6, ce qui entraîne une agrégation irréversible de la dispersion.



A un pH > 6, les particules sont toujours précipitées quelle que soit la force ionique. A ce pH, on commence à relarguer quelques nitrates liés par complexation par une réaction de type I-7. Il s'agit d'une hydroxylation de la surface où un hydroxyle remplace un nitrate lié de manière covalente suivant la réaction suivante :



Ces nitrates sont natifs et ne peuvent pas recomplexer la surface une fois déplacés par un hydroxyle et ce sont surtout les sites tridentés qui sont complexés par ces ions. Ces derniers ne sont pas tous réadsorbés lorsqu'on passe à pH acide à cause de la perte de certains sites actifs par une réaction de type I-6 ce qui entraîne une agrégation irréversible de la dispersion.

Entre pH 7 et pH 10, l'agrégation est irréversible, les groupes de surface ont perdu tous les nitrates liés fortement mais ils possèdent toujours des sites actifs qui, à faible pH, réadsorbent le nitrate. Dans cette gamme de pH, des liaisons fortes entre les surfaces se sont formées, et une réorganisation de la surface entraîne une agrégation irréversible. A pH > 10, le nombre de sites accessibles à l'hydroxylation est stabilisé, les sites responsables de la liaison nitrate forte ont disparu et la chimie de surface ressemble à celle du cérium pur.

I.6 Modifications de surface de l'oxyde de cérium

L'utilisation de nanoparticules dans différents domaines nécessite, le plus souvent, de fonctionnaliser au préalable leur surface par des ligands ou peptisants. Ceci permet soit tout simplement d'assurer la stabilité colloïdale des nanoparticules et d'éviter leur agrégation, soit de leur conférer de nouvelles caractéristiques, comme par exemple des propriétés hydrophobes par introduction de ligands sélectifs permettant d'assurer le transfert des nanoparticules de la phase aqueuse vers les solvants organiques ou les polymères. Plusieurs

approches ont été développées dans la littérature pour modifier la surface du CeO₂. Elles font appel à l'utilisation d'agents de couplage moléculaires, ou macromoléculaires (polymère hydrosolubles).

I.6.1 Agents de couplage moléculaires

I.6.1.1 Acide citrique

L'adsorption de l'acide citrique (AC) sur la surface de nanoparticules d'oxyde de cérium permet d'élargir le domaine de stabilité de ces dernières de pH 1 jusqu'à pH 7 et au-delà, ce qui permet leur utilisation dans certaines applications et notamment dans le domaine des revêtements^[53]. En effet, l'AC est adsorbé au moyen des groupements acide carboxylique sur la surface des nanoparticules de CeO₂, ce qui rend difficile l'approche et la mise en contact des plans de surface des monocristaux pour des considérations stériques à pH acide. Lorsque le pH augmente, l'ionisation des groupes acide carboxylique libres de surface permet de renverser la charge de surface des nanoparticules de CeO₂ qui est cationique en une charge anionique. La stabilisation sera ainsi assurée par des interactions électrostatiques via les charges négatives des groupes carboxylates. L'épaisseur de la couche du ligand est estimée inférieure à 1 nm Schéma I-5.

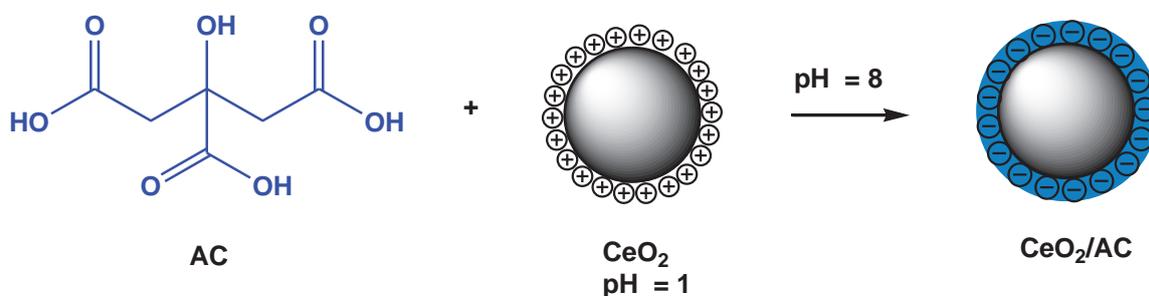
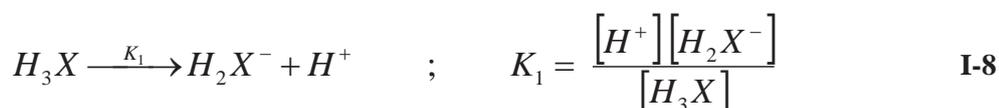
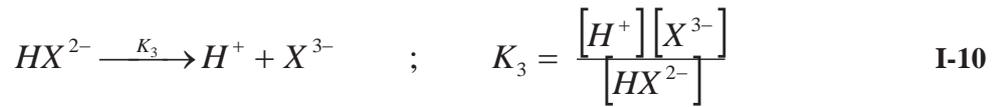
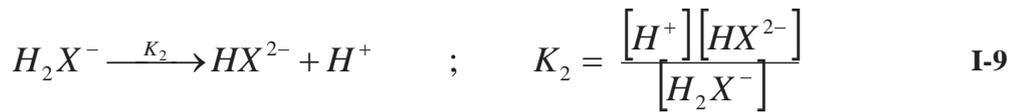


Schéma I-5 : Description schématique de la stabilisation électrostatique des nanoparticules d'oxyde de cérium par l'AC.

Biggs a expliqué les mécanismes de stabilisation par l'acide citrique dans le cas de l'oxyde de zirconium^[54]. L'AC est un triacide avec trois constantes d'acidité : $\text{p}K_1 = 3,1$; $\text{p}K_2 = 4,8$ et $\text{p}K_3 = 6,4$. En milieu aqueux, il se dissocie selon les réactions I-8 et I-9 en H_2X^- , HX^{2-} et X^{3-} dont les teneurs respectives varient en fonction du pH :



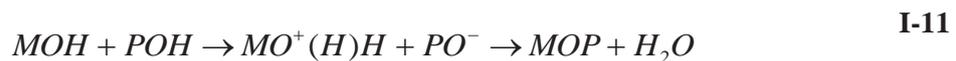


Lorsque le pH est inférieur au pH du point isoélectrique ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{iep}} = 7,1$) de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), la surface des nanoparticules est chargée positivement, et lorsque le pH du milieu est supérieur à 3,1 la charge nette de l'AC est toujours négative. De ce fait, l'interaction coulombienne entre la surface des particules inorganiques et les anions de l'AC sera très forte. Inversement, lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$ des nanoparticules, la surface présente une augmentation de la charge nette négative avec l'élévation du pH, et la répulsion coulombienne augmente. Ainsi, l'adsorption des anions diminue en augmentant le pH, et tend vers 0 lorsque le pH devient supérieur à 10. Par conséquent, quelque soit le $\text{pH} < 10$, l'AC est fortement adsorbé à la surface du ZrO_2 . L'auteur précise également que quel que soit le pH, les anions citrate confèrent une barrière stérique de 10 Å à la surface de chaque oxyde due à l'adsorption des anions sous forme plane. Enfin, lorsque le pH est différent du pH_{iep} , les anions adsorbés sous forme plane confèrent à la surface une barrière électrostérique à la floculation.

1.6.1.2 Agents de couplage organophosphorés (OPCA)

Les OPCA sont des dérivés de l'acide phosphonique tels que l'acide méthyl- et phényl phosphonique ou l'acide octadécyl phosphonique utilisés couramment pour modifier la surface des oxydes métalliques (TiO_2 , ZrO_2 [55]). Ces composés se lient d'une manière covalente sur la surface des oxydes et la liaison M-O-P peut s'effectuer de deux façons différentes :

- Soit par condensation des fonctions P-O-H du composé phosphoré avec les groupes hydroxyle de surface des oxydes métalliques suivant la réaction suivante :



- Soit par coordination/complexation de l'atome oxygène des fonctions phosphoryle sur les sites acide de Lewis de surface du métal.

A notre connaissance, il n'existe à l'heure actuelle qu'un seul exemple dans la littérature qui utilise ces agents pour modifier la surface des nanoparticules de CeO_2 . Pautrot-d'Alençon *et*

al. ^[56] ont montré qu'un sol aqueux de CeO₂ chargé positivement et contenant des contre-ions acétate, précipite puis se redisperse sous agitation en présence de l'acide phosphorique, de l'acide 2-carboxyéthylphosphonique, de l'acide éthylphosphonique et de l'acide phosphonoacétique. L'auteur n'a pas décrit le mécanisme de formation de la liaison M-O-P, mais il a démontré la formation d'espèces monodentées pour l'acide phosphorique et d'espèces bi-ou tridentées pour les autres composés phosphorés.

I.6.1.3 Tensioactif : le sodium bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate (AOT)

Des nanoparticules de CeO₂ complexées par un tensioactif, le sodium bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate (AOT) et dispersées dans du toluène ont été préparées par Zhu *et al.* ^[57] en utilisant la technique de microémulsion. Le tensioactif étant insoluble dans l'eau, la technique consiste à mélanger une solution aqueuse de nitrate de cérium avec une solution de toluène contenant ce tensioactif. Après une heure d'agitation, le mélange se sépare en deux phases, une phase supérieure contenant des nanoparticules de 2 à 3 nm de diamètre en suspension dans le toluène, et une phase inférieure contenant de l'eau. Dans cette technique, le tensioactif introduit ne joue pas seulement le rôle de stabilisant, mais il est surtout employé pour son rôle d'agent de transfert d'une phase à une autre. Les nanoparticules sont constituées d'un cœur cristallin ayant la même structure que l'oxyde de cérium et d'une surface amorphe possédant des groupes de surface Ce₂O₃.

I.6.2 Agents de couplage macromoléculaires

I.6.2.1 Poly(acide acrylique) (PAA)

Shegal *et al.* ^[47] ont réalisé la complexation de PAA sur un sol de CeO₂ cationique et ont démontré qu'un processus de précipitation – redispersion est primordial pour prolonger le domaine de stabilité du sol en fonction du pH ^[47]. En effet, l'adsorption des chaînes de PAA ($M_n = 2000$ à 3000 g.mol⁻¹, pKa = 5,5) sur un sol de CeO₂ (sol aqueux à pH = 1,4, diamètre des nanoparticules = D = 10 nm) entraîne sa précipitation. A faible pH, la précipitation résulte de l'adsorption multisites de quelques unités monomère (10-15 unités par chaîne) sur toute la surface des nanoparticules par l'intermédiaire de liaisons électrostatiques avec la charge cationique de surface, le reste de la chaîne est déployée dans la phase aqueuse ^[58, 59]. A pH 8, 90% des groupes carboxylique non liés à la surface sont sous forme carboxylate et c'est la

dissociation des fonctions carboxylate non liées à la surface du CeO_2 en chaînes de polyélectrolytes solvatés qui provoque la redispersion du sol. Le sol est ainsi constitué de nanoparticules de CeO_2 individuelles couvertes de chaînes de PAA ($M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$), possédant un diamètre moyen d'environ 13 nm et une couronne de PAA de 2 nm d'épaisseur. En termes de couverture de surface, le nombre de chaînes adsorbées par particules est estimé entre 50 et 70 (Schéma I-6).

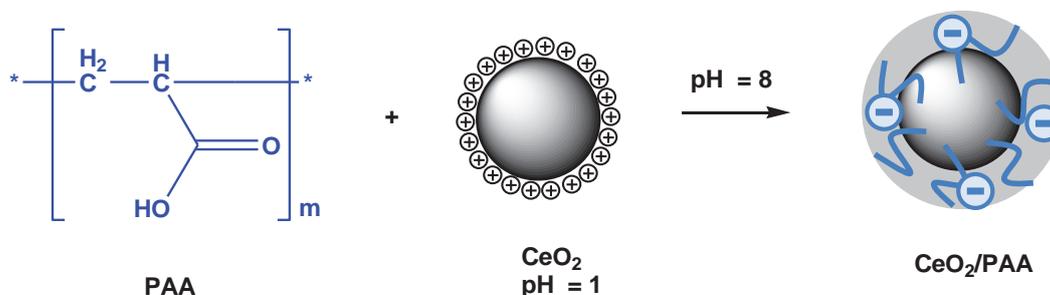


Schéma I-6 : Description schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules de CeO_2 par des oligomères de PAA.

Selon la théorie DLVO, la stabilité colloïdale du sol complexé par des chaînes de PAA est due aux différents points d'ancrage de la chaîne qui assurent des interactions stériques et électrostatiques qui sont capables de contre-balancer les interactions attractives de Van Der Walls. Cette étude a permis à Rhodia Chimie et au CNRS de déposer un brevet en 2006, où les effets de coloration mentionnés dans la demande de brevet WO 03/099942, ont été atténués en remplaçant l'AC par un PAA ^[60].

1.6.2.2 Phosphonate de poly(éthylène glycol) (PPEG)

Le poly(oxy-1,2-éthanediyl)- α -(3-phosphonopropyl) ω -hydroxyl nommé PPEG est un poly(éthylène glycol) portant un groupe phosphonate terminal. Il possède 2 pKa ($\text{pKa}_1 = 2,7$ et $\text{pKa}_2 = 7,8$) associés à l'ionisation du groupe phosphonate. Les chaînes de PPEG complexées à la surface des nanoparticules de CeO_2 assurent la stabilisation stérique des nanoparticules sur une gamme de pH comprise entre 1,5 et 10. Les nanoparticules de CeO_2 obtenues sont encapsulées par une couronne de polymère neutre d'épaisseur constante égale à 3 nm (Schéma I-7) ^[58, 59]. L'adsorption des oligomères à la surface des nanoparticules est non stoechiométrique, et la quantité de chaînes liées par nanoparticule à saturation est estimée à 270 PPEG ^[59]. Le sol fonctionnalisé possède de meilleures propriétés anti-UV que le sol de CeO_2 de départ. Il est capable de se redisperser après séchage à froid sous forme de poudre dans l'eau et dans des solvants organiques sans perdre aucune de ses propriétés. Les têtes

phosphonées réactives du PPEG sont adsorbées à la surface des nanoparticules d'oxyde de cérium et forment avec la queue neutre du PEG une barrière stérique autour des nanoparticules.

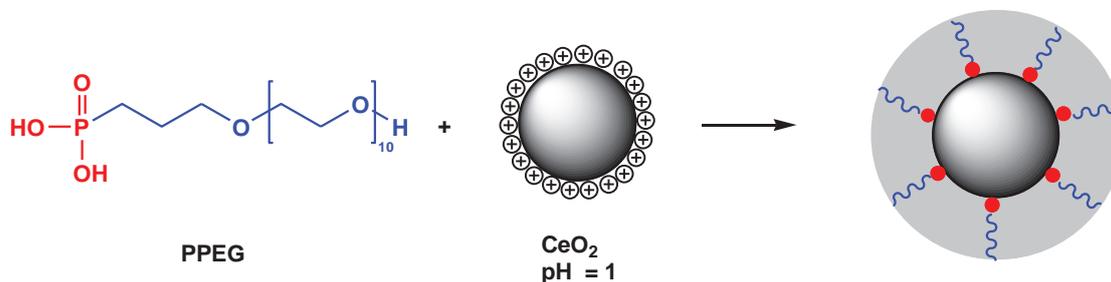


Schéma I-7 : Description schématique de la stabilisation stérique des nanoparticules de CeO₂ par le PPEG.

Le mécanisme de la complexation des oligomères PPEG sur les nanoparticules n'a pas été clairement identifié. L'isotherme d'adsorption montre une grande affinité des têtes phosphonate pour la surface des nanoparticules de CeO₂ (énergie d'adsorption $\Delta G_{\text{ads}} \approx 16kT$) et suggère un mécanisme d'adsorption contrôlé par des interactions électrostatiques. En effet, ce sont les interactions acido-basiques entre les groupes hydroxyle du CeO₂ et les groupes acide phosphonique (O=P-(OH)) du PPEG qui favorisent dans un premier temps l'adsorption des acides phosphoniques à la surface des nanoparticules. Ensuite, les hydroxyles de surface se condensent avec les fonctions P-O-H du composé phosphoré entraînant la formation d'une liaison forte Ce-O-P=O. A pH 1,5, les nanoparticules de CeO₂ sont chargées positivement (CeO-H²⁺) et les PPEG sont faiblement anioniques (3%, pK₁ ~ 2,7). Cependant, il a été reporté dans la littérature que la présence de nanoparticules de charges opposées peut influencer considérablement les propriétés acido-basiques des acides faibles en facilitant l'ionisation des chaînes ^[61]. La présence d'une charge négative provenant de l'ionisation de l'acide faible phosphonique est alors responsable de l'adsorption forte à la surface des nanoparticules. A pH 6,5, proche du point isoélectrique, une faible quantité de nanoparticules est cationique alors que 50% des PPEG sont anioniques (pK₂ = 7,8). De ce fait, l'adsorption des anions diminue et tend vers 0 pour un pH > 10,5. A pH 6,5, la présence de plus d'un groupe chargé sur la tête phosphorée peut forcer les oligomères à s'adsorber en se couchant sur la surface des nanoparticules entraînant une plus faible quantité d'oligomères adsorbés.

I.6.2.3 Autres oligomères

Spalla *et al.* ^[62] ont étudié les premières étapes de la déstabilisation d'un sol de CeO₂ par complexation avec des polyacrylamides (PAM) dispersés dans l'eau. Les chaînes de PAM ont été obtenues par polymérisation radicalaire (PAM₁ : $M_w = 10^5$ g.mol⁻¹, $M_n/M_w = 1,31$; PAM₂ : $M_w = 1,5 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹, $M_n/M_w = 2$). Les isothermes d'adsorption effectuées à pH 1 et 2,5 montrent une faible interaction entre les groupes de surface du CeO₂ et les chaînes polymère. L'adsorption s'effectue par liaison hydrogène entre les atomes électronégatifs du polyamide et les protons de la surface des nanoparticules de CeO₂. La force d'adhésion dépend du caractère acido-basique des groupes chimiques de surface des nanoparticules puisque la proportion des groupes Ce-OH et Ce-OH₂⁺ change avec le pH. Les groupes Ce-OH₂⁺ liés aux ions nitrates ne peuvent pas établir des liaisons hydrogène à faible pH. De même, à faible pH, les fonctions amides sont protonées et ne peuvent pas établir de liaisons hydrogène par l'intermédiaire de leur doublet électronique. Seuls les doublets électroniques des groupements carbonyle sont disponibles pour une liaison hydrogène avec les protons de surface des nanoparticules de CeO₂ à faible pH. Ainsi, comme les sites de surface des nanoparticules de CeO₂ et l'acidité relative des groupes chimiques sur le polymère varient avec le pH, l'adsorption des chaînes polymère varie elle aussi. Dans cette étude, il a été montré également que la force ionique a une très grande influence sur la stabilité de la dispersion. En augmentant la force ionique afin d'abaisser les répulsions entre les nanoparticules, un ensemble de structures se forment. A force ionique faible ou modérée, un ensemble stable de chapelets (une molécule unique liant plusieurs particules) se forme. Ces derniers s'agrègent dès que les répulsions électrostatiques, portent moins loin que deux fois le diamètre de la particule. A force ionique élevée, des agrégats très denses se forment en grand défaut de polymère. Tous ces états d'agrégation sont en équilibre, ce qui laisse supposer que les forces de répulsions électrostatiques entre les différentes nanoparticules sont en équilibre avec les forces d'attractions induites par les chaînes de PAM. Enfin, en excès de macromolécules, des objets plus gros que les particules élémentaires sont restabilisés.

I.6.2.4 Copolymères à blocs doubles hydrophiles

Berret *et al.* ^[63] ont reporté récemment la synthèse de superstructures colloïdales appelées aussi « complexes de colloïdes » par complexation de nanoparticules de CeO₂ chargées négativement par des copolymères à blocs doubles hydrophiles dont un bloc est chargé

positivement et le deuxième bloc est neutre en solution aqueuse. Le polymère étudié est le poly((méthyl sulfate) d'acrylate de triméthylammonium éthyle -*b*-poly(acrylamide)) ($M_n = 11\,000\text{ g.mol}^{-1}$ pour la partie chargée et $M_n = 30\,000\text{ g.mol}^{-1}$ pour la partie neutre), abrégé par PTEA_{11k}-*b*-PAM_{30k}. Les particules de CeO₂ sont recouvertes de ligands citrate. Les complexes de colloïdes se forment spontanément en solution aqueuse, en mélangeant directement les nanoparticules chargées négativement avec les copolymères à blocs doubles hydrophiles. L'emploi d'un copolymère cationique-neutre est nécessaire pour éviter la séparation de phase lorsqu'on mélange le polymère ayant une charge opposée avec les nanoparticules. Le mécanisme de formation probable est montré schématiquement sur le Schéma I-8.

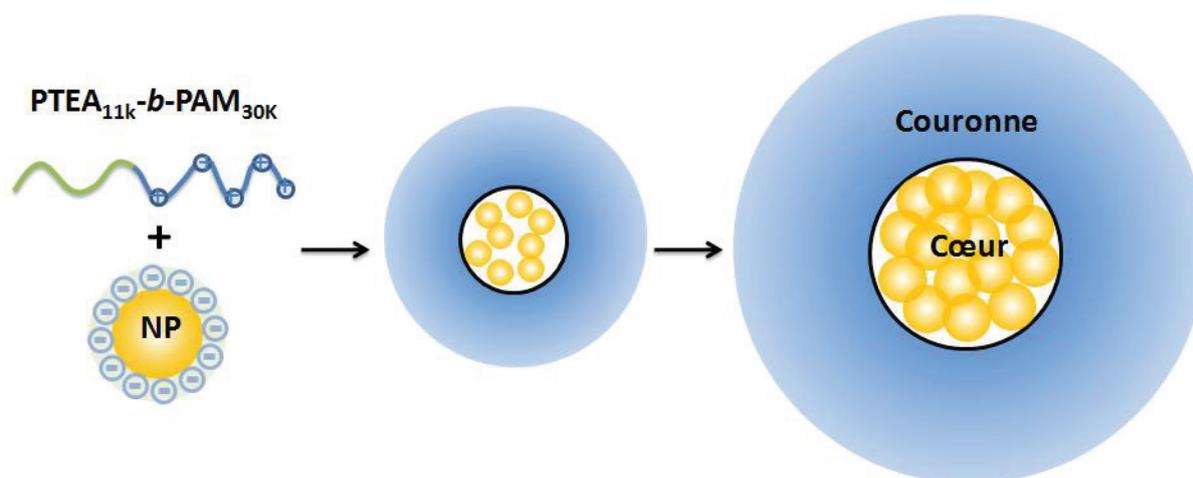


Schéma I-8 : Mécanisme de formation de complexes de colloïdes par des colloïdes en interaction attractive induite par un copolymère à blocs double hydrophile dont un bloc est chargé positivement et le deuxième est neutre.

Les particules colloïdales chargées sont pontées par les blocs de polyélectrolytes. Ces derniers induisent donc une attraction entre les particules. Les blocs hydrophiles se trouvent expulsés du complexe, et forment, au fur et à mesure que le colloïde croît, une couronne de plus en plus dense de polymère hydraté. A partir d'une certaine taille, la couche stabilise le complexe stériquement et l'empêche de grandir davantage. Ce mécanisme expliquerait la structure finale cœur/couronne ainsi que l'isométrie des objets. La stabilité accrue des nanostructures à base de nanoparticules est attribuée au fait que le processus d'association est un phénomène hors équilibre. Une fois les structures formées, elles restent stables sur des périodes pouvant aller jusqu'à plusieurs années même pour des forces ioniques élevées. Cela est dû aux fortes interactions électrostatiques entre les constituants de départ.

De manière analogue, des nanoparticules de CeO_2 ont été recouvertes par des chaînes de PAA ($M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) chargées négativement ^[64] puis complexées par le PTEA_{11k}-*b*-PAM_{30k}.

Enfin, en ce qui concerne la stabilisation du CeO_2 par des copolymères à blocs double hydrophiles, le poly(éthylène glycol)-*b*-poly(acide méthacrylique) PEG-*b*-PMAM ($M_{n,\text{PEG}} = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{n,\text{PMAA}} = 700 \text{ g.mol}^{-1}$) a été utilisé pour stabiliser des nanoparticules de CeO_2 de 2 nm de diamètre. Ces copolymères ont été introduits lors de la synthèse des nanoparticules par une réaction d'hydrolyse hydrothermique à 120°C en utilisant le sel $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ comme matière première ^[65].

I.7 Latex nanocomposites

Dans la littérature, il existe très peu d'études sur l'encapsulation de nanoparticules de CeO_2 ou de façon plus générale sur la synthèse de latex nanocomposites à base de CeO_2 . Un exemple intéressant est celui de He ^[21] qui a réalisé la synthèse de latex nanocomposites CeO_2 /polyaniline par polymérisation d'une émulsion (aniline + toluène)/eau stabilisée par des nanoparticules de CeO_2 (émulsion de Pickering). L'émulsion est préparée en émulsifiant un mélange constitué de toluène, d'aniline et d'une certaine quantité de nanoparticules de CeO_2 sous forme de poudre avec une phase aqueuse contenant un amorceur hydrosoluble qui est le peroxydisulfate d'ammonium (APS). La polymérisation de ce mélange entraîne la formation d'un latex polyaniline stabilisé par des particules de CeO_2 (Figure I-2) de 7 μm de diamètre.

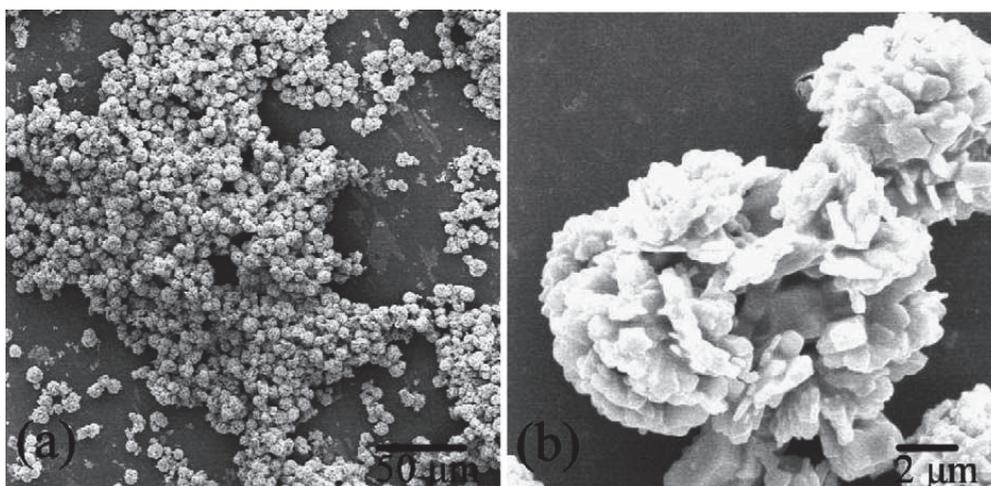


Figure I-2 : Clichés de MEB de microsphères composites polyaniline/nano CeO_2 ^[21].

Yoshinaga *et al.* ^[66] ont essayé d'encapsuler des nanoparticules de CeO_2 par une couronne de polystyrène par polymérisation radicalaire dans un mélange THF/éthanol. Cette technique a nécessité la modification préalable de la surface des nanoparticules par l'introduction de

macromonomères de poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-styrène à la surface des nanoparticules de CeO₂. Malheureusement, la nature exacte des morphologies n'est pas mentionnée et le milieu réactionnel n'est pas purement aqueux.

Un autre exemple est celui de Partch *et al.* [22] qui ont étudié la polymérisation du pyrrole amorcée par les sites actifs du CeO₂ dans un mélange d'éthanol et d'eau. L'amorçage est réalisé selon un processus rédox d'oxydation du pyrrole par le CeO₂. Ce dernier agit comme un oxydant, et se réduit en ions Ce³⁺ solubles dans la solution. L'amorçage de la polymérisation à la surface du CeO₂ entraîne la formation d'un cœur de CeO₂ encapsulé par une couronne de polypyrrole conductrice de l'électricité.

Citons enfin les travaux de recherche de Nicolas Tissier [67] qui a effectué une thèse au sein du Laboratoire sur la synthèse de latex nanocomposites de morphologie framboise à base de CeO₂. La stratégie de cette synthèse repose sur l'emploi de fonctions copolymérisables préalablement greffées à la surface des nanoparticules de CeO₂ telle que l'acide acrylique (AA), l'acide méthacrylique (AMA) et l'acide vinylphosphonique. Les sols ainsi modifiés chimiquement ont été engagés dans des réactions de polymérisation en émulsion du styrène. Afin de préserver la stabilité colloïdale du latex, il a été nécessaire d'utiliser un tensioactif et un amorceur cationique. En raison du caractère hydrophile des agents de couplage employés, les nanoparticules se positionnent en périphérie des particules de latex au cours de la polymérisation.

I.8 Conclusions

Les suspensions colloïdales de nanoparticules de CeO₂ présentent de nombreux intérêts en raison de leurs propriétés optiques, oxydo-réductrices ou encore catalytiques. Nous avons montré au cours de ce chapitre la complexité de la chimie et de la physicochimie de surface de telles suspensions. Ces dernières sont composées de nanoparticules de CeO₂ monocristallines présentant différents types de sites de surface. L'adsorption de protons et de contre-ions sur chaque type de site varie suivant la nature du plan cristallin. Les études sur l'évolution de la charge de surface avec le pH ont clairement mis en évidence le rôle des contre-ions nitrates sur la stabilisation des sites de surface et notamment la présence d'ions nitrate liés de façon covalente. Ces derniers jouent un rôle essentiel dans la mesure où ils protègent la surface des nanoparticules de CeO₂ de processus d'agrégations irréversibles dans une certaine gamme de pH. Afin d'éviter une agrégation irréversible sur une gamme de pH beaucoup plus importante, il est nécessaire d'avoir recours à une étape de fonctionnalisation de surface via l'utilisation

d'agents de couplage. Parmi ces derniers, citons les composés carboxylés, les agents de couplages organophosphorés, ainsi que certaines oligomères hydrophiles, tels que les PAA, les PPEG et les PTEA-*b*-PAM. Enfin, les exemples d'élaboration de latex hybrides utilisant des nanoparticules de CeO₂ comme composés inorganiques sont peu nombreux. La plupart des travaux cités jusqu'ici, ont été effectués dans des solvants organiques ou en présence de tensioactif.

Dans les chapitres suivants, nous nous sommes servis des données de littérature rassemblées dans ce chapitre pour fonctionnaliser les nanoparticules de CeO₂ afin de les utiliser dans des réactions de polymérisation en milieu aqueux dispersé. Notre but est d'obtenir des latex composites dont nous cherchons à contrôler la morphologie. Le caractère hydrophile des particules de CeO₂ et les charges présentes à leur surface, rendent ces nanoparticules intrinsèquement incompatibles avec une phase polymère hydrophobe obtenue par polymérisation en milieu aqueux dispersé. L'emploi d'un agent comptabilisant est donc également nécessaire pour empêcher la ségrégation des phases organiques et inorganiques et obtenir les morphologies recherchées. Selon la nature chimique de l'agent de couplage et la méthode de synthèse utilisée, différentes morphologies peuvent être obtenues : les nanoparticules de CeO₂ pouvant être soit encapsulées soit localisées préférentiellement à la surface des particules de latex contribuant ainsi à leur stabilisation.

Références bibliographiques

- [21] He, Y., *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 92, 134-137.
- [22] Partch, R., Gangolli, S.G., Matijevic, E., Cal, W., Araj, S., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 144, 27-35.
- [23] Clark, A. M., Vol. 33, ed. P.Henderson ed., Elsevier, **1984**.
- [24] Molycorp, Inc., **1992**.
- [25] Hong, F., *J. Iron Steel Res.* **2006**, 13, 33-38.
- [26] Tsunekawa, S., Ito, S., Kawazoe, Y., *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 3845-3847.
- [27] Sronek, L., Nouveaux oxides et oxyfluorures divisés à base de Cérium à propriétés anti-UV Université de Bordeaux (Bordeaux), **2007**.
- [28] Wuilloud, E., Delley, B., Schneider, W.D., Baer, Y., *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 202-205.
- [29] Flytzani-Stephanopoulos, M., Zhu, T., Li, Y., *Adv. Synth. Catal.* **2000**, 62, 145-158.
- [30] Patsalas, P., Logothetidis, S., Metaxa, C., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 466-468.
- [31] Robinson, R. D., Spanier, J.E., Zhang, F., Chan, S.W., Herman, I.P., *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 1936-1941.
- [32] Yabe, S., Sato, T., *Solid State Chem* **2003**, 171, 7.
- [33] Cavani, F., Comuzzi, C., Dolcetti, G., Etienne, E., Finke, R. G., Selleri, G., Trifirò, F., Trovarelli, A., *J. Catalysis* **1996**, 160, 317-321.
- [34] George, B., Suttie, E., Merlin, A., Deglise, X., *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 268-274.
- [35] Sathyamurthy, S., Leonard, K.J., Dabestani, R.T., Paranthaman, M.P., *Nanotechnology* **2005**, 16, 1960-1964.
- [36] Wang, H., Zhu, J.-J., Zhu, J.-M., Liao, X.-H., Xu, S., Ding, T., and Chena, H.-Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3794-3799.
- [37] Li, Y. X., Chen, W. F., Zhou, X. Z., Gu, Z. Y., and Chen, C. M., *Materials Letters* **2005**, 59, 48-52.
- [38] Markmann, J., Tschöpe, A., Birringer, R., *Acta Materialia* **2002**, 50, 1433-1440.
- [39] Hirano, M., Kato, E., *J. Am. Ceramic Soc.* **1996**, 79, 777-780.
- [40] Hirano, S. I., **1987**, 66, 1342-1344.
- [41] Shuk, P., Greenblatt, M., Croft, M., *J. Alloys Compd.* **2000**, 303-304, 465-471.
- [42] Zhou, Y. C., Rahaman, M.N., *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1680-1686.
- [43] Mai, H. X., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Si, R., Feng, W., Zhang, H. P., Liu, H. C., and Yan, C. H., *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 24380-24385.
- [44] Yamashita, M., Kameyama, K., Yabe, S., Yoshida, S., Fujishiro, Y., Kawai, T., Sato, T., *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 683-687.
- [45] Rhodia, R. O., Centre de Recherches et Technologies d'Aubervilliers.
- [46] Chane-Ching, J. Y., Cerium (IV) compound readily soluble in water, and method for its preparation EP208580A1, 1987
- [47] Sehgal, A., Lalatonne, Y., Berret, J.F., Morvan, M., *Langmuir* **2005**, 21, 9359-9364.
- [48] Nabavi, M., Spalla, O., Cabane, B., *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 160, 459-471.
- [49] Spalla, O., Stabilité de dispersions de particules nanométriques Université Pierre et Marie Curie Paris VI **1991**.
- [50] Hiemstra, T., De Wit, J.C.M., and Van Riemsdijk, W.H., *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 133, 105-117.
- [51] De Faria, L. A., Trasatti, S., *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 162, 352-357.
- [52] Misak, N. Z., El-Naggar, I. M., Maghrawy, H. B., Petro, N. S., *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 135, 6-15.

-
- [53] Bousseau, J.-N., Fauchadour, D., Tolla, B., Rhodia Electronics and Catalysis WO 03099942 A1. 2003
- [54] Scales, P. J., Leong, Y.K., and Healy, T.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1995**, *91*, 2921-2928.
- [55] Gao, W., Dickinson, L., Grozinger, C., Morin, F. G., Reven, L., *Langmuir* **1996**, *12*, 6429-6435.
- [56] Pautrot-d'Alençon, L., Barboux, P., Boilot, J.-P., *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, *39*, 261-267.
- [57] Wu, Z., Benfield, R.E., Guo, L., Li, H., Yang, Q., Grandjean, D., Li, Q., and Zhu, H., *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 5269–5283
- [58] Chanteau, B., Fresnais, J., Berret, J. F., *Langmuir* **2009**, *25*, 9064-9070.
- [59] Qi, L., Sehgal, A., Castaing, J.-C., Chapel, J.-P., Fresnais, J., Berret, J.-F., Cousin, F., *ACS Nano* **2008**, *2*, 879-888.
- [60] Berret, J. F., Morvan, M., and Sehgal, A., Rhodia Chimie & Centre National de la Recherche Scientifique, WO 06/072743 A2. 2006
- [61] Ulrich, S., Laguecir, A., Stoll, S., *Macromolecules* **2005**, *38*, 8939-8949.
- [62] Spalla, O., Cabane, B., *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 357-371.
- [63] Berret, J.-F., *Macromolecules* **2007**, *40*, 4260-4266.
- [64] Fresnais, J., Lavelle, C., and Berret, J.-F., *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 16371–16379.
- [65] Yu, S.-H., Cölfen, H., Fischer, A., *Colloids Surf. A.* **2004**, *243*, 49-52.
- [66] Yoshinaga, K., Yokoyama, T., Kito, T., *Polymer Adv. Tech.* **1993**, *4*, 38-42.
- [67] Tissier, N., Elaboration de matériaux nanocomposites inorganique/organique par polymérisation en émulsion Doctorat thesis, LCPP, UCBL 1 (Lyon), **2007**.

Chapitre II

Synthèse de latex nanocomposites

stabilisés par des nanoparticules d'oxyde de cérium

II SYNTHÈSE DE LATEX NANOCOMPOSITES STABILISÉS PAR DES NANOPARTICULES DE CeO₂

Nous présentons dans ce chapitre deux stratégies de synthèse conduisant à la formation de particules nanocomposites polymère/CeO₂. Il s'agit de la polymérisation radicalaire en émulsion d'une part, et en miniémulsion d'autre part. Nous décrirons dans un premier temps l'état de l'art sur la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé, les émulsions de Pickering ainsi que les différents progrès et problèmes rencontrés lors de l'élaboration de latex nanocomposites stabilisés par des particules inorganiques. Nous caractériserons ensuite les nanoparticules de CeO₂ que l'on désire utiliser comme précurseurs inorganiques et nous présenterons les résultats obtenus pour chacun des deux procédés choisis.

II.1 Etude bibliographique

II.1.1 Polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé

Les procédés de polymérisation en milieux aqueux dispersés sont très utilisés dans l'industrie parce qu'ils présentent de nombreux avantages par rapport à la polymérisation classique en solvant organique. En effet, l'utilisation d'une phase dispersante aqueuse permet d'une part de dissiper la chaleur générée par les réactions exothermiques de la polymérisation radicalaire grâce à la grande capacité calorifique de l'eau, et d'autre part d'obtenir un produit de faible viscosité facilement manipulable. De plus, l'eau étant un solvant abondant, peu onéreux et non polluant, son utilisation comme phase dispersante s'avère particulièrement intéressante. Il se substitue aux solvants organiques (toxiques, polluants) classiquement employés au cours des synthèses en milieu homogène (solution). Enfin, la compartimentation du milieu permet d'accéder à des chaînes de masses molaires élevées, difficiles à préparer autrement.

Il existe divers procédés de polymérisation qui peuvent être mis en œuvre en milieu hétérogène. Nous les avons présentés dans le Tableau II-1 en précisant les spécificités de chacun d'entre eux, et en suivant un ordre de présentation qui se réfère à l'état de division du système au début de la polymérisation ^[1].

Tableau II-1 : Classification des différents procédés de polymérisation radicalaire en milieu hétérogène.

Type	Taille des gouttelettes	Phase continue	Amorceur de polymérisation	Diamètre des particules	Commentaires
Précipitation	Une seule phase au démarrage	Aqueuse	Hydrosoluble	variable	Monomère hydrosoluble et qui ne gonfle pas le polymère
Suspension	50-10 000 μm	Aqueuse	Organosoluble	50-10 000 μm	Monomère organique dispersé en phase aqueuse
Microsuspension	0,2-20 μm	Aqueuse	Organosoluble	0,2-20 μm	Plus grande quantité d'émulsifiant
Emulsion	1-20 μm	Aqueuse	Hydrosoluble	50-500 nm	Emulsifiant de forte HLB
Miniémulsion	50-300 nm	Aqueuse	Hydrosoluble ou organosoluble	50-300 nm	Présence d'un additif hydrophobe
Microémulsion	10-50 nm	Aqueuse	Hydrosoluble	10-50 nm	La stabilité thermodynamique des particules formées peut être altérée par la polymérisation

Nos travaux de thèse portant sur la polymérisation en émulsion et en miniémulsion, nous nous concentrerons dans les paragraphes suivants sur ces deux procédés.

II.1.1.1 Polymérisation en émulsion

II.1.1.1.1 Généralités

Parmi les divers procédés de polymérisation en milieu dispersé, la polymérisation en émulsion est le procédé le plus souvent utilisé pour synthétiser des particules de polymère. La polymérisation en émulsion s'est développée à grande échelle pour la production de latex synthétiques depuis sa première exploitation à l'échelle industrielle dans les années 1920 [2]. Aujourd'hui, des millions de tonnes de latex synthétiques sont fabriqués pour des applications très diverses : peintures en phase aqueuse, caoutchoucs synthétiques, adhésifs, revêtements protecteurs,...

A l'état initial, après une étape d'émulsification, le milieu est constitué d'une phase continue aqueuse dans laquelle le monomère est faiblement soluble et est dispersé sous forme de grosses gouttelettes. Lorsque la concentration en tensioactif utilisé est supérieure à la concentration micellaire critique (cmc), des micelles de tensioactifs gonflées de monomère sont aussi présentes dans le milieu (Schéma II-1). La décomposition de l'amorceur en radicaux hydrosolubles par voie thermique, photochimique ou suite à l'addition d'un activateur (système redox), déclenche la polymérisation et conduit à la formation de particules de polymère de 50 à 500 nm de diamètre. La taille des particules dépend essentiellement de la fraction de monomère dans la phase aqueuse, de la concentration du tensioactif, de la température de polymérisation et de la concentration en amorceur. Idéalement, les particules sont sphériques et identiques en taille. Pendant la polymérisation, deux processus existent simultanément :

- La formation et la croissance de particules de latex stables
- La polymérisation qui conduit à la formation de chaînes macromoléculaires.

La formation des radicaux et l'amorçage ayant lieu dans la phase aqueuse, la polymérisation se déplace naturellement de la phase aqueuse vers la phase organique ou vers les micelles grâce à la formation de particules gonflées de monomère.

Le Schéma II-1 décrit le principe d'une polymérisation en émulsion dans le cas où la concentration en tensioactif est supérieure à la cmc.

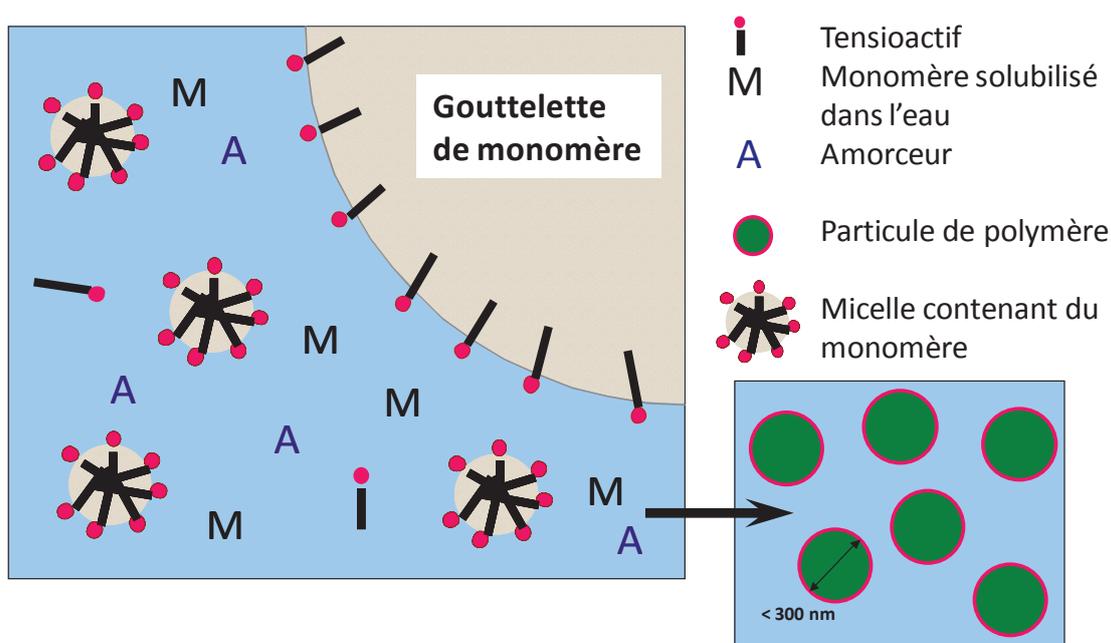


Schéma II-1 : Représentation schématique de la polymérisation en émulsion dans le cas où la concentration en tensioactif est supérieure à la cmc. A gauche : état initial et à droite : état final.

II.1.1.1.2 Constituants

Dans un procédé de polymérisation en émulsion type, le milieu réactionnel est composé :

- d'eau qui constitue la phase dispersante.
- d'un amorceur de polymérisation radicalaire généralement hydrosoluble, qui génère des radicaux et permet d'amorcer la polymérisation en phase aqueuse. Ce sont généralement des peroxydes ou des azoïques hydrosolubles.
- d'un ou plusieurs monomères, initialement présents sous forme de gouttelettes. Il s'agit principalement de dérivés éthyléniques mono ou disubstitués (styréniques, (méth)acrylates, (méth)acrylamides, diènes conjugués, acétate de vinyle, chloroprène, ...).
- d'un ou plusieurs tensioactifs qui se placent aux interfaces et stabilisent les particules de latex. Ils déterminent la taille et donc le nombre de particules. Ils peuvent être anioniques, cationiques, non chargés, zwitterioniques, polymérisables ou non polymérisables (cf. paragraphe II.1.1.3).
- d'autres composés éventuels : tampons pH, agents de transfert, électrolytes, comonomères ioniques ou ionisables, agents de réticulation etc...

II.1.1.1.3 Cinétique de la polymérisation en émulsion

Smith et Ewart ^[3] ont arbitrairement divisé le mécanisme de la polymérisation en émulsion en trois étapes ou intervalles distincts (Figure II-1) :

- Intervalle I : Nucléation des particules
- Intervalle II : Croissance des particules
- Intervalle III : Fin de la polymérisation

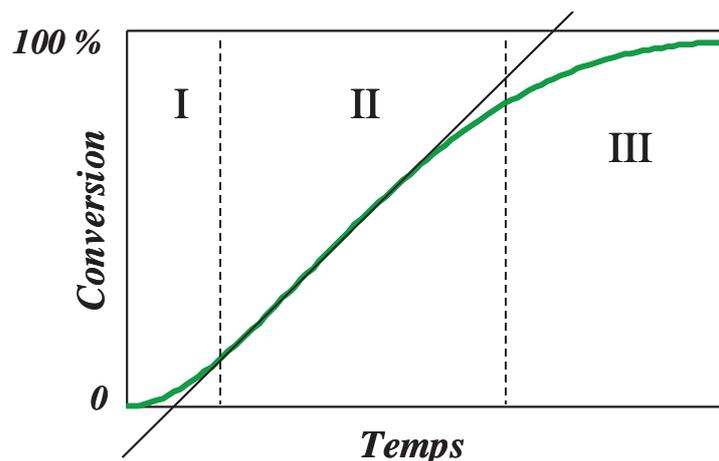


Figure II-1 : Courbe cinétique type d'une réaction de polymérisation radicalaire en émulsion.

Etape I – Nucléation des particules

Dans cette étape, l'amorceur soluble dans l'eau se décompose en radicaux hydrosolubles par voie thermique, photochimique ou suite à l'addition d'un activateur (système redox). Ces derniers réagissent avec le monomère soluble dans l'eau donnant ainsi des oligoradicaux. C'est l'étape durant laquelle il se forme, selon divers mécanismes, des particules dont le nombre et la taille augmentent.

Au début de la polymérisation, le monomère est présent dans la phase aqueuse où une faible proportion se trouve dissoute, dans les micelles si elles sont présentes et dans les gouttelettes. Le partage du monomère entre ces différentes phases dépend de la nature du monomère utilisé (et notamment de sa solubilité dans l'eau), de la température du milieu réactionnel, de la nature du tensioactif et de sa concentration. Suivant la solubilité du monomère dans la phase aqueuse et la présence ou non de micelles dans le milieu, il existe trois mécanismes permettant d'expliquer la formation des particules :

- La nucléation micellaire
- La nucléation homogène
- La nucléation coagulative

a) La nucléation micellaire

Cette approche de la nucléation micellaire a été développée qualitativement dans le travail fondateur de Harkins ^[4]. Le milieu réactionnel comporte au départ un tensioactif dont la concentration est supérieure à sa concentration micellaire critique : le milieu comporte donc

des micelles. Au démarrage de la polymérisation, le monomère est réparti entre plusieurs sites : il se trouve en grande partie (> 90 %) dans les gouttelettes. Il est aussi solubilisé dans les micelles et il est enfin présent dans la phase aqueuse, en très faible quantité. La surface spécifique des micelles est largement supérieure à celle des gouttelettes et c'est la raison pour laquelle on considère que les oligoradicaux générés dans la phase aqueuse sont capturés préférentiellement par les micelles. Ces derniers ne peuvent pénétrer dans les micelles que lorsqu'ils atteignent un degré de polymérisation z_{crit} à partir duquel ils acquièrent un caractère tensioactif. Les micelles deviennent alors le lieu principal de la polymérisation. La réaction se poursuit ensuite par diffusion du monomère au travers de la phase aqueuse depuis les gouttelettes qui jouent le rôle de « réservoir ». Les micelles non atteintes par un radical disparaissent progressivement et assurent la stabilité des particules de polymère en croissance. Le nombre final de particules obtenues est donc nettement inférieur au nombre de micelles initialement présentes.

b) La nucléation homogène

Ce mécanisme connu sous le nom de la théorie HUFT (Hansen-Ugelstad-Fitch-Tsai theory), a été proposé d'abord par Jacobi ^[5, 6] puis traité quantitativement par Fitch *et al.* ^[7] et Ugelstad *et al.* ^[8]. Il intervient surtout lorsque la concentration en monomère dans l'eau est importante et/ou lorsque le milieu réactionnel ne comporte pas de micelles. Selon ce modèle, les radicaux réagissent avec le monomère soluble dans l'eau donnant ainsi des oligoradicaux. Ces oligomères croissent alors en phase aqueuse jusqu'à ce que leur degré de polymérisation atteigne une valeur critique j_{crit} ($j_{crit} > z_{crit}$) pour laquelle ils deviennent insolubles et précipitent. Ceci conduit à la formation de très petites particules appelées nucléi ou particules primaires qui sont stabilisées par les charges des fragments d'amorceurs. La présence de tensioactif dans le milieu réactionnel peut aussi contribuer dans certains cas à la stabilisation des particules fraîchement nucléées. Ces particules grossissent ensuite soit par gonflement avec le monomère et polymérisation, soit par floculation avec d'autres nucléi.

c) La nucléation coagulative

Le mécanisme de nucléation coagulative a été proposé par Napper *et al.* ^[9] comme une extension de la nucléation homogène ce qui lui vaut couramment le nom de nucléation homogène-coagulative. Les précurseurs ou les nucléi (2 à 3 nm) issus de l'un ou l'autre des mécanismes de nucléation décrits précédemment s'aggrègent vue leur faible stabilité

colloïdale et leur faible tendance au gonflement par le monomère ^[10]. L'agrégation de ces précurseurs entraîne la formation de particules matures, de stabilité colloïdale accrue. Ce phénomène est assez général et peut intervenir même pour des concentrations en tensioactif supérieures à la cmc et dans ce cas, on parle de nucléation coagulative de façon plus générale.

Étape II : Croissance des particules

Dans cette étape, le monomère transite à travers la phase aqueuse des gouttelettes vers les particules formées durant l'étape de nucléation. La concentration en monomère dissous dans l'eau et dans les particules de polymère atteint un état quasi-stationnaire tant que des gouttelettes de monomère subsistent. La croissance s'effectue donc à vitesse constante puisque la concentration en monomère dans chaque particule $[M]_p$ est constante. Cette étape se poursuit jusqu'à ce que toutes les gouttelettes soient consommées. Le passage de l'intervalle II à l'intervalle III s'effectue généralement à des taux de conversion compris entre 80 et 90%.

La vitesse de polymérisation s'exprime dans le cas général ($\text{mol.L}_e^{-1}.\text{s}^{-1}$) par :

$$V_p = -d[M]/dt = k_p [M]_p [R^\bullet] \quad \text{II-1}$$

Avec k_p : constante de vitesse de propagation ($\text{L}_p.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), $[M]_p$: concentration de monomère dans les particules, lieu de la polymérisation (mol.L_p^{-1}), $[R^\bullet]$: concentration en radicaux dans l'émulsion (mol.L_e^{-1})

La concentration en radicaux peut également s'exprimer selon :

$$[R^\bullet] = \bar{n} \frac{N_p}{N_A} \quad \text{II-2}$$

Avec \bar{n} : nombre moyen de radicaux par particule, N_p : nombre de particules par unité de volume d'émulsion, N_A : nombre d'Avogadro

D'où :

$$V_p = k_p \left(\bar{n} \frac{N_p}{N_A} \right) \times [M]_p \quad \text{II-3}$$

Durant l'intervalle II, le nombre de particules N_p est constant. Si de plus le nombre moyen de radicaux par particule est constant (supposé vrai pour le styrène) et égal à 0,5, alors la vitesse

V_p est constante. L'ordre en monomère est donc de zéro ce qui entraîne une linéarité de la conversion en fonction du temps sur cet intervalle.

Etape III : Fin de la polymérisation

La polymérisation se poursuit dans les particules gonflées de monomère jusqu'à ce que tout le monomère ait réagi. La concentration en monomère dans les particules diminue. Le nombre de particules étant constant, la vitesse de polymérisation décroît généralement. Toutefois, on peut observer parfois une accélération brutale de cette vitesse à forte conversion en raison de l'effet gel ou effet Trommsdorf ^[11] causé par l'augmentation de la viscosité interne dans les particules qui entraîne une très forte diminution de la vitesse de terminaison des macroradicaux. La polymérisation atteint 100% de conversion lorsque tout le monomère résiduel a réagi.

II.1.1.1.4 Procédés de polymérisation

On distingue trois types de procédés de polymérisation en émulsion :

Le procédé en réacteur fermé ou «batch»

Un réacteur batch est un système fermé dans lequel le temps est la seule variable indépendante. Dans ce procédé, la totalité des réactifs (eau, tensioactif, amorceur et monomère) est introduit en une seule fois dans le réacteur au début de la réaction. Ce procédé est rarement employé dans l'industrie à cause : i) de sa faible productivité (si on considère le temps de chargement du réacteur, de déchargement et de nettoyage), ii) des difficultés pour contrôler la température du réacteur, iii) de l'impossibilité de contrôler les propriétés du polymère et iv) d'une mauvaise reproductibilité au niveau du processus de nucléation des particules.

Le procédé semi-continu ou semi-«batch»

La majorité des procédés industriels actuels sont de type semi-batch. Dans un premier temps, une partie des réactifs est chargée dans le réacteur en une seule fois au début de la réaction afin de maîtriser le processus de nucléation, c'est-à-dire de fixer le nombre de particules. Le complément de réactif est ensuite introduit de manière graduelle dans le réacteur selon un programme défini. En variant la composition de la charge initiale et sa quantité, de même que

la composition et les débits des flux d'alimentation, on peut contrôler à la fois la température et la qualité du polymère. Ce procédé permet en outre d'ajuster les caractéristiques du polymère formé comme par exemple la composition d'un copolymère, la distribution des masses molaires, l'architecture macromoléculaire, la morphologie des particules et la distribution des tailles de particules. On peut agir aussi sur la granulométrie en programmant l'alimentation en tensioactif ce qui permet de contrôler les processus de nucléation, de floculation et d'agglomération au cours de l'avancement de la réaction. Enfin, on peut agir sur le degré d'avancement de la réaction en introduisant une charge supplémentaire d'amorceur pour augmenter la conversion ou en terminant la polymérisation par une phase de cuisson destinée à consommer la totalité du monomère résiduel. Les latex sont parfois aussi soumis en fin de polymérisation à un post traitement de stripage lorsqu'un simple traitement thermique ne suffit pas à éliminer les monomères résiduels.

Les procédés continus

Ils sont principalement utilisés pour des polymérisations à grande échelle (c'est le cas par exemple de la synthèse de latex SBR : Styrene Butadiene Rubber). Dans ce type de procédé, les réactifs sont introduits en continu dans le réacteur alors que les produits de la réaction sont simultanément évacués de façon continue. Le premier réacteur est le pied de cuve et les additions de monomère sont effectuées progressivement avec une chaîne de réacteurs en cascade. En général, pour des raisons de qualité, les réactions sont arrêtées volontairement avant de recycler le monomère résiduel. Dans un procédé continu, il est difficile d'ajuster finement la granulométrie et la morphologie des particules ^[3].

II.1.1.2 Polymérisation en miniémulsion

II.1.1.2.1 Principe

La polymérisation en miniémulsion est un cas particulier de la polymérisation en émulsion dont le développement s'est fortement accéléré au cours de ces dix dernières années. Il existe de nombreuses revues sur le sujet qui décrivent en détail le mécanisme de polymérisation et les applications qui en découlent ^[12].

La miniémulsion consiste à diviser plus finement qu'en émulsion la phase organique suite à une forte agitation. Les gouttelettes (de 50 à 300 nm) ainsi formées dans la phase aqueuse, se comportent comme des mini-réacteurs indépendants et se transforment en particules de

polymère. Ainsi, si toutes les gouttelettes sont nucléées, les particules formées sont les copies des gouttelettes dont elles sont issues. Dans ces conditions, la phase continue sert au transport de l'amorceur, du tensioactif et à l'évacuation de l'énergie produite par la réaction. Dans un système idéal de miniémulsion, le rapport entre le nombre des gouttelettes initiales et le nombre des particules finales est égal à 1. La parfaite conservation de l'identité des particules au cours de la polymérisation n'est pas le seul avantage de cette technique. Cette technique permet aussi de polymériser des monomères avec une faible solubilité dans l'eau, voire complètement hydrophobes, d'encapsuler divers composés dans des particules de latex ^[13] comme des colorants, des pigments ou encore des particules inorganiques préalablement rendues hydrophobes ^[14]. La polymérisation en miniémulsion reste encore principalement un sujet académique et n'est pas encore à ce jour très exploitée industriellement en raison des difficultés liées à l'émulsification de gros volumes. En revanche, cette technique est bien adaptée pour des productions de faible volume et de produits de forte valeur ajoutée destinés à des applications dans le domaine de la chimie fine, des cosmétiques ou des biotechnologies. En outre, le concept de nano-réacteur rend le procédé de polymérisation en miniémulsion un procédé de choix pour l'élaboration de particules nanocomposites.

II.1.1.2.2 Méthode de préparation d'une miniémulsion

En pratique, une miniémulsion est obtenue en mélangeant une phase aqueuse (eau + tensioactif) et une phase organique (monomère(s) + agent hydrophobe). Le mélange des deux solutions est agité pour former une pré-émulsion « grossière », puis fortement cisailé pour former des gouttelettes plus fines. (Schéma II-2).

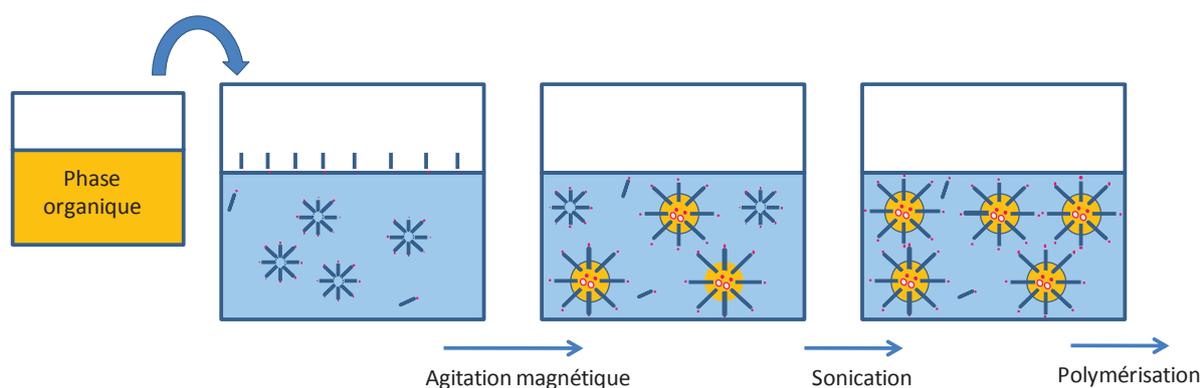


Schéma II-2 : Schéma du principe de préparation d'une miniémulsion par sonication.

II.1.1.2.3 Constituants

Une polymérisation en miniémulsion « type » est composée de :

- d'eau comme phase dispersante.
- d'un amorceur de polymérisation radicalaire qui peut être hydrosoluble (ex : persulfate de potassium (KPS), persulfate d'ammonium/bisulfite de sodium, etc.) ou organosoluble (ex : 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), peroxyde de benzoyle ; etc.).
- d'un ou plusieurs monomères tels que le styrène, le méthacrylate de méthyle ou l'acrylate de butyle pour les systèmes huile-dans-eau ou tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou encore l'acrylamide pour les systèmes eau-dans-huile.
- d'un tensioactif anionique, cationique, non chargé, zwitterionique, polymérisable ou non polymérisable. Sa concentration doit être inférieure à la cmc dans la phase aqueuse après formation des gouttelettes, ceci afin de s'affranchir de la nucléation micellaire. Des cotensioactifs formant avec le tensioactif principal des complexes permettant de diminuer la tension de surface des gouttelettes peuvent être aussi employés. Ce sont des alcools gras à longue chaîne alkyle tels que l'alcool cétylique. On les appelle cotensioactifs parce qu'ils jouent le même rôle que le tensioactif principal en diminuant la tension de surface mais ne peuvent pas former de micelles.
- d'un agent hydrophobe dont le rôle est de ralentir le phénomène de mûrissement d'Ostwald. Il s'agit de composés ultrahydrophobes tels que l'hexadécane ou l'acrylate d'octadécyle qui sont solubilisés dans les gouttelettes et ne peuvent pas diffuser dans la phase aqueuse. Leur rôle est de créer une pression osmotique à l'intérieur des gouttelettes qui s'oppose à la pression de Laplace conduisant les petites gouttelettes à disparaître au profit des plus grosses (cf. paragraphe II.1.2.1.1). Un rapport molaire hydrophobe/monomère de 1/250 est généralement requis pour développer une pression osmotique suffisante permettant de ralentir de façon significative le mûrissement d'Ostwald.

II.1.1.2.4 Dispositifs de cisaillement

Différents systèmes de dispersion permettent la fragmentation des gouttelettes de monomère tels que les homogénéisateurs hautes pressions (ex : les microfluidiseurs), les ultrasons et les systèmes de dispersion rotor/stator (ex : Ultraturrax).

Les miniémulsions préparées dans notre étude ont été obtenues par sonication. La méthode consiste à disperser un liquide en fine suspension dans un autre liquide sous l'influence d'un champ acoustique. Cette technique a été évoquée pour la première fois il y a environ 80 ans par Wood et Loomis ^[15] ainsi que Richards ^[16]. Le processus d'émulsification par sonication est basé sur la déformation et la rupture de gouttelettes d'huile exposées aux ondes de choc dues à la cavitation. Les ondes transmises à un liquide par la sonde à ultrasons entraînent la formation d'une succession de compressions et de dépressions. Ces variations de pression engendrent la formation de bulles microscopiques (d'air ou de vapeur) appelées cavités. Ces cavités se dilatent durant les phases de dépression et implosent violemment durant les phases de compression. L'implosion de ces cavités provoque des ondes de choc dans le milieu environnant et la formation de jets de liquide de grande vitesse. Bien que ce phénomène dure seulement quelques millisecondes et que l'énergie libérée par chaque bulle soit faible, sa fréquence fait que l'énergie cumulée générée par toutes les bulles de cavitation est très élevée. Il en résulte une intense agitation à l'échelle de l'échantillon, et donc la dispersion de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous forme de gouttelettes de faible diamètre.

Au début de la sonication seulement une petite région à proximité de la pointe de sonication est affectée par les ondes de chocs produites. Pour que les gouttelettes se rompent, les ondes doivent impérativement traverser cette région. Une agitation supplémentaire au cours de la sonication est donc indispensable pour que le cisaillement soit homogène et pour que toutes les gouttelettes d'huile ainsi formées soient exposées aux ondes ultrasonores. ^[17].

L'intensité du phénomène de cavitation et par conséquent la taille des gouttelettes varie fortement avec les propriétés du milieu, notamment la tension de vapeur, la viscosité, la densité des liquides, et toutes les propriétés liées à la quantité de molécules et d'ions en solution.

II.1.1.3 Choix du système tensioactif

La polymérisation en émulsion ou en miniémulsion nécessitent le plus souvent l'emploi de tensioactifs. Ces molécules contrôlent la taille des particules et leur stabilisation au cours de la synthèse et pendant le stockage. Ces derniers peuvent être moléculaires ou macromoléculaires, chargés ou neutres. Leur capacité à stabiliser des « émulsions » ou des particules de latex, réside dans leur structure originale composée de deux parties incompatibles: l'une hydrophile et l'autre hydrophobe. Dans un milieu hétérogène constitué d'une phase aqueuse et d'une phase organique, les tensioactifs se placent aux interfaces (la

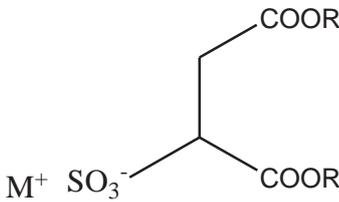
partie hydrophile étant orientée vers la phase aqueuse et la partie hydrophobe vers la phase organique) et permettent de diminuer la tension de surface et l'énergie associée. Il existe trois grandes classes de stabilisants répertoriés suivant leur mode d'action.

II.1.1.3.1 Les stabilisants électrostatiques

Ce sont des molécules de basses masses molaires constituées d'une chaîne hydrocarbonée (généralement en C12 ou en C16) et d'une tête polaire ionique. Ces molécules assurent la stabilisation des particules en créant des répulsions électrostatiques entre les particules. Cette stabilisation est très sensible à la présence d'électrolytes qui peuvent conduire à la floculation des particules. Parmi les tensioactifs ioniques, on distingue les tensioactifs anioniques et cationiques. L'usage de tensioactifs cationiques reste encore très marginal dans l'industrie, du fait de leur incompatibilité quasi-totale avec toutes les espèces anioniques qui sont largement utilisées dans les formulations.

Les quatre grandes familles de tensioactifs anioniques sont les sulfonates, les sulfates, les sulfosuccinates et les phosphates Tableau II-2.

Tableau II-2 : Tableau illustrant les quatre grandes familles de tensioactifs anioniques couramment utilisés dans l'industrie

Type	Formule chimique
Sulfates	$R - \text{OSO}_3^- \text{M}^+$ $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \quad \text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_p$
Sulfonates Sulfosuccinates	$R - \text{SO}_3^- \text{M}^+$ 
Phosphates	$R - \text{O} - \text{P}(\text{OH})(\text{O}^-) \text{M}^+$

II.1.1.3.2 Les stabilisants stériques

Ce sont des macromolécules amphiphiles induisant une répulsion stérique entre les particules. La stabilisation stérique est le résultat d'une couche de polymère hydratée entourant chaque particule. Ils sont utilisés surtout dans la technologie des peintures où ils gardent leur pouvoir de stabilisation en présence d'une solution concentrée en électrolyte et assurent une meilleure résistance aux cycles de gel-dégel. En outre, ils sont aussi efficaces à haut qu'à bas taux de solide. Les tensioactifs non ioniques les plus courants sont constitués d'une partie hydrophobe provenant d'un alcool gras linéaire, ramifié ou d'un alkyl phénol, et d'une partie hydrophile constituée de motifs oxyde d'éthylène (Figure II-2).

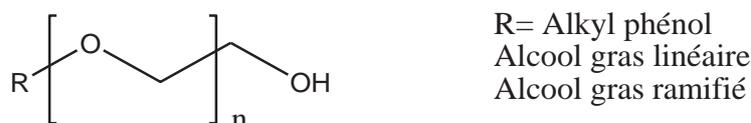


Figure II-2 : Tensioactifs non ioniques

II.1.1.3.3 Les stabilisants électrostatiques

Ce sont des macromolécules amphiphiles possédant un bloc ou des segments chargés. Leur partie hydrophile longue et chargée permet une stabilisation à la fois stérique et électrostatique efficace. Les latex stabilisés par ce genre de tensioactifs restent sensibles aux hautes concentrations en électrolytes, au pH, aux cycles de gel-dégel ainsi qu'aux grandes vitesses d'agitation. ^[18-20].

Les tensioactifs de faibles masses molaires ne sont pas fixés à la surface des particules mais sont en équilibre dynamique avec d'autres molécules de tensioactifs dans le milieu environnant. Ainsi, sous l'effet de contraintes de cisaillement, ou lors de la filmification, ils sont susceptibles de migrer, en particulier vers la surface des films. Dans le cas du cisaillement, la migration des tensioactifs engendre une déstabilisation du latex. L'évaporation au cours de la filmification et la coalescence des particules de latex provoquent une séparation de phase faisant apparaître des domaines hydrophiles où se concentrent les molécules de tensioactif. Ces domaines exposés à l'humidité vont gonfler éventuellement jusqu'à percolation, par diffusion des molécules d'eau au travers du film. Les propriétés mécaniques du film sont alors altérées, leurs dimensions géométriques peuvent être modifiées et le substrat n'est plus protégé contre la corrosion par exemple. Pour s'affranchir de ces inconvénients provoqués par le tensioactif, on peut envisager l'utilisation de tensioactifs polymères qui s'adsorbent très fortement à la surface des particules à cause de leur taille. Une

autre voix consiste à utiliser des tensioactifs réactifs, c'est-à-dire capables non seulement de stabiliser les particules mais aussi de participer à l'une des trois réactions de polymérisation radicalaire : l'amorçage, la propagation ou le transfert de chaînes. En se fixant par covalence à la surface des particules, ces tensioactifs immobilisés ne pourront plus migrer au sein du film. On peut distinguer trois familles de tensioactifs réactifs suivant la nature de la fonction participant à la polymérisation :

- Les inisurfs, comme les composés peroxydes et azoïques qui sont capables d'amorcer une polymérisation radicalaire.
- Les surfmères sont des composés possédant une fonction polymérisable styrénique, vinylique ou acrylique. Les macromonomères font partie de cette famille, les plus connus sont ceux à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE).
- Les transurfs sont des composés comportant des fonctions qui jouent le rôle d'agent de transfert tels que les thiols, et les macro-agents RAFT.

II.1.2 Emulsions de Pickering

Il existe très peu de travaux dans la littérature sur les miniémulsions de Pickering. C'est pourquoi nous avons choisi de décrire dans les paragraphes suivants les émulsions de « Pickering » qui se comportent de manière analogue face aux changements physico-chimiques. Mais auparavant, nous nous proposons de faire quelques rappels bibliographiques sur les émulsions conventionnelles.

II.1.2.1 Les émulsions conventionnelles

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes dispersés métastables constitués d'au moins deux liquides non miscibles stabilisés par des tensioactifs ou des polymères. L'un des liquides est dispersé dans le second sous forme de petites gouttelettes sphériques dont la taille varie selon les conditions de 0,1 à quelques dizaines de micromètres. Elles peuvent être de type huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H). Ce genre d'émulsion trouve des applications principalement dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire et cosmétique. Les émulsions sont également utilisées dans le domaine du bâtiment. Les émulsions de bitume, par exemple, sont utilisées pour le revêtement et l'entretien des routes et assurent leur étanchéité.

Attardons nous à présent sur les émulsions H/E qui font l'objet de notre étude. Il existe plusieurs processus de déstabilisation (réversibles ou irréversibles) qui vont favoriser l'évolution du système dispersé vers son état final stable thermodynamiquement, c'est-à-dire une solution biphasique. Ces divers processus sont : floculation, crémage/sédimentation, coalescence et mûrissement d'Ostwald. Parmi ces quatre processus, nous nous intéresserons essentiellement à la coalescence et au mûrissement d'Ostwald (Schéma II-3) qui sont à l'origine d'une augmentation irréversible de la taille des gouttelettes. Les autres mécanismes de déstabilisation sont réversibles puisqu'une simple agitation suffit à ré-homogénéiser la dispersion.

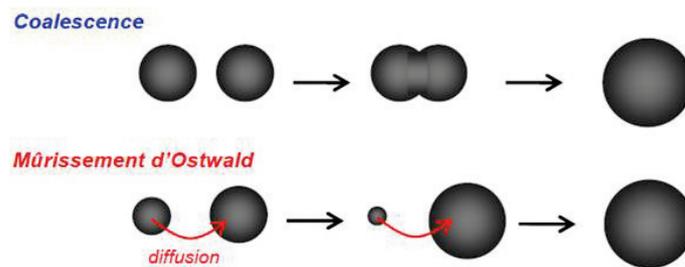


Schéma II-3 : Processus de dégradation irréversible des émulsions

II.1.2.1.1 Le mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald se traduit par la diffusion moléculaire de l'huile contenue dans les petites gouttelettes vers les plus grosses gouttelettes à travers la phase continue, entraînant une augmentation de la taille globale des gouttelettes. Il se produit dès lors qu'il existe une solubilité à l'échelle moléculaire, même très faible, de la phase dispersée dans la phase continue. Ce phénomène est une conséquence de la différence de pression de Laplace entre deux gouttelettes de tailles différentes. La pression de Laplace (P_L) est égale à la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'une goutte sphérique de rayon r et vaut II-4:

$$\frac{2\gamma_{LL}}{r} = P_L \quad \text{II-4}$$

Avec γ_{LL} , l'énergie à l'interface eau/huile et r , le rayon des gouttelettes.

La pression de Laplace augmente lorsque la taille des gouttelettes diminue et va forcer la solubilisation de molécules de la phase dispersée dans la phase continue, qui vont ensuite être préférentiellement assimilées par les plus grosses gouttelettes (car la pression de Laplace y est plus faible). Ce processus s'effectue toujours de façon à vider (et à faire disparaître) les petites gouttelettes au profit des plus grandes, qui sont plus stables thermodynamiquement. En effet,

pour un volume de phase dispersée donné, le passage des petites gouttelettes vers les grosses gouttelettes entraîne une diminution de leur nombre et par conséquent une diminution de l'interface globale du système. Différents paramètres comme la taille et la dispersité des gouttelettes ou la solubilité des constituants de la phase dispersée dans la phase dispersante ont une influence sur la vitesse du mûrissement d'Ostwald.

L'idée clé pour contrer le processus est alors d'utiliser un composé ultrahydrophobe, soluble dans la phase dispersée et extrêmement peu soluble dans la phase dispersante. L'utilisation de ce composé permet d'inhiber le mûrissement d'Ostwald en créant une pression osmotique ^[21] dans les gouttelettes qui contre-balance la pression de Laplace II-5:

$$\Pi_{osm} = \frac{RTc}{M} \quad \text{II-5}$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température, c la concentration en composé hydrophobe dans les particules et M sa masse molaire.

II.1.2.1.2 La coalescence

La coalescence correspond à la fusion de deux ou plusieurs gouttelettes suite par exemple à une collision. En ne considérant que cette contribution, l'augmentation de la taille des gouttelettes dans le temps s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_0^2} - \frac{8\pi}{3\omega_r t} \quad \text{II-6}$$

Avec r le rayon moyen des gouttelettes à l'instant t, r₀ sa valeur initiale et ω_r la « fréquence » de rupture du film (interface).

En pratique, ce processus est prévenu en utilisant des tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface des deux phases. Ces derniers peuvent être moléculaires (Figure II-3-A) ou macromoléculaires (Figure II-3-B), chargés ou neutres. La stabilisation d'émulsions par des particules solides est aussi possible (Figure II-3-C), ce que nous présenterons en détail dans le paragraphe suivant.

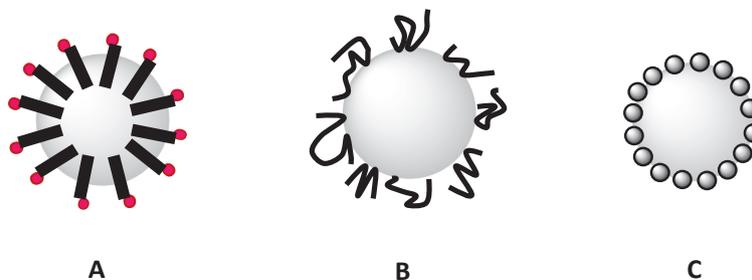


Figure II-3 : Exemple de stabilisation d'une émulsion de type H/E ^[22].

II.1.2.2 Emulsions de « Pickering »

II.1.2.2.1 Notions générales

En 1907, Percival Spencer Umfreville Pickering ^[23], un physico-chimiste Britannique a démontré que des particules pouvaient agir comme des tensioactifs et stabiliser des émulsions huile dans eau (H/E). Depuis, ces émulsions sont appelées émulsions de « Pickering » du nom de son inventeur. En réalité, la première description de ce phénomène est due à Ramsden (1903) ^[24] dont les travaux pionniers ont été cités par Pickering. Les particules colloïdales utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering sont en général de taille comprise entre 10 nm et 1 μm et peuvent être de différents types: oxyde de fer, séléniure de cadmium (CdSe), oxyde de titane (TiO_2), silice, argile, etc. ^[25, 26]. Les particules stabilisantes ne sont pas obligatoirement inorganiques. Une stabilisation efficace a été observée avec des colloïdes synthétiques qui peuvent être organiques, des particules de microgel ^[27], des dendrimères et des cristaux liquides, mais aussi avec des particules d'origine naturelle telles que des spores, des protéines et même des bactéries ^[28, 29].

Les mécanismes physico-chimiques de stabilisation des émulsions de Pickering, les facteurs influençant leur stabilité et enfin les applications pratiques de ce type d'émulsion sont décrits dans le paragraphe suivant.

II.1.2.3 Mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering

II.1.2.3.1 Le mouillage et la position des particules à l'interface

L'adsorption de nanoparticules à l'interface d'une émulsion de Pickering est due selon Hildebrand ^[30] au fait que les nanoparticules sont partiellement mouillées par les deux phases. L'adsorption est caractérisée par l'angle de contact θ qui détermine le positionnement des

particules à l'interface (Figure II-4). Pour obtenir une stabilisation optimale de l'émulsion, sa valeur doit être proche de 90° (mesuré du côté de la phase aqueuse). Si les particules sont trop mouillées par l'une des phases, la stabilisation n'est pas efficace ^[30, 31].

En présence de tensioactifs moléculaires, la règle empirique de Bancroft ^[32] permet de prévoir le type d'émulsion (H/E ou E/H) en fonction de la solubilité du tensioactif utilisé : « la phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensioactif ». Plus tard en 1949, Griffin ^[33] a introduit la notion de balance hydrophile-lipophile (ou HLB, de l'anglais Hydrophilic-Lipophilic Balance) du tensioactif utilisé. La HLB est un nombre qui caractérise la solubilité préférentielle des molécules de tensioactif dans l'eau ou dans l'huile et qui permet donc de prévoir le type d'émulsion (H/E ou E/H). Dans le cas des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, Finkle ^[30] fut, le premier en 1923, à essayer d'établir une relation entre la nature des particules colloïdales et le type d'émulsion obtenu préférentiellement. Finkle *et al.* ont conclu que, dans une émulsion de Pickering, la phase qui « mouille le moins bien » les particules solides sera la phase dispersée. Récemment, Binks *et al.* ^[34, 35] ont approfondi et généralisé ces résultats. Les auteurs ont montré que la valeur de l'angle de contact est le paramètre correspondant au HLB du tensioactif qui permet de prévoir le type d'émulsion (Figure II-4). Selon eux, en présence de volumes d'eau et d'huile égaux, si les particules sont hydrophiles telles que des oxydes métalliques, l'angle de contact θ est inférieur à 90° ; la particule est majoritairement mouillée par la phase aqueuse et l'émulsion formée est de type H/E. En revanche, pour des particules hydrophobes, θ est supérieur à 90° ; la majeure partie de la particule sera au contact de la phase huileuse et l'émulsion sera de type E/H. Pour des particules d'hydrophobie « intermédiaire », les deux types d'émulsions sont stables à l'échelle d'au moins trois ans. Il est donc possible de stabiliser avec un même type de particules à la fois des émulsions directes et des émulsions inverses.

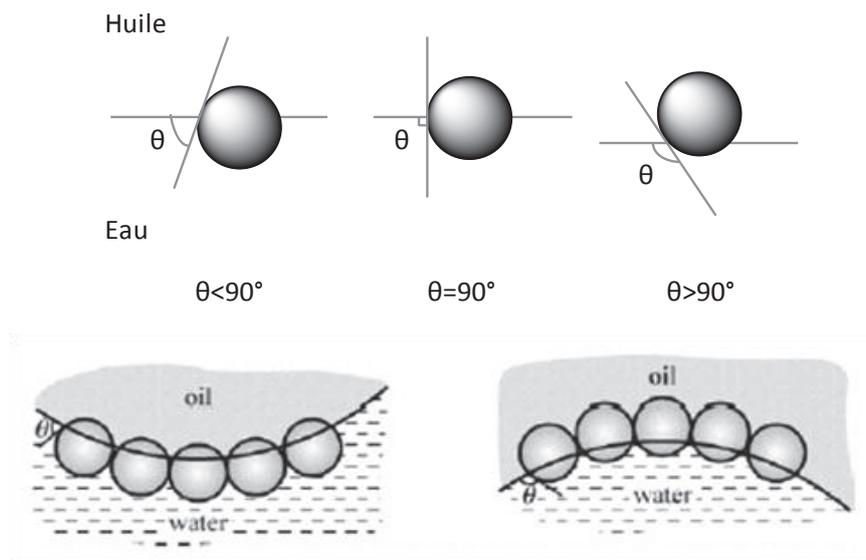


Figure II-4 : Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact θ inférieur à 90° (à gauche), égal à 90° (au centre) et supérieur à 90° (à droite) ^[25].

II.1.2.3.2 Les aspects énergétiques

La mouillabilité des particules (exprimée par la valeur de l'angle de contact) influence la quantité d'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface. En faisant l'hypothèse qu'une particule solide sphérique est de petite taille (submicronique) et que l'effet de la masse est donc négligeable, l'énergie nécessaire pour déplacer une particule de rayon r de l'interface H/E vers l'une ou l'autre des deux phases est donnée par l'équation II-7 : ^[36-38].

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{H/E} (1 \pm \cos \theta_{H/E}) \quad \text{II-7}$$

Avec $\gamma_{H/E}$ la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase huileuse et $\theta_{H/E}$ l'angle de contact formé entre l'huile et la particule.

Le signe positif dans l'équation correspond à l'extraction vers la phase huileuse et le signe négatif à l'extraction vers la phase aqueuse. Cette équation montre qu'en fonction de l'angle de contact, l'adsorption d'une particule à la surface peut être élevée ou faible. Elle est faible (10 kT) pour des angles compris entre 0° et 20° ou 160° et 180° et maximale pour des angles proches de 90° ^[36]. Pour un angle proche de 90° , l'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface est de l'ordre de 1000 kT. Ainsi, l'adsorption peut être considérée comme irréversible. L'énergie nécessaire pour détacher une particule de l'interface dépend aussi de sa taille. La Figure II-5 représente l'évolution de l'énergie ΔE nécessaire pour

désorber une particule de l'interface. Les paramètres choisis pour la figure sont $\gamma_{H/E} = 50$ mN.m⁻¹ et $\theta = 90^\circ$.

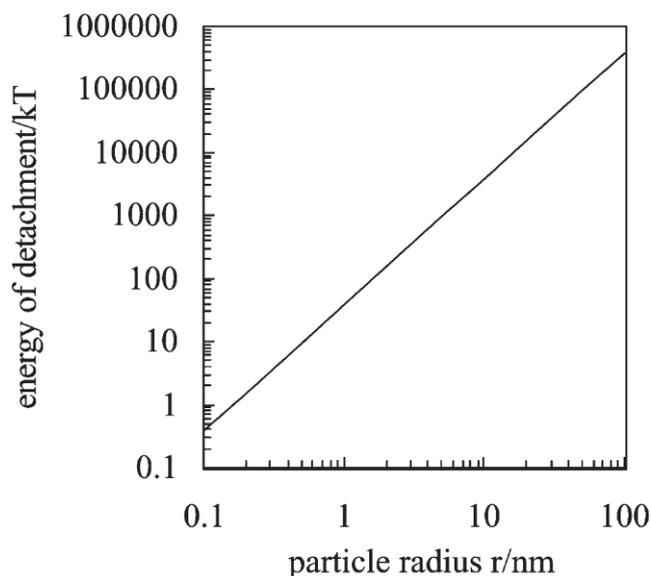


Figure II-5 : Evolution de l'énergie nécessaire pour détacher une particule sphérique de rayon r adsorbée à une interface H/E ($\gamma_{H/E} = 50$ mN.m⁻¹) dans le cas où l'angle de contact est de 90° C ($T = 298$ K) ^[39].

Il apparaît que pour $r = 10$ nm, il faut mettre en jeu 1000 kT pour désorber une particule de l'interface. Dans ce cas, l'adsorption des particules est irréversible. Ceci constitue une différence majeure avec les tensioactifs moléculaires, qui s'adsorbent ou se désorbent de façon réversible. Pour des particules très petites, de diamètres inférieurs à 0,5 nm (c'est-à-dire de taille similaire à la taille des molécules de tensioactifs), l'énergie d'adsorption est très faible (inférieure à 7 kT) ^[36]. Le détachement de l'interface est alors facile et ces particules ne sont pas efficaces comme émulsifiants.

II.1.2.3.3 La structure de l'interface et les mécanismes de stabilisation de l'interface

Les expériences montrent que les particules aux interfaces peuvent adopter quatre types de configurations différentes afin d'empêcher la coalescence et stabiliser les gouttelettes d'émulsion ^[40]. Les particules peuvent former une mono- ou multicouche dense autour des gouttelettes d'émulsion recouvrant ainsi complètement l'interface ^[41-45] (Figure II-6-a). L'énergie d'adhésion latérale très forte entre les particules entraîne la formation d'une barrière rigide qui empêche stériquement la désorption des particules de l'interface vers le volume et donc la coalescence des gouttelettes (Figure II-6-i). Ce mécanisme de stabilisation est nommé « stabilisation bicouche ». Cette barrière a des propriétés viscoélastiques dont la composante élastique croît quand la concentration en particules augmente ^[46].

Une autre configuration est la formation d'une monocouche de particules entre deux gouttelettes (Figure II-6-b). La stabilisation est assurée par la fusion des deux couches de particules en une seule et la formation d'un pont entre les deux gouttelettes qui peuvent rester intactes. Ce phénomène s'appelle pontage ^[47-49]. Pour que le phénomène de pontage puisse avoir lieu, il faut d'abord que les particules soient plus mouillées par la phase continue et que l'énergie d'adhésion soit suffisamment importante pour que les particules ne soient pas expulsées de l'interface.

Dans les deux cas de configuration mono et bicouche, l'encombrement stérique empêche la désorption des particules de l'interface dans le volume et le déplacement latéral à l'interface (Figure II-6-ii). Un autre mécanisme qui conduit aussi à la stabilisation des gouttelettes en empêchant leur coalescence est la formation d'un film de phase continue entre les gouttelettes. Le film peut être stabilisé par des forces capillaires (Figure II-6-iii) qui empêchent sa rupture et/ou par les propriétés rhéologiques de l'interface elle-même (Figure II-6-iv) qui empêchent le drainage du film ^[50-52].

D'autres configurations ont été aussi observées dans les expériences comme la formation de domaines denses à l'interface et ne couvrant pas complètement la surface des gouttelettes. Par exemple, Tarimala et Dai ^[53] ont observé ce type d'arrangement, pour des particules de polystyrène (1 μm) formant des structures hexagonales et ne couvrant pas complètement la surface des gouttelettes, bien que la quantité de particules dans le système soit suffisante. De même Gautier *et al.* ^[48] et Vignati *et al.* ^[54] ont obtenu des émulsions stabilisées par des clusters d'agrégats 2D lorsque le taux de recouvrement de l'interface est faible comme illustré sur la Figure II-6-c. Le mécanisme de stabilisation dans le cas des interfaces non complètement couvertes est peu compris. Il peut être d'origine stérique: l'énergie d'adsorption des agrégats sur la surface est élevée ce qui limite leur désorption de l'interface vers le volume. Selon Vignati *et al.* ^[54] c'est la formation de ponts de particules entre les gouttelettes qui est responsable de la stabilisation des gouttelettes lorsque la surface n'est pas complètement couverte. Dans ce cas, les mêmes mécanismes de stabilisation illustrés sur la Figure II-6-(i-iv) peuvent être à l'origine de la stabilisation des émulsions. Enfin, Arditty *et al.* ^[55] ont attribué la stabilisation des interfaces non complètement couvertes à un phénomène de coalescence des gouttelettes, jusqu'à ce que la nouvelle interface résultante soit complètement recouverte. L'adsorption des nanoparticules étant irréversible, la coalescence réduit la quantité d'interface et s'interrompt lorsque la densité de particules adsorbées devient suffisante pour stabiliser les gouttelettes.

La dernière configuration que les particules puissent adopter est la formation d'une multicouche qui se répand dans la phase externe en formant un réseau tridimensionnel (Figure II-6-d). Dans ce cas, la stabilisation des émulsions est assurée par la gêne stérique issue d'un réseau 3D empêchant le contact mutuel des gouttelettes ^[56] ainsi que par les mécanismes de stabilisation reportés sur la Figure II-6-(i-iv).

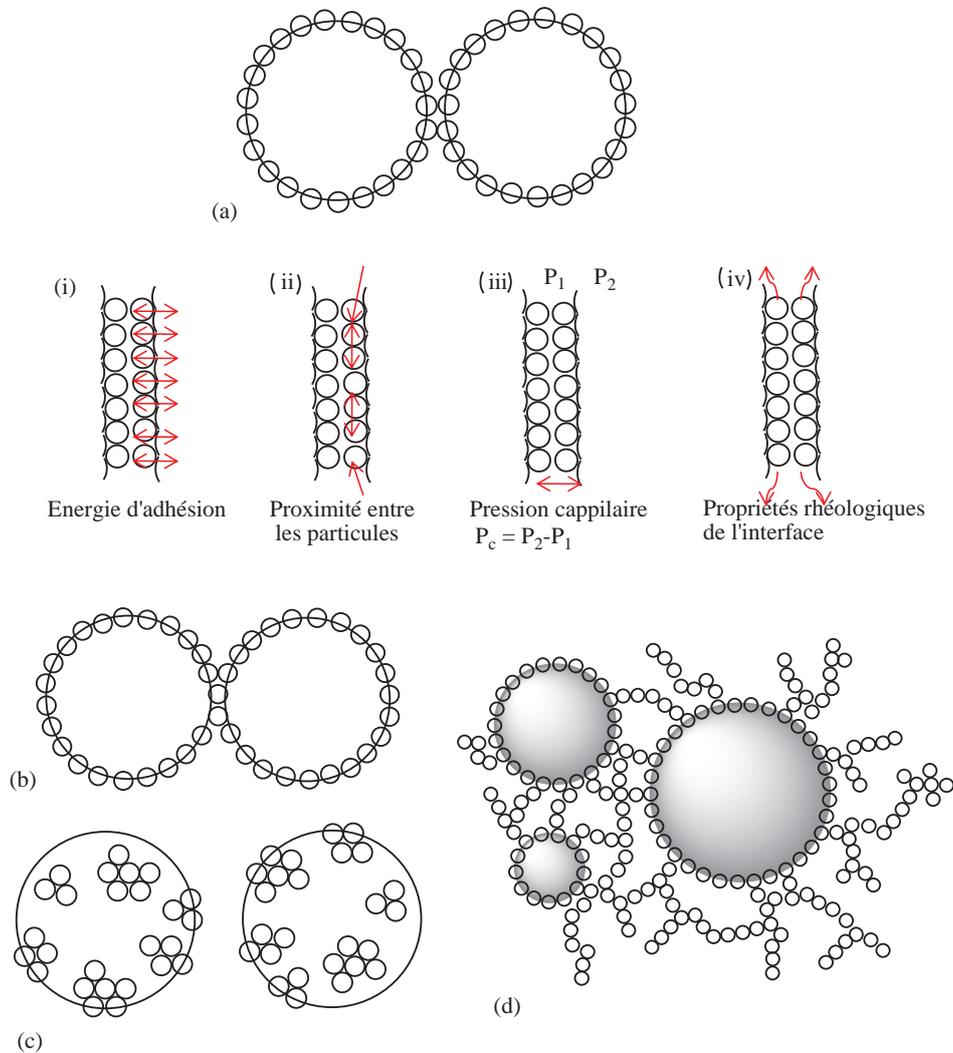


Figure II-6 : Représentation schématique des différentes configurations que peuvent adopter les particules à la surface des émulsions de Pickering, (a)-(d) et les mécanismes responsables de la stabilisation des émulsions (i)-(iv) ^[40].

Enfin Leunissen *et al.* ^[57] ont souligné que la stabilisation des émulsions de Pickering pouvait également provenir uniquement d'effets électrostatiques entre particules, même si ces dernières sont complètement hydrophobes. Les interactions électrostatiques entre les particules sont très fortes et conduisent à la formation d'une « surface cristalline » hexagonale à la surface des gouttelettes à l'origine de leur stabilisation Figure II-7.

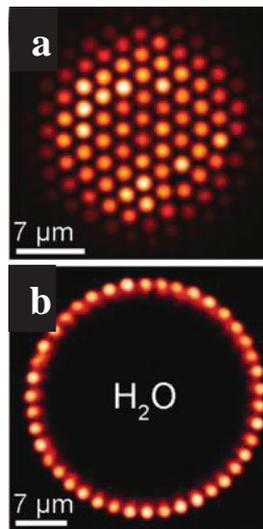


Figure II-7 : Image d'une gouttelette d'eau stabilisée par un réseau hexagonal de particules de PMMA (rayon 1,08 μm). a) Vue d'une coupe effectuée au centre de la gouttelette et b) vue de surface.

II.1.2.3.4 Morphologie des gouttelettes

Dans la majorité des exemples cités ci-dessus, la morphologie des gouttelettes d'émulsion est sphérique. Néanmoins, des morphologies non sphériques ont été reportées dans la littérature. Par exemple, Bon *et al.* ^[58] ont synthétisé des émulsions de type H/E non sphériques et stabilisées par des particules hybrides polystyrène/Laponite Figure II-8.

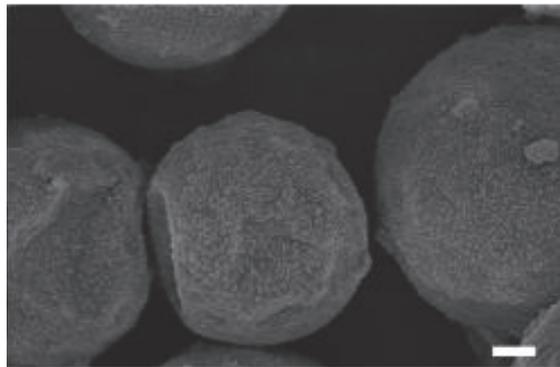


Figure II-8 : Images FE-SEM d'une émulsion de poly-(diéthoxysiloxane)/hexadécane/eau stabilisée par des particules hybrides polystyrène/Laponite synthétisées par polymérisation en miniémulsion Pickering (barre d'échelle = 2 μm) ^[58].

Pour expliquer le mécanisme de stabilisation des morphologies non sphériques, Anand Bala Subramaniam *et al.* ^[59] se sont intéressés à la formation de gouttelettes et de bulles d'air stabilisées par une couche dense de particules de polystyrène. Dans leur article, les auteurs ont démontré que la fusion de deux bulles de gaz stabilisées par une couche dense de particules par compression entre deux lames de verres conduit à une forme ellipsoïdale stable qui ne

relaxe pas en une gouttelette sphérique même en relargant les nanoparticules de la surface (Figure II-9).



Figure II-9 : a) Deux bulles de gaz stabilisées par une couche dense de particules de polystyrène b) Compression des bulles de gaz entre deux lames de verres et coalescence c) Morphologie ellipsoïdale maintenue stable même après avoir retiré les lames de verre ^[59].

Pour expliquer ce phénomène, les auteurs se sont basés sur la loi de Laplace. La loi de Laplace appliquée à des gouttelettes non sphériques caractérisées par deux rayons de courbures R_1 et R_2 , est donnée par la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{\sigma_1}{R_1} + \frac{\sigma_2}{R_2} \quad \text{II-8}$$

Avec ΔP la différence de pression entre le milieu intérieur et extérieur de la gouttelette, σ_1 et σ_2 les tensions de surface de la gouttelette et R_1 et R_2 les rayons de courbure.

L'interface d'un liquide ou d'un gaz à l'équilibre dans une émulsion H/E ou gaz-dans-eau (G/E) ne peut pas supporter des tensions de surface inhomogènes existant lorsque la morphologie des émulsions n'est pas sphérique. Cependant, lorsque les émulsions non sphériques sont stabilisées par une couche dense de particules, l'encombrement des particules aux interfaces peut vaincre la différence de tension de surface entre les parois des gouttelettes et les stabiliser. Dans ce cas, les auteurs ont attribué le comportement des nanoparticules denses recouvrant la surface à celui d'un « solide ».

Ce phénomène d'encombrement stérique est très répandu et a lieu avec des particules de latex ou d'oxyde de zirconium et s'étend jusqu'à quatre ordres de grandeur dans le cas des gouttelettes nano- et micrométriques. Son origine reste le sujet d'un débat intense. Selon Binks ^[60], il est dû à la présence de forces capillaires latérales causées par la déformation du fluide aux interfaces suite à l'effet de gravité (poids des particules et force d'Archimède). Dans ses travaux, Binks ^[60] a attribué aussi le genre de morphologies obtenues dans le cas des émulsions stabilisées par une couche dense de particules à une ondulation au niveau de la ligne de contact entre les trois phases due au mouillage non uniforme des particules. Une

autre suggestion est que la déformation est due à des forces d'origine électrostatique poussant les particules vers la phase aqueuse.

Anand Bala Subramaniam *et al.* [61] ont pu mettre aussi en évidence ce phénomène dans le cas de gouttelettes dégonflées en comprimant une goutte de bulles de gaz stabilisées par une couche dense de particules de polystyrène (Figure II-10). Suite à la compression, la bulle de gaz libère une certaine quantité de gaz et adopte une morphologie dégonflée stable. Ce résultat suppose que les particules stabilisantes se comportent comme un solide puisque la stabilité des bulles en présence de tensions de surface anisotropes est impossible dans le cas des émulsions conventionnelles. Ensuite, les auteurs ont pu démontrer que cette morphologie est sous tension puisque la morphologie sphérique a pu être reconstituée en introduisant un tensioactif anionique à une concentration proche de sa cmc.

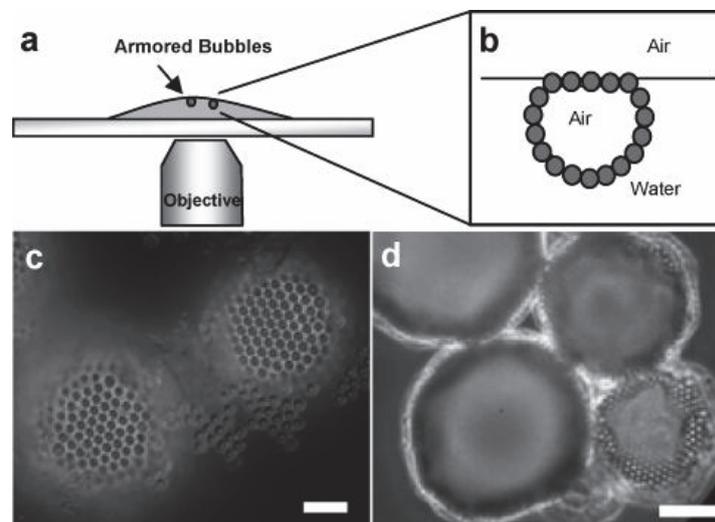


Figure II-10 : Gouttelettes de bulles de gaz stabilisées par une couche dense de particules de polystyrène. a) Schéma du dispositif expérimental, une gouttelette de bulles de gaz est placée sur une lame et visualisée par un microscope inversé. b) Les bulles de gaz montent à la surface de la gouttelette et se déforment en formant une face plane à l'interface. c et d) Les bulles de gaz libèrent une certaine quantité de gaz et adoptent une morphologie dégonflée avant de se déstabiliser. La capacité des gouttelettes à maintenir une forme non sphérique est typique d'un comportement de type « solide ». c) Vue de dessus (barre d'échelle = 16 μm) et d) vue de dessous, (barre d'échelle = 48 μm) [61].

La rigidité des interfaces dans les émulsions de Pickering a été également démontrée par Arditty *et al.* [62] en cisillant une émulsion inverse E/H stabilisée par des particules de silice hydrophobes dans l'entrefer d'un rhéomètre en géométrie cône-plan en présence de particules en excès dans la phase continue. Lorsque le cisaillement est stoppé, l'émulsion est prélevée et observée au microscope optique. Le cisaillement a permis de fragmenter les gouttelettes primaires en des gouttelettes de diamètre inférieur. Des gouttelettes de morphologie ellipsoïde prolata ont été ainsi obtenues. Les gouttelettes, étirées par le cisaillement et stabilisées par les

particules ne relaxent pas la forme (Figure II-11). De plus, la surface des gouttelettes présente une texture rugueuse. Les particules adsorbées à l'interface forment une « couche » rigide.

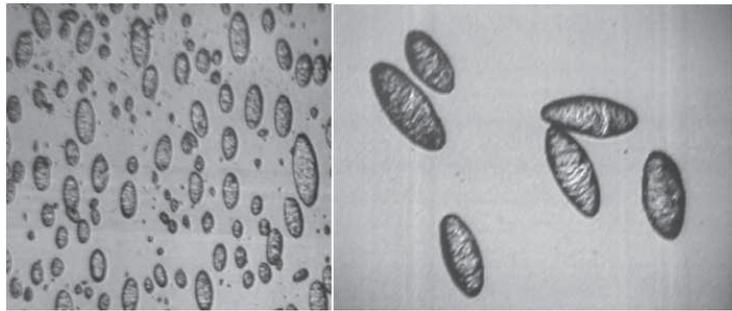


Figure II-11 : Image de microscopie optique d'une émulsion de Pickering E/H cisailée en présence d'un excès de particules dans la phase continue. Après arrêt du cisaillement, les gouttelettes ne relaxent pas la forme ^[62].

Afin d'étudier les propriétés mécaniques de surface d'une émulsion de Pickering, Datta *et al.* ^[63] ont développé une technique qui consiste à réduire le volume de la phase dispersée, ou autrement dit le volume des gouttelettes, de façon contrôlée. Pour ce faire, ils ont employé une phase dispersée dont la solubilité dans la phase continue est supposée égale à $\sim 0,17$ vol%. Lorsque celle-ci est mélangée avec une phase continue insaturée, une certaine quantité du liquide constituant la phase dispersée est pompée par osmose vers la phase continue jusqu'à ce que la solubilité limite de cette dernière soit atteinte (Figure II-4). Suite à ce pompage, une surface importante de la gouttelette se déforme et celles-ci adoptent une morphologie dégonflée ou froissée (« bucklée » en Anglais).

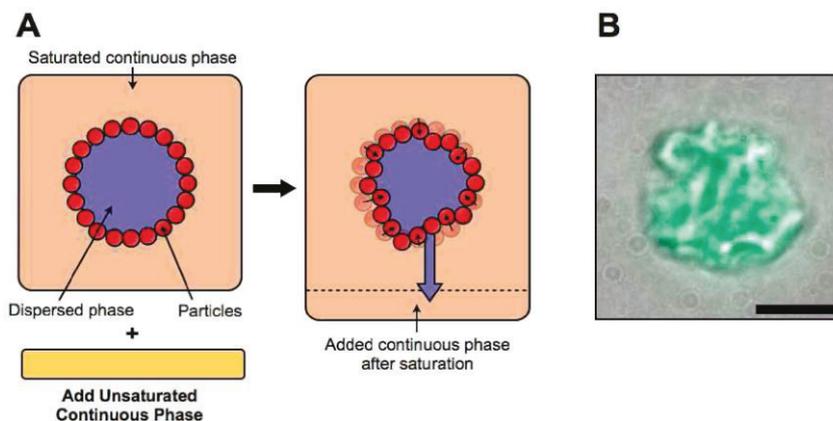


Schéma II-4 : (A) Schéma illustrant la réduction contrôlée du volume des gouttelettes d'une émulsion de Pickering stabilisée par des particules de silice enrobées par une couche d'alcane (B) image de microscopie optique d'une gouttelette dégonflée dont la phase dispersée est marquée par fluorescence (barre d'échelle 5 µm) ^[63].

Lorsque la quantité de liquide expulsée dans la phase continue augmente, la morphologie évolue de la forme « bucklée » vers une forme complètement froissée développant plus de zones de dépression. Les auteurs ont remarqué aussi que les gouttelettes qui sont de grosse

taille sont plus couvertes et se déforment plus facilement que celles qui sont plus petites [64]. Ces observations suggèrent que les nanoparticules colloïdales aux interfaces liquide/liquide se comportent comme un solide. En particulier, les contraintes capillaires associées aux morphologies complètement déformées adoptées par les gouttelettes sont contrebalancées par des contraintes en tension localisées assurées par les grains solides constituant l'écorce.

II.1.2.4 Facteurs expérimentaux influençant la stabilité des émulsions de Pickering

Plusieurs facteurs expérimentaux peuvent influencer la position de particules solides aux interfaces, et par conséquent la stabilité des émulsions de Pickering. Parmi ces facteurs, les plus importants sont la mouillabilité des particules, l'état de dispersion des particules, et la concentration en particules.

II.1.2.4.1 Mouillabilité des particules

Le traitement chimique de surface peut changer la mouillabilité. Par exemple, dans le cas de la silice, le traitement de la surface avec des chaînes hydrocarbonées la rend hydrophobe [25]. Selon le taux de substitution de groupements hydrophobes, il est possible d'obtenir toute une gamme de silices, hydrophiles, partiellement hydrophobes ou totalement hydrophobes. Par conséquent, l'angle de contact varie et influence la position des particules à l'interface et donc le type d'émulsion. Plusieurs exemples sont présentés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Relation entre la valeur de l'angle de contact et le type d'émulsion (rapport huile : eau égal à 1) pour différents types de particules de silice et d'huiles [25].

Type de particules	Huile	Θ_{he} (°)	Type d'émulsion
Silices hydrophiles	Dodécane	38	H/E
	Cyclohexane	37	H/E
	Myristate d'isopropyle	32	H/E
	Undécanol	38	H/E
Silices partiellement hydrophobes	Dodécane	83	H/E
	Cyclohexane	87	H/E
	Myristate d'isopropyle	101	E/H
	Undécanol	110	E/H
Silices hydrophobes	Dodécane	135	E/H
	Cyclohexane	135	E/H
	Myristate d'isopropyle	175	E/H
	Undécanol	151	E/H

Pour des phases aqueuses et huileuses données, les propriétés hydrophobe-hydrophile de la silice déterminent la stabilité de l'émulsion formée. Une stabilité optimale à l'échelle d'au moins trois ans est surtout obtenue en utilisant des particules ayant une hydrophobie « intermédiaire » (Tableau II-4). Des particules de silice hydrophiles ou très hydrophobes ne stabilisent pas efficacement les émulsions qui coalescent rapidement.

Tableau II-4 : Stabilité à la coalescence et taille moyenne des gouttelettes d'émulsion eau-toluène (1:1) stabilisées par des particules de silice de caractère hydrophobe différent. La concentration en silice est de 1% en poids. Adapté de Binks et Lumsdon^[65].

% Si-OH	Taille des gouttelettes d'émulsion (μm)	% de coalescence	Temps de coalescence
100	150	90	2 min
79	120	5	8 min
76	75	0	3 ans

La modification de la surface des particules peut aussi avoir lieu par adsorption de molécules amphiphiles à longues chaînes^[34, 66-68]. Par exemple, en modifiant la surface de particules minérales par adsorption de molécules amphiphiles *in situ*, Akartuna I *et al.*^[69] ont stabilisé des émulsions H/E en introduisant jusqu'à 40 vol% de particules inorganiques. Dans ce cas, différents oxydes métalliques ont été employés (Tableau II-5).

Tableau II-5 : Conditions utilisées pour fabriquer des émulsions H/E en présence de différentes particules inorganiques^[69]

Oxyde métallique	Diamètre des particules (d_{50}) (nm)	pH	Quantité de particules (Vol%)	Amphiphile	(mmol.L ⁻¹)	Quantité d'huile (Vol%)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	4,75	35	Acide propionique	131	70-80
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	9,9	35	Propyle gallate	100	72,2
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	65	4,75	20	Acide butyrique	85	81,9
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	65	9,9	20	Propyle gallate	70	81,9
SiO_2	80	10,4	35	Hexyle amine	60	72,2
Fe_3O_4	40	9,9	10	Octyle gallate	44	79,4

d_{50} = diamètre pour lequel 50% en masse des particules ont un diamètre supérieur équivalent, et les 5 autres % ont un diamètre inférieur équivalent.

Par exemple, dans le cas de l'alumine, des molécules à base d'acide carboxylique contenant entre deux et cinq atomes carbones peuvent d'un côté s'adsorber à pH 4,75 sur la surface des nanoparticules par interactions électrostatiques entre les groupements acide carboxylique et la surface métallique, et d'un autre côté augmenter l'hydrophobie des particules grâce à leur chaîne hydrocarbonée. La solubilité importante et la concentration micellaire critique élevée de ces molécules dans l'eau permettent la modification d'une concentration élevée de

nanoparticules de tailles submicroniques pour la stabilisation des émulsions. L'adsorption de ces acides sur les nanoparticules entraîne une diminution de la tension interfaciale H/E qui est encore plus prononcée que la longueur de la chaîne hydrocarbonée et la concentration en composés amphiphiles introduits augmentent. En effet, lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, les composés amphiphiles deviennent plus hydrophobes et auront davantage tendance à s'adsorber aux interfaces des gouttelettes ce qui entraîne une diminution de la tension interfaciale. De même, lorsque des concentrations plus élevées en composés amphiphiles sont introduites, une quantité plus importante est adsorbée aux interfaces ce qui se traduit par une meilleure stabilisation des émulsions et une diminution de la tension interfaciale H/E.

La concentration de molécules nécessaire pour assurer la stabilisation des émulsions dépend de la longueur de la chaîne alkyle comme l'indique la Figure II-12. Lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, une concentration plus faible sera nécessaire pour stabiliser les émulsions et lorsque la concentration et la longueur de la chaîne hydrophobe devient très importante, les particules s'aggrègent par interactions hydrophobes entre les particules. Par conséquent, le potentiel zeta diminue et la viscosité du milieu augmente ce qui gêne l'homogénéisation et la rupture des gouttelettes d'huile par cisaillement mécanique. D'un autre côté, il faut une concentration minimale et une hydrophobie suffisante pour que le composé amphiphile complexé par les nanoparticules d'alumine puisse stabiliser des émulsions.

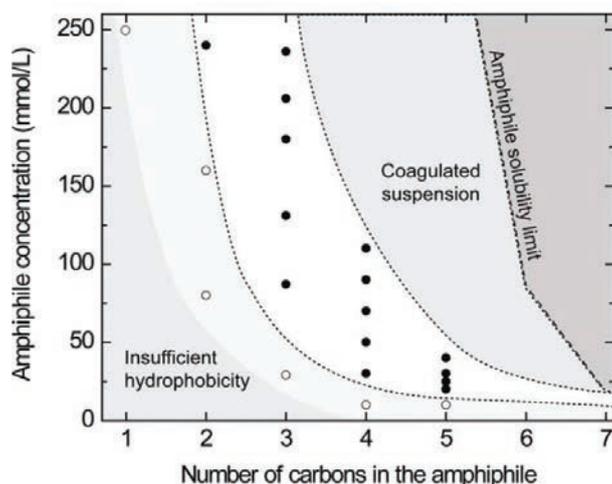
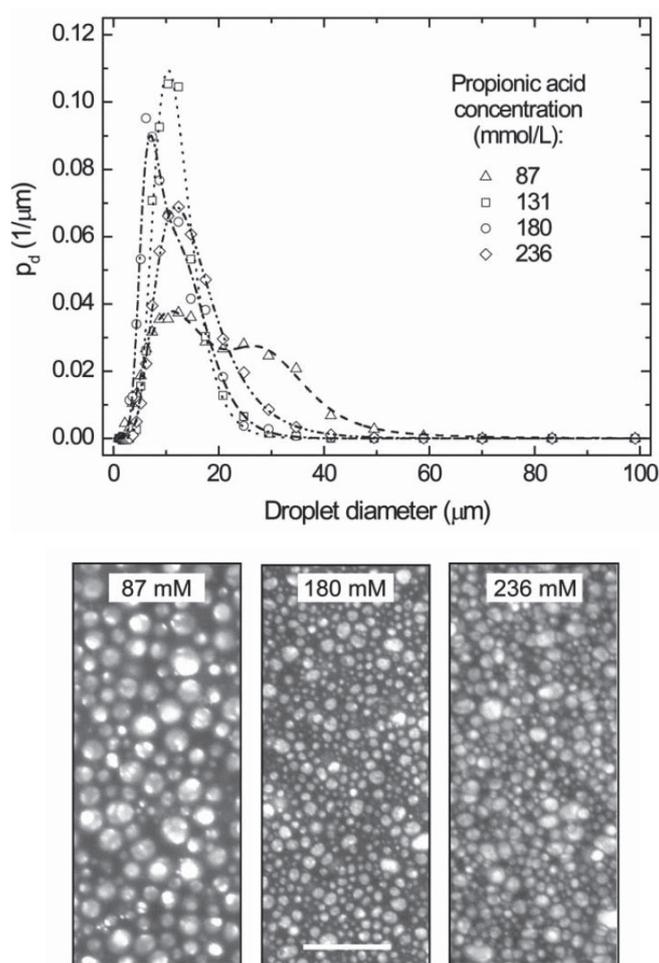


Figure II-12 : Diagramme indiquant en blanc les conditions nécessaires pour préparer des émulsions H/E stabilisées par des particules d'alumine modifiées par des acides carboxyliques à chaîne courte (72 vol% huile, 35 vol% alumine dans la phase aqueuse). Les symboles pleins font référence aux émulsions obtenues après 3 min de mélange et les symboles vides représentent des émulsions qui ont besoin d'un temps de mélange plus important pour que l'émulsion devienne stable^[70].

L'auteur a étudié aussi d'une manière plus détaillée l'influence de la concentration en acide propionique (AP) complexé sur la surface des particules d'alumine sur la stabilisation des émulsions. En effet, lorsque la concentration en AP est inférieure à 87 mmol.L^{-1} , l'émulsion présente une distribution bimodale avec des pics principaux correspondant à des tailles égales à $16,3$ et $30,9 \mu\text{m}$ (Figure II-13). Lorsque cette teneur augmente, la distribution de taille devient plus étroite et la taille moyenne des gouttelettes diminue jusqu'à $7 - 14 \mu\text{m}$. La légère augmentation de taille observée à une concentraion élevée (236 mmol.L^{-1}) est due à l'agrégation des particules par interactions hydrophobes ce qui entraîne une augmentation de la viscosité du milieu puisque les charges de surface des nanoparticules sont écrantées. Ceci gêne l'homogénéisation et la rupture des gouttelettes d'huile par cisaillement mécanique entraînant une légère déstabilisation de l'émulsion.



II.1.2.4.2 L'état de dispersion des particules

Les colloïdes portent des charges situées à leur surface. Ces charges attirent les contre-ions en solution dans l'eau qui forment la couche liée ou de Stern. A son tour, cette couche attire des contre-ions accompagnés d'une faible quantité d'ions : c'est la couche diffuse ou de Gouy. Il y a donc formation d'une double couche ionique, l'une accompagnant la particule lors de ces déplacements, l'autre se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard. Entre ces deux couches, il existe un potentiel électrostatique ou potentiel de Stern, qui varie en fonction de la distance à la surface du colloïde. Dans la couche liée, le potentiel de Stern décroît linéairement car les ions constitutifs sont empilés uniformément. En revanche, dans la couche de Gouy, le potentiel électrostatique varie de manière non linéaire, étant donné que la répartition ionique résulte d'un mélange aléatoire d'ions et de contre-ions. La valeur du potentiel à la surface de la couche de Stern est appelée potentiel zêta.

Les particules ayant un potentiel zêta supérieur à +30 mV ou inférieur à -30 mV sont stables du point de vue colloïdal. Ces valeurs sont les valeurs minimales pour lesquelles la répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les particules de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van der Waals prédominent. Pour qu'une particule colloïdale joue au mieux son rôle de stabilisant Pickering, la suspension colloïdale doit être à sa limite de stabilité c'est-à-dire que son potentiel zêta doit être compris entre -30 et +30 mV. Ainsi, les particules agrégées s'adsorbent plus fortement à l'interface et assurent une meilleure stabilisation des émulsions. Des particules qui ne sont pas floculées ont plus de mobilité à l'interface que des particules floculées ^[46]. Dans ce cas, la coalescence sera plus facile.

Dans leurs premiers travaux, Briggs *et al.* ^[71] ont montré que des particules faiblement floculées par du sel stabilisent efficacement des émulsions de type H/E. L'ajout de chlorure de sodium (NaCl), dans les émulsions stabilisées par des particules de silice hydrophobes, réduit le potentiel de surface et entraîne l'agrégation des particules de silice à cause de la diminution de la portée des forces de répulsion électrostatiques entre les particules. A faible concentration, la stabilisation de ces émulsions est assurée par la formation d'une couche dense et rigide de particules agrégées autour des gouttelettes, les empêchant de coalescer. Tandis qu'à forte concentration en NaCl, des agrégats plus grands et plus rigides se forment au sein de l'émulsion, entraînant la formation d'un réseau de plus en plus difficile à rompre. La formation d'un réseau tridimensionnel de particules dans la phase continue, conduit au piègeage des gouttelettes et les empêche d'entrer en contact. Cette dernière explication a été

proposée notamment pour des systèmes à base d'argiles, dans lesquels les gouttelettes sont immobilisées à cause de la forte viscosité de la phase aqueuse ^[72].

Dans certains systèmes, la structure des particules à l'interface des gouttelettes est influencée par le pH du milieu. Par exemple, un optimum de stabilité a été obtenu pour une émulsion stabilisée par des particules d'hydroxyde de magnésium et d'aluminium par ajustement du pH ^[73].

II.1.2.4.3 La concentration des particules

Dans la plupart des émulsions stabilisées par des particules solides, une couverture complète de la surface est nécessaire pour assurer la stabilisation des émulsions. Lorsque la concentration en nanoparticules augmente, la taille des gouttelettes diminue pour pouvoir adsorber plus de particules aux interfaces ^[25, 46, 69]. Toutefois, il existe une certaine limite pour laquelle la taille minimale est atteinte et telle qu'une concentration supérieure à cette limite n'aboutit pas à une meilleure stabilisation des émulsions. Dans ce cas, les particules en excès peuvent établir dans la phase externe de l'émulsion un réseau tridimensionnel entourant les gouttelettes. Cela améliore la stabilité en gênant le contact mutuel des gouttelettes ^[56, 74].

D'autres études ont démontré que des gouttelettes peuvent être stabilisées lorsque la surface n'est pas complètement couverte. Par exemple Midmore *et al.* ^[75] ont obtenu une émulsion H/E stable sans couverture totale des gouttelettes (taux de couverture = TC = 29%) en présence de particules de silice et d'un co-stabilisant qui est l'hydroxypropyl cellulose. Ne pouvant pas stabiliser les gouttelettes d'émulsion lorsqu'il est introduit tout seul, ce dernier participe au processus de stabilisation en entraînant la floculation partielle des nanoparticules en des agrégats qui empêchent la coalescence des gouttelettes par gêne stérique. L'auteur a démontré aussi que même pour des particules non complètement couvertes, la taille des particules diminue lorsque la concentration en silice augmente.

Dans le même contexte, Vignati *et al.* ^[54] ont réussi à stabiliser des émulsions H/E par de très faibles teneurs en silice de l'ordre de 5%. L'auteur a attribué la stabilisation des gouttelettes contre la coalescence par une redistribution et une concentration des particules aux interfaces de deux gouttelettes qui entrent en contact. Ceci est favorisé par la proximité des gouttelettes les unes des autres. Les particules dans la zone de contact formeraient dans certains cas une monocouche, suggérant l'adhésion simultanée d'une particule à deux gouttelettes distinctes. Ce mécanisme de pontage pourrait aider à maintenir les gouttelettes à une distance donnée, en empêchant un drainage du film présent entre les deux gouttelettes. Pour des quantités faibles

en particules, dans des conditions d'émulsification données, et lorsque la totalité d'interface créée n'est pas recouverte de particules, Arditty *et al.* [55, 76, 77] ont démontré que les émulsions subissaient le phénomène de coalescence limitée, jusqu'à atteindre la taille millimétrique. Autrement dit, la coalescence des gouttelettes entraîne la diminution de l'aire interfaciale et la coalescence continue jusqu'à ce que la surface des gouttelettes résultantes soit complètement recouverte de particules. Enfin, Yan et Masliyah ont démontré que des particules peuvent se trouver dans la phase continue de l'émulsion, même si la surface des gouttelettes n'est pas entièrement recouverte [38, 78].

En résumé, ces observations montrent qu'une concentration élevée en particules ne signifie pas toujours une couverture complète de la surface des gouttelettes et une couverture complète n'est pas une condition primordiale pour stabiliser des émulsions Pickering [28].

II.1.2.5 Domaines d'applications des émulsions de Pickering

La stabilisation Pickering permet de produire des matériaux très intéressants. Leurs applications sont toujours en cours de développement. Parmi les principales applications existantes, citons celle de Syngenta [79] qui a déposé un brevet sur l'utilisation de gouttelettes de pesticide stabilisées par des particules solides. Les émulsions de Pickering sont aussi utilisées dans le domaine pharmaceutique et cosmétique [80, 81] pour leur très bonne stabilité et leurs propriétés interfaciales spécifiques. En effet, la très bonne stabilité de ces émulsions due à une adsorption irréversible des particules est particulièrement intéressante dans le cas des émulsions multiples très souvent employées dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique [82]. L'ajout de particules dans des formulations cosmétiques peut améliorer leur texture, leur toucher et renforcer la protection contre les UV [80, 81].

Le séchage des émulsions stabilisées par des particules solides donne lieu par exemple à des matériaux poreux [76, 83]. Ces matériaux possèdent des propriétés intéressantes comme la rigidité, et la résistance à la température qui leur permettent d'être utilisés en tant que supports de catalyseurs et capteurs de gaz et d'humidité.

Enfin, les émulsions de Pickering peuvent être aussi polymérisées et constituer une étape préalable pour obtenir des matériaux composites. Dans ce cas, on peut envisager d'obtenir d'abord une émulsion H/E du monomère, stabilisée par des nanoparticules. Après une réaction de polymérisation radicalaire, on obtient des particules de latex entourées de particules minérales. Par exemple, une approche originale basée sur la complexation de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) par un organoalcoxysilane, le MPTMS, a été utilisée par

Sacanna *et al.* [84, 85] pour stabiliser des émulsions de ce même monomère. En effet, le MPTMS comporte une fonction méthacrylate polymérisable et des groupements alcoxysilyle qui après hydrolyse peuvent réagir avec la surface des particules d'oxyde de fer. L'étape clé de cette synthèse repose donc sur la condensation du MPTMS sur les nanoparticules d'oxyde de fer entraînant la formation de gouttelettes stabilisées par ces nanoparticules qui après polymérisation donnent lieu à la formation d'un latex stable. Les particules composites ainsi obtenues ont été ensuite encapsulées par une écorce de PMMA par ajout continu de MMA selon un procédé de polymérisation en émulsionensemencé (Schéma II-5). Des nanoparticules de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) ou de silice commerciale (Ludox) peuvent être aussi employées à la place des nanoparticules de magnétite.

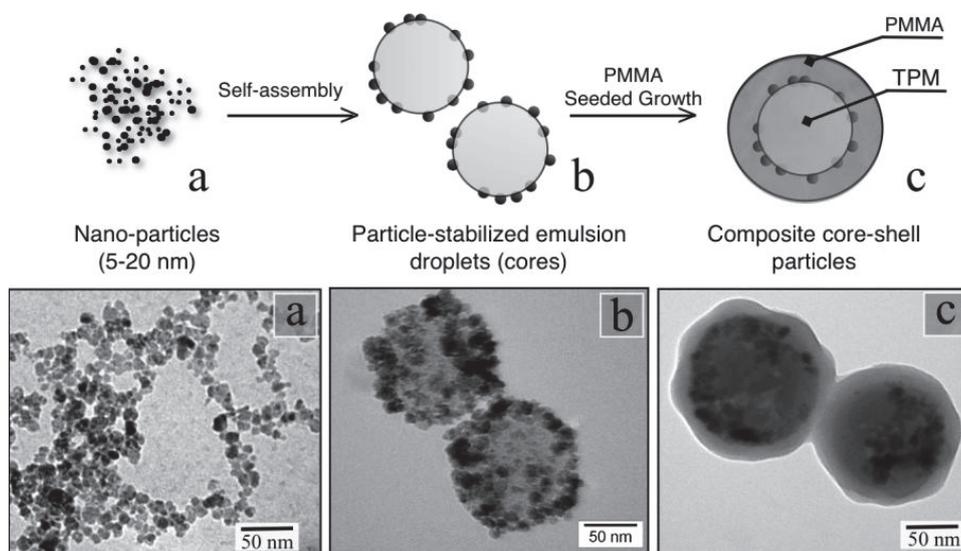


Schéma II-5 : Schéma de la synthèse de colloïdes cœur/écorce constitués d'un cœur de MPTMS stabilisé par des nanoparticules de magnétite et d'une écorce de PMMA [84, 85].

Plus récemment, des latex de polystyrène stabilisés par des particules d'oxyde de titane (TiO_2) ont été préparés [86] par polymérisation en émulsion Pickering photocatalytique sans ajout d'amorceur traditionnel. Afin d'augmenter l'affinité des nanoparticules de TiO_2 avec la surface des gouttelettes de styrène au moment de la sonication, les nanoparticules ont été modifiées par l'acide oléique et l'oléate de sodium. La complexation de ces nanoparticules par ces composés entraîne la floculation des nanoparticules en de petits agrégats indépendants plus hydrophobes que les nanoparticules de TiO_2 et possédant une énergie d'adhésion plus élevée du fait de leur taille plus importante [28, 87]. Cette énergie d'adhésion permet de contrebalancer le mouvement brownien des particules aux interfaces et donc d'assurer une meilleure stabilisation de l'interface. La modification de l'oxyde de titane par l'oléate de sodium est plus uniforme et les gouttelettes obtenues après sonication possèdent une distribution de taille plus étroite que celle obtenues en présence de l'acide oléique. Cette différence de stabilisation

des gouttelettes conduit à deux mécanismes de polymérisation différents. En effet, lorsque les gouttelettes sont stabilisées de façon uniforme par le TiO_2 , la nucléation a lieu uniquement dans les gouttelettes et l'hexadécane est emprisonné au centre des particules. Par conséquent, les particules de latex obtenues possèdent la même taille que les gouttelettes de départ ($D_p = 2$ à $3 \mu\text{m}$). En revanche, lorsque les gouttelettes ne sont pas bien stabilisées, certaines d'entre elles coalescent et servent de réservoir de monomère pour d'autres particules qui croissent dans la phase aqueuse. Par conséquent, deux populations de particules apparaissent dans le milieu : des particules nanométriques ($D_p = 300 \text{ nm}$) provenant d'une éventuelle nucléation secondaire et quelques particules de taille micrométrique provenant de la nucléation des gouttelettes.

Enfin, Bon *et al.* ^[88] ont montré qu'il était possible de former des particules composites par polymérisation de miniémulsions de Pickering stabilisées par des plaquettes de Laponite. Ce type de polymérisation étant l'une des deux voies envisagées dans ce travail de thèse, nous en donnons quelques exemples dans le paragraphe suivant.

II.1.2.6 Polymérisation de miniémulsions de Pickering

En 2007, Bon *et al.* ^[89] ont été parmi les premiers à effectuer la synthèse de latex hybrides organique/inorganique par polymérisation d'une miniémulsion de Pickering sans l'emploi de tensioactif. La stratégie de synthèse mise au point par cette équipe consiste à préparer d'abord une miniémulsion constituée de styrène et d'hexadécane stabilisée par des plaquettes de Laponite en l'absence de tensioactif et ensuite à la polymériser. L'adsorption des particules de Laponite sur la surface des gouttelettes est favorisée par l'ajout de NaCl dont le rôle est de comprimer la double couche électrique réduisant ainsi la portée des forces de répulsion électrostatique entre les particules de Laponite. Ceci entraîne la floculation partielle des plaquettes d'argile qui s'adsorbent plus fortement aux interfaces H/E. A l'issue de la polymérisation, un latex stable de diamètre compris entre 230 et 370 nm (pour une teneur en Laponite comprise entre 0,25 et 1,5%) et 5% de taux de solide, stabilisé et décoré en surface par les plaquettes de Laponites a pu être obtenu. Cependant, après polymérisation, une quantité non négligeable de plaquettes pouvant affecter à long terme la stabilité du latex est restée libre dans la phase externe de l'émulsion. Enfin, cette technique n'est pas adaptée à la polymérisation de monomères plus polaires et la polymérisation en présence d'amorceurs hydrosolubles telle que le KPS ou le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(diamidinopropane)

(AIBA) conduit à des conversions incomplètes et à la coagulation du latex. La même équipe a ensuite étendu le même système à d'autres particules inorganiques telles que la silice ^[90].

Ianchis *et al.* ^[91] ont reporté la polymérisation sans tensioactif d'une miniémulsion de styrène stabilisée par 5 types différents de Montmorillonite (MMT) modifiées par greffage d'alkyls silanes monofonctionnels sur les groupes OH situés sur les bords des plaquettes d'argile. La miniémulsion a été obtenue par sonication du mélange constitué de particules hydrophobisées dispersées dans la phase aqueuse avec du styrène. Les auteurs ont pu démontrer le rôle stabilisant des particules de MMT modifiées d'après les valeurs du potentiel zêta. En effet, celles-ci renseignent sur la nature de la surface et sur la présence ou non des plaquettes d'argile.

Wang *et al.* ^[92] ont reporté la synthèse de particules de latex stabilisées par des particules de Laponite pour des applications dans le domaine des adhésifs sensibles à la pression. Les films de latex sont produits en mélangeant des particules hybrides de poly(acide lactique) (PLA)-Laponite obtenues par polymérisation d'une miniémulsion de Pickering avec un latex standard de poly(acrylate de butyle-*co*-acide acrylique) (PABu-*co*-AA). L'ajout d'une faible quantité de particules hybrides PLA-Laponite (2,7%) a permis d'améliorer considérablement les propriétés d'adhésion.

Récemment Zhang *et al.* ^[93] ont étudié la polymérisation de gouttelettes de styrène stabilisées par des particules de silice modifiées par du méthacryloxy propyltriméthoxysilane (MPTMS). L'auteur a souligné l'influence de différents paramètres tels que le mouillage des particules, le pH de la suspension et la concentration des particules de silice sur la polymérisation et la morphologie finale des particules. Lorsque les particules de silice sont complètement hydrophiles, elles ont davantage tendance à rester dans la phase aqueuse qu'à venir stabiliser l'émulsion. De même, lorsque le pH de la suspension colloïdale est élevé, les répulsions électrostatiques entre les nanoparticules empêchent la formation d'une couverture dense à l'interface. Enfin, lorsque la concentration des particules est faible, les particules de latex sont moins couvertes. Ces trois conditions favorisent la nucléation secondaire de particules de polystyrène (PSty) dans la phase aqueuse entraînant la formation de particules polymère dépourvues de silice au détriment de la nucléation des gouttelettes stabilisées par les particules de silice et donc de la formation de particules composites de morphologie framboise.

Pour expliquer ce phénomène, les auteurs ont proposé le mécanisme de polymérisation suivant (Schéma II-6) :

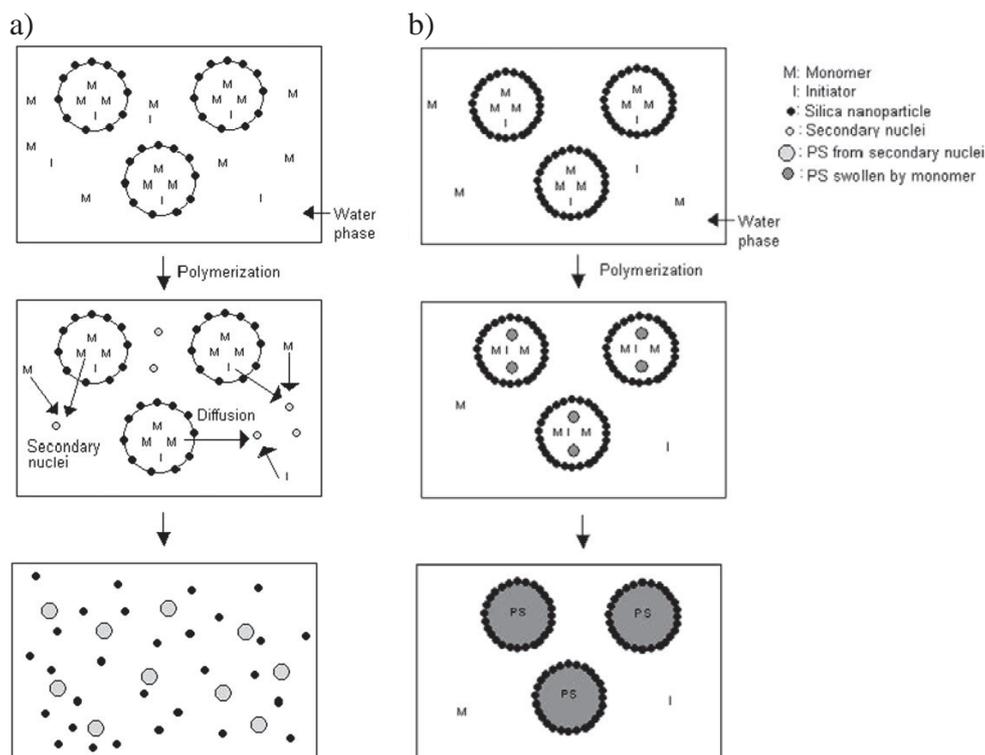


Schéma II-6: Représentation schématique du mécanisme de formation : a) des particules de PSty dépourvues de silice et b) des particules composites PSty/silice de morphologie framboise [93].

Lorsque la surface des gouttelettes est partiellement couverte, le monomère et l'amorceur contenus dans les gouttelettes diffusent à travers la couche de particules de silice vers la phase aqueuse par mûrissement d'Ostwald. Dans la phase aqueuse, les radicaux présents réagissent avec le monomère soluble dans l'eau formant ainsi des oligoradicaux. Ces oligomères croissent alors en phase aqueuse et forment des nucléi ou particules primaires stabilisées par les fragments d'amorceurs chargés. Ces particules primaires possédant une surface spécifique plus importante que les gouttelettes vont capturer les radicaux et consommer le monomère de la phase aqueuse plus rapidement que les radicaux qui sont dans les gouttelettes. Il en résulte une diffusion rapide du monomère contenu dans les gouttelettes vers les particules nucléées. Les gouttelettes de monomère jouent le rôle de réservoir de monomère et vont se vider progressivement. Finalement, seules des particules secondaires de PSty ne comportant pas de silice vont se former. En revanche, lorsque la surface des particules est complètement couverte, les phénomènes de diffusion du monomère n'ont pas lieu et les gouttelettes de monomère sont le seul site de polymérisation ce qui permet d'aboutir exclusivement à la formation de particules composites PSty/silice de morphologie framboise.

Dans le même contexte, des particules composites ZnO/PSty ont été synthétisées par polymérisation de gouttelettes de styrène stabilisées par des nanoparticules d'oxyde de zinc ^[94]. Deux types d'amorceurs ont été utilisés dans cette étude. Un amorceur hydrophobe introduit à l'intérieur des gouttelettes : l'AIBN et un amorceur hydrophile: le KPS. Lorsque l'AIBN est employé, la réaction a lieu principalement à l'intérieur des gouttelettes de monomère et conduit à la formation de particules de PSty stabilisées par les nanoparticules de ZnO. Lorsque le KPS est employé, une nucléation secondaire de particules stabilisées par les fragments issus de l'amorceur dans la phase aqueuse peut aussi avoir lieu. Afin de prévenir ces réactions secondaires, les auteurs ont suggéré d'introduire une teneur plus importante en styrène. Dans ce cas, le nombre de gouttelettes stabilisées par les nanoparticules d'oxyde de zinc augmente et la nucléation des gouttelettes est favorisée au détriment de la nucléation secondaire. Néanmoins dans ce cas, le rapport ZnO/PSty diminue et les gouttelettes sont stabilisées par une teneur plus faible de ZnO. Des particules de ZnO encapsulées par emprisonnement à l'intérieur de particules de PSty coagulées se forment. Au final trois types de morphologies sont obtenues : des particules de PSty stabilisées par des nanoparticules de ZnO résultant de la nucléation des gouttelettes de départ, des particules de PSty obtenues par nucléation secondaire et des particules de ZnO encapsulées à l'intérieur de particules de PSty coagulées et obtenues par nucléation secondaire coagulative (Schéma II-7).

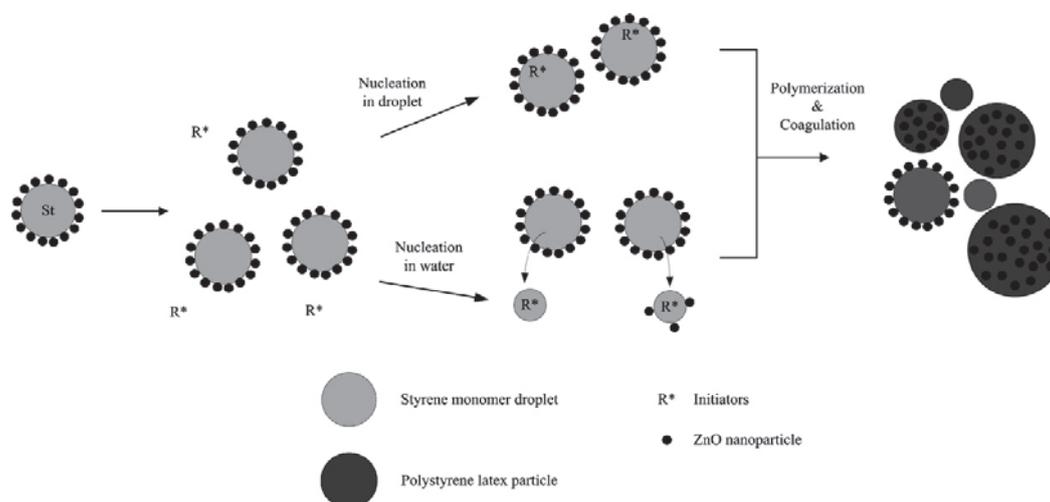


Schéma II-7 : Mécanisme de polymérisation de gouttelettes de styrène stabilisées par des nanoparticules de ZnO et amorcée par le KPS ^[94].

Citons aussi les travaux de Zhang *et al.* ^[95] qui ont synthétisé des capsules bicouches magnétiques composées d'un cœur d'héxadécane de diamètre compris entre 0,8 μm et 2 μm entourée d'une écorce magnétique de 140 nm d'épaisseur et stabilisées par des particules de silice. Les gouttelettes ont été obtenues par sonication d'un mélange composé d'une phase

organique contenant des nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4) dispersées dans un mélange de styrène, de 4-vinylpyridine et d'hexadécane et d'une phase aqueuse contenant de la silice modifiée par du MPTMS. La polymérisation a été effectuée en utilisant l'AIBN comme amorceur. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation, le polymère contenant les nanoparticules magnétiques, insoluble dans l'hexadécane, se sépare et se positionne à l'interface H/E donnant lieu à la formation de capsules. Ces capsules ont été utilisées ultérieurement pour étudier la cinétique de libération de principes actifs tels que l'ibuprofène.

Dans le même ordre d'idée, Cao *et al.* ^[96] ont décrit la synthèse de microcapsules de morphologie framboise obtenues en polymérisant une miniémulsion de styrène, divinylbenzène (DVB), 4-vinylpyridine (4-VP) et hexadécane stabilisée par des nanoparticules silice. L'auteur a étudié l'influence de différents paramètres sur la stabilité de la miniémulsion tels que le pH, la taille et la teneur en silice et la quantité de 4-VP introduite. Par exemple, la valeur du pH qui permet d'accéder à une stabilisation optimale des gouttelettes tout en diminuant la quantité de 4-VP dans la phase aqueuse est de 9,5. En effet, des liaisons hydrogène entre la silice et la 4-VP ne peuvent s'établir que lorsque la 4-VP est non ionisée, c'est-à-dire pour un $\text{pH} > 7$. Cependant, pour un pH proche de 7, la 4-VP aura une forte affinité pour la silice présente dans la phase aqueuse. C'est ainsi qu'une quantité non négligeable de 4-VP va migrer dans la phase aqueuse au lieu de rester dans les gouttelettes et entraîner par la suite une nucléation secondaire de particules au cours de la polymérisation. En même temps, un pH très élevé (par exemple $\text{pH} = 10$) entraîne la déprotonation des groupes Si-OH de la silice ce qui affecte l'adsorption de la silice sur les gouttelettes. Les gouttelettes ainsi formées, et stabilisées par une faible teneur en silice, coalescent au cours de la polymérisation. Les auteurs ont étudié aussi l'influence de certains paramètres sur la morphologie finale du latex tels que le pH, la quantité en hexadécane et de DVB introduite ainsi que la quantité de 4-VP. La présence de 4-VP en grande quantité dans la phase aqueuse favorise la formation de particules sphériques au détriment des vésicules. Une solution à ce problème consiste à diminuer la vitesse de sortie des radicaux dans la phase aqueuse en augmentant la teneur en DVB.

Dans presque tous les cas étudiés ci-dessus, la stabilité de l'émulsion est un point important qui conditionne la stabilité du latex final et qui peut influencer la polymérisation. Plusieurs paramètres peuvent influencer cette stabilité tels que le traitement chimique de surface, le pH, l'ajout d'un sel et la concentration des nanoparticules. Ces différents paramètres doivent être optimisés de façon à assurer non seulement la stabilisation du latex au cours de la

polymérisation mais aussi à favoriser la nucléation des gouttelettes au détriment d'une nucléation secondaire éventuelle.

En résumé, jusqu'à présent, très peu de travaux sur les miniémulsions de Pickering et leur polymérisation ont été publiés. Les quelques exemples cités plus haut montrent qu'il s'agit d'une voie de synthèse intéressante qui permet d'obtenir des particules composites ou des capsules de morphologies framboise dans lesquelles les particules inorganiques se substituent au tensioactif et jouent le rôle de stabilisant. Au travers de cette étude bibliographique, on remarque que la majorité des études sont basées sur l'utilisation du styrène et se limitent à des faibles taux de solide. Enfin, si divers types de nanoparticules inorganiques ont été utilisés pour jouer le rôle de stabilisant Pickering, il est important de noter qu'aucune étude ne fait mention de l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de cérium.

Des latex stabilisés par des nanoparticules inorganiques peuvent être aussi synthétisés directement par polymérisation en émulsion en présence de nanoparticules inorganiques. Cette technique est avantageuse par rapport à la polymérisation en miniémulsion puisqu'elle ne nécessite pas de puissantes techniques d'homogénéisation mécanique dans la formation des gouttelettes, telles que l'utilisation de sondes à ultrasons, et peut s'effectuer en une seule étape. Les différentes stratégies utilisant cette technique sont détaillées dans le paragraphe suivant.

II.1.3 Latex « Pickering »

La capacité de particules solides inorganiques à stabiliser des particules de latex n'est pas nouvelle. Armes a présenté, au début des années 1990, l'intérêt de la stabilisation de particules de latex par des particules inorganiques. Dans ses travaux, il a décrit la synthèse de latex de copolymères vinyliques stabilisés par des nanoparticules de silice ^[97-99]. La taille finale des particules est plus petite que le diamètre des gouttelettes d'émulsion, ce qui indique la présence d'une autre voie de polymérisation que celle des miniémulsions de Pickering. Depuis, une grande variété de particules inorganiques a été utilisée dans le but de stabiliser efficacement des latex polymère en l'absence de tensioactif moléculaire. Cette technique de synthèse est connue sous le nom de « Polymérisation Pickering » par analogie avec la stabilisation des émulsions par des particules inorganiques ^[31]. Dans cette méthode, les monomères sont émulsionnés dans une dispersion aqueuse de particules inorganiques qui stabilisent les particules hybrides en s'adsorbant à leur surface et en formant ainsi une écorce protectrice.

La synthèse de latex nanocomposites par polymérisation en émulsion sans tensioactif suscite un intérêt croissant depuis quelques années aussi bien dans l'industrie que dans le milieu académique, notamment parce qu'elle simplifie les étapes de purification et améliore les propriétés mécaniques des films polymère issus de ces latex.

Plusieurs stratégies ont été employées pour synthétiser ce type de latex nanocomposite. Nous en donnons ci-dessous quelques exemples en fonction du type de nanoparticules inorganiques utilisées.

II.1.3.1 Silice

Armes ^[100] a utilisé la stratégie du co-monomère auxiliaire présentant une forte affinité avec la surface de particules de silice pour former des particules de latex nanocomposites silice/polymère de morphologie framboise. Ainsi, il a utilisé la 4-VP, dont les fonctions amine présentent un caractère fortement basique permettant d'établir des interactions de type acide-base avec les groupements hydroxyle fortement acides présents à la surface des nanoparticules de silice de 20 nm de diamètre. Selon cette stratégie, la synthèse ne nécessite pas l'ajout de tensioactif ; les particules de latex sont stabilisées par les particules de silices adsorbées à leur surface. Dans les premiers travaux, la réaction de polymérisation est amorcée par le KPS à 60 °C.

La même stratégie a été utilisée pour copolymériser la 4-VP avec le méthacrylate de méthyle (MMA), le styrène (Sty), l'acrylate ou le méthacrylate de *n*-butyle (*n*BuA, *n*BuMA) ^[97, 101]. Dans le cas de l'acrylate de *n*-butyle, le film résultant présente une bonne transparence même pour des teneurs élevées en silice ainsi qu'une faible reprise en eau. Ces nanocomposites sont très intéressants pour l'élaboration de revêtements résistants à l'abrasion et retardateur de flamme. Récemment, ces mêmes particules composites silice/P(4-VPy) légèrement réticulées ont été utilisées avec succès pour la stabilisation d'émulsions de type H/E à pH 8. Ces particules nanocomposites sont sensibles au pH et entraînent la déstabilisation de l'émulsion lorsque le pH diminue ^[27, 102].

Dupin *et al.* ^[103] ont employé une autre stratégie qui consiste à modifier la surface des nanoparticules de silice (de diamètre 20 nm) par un amorceur cationique tel que l'AIBA pour synthétiser un latex nanocomposite poly(2-vinylpyridine)/silice. Ce sont les interactions électrostatiques fortes entre l'amorceur cationique et les charges négatives de surface de la silice qui créent le lien entre les particules inorganiques et les particules de latex formant ainsi des colloïdes polymère/silice de morphologie framboise. Cette stratégie leur a permis

d'incorporer un maximum de silice à la surface des particules de latex et de diminuer la quantité de silice non agrégée. Cette approche a été utilisée aussi en l'absence de comonomère auxiliaire, et en utilisant un sol de silice fonctionnalisé dans le glycérol (de diamètre 7 ou 12 nm) et disponible commercialement ^[104-106]. Ce protocole optimisé a été extrapolé au copolymère poly(styrène-*co*-ABu) ^[99].

Chen *et al.* ^[107, 108] ont mis à profit des interactions acide/base et électrostatiques entre la silice et le 1-vinylimidazole (1-VID) d'une part et la silice et le 2-(methacryloyl) éthyl triméthyl chlorure d'ammonium (MTC) d'autre part, pour synthétiser des particules composites silice/PMMA de morphologie framboise sous réserve qu'une quantité suffisante de comonomère soit utilisée. Les particules de silice de tailles nanométriques ($D = 10$ et 20 nm) sont situées à la surface des particules de latex, comme l'illustre le cliché de microscopie électronique en transmission (MET) (Figure II-14). A noter que cette stratégie a été également appliquée à des particules de silice de dimensions supérieures. Cela nécessite alors d'ajouter une certaine quantité de tensioactif pour stabiliser les particules de latex ainsi obtenues ^[109].

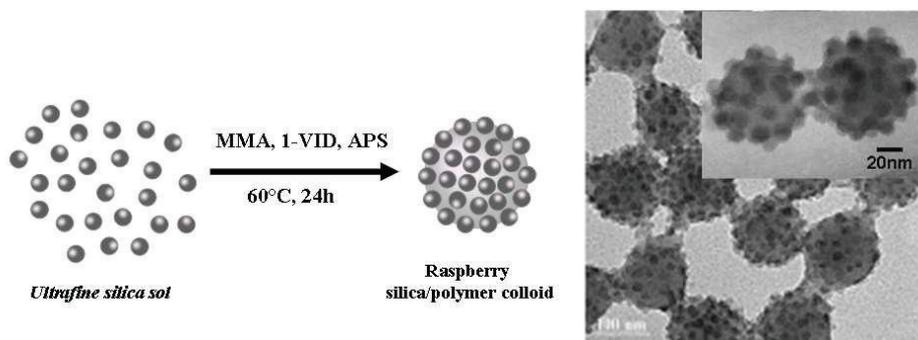


Figure II-14: Schéma illustrant le principe de formation de particules composites silice/PMMA par polymérisation en émulsion sans tensioactif, en utilisant le 1-VID comme co-monomère auxiliaire et image MET des particules de latex de morphologie framboise ainsi obtenues ^[107, 108, 110].

Zang *et al.* ^[111] ont reporté la synthèse d'un latex à 40% de taux de solide par polymérisation en émulsion de l'acrylate de *n*-butyle, du méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) et de l'acide acrylique (AA) en l'absence de tensioactif et en présence d'une suspension colloïdale de particules de silice nanométriques ($D = 12$ nm). Cela constitue à notre connaissance le premier exemple de synthèse de particules de latex hybrides polymère-silice sans tensioactif avec un taux de solide aussi élevé.

Un autre cas particulier intéressant est celui du travail récent de Colver *et al.* ^[112] qui est basé sur la synthèse de latex de PMMA stabilisés par des nanoparticules de silice Ludox de diamètre 25 nm. Dans ce travail, le pH de la suspension, maintenu à 5,5 environ, est la clé du processus pour assurer la formation de particules de morphologie framboise et uniformément distribuées

en taille. Bien que les auteurs n'aient pas discuté ce point en détail, ils ont insisté sur le fait que le taux de solide peut être augmenté jusqu'à 45%. Cependant, pour des raisons inconnues, la stratégie s'est révélée infructueuse dans le cas du styrène et de l'ABu. Ceci montre qu'un travail supplémentaire est nécessaire pour appréhender la nucléation des particules ainsi que de la stabilisation dans ces systèmes.

Enfin, d'autres résultats pertinents associés à cette partie sont ceux de Sheibat-Othman et Bourgeat-Lami ^[113] sur la synthèse de particules de latex de polystyrène stabilisés par des particules de silice Ludox et/ou Klebosol en présence d'un macromonomère de PEG (PEGMA, $M_n = 1080$ et 2080 g.mol^{-1}). Contrairement aux travaux antérieurs de Colver *et al.* ^[112], des polymérisations effectuées dans des conditions basiques ont conduit à un latex stable en utilisant la silice Ludox et le styrène comme monomère. Le macromonomère PEGMA joue probablement un rôle déterminant qui rend les deux systèmes très différents d'un point de vue physico-chimique, bien que des ingrédients similaires aient été utilisés. Même si la polymérisation des gouttelettes de monomère est peu probable en raison de la grande taille des gouttelettes d'émulsion par rapport à la taille des particules composites, les auteurs ont montré que les gouttelettes de monomère pouvaient concurrencer efficacement l'adsorption de la silice menant à une certaine instabilité temporaire pendant la polymérisation. Outre ces aspects physico-chimiques, l'étude a également souligné l'importance de l'agitation sur la vitesse de réaction et la stabilité des particules et a montré que, sous certaines conditions, les particules de silice formaient une barrière à l'entrée des radicaux et conduisaient à une diminution de la vitesse de polymérisation.

Très récemment, Huan Ma *et al.* ^[114] ont décrit l'influence de la nature de l'amorceur sur la morphologie d'un latex PSty/PNIPAAm stabilisé par des nanoparticules de silice (sous forme d'une dispersion de nanoparticules de 10 à 15 nm de diamètre dans le 2-isopropanol avec un taux de solide de 30 wt%, connue sous le nom de IPA-Sty). Lorsqu'un amorceur neutre, tel que le VA-086, est employé, des particules monodisperses stabilisées par des particules de silice sont obtenues. Cependant, l'emploi d'un amorceur anionique tel que le KPS donne lieu à un mélange de particules de tailles submicroniques à peine couvertes par des nanoparticules de silice en présence de particules micrométriques couvertes par une couche dense de silice. En effet, en présence d'un amorceur neutre tel que le VA-086 et en l'absence de micelles, la nucléation de particules primaires se fait principalement par nucléation homogène. En absence de tensioactif, les nucléi ou les particules primaires formées dans la phase aqueuse sont stabilisées par les nanoparticules de silice qui viennent s'adsorber à leur surface. La croissance des particules dans la phase aqueuse se poursuit par diffusion du monomère des gouttelettes

vers les particules nucléées conduisant à la formation de particules de tailles submicroniques stabilisées par les nanoparticules de silice (Figure II-15-a). En revanche, lorsqu'un amorceur anionique comme le KPS est employé, les particules primaires nucléées sont stabilisées par les fragments issus de l'amorceur et la répulsion électrostatique entre les résidus d'amorceur anionique et les nanoparticules de silice chargées négativement empêche ces dernières de venir stabiliser les particules de latex (Schéma II-8). Dans ce cas, des particules de taille submicronique et faiblement couvertes de silice sont obtenues. La présence de grosses particules de taille micronmétrique couvertes par une couche dense de particules implique la nucléation de certaines gouttelettes de monomère initialement présentes dans le milieu et stabilisées par des particules de silice (Figure II-15-b).

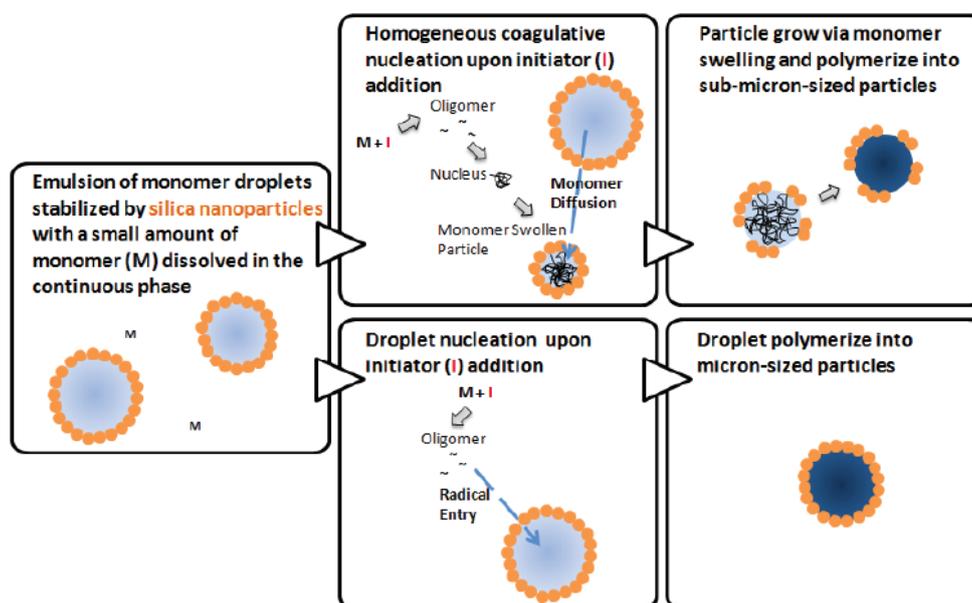
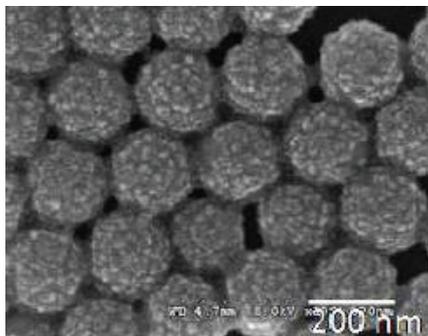


Schéma II-8 : Schéma illustrant les deux mécanismes de polymérisation en émulsion Pickering possibles ^[114].

a)



b)

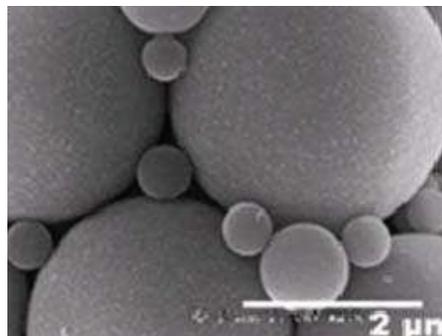


Figure II-15 : Image MEB des particules de PSty/PNIPAAm-silice obtenues en utilisant a) le KPS et b) le VA-086 comme amorceur ^[114].

II.1.3.2 Argile

Parmi la grande variété de particules inorganiques capables de stabiliser des particules de latex, les argiles sont particulièrement intéressantes en raison de leur capacité à s'accumuler aux interfaces ^[115]. Les latex nanocomposites ainsi obtenus peuvent trouver des applications dans le domaine des adhésifs et des peintures. En 2001, Choi *et al.* ^[116] ont reporté la synthèse de latex nanocomposites PMMA-MMT par polymérisation en émulsion en l'absence de tensioactif et en présence d'un comonomère auxiliaire qui est le 2-acrylamido-2-méthyle-1-propanesulfonate (AMPS). Cependant, l'auteur n'a pas mis l'accent sur le rôle stabilisant des argiles. Park *et al.* ^[117] ont synthétisé des latex nanocomposites PMMA/MMT par polymérisation en émulsion sans tensioactif pour des applications dans le domaine de l'optique. Toutefois, les auteurs se sont concentrés sur les propriétés et n'ont pas mentionné l'aspect colloïdal. Dans la même période, Lin *et al.* ^[118] a étudié la synthèse de latex de PMMA de diamètres compris entre 300 et 600 nm amorcés par le KPS, et stabilisés par des feuillets d'argile (MMT). Les auteurs ont montré que l'intercalation du KPS dans les feuillets d'argile constitue la force motrice qui permet à la polymérisation d'avoir lieu à la surface des particules inorganiques. Cependant, la stabilisation n'a lieu que pour des teneurs élevées en MMT et les latex présentent, par ailleurs, des faibles taux de solide.

En utilisant une approche originale, Zang *et al.* ^[119] ont reporté récemment la synthèse de particules de PMMA stabilisées par des plaquettes de MMT intercalées par le poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle) (PDMAEMA). Le PDMAEMA est synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée (ici l'ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization) en utilisant un amorceur cationique introduit précédemment dans l'espace interfoliaire de la MMT. Les plaquettes d'argiles fonctionnalisées par le PDMAEMA ont été ensuite utilisées pour stabiliser des particules de PMMA synthétisées par polymérisation en émulsion amorcée par le reste de l'amorceur présent à la surface des argiles.

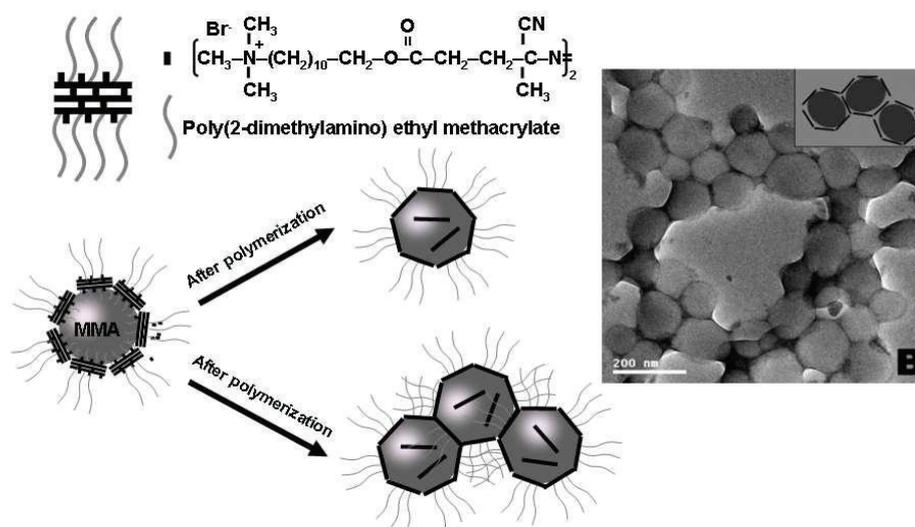


Figure II-16 : Schéma illustrant la synthèse de latex de PMMA stabilisés par des nanoparticules de MMT complexées par du PDMAEMA par polymérisation en émulsion sans tensioactif, à droite : image MET des particules composites PMMA/MMT obtenues ^[119].

Bourgeat-Lami *et al.* ont décrit récemment la synthèse de particules de latex filmogènes P(Sty-*co*-ABu) à haut taux de solide (40%) par polymérisation en émulsion en présence de plaquettes de Laponite fonctionnalisées par un macromonomère de PEG (PEGMA). La teneur de Laponite introduite influence la vitesse de polymérisation qui est d'autant plus élevée que la concentration en Laponite augmente. D'autre part, la stabilité colloïdale des particules de latex dépend de la teneur en Laponite et du taux de solide. A haut taux de solide, un latex stable est obtenu lorsque la teneur en Laponite introduite est faible puisque une teneur élevée conduit à l'agrégation des plaquettes et à la formation d'un gel. Enfin, les clichés de MET révèlent que les plaquettes de Laponite sont bien localisées à la surface des particules de latex. Des films transparents et homogènes avec un excellent état de surface et de bonnes propriétés mécaniques ont été obtenus par coalescence des latex.

II.1.3.3 Autres particules inorganiques

La stabilisation de latex par des particules inorganiques ne se limite pas à l'utilisation de la silice ou des argiles. D'autres types de nanoparticules inorganiques ont été également étudiés. Par exemple, l'oxyde de titane a été utilisé par Song *et al.* pour l'élaboration de particules de polystyrène par polymérisation en émulsion photocatalytique. Cette technique consiste à utiliser une suspension aqueuse de TiO₂ (Anatase) comme stabilisant pour amorcer la photopolymérisation du styrène ^[120]. En l'absence d'un agent complexant, la taille des particules de latex augmente lorsque la teneur en styrène augmente et le latex fini par se

déstabiliser. En introduisant une quantité optimisée d'agent réticulant comme le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), des particules de latex de taille égale à 830 nm avec une faible polydispersité ont pu être synthétisées.

En complexant la surface du TiO_2 par l'acide acrylique (AA), l'auteur a réussi à réduire la taille des particules de PSty jusqu'à 100 nm (Figure II-17).

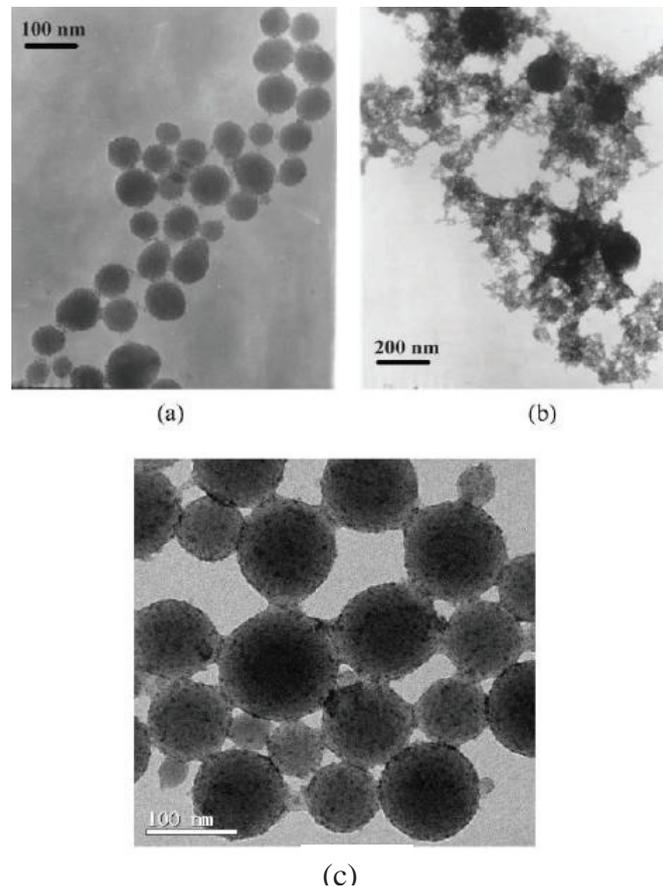


Figure II-17 : Images MET des particules de PSty préparées en employant différents teneurs en AA : (a) $m_{AA} = 0,05$ g (b) $m_{AA} = 0,5$ g et (c) image MET-HR de (a) ^[120].

Les latex obtenus sont stables et les particules de TiO_2 apparaissent distribuées uniformément sur la surface des particules de PSty. En se complexant à la surface du TiO_2 par l'intermédiaire des groupes carboxyliques, l'AA permet d'augmenter l'affinité du TiO_2 avec la surface des particules de PSty grâce à son groupe vinylique et de consolider la liaison avec la surface des particules en se copolymérisant avec le styrène. Toutefois, lorsque la teneur en AA augmente beaucoup ($[AA] = 0,5$ g/100 g eau), le latex se déstabilise et du PAA se forme dans la phase aqueuse.

L'auteur a préparé aussi des particules de PSty en utilisant des particules de dioxyde de titane modifiées par un monomère anionique, il s'agit du styrène sulfonate de sodium (NaSS). L'interaction électrostatique entre les groupes sulfoniques du NaSS chargé négativement et les

nanoparticules chargées positivement permet d'améliorer la stabilité des particules de latex obtenues dont la taille est aux alentours de 120 nm et dont la surface est fortement chargée [121].

II.1.4 Conclusions et objectifs

Nous avons reporté dans cette étude bibliographique deux stratégies de synthèse de latex nanocomposites stabilisés par des particules inorganiques sans l'emploi de tensioactif.

La première stratégie est basée sur la polymérisation d'une miniémulsion de Pickering. Nous avons tout d'abord présenté les différents paramètres pouvant contrôler l'arrangement de particules inorganiques autour de gouttelettes et influencer par conséquent la stabilité des émulsions. Ainsi :

- Le mouillage partiel des particules inorganiques par les deux phases de l'émulsion est nécessaire pour favoriser leur adsorption à l'interface.
- La concentration des nanoparticules inorganiques influence la stabilité des émulsions : à forte concentration, la taille des gouttelettes décroît progressivement avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules. Cependant, une concentration élevée en nanoparticules ne signifie pas toujours une couverture complète de la surface des gouttelettes et une couverture complète n'est pas une condition primordiale pour stabiliser des émulsions de Pickering.
- Les émulsions cinétiquement stables sont obtenues avec des particules agrégées en volume et la floculation peut être provoquée par addition de sel, en changeant le pH ou encore par traitement chimique de la surface des nanoparticules inorganiques.
- La forme des gouttes stabilisées par des particules colloïdales n'est pas toujours sphérique. De nombreuses études ont révélé l'existence de gouttes déformées de façon permanente.

Enfin, tous les paramètres qu'on vient de citer influencent non seulement la stabilité des gouttelettes de monomère mais aussi la stabilisation du latex final après polymérisation de la miniémulsion.

La deuxième stratégie est basée sur la polymérisation en émulsion en présence de nanoparticules inorganiques. Différentes particules inorganiques ont été employées pour stabiliser des particules de latex et à chaque fois le choix de l'agent de couplage et des

conditions de synthèse permettant une optimisation du mode de stabilisation, dépend largement du type de particules minérales et de la nature du monomère.

Jusqu'à présent, le CeO_2 n'a pas été encore employé pour stabiliser des émulsions ou des particules de latex. Pourtant ce dernier peut parfaitement jouer le rôle de stabilisant en raison de ses dimensions nanométriques et de sa surface chargée positivement à pH acide. Parmi les exemples de particules inorganiques, il présente un grand intérêt en raison de ses propriétés oxydo-réductrices uniques, de résistance à l'abrasion et de filtre anti-UV ^[122-125]. Il est actuellement utilisé dans les vernis pour bois, le polissage du verre ou encore dans les pots catalytiques où il intervient comme un catalyseur de carburant ^[123, 126]. Rajoutons à ceci le fait que plusieurs types de molécules comme celles contenant des groupements acide carboxylique peuvent développer des interactions fortes avec les groupes de surface de l'oxyde de cérium (cf. chapitre I, paragraphe I.6). Ces composés peuvent être utilisés pour favoriser l'adsorption des particules de CeO_2 soit à la surface de gouttelettes de monomère soit à la surface de particules de latex et donc permettent d'envisager des voies de synthèse de nanocomposites à base de CeO_2 selon les deux stratégies mentionnées plus haut.

Dans les deux cas de figure, nous avons utilisé l'acide méthacrylique (AMA) à la fois comme agent complexant afin d'améliorer l'affinité des particules de CeO_2 avec la surface des gouttelettes de monomère ou celle des particules de latex et comme co-monomère auxiliaire afin de renforcer la liaison entre les particules inorganiques et les particules polymère ainsi obtenues. Ces deux stratégies de synthèse sont détaillées dans les lignes qui suivent.

II.2 Synthèse et caractérisation de latex nanocomposites sans tensioactif stabilisés par des nanoparticules de CeO₂

Dans les paragraphes suivants, nous allons tout d'abord présenter le sol de CeO₂ que nous avons utilisé au cours de cette étude, et gracieusement mis à notre disposition par la société Rhodia ^[127]. Nous présenterons ensuite la première stratégie envisagée pour la synthèse de latex nanocomposites qui consiste à utiliser les nanoparticules de CeO₂ en tant que stabilisants de gouttelettes de monomère dans un procédé de polymérisation en miniémulsion. La polymérisation des gouttelettes conduit à la formation de particules de latex dont la surface est tapissée par les nanoparticules inorganiques. Dans un deuxième temps, nous présenterons la deuxième voie de synthèse qui consiste à stabiliser les particules de latex par des nanoparticules de CeO₂ en l'absence de tensioactif et en utilisant un procédé de polymérisation en émulsion. Dans les deux cas, nous étudierons l'influence de différents paramètres tels que la teneur en CeO₂, la présence ou non d'un agent de couplage ou encore la nature du monomère sur la cinétique de polymérisation et sur la stabilité de la suspension.

II.2.1 Propriétés et caractéristiques des nanoparticules de CeO₂

Afin de déterminer les caractéristiques physicochimiques des nanoparticules de CeO₂ employées dans cette étude, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX) (nature cristalline), la microscopie électronique en transmission (MET) (forme et taille réelle), la diffusion dynamique de la lumière (DDL) (stabilité colloïdale en suspension) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (morphologie, surface spécifique).

II.2.1.1 Origine et nature des nanoparticules de CeO₂ utilisées

Le sol de CeO₂ utilisé dans le cadre de cette étude a été fourni par la société Rhodia ^[127]. La synthèse de ce sol est effectuée à pH acide par thermohydrolyse d'une solution acide de sels de nitrate cérique, Ce⁴⁺(NO₃⁻)₄ ^[128, 129] dans une solution aqueuse de HNO₃. Le précipité obtenu de formule CeO₂(HNO₃)_{0,5}(H₂O)₄ se redisperse spontanément dans l'eau sous la forme d'une suspension colloïdale stable dans une gamme de pH comprise entre 0,5 et 2,5. La taille des particules est contrôlée par l'excès d'ions hydroxyde introduits pendant la

thermohydrolyse. La dispersion colloïdale ainsi obtenue est d'aspect translucide et de couleur jaune clair. Son taux de solide est de 20% et le pH est égal à 1.

II.2.1.2 Morphologie, taille et surface spécifique

La taille des nanoparticules et leur morphologie ont été étudiées par MET (Figure II-18).

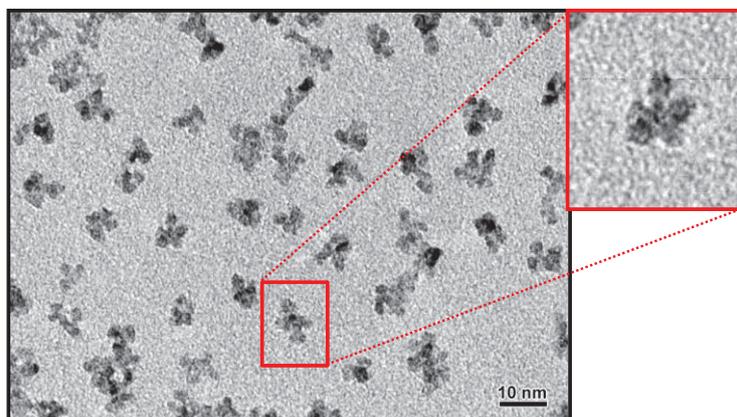


Figure II-18 : Cliché MET des nanoparticules de CeO₂.

Les nanoparticules de CeO₂ apparaissent sous la forme d'agrégats de particules (ou clusters) dont le diamètre équivalent est de l'ordre de 8 nm. Un grossissement plus fort de ces clusters met en évidence la présence de particules primaires de 2 nm environ relativement isométriques. Ces images de microscopie électronique ne permettent pas cependant de déterminer la taille exacte des particules primaires qui sera déterminée ultérieurement par SAXS. La taille des agrégats en suspension dans l'eau a été déterminée par DDL. Ces analyses révèlent une distribution assez homogène en taille (Figure II-19). Le diamètre hydrodynamique moyen des clusters est de 7 nm ce qui est en assez bon accord avec les résultats de MET reportés sur la Figure II-18.

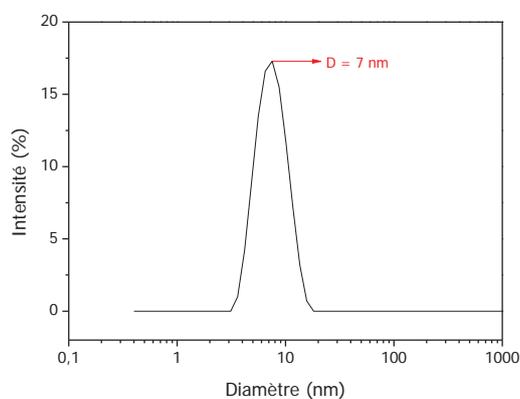


Figure II-19 : Distribution en intensité du diamètre hydrodynamique des nanoparticules de CeO₂ en suspension dans l'eau mesuré par DDL.

La morphologie des nanoparticules a été plus précisément caractérisée par diffusion centrale des rayons X (SAXS). Il s'agit d'une technique de choix pour accéder aux paramètres structuraux des suspensions colloïdales et notamment à la taille et à la forme des objets avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Le principe de la méthode et les conditions d'analyse sont détaillés dans le chapitre expérimental.

Nous avons reporté sur la Figure II-20 l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q dans le cas d'une suspension colloïdale de nanoparticules de CeO_2 non diluée de concentration 20 g.L^{-1} . La courbe expérimentale présente aux faibles valeurs de q une saturation de l'intensité diffusée à environ 100 cm^{-1} ainsi qu'un pic vers $q = 0,045 \text{ \AA}^{-1}$. La saturation de l'intensité aux petits angles est le signe que les particules en suspension ne sont pas agrégées. La présence d'un pic traduit l'existence d'interactions répulsives entre les particules à la concentration étudiée.

Pour les valeurs de q intermédiaires, on observe que l'intensité diffusée présente une légère oscillation à environ $q = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Nous faisons l'hypothèse que ce type de diffusion est lié à la structuration interne des objets diffusants. Pour reproduire la courbe expérimentale aux valeurs de q intermédiaires, nous allons considérer la diffusion d'un amas de particules sphériques de CeO_2 . La taille des particules composant l'amas peut être estimée d'après la position de l'oscillation dans la courbe d'intensité. Ainsi, la courbe rouge décrivant le facteur de forme d'une sphère de $2,7 \text{ nm}$ de diamètre permet de reproduire la forme de la courbe expérimentale aux grands vecteurs de diffusion. Nous comparons ensuite la courbe d'intensité diffusée expérimentale à l'intensité calculée pour un amas de 7 sphères de $2,7 \text{ nm}$ de diamètre. On observe un accord qualitatif lorsque l'on modélise l'intensité diffusée avec le facteur de forme d'un cluster composé de 7 sphères de $2,7 \text{ nm}$ de diamètre (courbe verte). Le fait d'utiliser dans ce modèle des sphères ayant toutes le même diamètre génère de fortes oscillations du facteur de forme. Pour mieux reproduire l'intensité diffusée, il faudrait introduire un paramètre de polydispersité et prendre en considération les incertitudes expérimentales (concentration exacte...). L'intensité calculée reproduit néanmoins de façon satisfaisante la masse totale ainsi que la taille globale des objets. En outre, la morphologie déterminée à partir des analyses SAXS est en bon accord avec les clichés de MET.

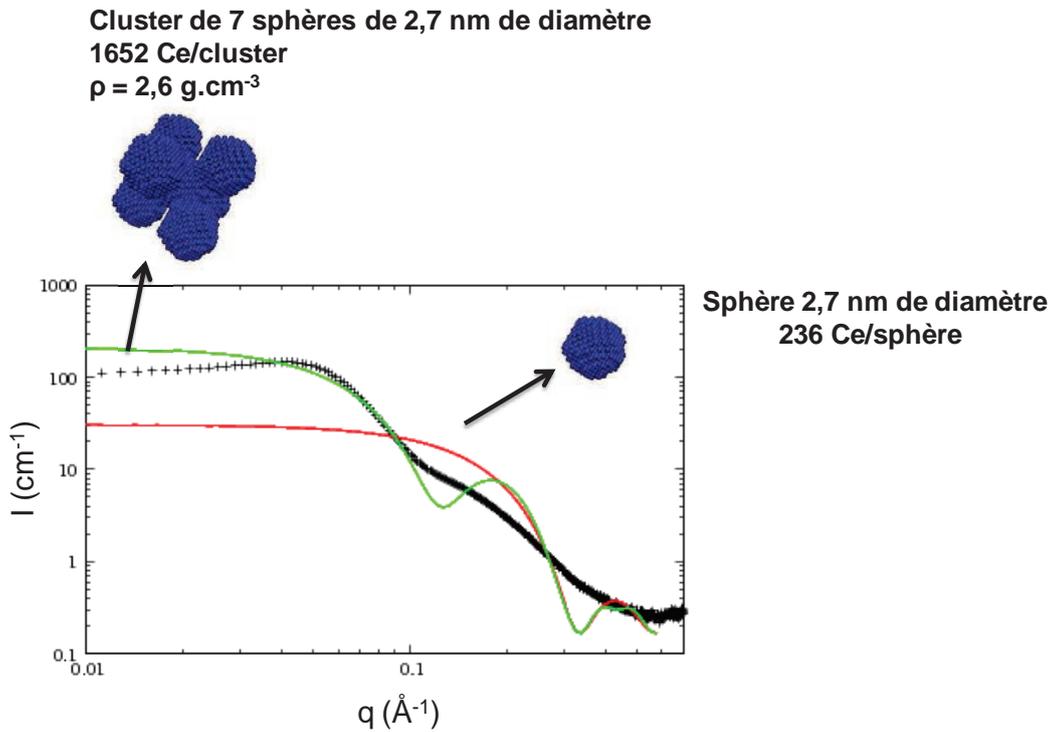


Figure II-20 : Courbe de diffusion des rayons X (SAXS) obtenue pour une suspension de nanoparticules de CeO_2 à 20 g.L^{-1} (en noir). La courbe rouge est un ajustement correspondant à une distribution monomodale de sphères dures de 2,7 nm de diamètre tandis que la courbe verte est un ajustement correspondant au facteur de forme d'un cluster composé de 7 sphères de 2,7 nm.

Connaissant le diamètre des particules élémentaires ($D_{\text{CeO}_2} = 2,7 \text{ nm}$), leur masse volumique ($\rho = 7,2 \text{ g.cm}^{-3}$) et le diamètre du cluster ($D_{\text{cluster}} = 8,1 \text{ nm}$), il est possible de calculer la densité apparente du cluster à partir de l'équation II-9.

$$d_{app} = \frac{m_{7\text{CeO}_2} + m_{eau}}{V_{cluster}} = 2,6 \text{ g.cm}^{-3} \quad \text{II-9}$$

Où $m_{7\text{CeO}_2}$ est la masse de 7 particules de CeO_2 calculée d'après la formule $m_{7\text{CeO}_2} = 7 \times \rho_{\text{CeO}_2} \times V_{\text{CeO}_2}$; m_{eau} est la masse d'eau contenue dans le cluster calculée d'après la formule $m_{eau} = 1 \times (V_{cluster} - V_{7\text{CeO}_2})$ et $V_{cluster}$ est le volume du cluster.

Enfin, nous avons utilisé le domaine dit de Porod pour calculer la limite de Porod à grand q et la surface spécifique des particules en utilisant l'équation II-10 rappelée ci-dessous :

$$P = \lim_{q \rightarrow \infty} Iq^4 = 2\pi\phi \frac{S}{V} (\Delta\rho)^2 \quad \text{II-10}$$

On obtient la limite de Porod expérimentale en traçant $I(q)q^4$ en fonction de q . Pour le sol de cérium, on trouve une limite de Porod de $1,8.10^{29} \text{ cm}^{-5}$. Pour un sol à 200 g.L^{-1} ($\phi = 2,8.10^{-2}$) de CeO_2 ayant un contraste de longueur de diffusion de $4,26.10^{11} \text{ cm}^{-2}$, on trouve $S/V = 5,7147.10^6 \text{ cm}^{-1}$ (ou $571,47.10^4 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$). Pour un sol ayant une concentration de $2.10^{-1} \text{ g.cm}^{-3}$, cela revient à une surface par gramme de matière de $285 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Nous avons également déterminé la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Dans notre cas, le sol fourni par Rhodia possède une surface spécifique BET égale à $219 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les valeurs de surface spécifique obtenues par BET et SAXS ont été confrontées à la valeur obtenue par calcul de la surface géométrique d'une particule sphérique non poreuse suivant la relation suivante :

$$S_{spe} = \frac{3000}{d \times R} = 250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \quad \text{II-11}$$

Où d désigne la densité des particules (g.cm^{-3}) et R leur rayon (nm).

Le Tableau II-6 suivant résume les valeurs de surface spécifique obtenues en utilisant les trois techniques citées ci-dessus.

Tableau II-6 : Valeurs de surface spécifique du cluster de CeO_2 obtenues en utilisant trois techniques différentes.

Techniques de mesure	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
SAXS	285
BET	219
Surface géométrique	250

Nous constatons un bon accord entre les valeurs mesurées par BET et SAXS et la surface spécifique calculée à partir de l'équation II-11.

La valeur calculée est légèrement plus élevée que celle déterminée par BET et légèrement inférieure à la valeur obtenue par analyse SAXS. La différence entre la surface géométrique et la surface déterminée par diffusion des rayons X est vraisemblablement due au fait que le modèle géométrique ne prend pas en compte la distribution de taille des particules primaires au sein de l'agrégat et sous-estime de ce fait la surface totale des objets. L'écart avec la surface BET provient du fait que l'on considère toute la surface accessible dans l'agrégat ce qui n'est certainement pas le cas.

II.2.1.3 Structure cristalline

La mesure de DRX permet de déterminer la nature cristalline des nanoparticules étudiées.

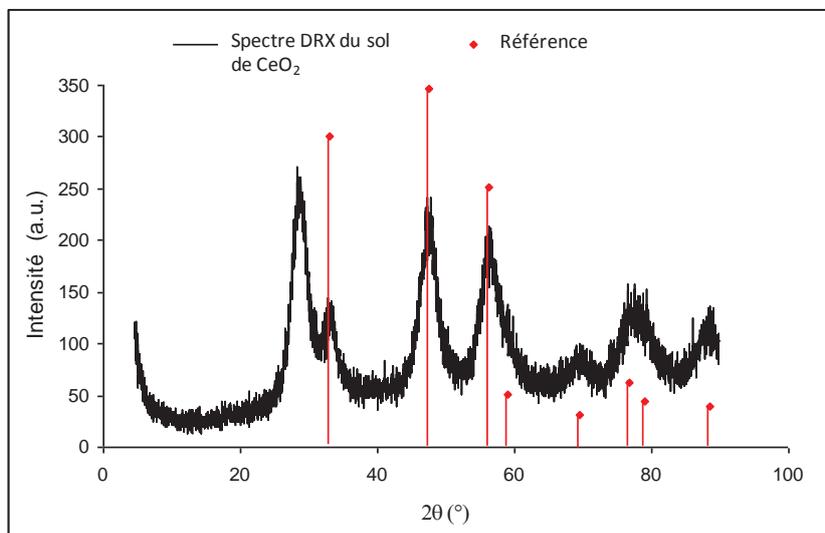


Figure II-21 : Spectre de DRX de la poudre de CeO_2 obtenue après séchage à l'étuve à $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Le spectre expérimental est indexé à l'aide du diagramme de référence 04-008-6551 de la base de données de cristallographie ^[130]. Ce dernier est en concordance avec le spectre théorique du CeO_2 dont les bandes principales sont représentées par les traits verticaux de couleur rouge. Ces bandes confirment la nature monocristalline des nanoparticules de CeO_2 . Ces dernières cristallisent suivant une structure de type fluorine (CaF_2) (groupe d'espace cubique) qui peut être décrite comme un empilement cubique à faces centrées d'ions $\text{Ce}^{(4+)}$ dans lequel la totalité des sites tétraédriques est occupée par les anions O^{2-} .

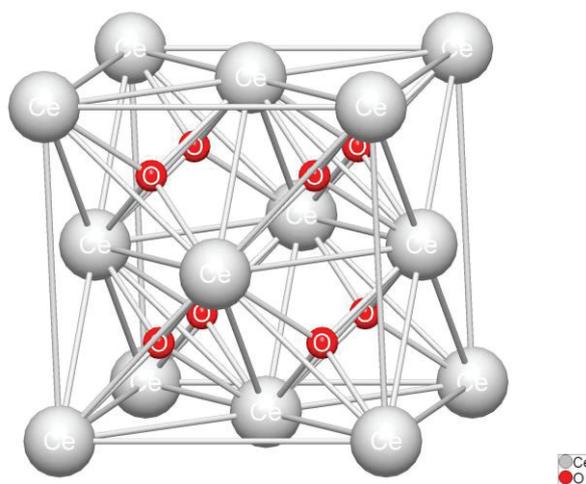


Figure II-22 : Structure géométrique de la maille cristalline de l'oxyde de cérium.

La présence de domaines monocristallins a été confirmée par MET à haute résolution (Figure II-23). Cette technique permet en effet de visualiser directement les plans réticulaires du réseau. Le cliché de la Figure II-23 révèle la présence de plans (111) ($d = 3,12 \text{ \AA}$, fiche 04-008-6551) correspondant aux plans les plus denses de la structure cristalline cubique à faces centrées. D'autre part, les nanoparticules élémentaires de 2 à 3 nm de diamètre en moyenne apparaissent regroupées en amas confirmant la morphologie de type cluster décrite précédemment.

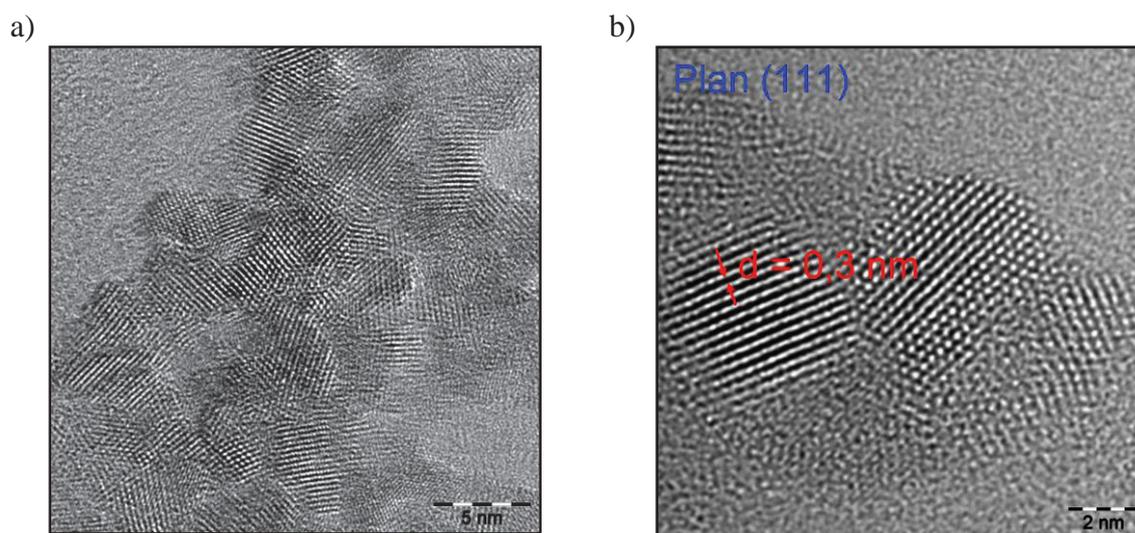


Figure II-23 : Clichés de MET haute résolution des nanoparticules de CeO₂.

II.2.1.4 Nature des groupes chimiques de surface

Nous allons maintenant nous intéresser à la caractérisation de la surface des nanoparticules de CeO₂. La surface des monocristaux est couverte de groupements hydroxyle et de nitrates liés par liaison covalente. A pH 1 les nanoparticules dispersées en phase aqueuse sont en équilibre avec plusieurs ions dont les plus importants sont les ions H₃O⁺ et NO₃⁻ qui proviennent de l'acide nitrique présent lors de la synthèse des nanoparticules. Il existe aussi d'autres ions comme les cations Ce³⁺. Ces ions peuvent modifier la chimie de surface de l'oxyde de cérium. Pour les éliminer, les dispersions colloïdales peuvent être dialysées contre une solution d'acide nitrique à faible pH.

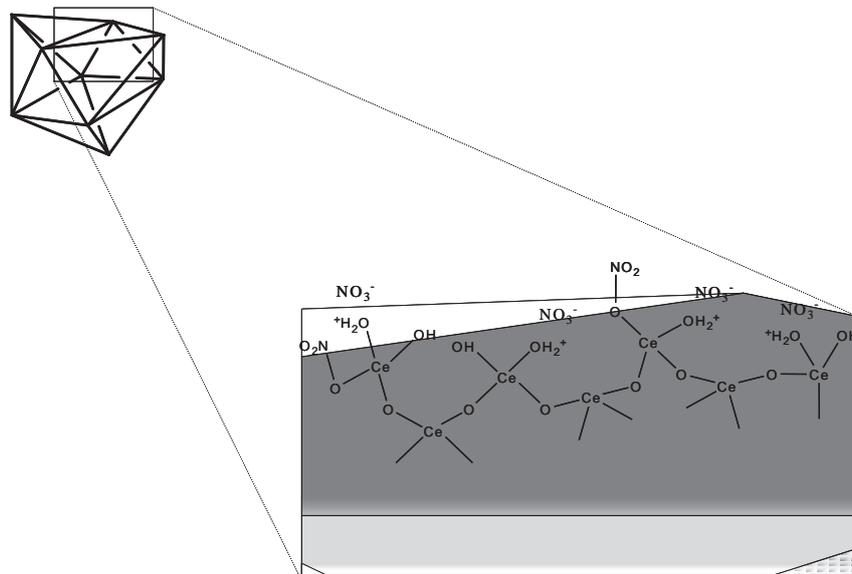


Schéma II-9 : Représentation schématique de la surface d'une particule de CeO₂ en suspension dans l'eau à pH acide.

Nous avons déterminé la charge de surface des particules par mesure du potentiel zêta. Les mesures ont été effectuées à pH 1,8 et en présence d'une solution saline de KCl de force ionique constante égale à 0,01 mol.L⁻¹. Le potentiel zêta obtenu est de +45 mV. Cette valeur prend en compte les espèces éventuellement adsorbées ou complexées en surface et qui peuvent provenir du solvant de synthèse ou des précurseurs eux-mêmes (lorsqu'ils sont ioniques). La surface des particules est donc positive vue que le pH de la solution est inférieur à la valeur du point isoélectrique des nanoparticules de CeO₂ qui peut varier suivant le procédé de synthèse et l'état d'hydratation de surface de 6,75 à 8,1^[131].

La nature des groupes chimiques de surface des nanoparticules de CeO₂ a été caractérisée par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

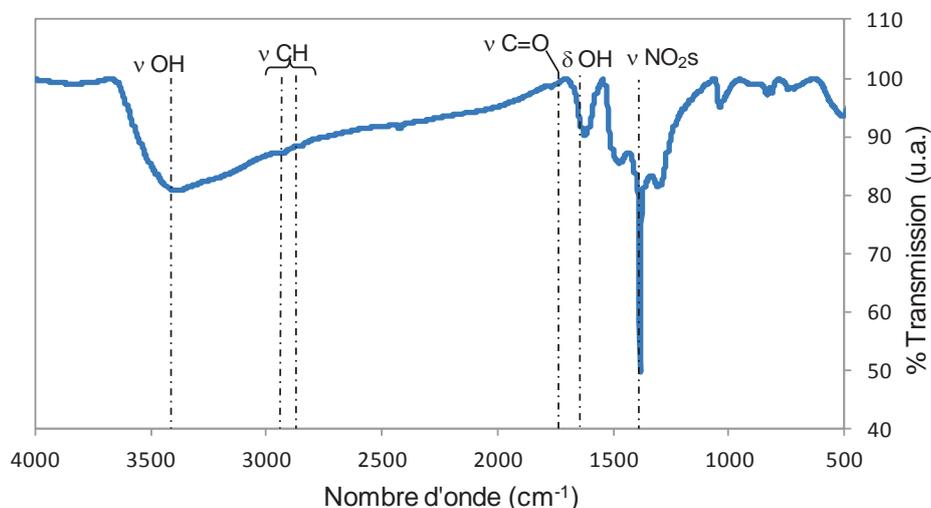


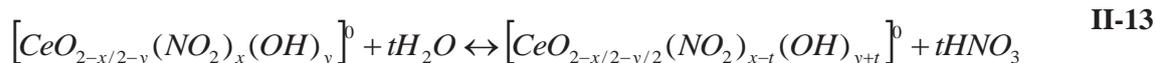
Figure II-24 : Spectre IRTF des particules de CeO₂ obtenues après séchage à l'étuve à 110 °C de la suspension colloïdale non dialysée.

On distingue sur le spectre de la Figure II-24 une large bande d'absorption située entre 3600 et 3200 cm^{-1} attribuée aux vibrations des groupements OH liés par liaisons hydrogène. Les bandes à 2900 et 1750 cm^{-1} de faible intensité correspondent aux fonctions carbonyle et aux groupes aliphatiques provenant d'une faible quantité d'acétate de cérium introduite au cours de la synthèse. La bande située à 1380 cm^{-1} de grande intensité permet d'identifier les groupes nitrate de surface et correspond aux vibrations d'élongations symétriques de la liaison N-O (NO_2).

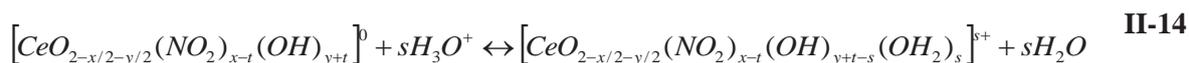
Ainsi, les analyses infrarouges montrent que la surface des particules est principalement composée de groupements hydroxyle et de nitrates liés ou adsorbés provenant du précurseur (nitrate cérique) utilisé pendant la synthèse. On peut alors écrire la formule neutre des particules sèches comme suit :



Lorsque ces particules sont dispersées en solution, une partie des nitrates se désorbe suivant l'équilibre II-13 :



De plus, les mesures de potentiel zêta présentées précédemment montrent que la surface est chargée positivement. En effet, puisque le pH est en dessous du point isoélectrique, la surface est protonée selon l'équilibre II-14 :



En conclusion, les nanoparticules de CeO_2 utilisées dans notre étude sont composées d'agrégats de particules (ou clusters) de morphologie facettée contenant en moyenne 7 nanoparticules primaires de 2,7 nm de diamètre. La surface des particules est couverte de groupements nitrate et de fonctions hydroxyle. Enfin, elles forment à pH acide des suspensions colloïdales stables dont la stabilité est assurée par des forces de répulsion électrostatique entre les surfaces chargées positivement.

Le Tableau II-7 suivant résume les principales caractéristiques physicochimiques du sol acide de la société Rhodia utilisé dans le cadre de cette étude.

Tableau II-7 : Principales caractéristiques physicochimiques du sol de CeO₂ utilisé dans cette étude.

% CeO₂ (en poids) ou taux de solide	20,17
Diamètre des particules (DDL, nm)	7
Indice de polydispersité (DDL)	0,09
Surface spécifique BET (m².g⁻¹)	218,6
pH	1
Densité apparente du cluster (g.cm⁻³)	2,6
Potentiel Zêta (mV)	+45

II.2.2 Elaboration de latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO₂ par polymérisation en miniémulsion

Les nanoparticules de CeO₂ décrites dans la partie précédente ont été utilisées pour synthétiser des latex nanocomposites par polymérisation en miniémulsion en l'absence de tensioactif. Nous allons décrire tout d'abord la formation de gouttelettes de miniémulsion stabilisées par les particules de CeO₂ puis la polymérisation des gouttelettes.

II.2.2.1 Formation et étude physicochimique de miniémulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules de CeO₂

La première étape de la synthèse consiste à préparer des miniémulsions de « Pickering » sans tensioactif stabilisées par des nanoparticules de CeO₂, en utilisant la sonication comme procédé d'émulsification. Le CeO₂ tout seul n'a pas tendance à s'adsorber à la surface des gouttelettes de monomère au moment de la sonication. Or, nous avons vu dans la partie bibliographique que le traitement chimique des surfaces des oxydes change la mouillabilité des particules et que cette modification de surface peut s'effectuer *in situ* [69, 132]. Ainsi, en se basant sur l'affinité du CeO₂ pour les groupements acide carboxylique, nous avons choisi d'utiliser un agent de complexation à chaîne courte qui est l'acide méthacrylique (AMA) afin de favoriser l'adsorption des nanoparticules de CeO₂ à la surface des gouttelettes de monomère. Cependant, au-delà d'une certaine concentration, l'AMA provoque la déstabilisation du sol en masquant totalement ses charges de surface. La concentration initiale en AMA est donc un paramètre important. Par ailleurs, pour préserver au maximum la stabilité du sol au moment de la sonication, l'AMA a été introduit dans la phase organique. Toutefois, du fait de sa très grande solubilité dans l'eau [133] l'AMA peut facilement diffuser dans la phase aqueuse et complexer les nanoparticules de CeO₂. Ce dernier va ainsi établir des liaisons de complexation avec les atomes métalliques de surface des nanoparticules inorganiques qui viendront alors se mettre à l'interface des gouttelettes de monomère au moment de la sonication (Schéma II-10). Le choix de l'AMA s'explique aussi par sa qualité de co-monomère lui permettant éventuellement de copolymériser avec le monomère présent dans la phase organique et de consolider ainsi la liaison CeO₂-polymère au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation.

D'autre part, nous avons également introduit dans la phase organique un agent ultrahydrophobe : l'acrylate d'octadécyle (ODA) afin de ralentir le processus de mûrissement

d'Ostwald. Enfin, pour débiter notre étude, nous avons choisi d'utiliser le méthacrylate de méthyle (MMA) comme monomère.

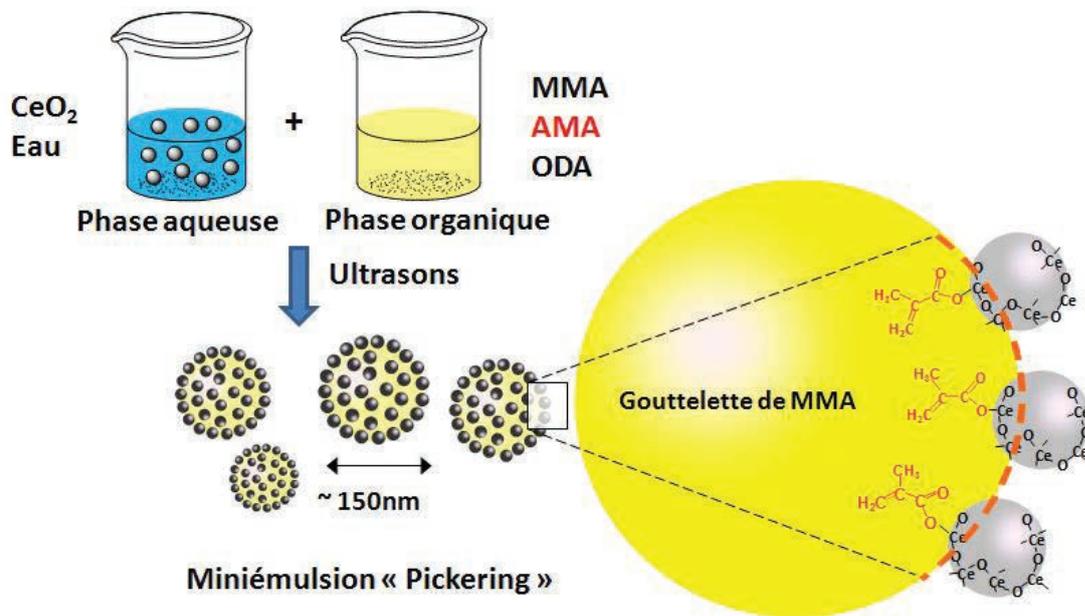


Schéma II-10 : Représentation schématique de la formation de miniémulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules de CeO_2 .

La concentration en AMA, le temps de sonication ainsi que la teneur en CeO_2 sont autant de paramètres qui peuvent influencer à la fois la taille des gouttelettes et la stabilité de la miniémulsion. Ainsi, l'étude de ces paramètres demeure nécessaire dans le but de contrôler la taille et la distribution de taille des gouttelettes à l'équilibre.

II.2.2.1.1 Influence de la concentration en AMA

Il y a très peu d'études dans la littérature sur la fonctionnalisation de surface de particules inorganiques par les acides carboxyliques dans le but de former des émulsions de Pickering. Nous pouvons mentionner les travaux d'Akartuna *et al.* [69, 70, 132] sur la modification chimique de surface d'oxydes métalliques par adsorption d'acides carboxyliques à chaînes courtes cités dans la partie bibliographique. Selon ces travaux, la concentration en acide carboxylique influence considérablement la stabilité des émulsions obtenues. En s'adsorbant à la surface des particules minérales, ces composés entraînent une diminution de la tension interfaciale H/E et par la suite une diminution de la taille et de la distribution en taille des gouttelettes. Les auteurs ont démontré aussi que la teneur en composés carboxyliques doit être optimisée. Lorsque celle-ci atteint une certaine valeur, les particules minérales s'agrègent puisque les charges de surface sont écrantées ce qui entraîne une augmentation de la viscosité du milieu et

ceci gêne l'homogénéisation et la rupture des gouttelettes d'huile par cisaillement mécanique entraînant une légère déstabilisation de l'émulsion. De la même manière, Zhao *et al.* [86] ont démontré que la complexation de particules de TiO₂ par l'acide oléique entraîne une floculation partielle des particules de TiO₂, ce qui favorise leur adsorption à l'interface H/E. Les particules rendues hydrophobes ont plus d'affinité pour la phase organique et leur énergie d'ancrage est plus importante ce qui diminue le risque de désorption des particules et de coalescence des gouttelettes qui sont bien stabilisées.

En ce qui concerne les nanoparticules de CeO₂ employées dans cette étude, celles-ci n'ont pas été directement complexées par l'AMA puisque ce dernier a été introduit dans la phase organique. Toutefois, comme mentionné plus haut, l'AMA peut facilement diffuser dans la phase aqueuse à cause de sa très grande solubilité dans l'eau, et complexer les nanoparticules de CeO₂. Afin de contrôler les propriétés de mouillage des nanoparticules de CeO₂ par les deux phases eau/MMA et de provoquer ainsi leur adsorption à l'interface, nous avons déterminé la quantité d'AMA qu'il faut introduire afin d'obtenir des gouttelettes stables de taille contrôlée. Pour cela nous avons varié la concentration en AMA de 0 à 7 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ tout en gardant un taux de CeO₂ constant égal à 25%/MMA et un rapport massique MMA/eau (g/g) égal à 0,2. L'AMA ainsi que l'ODA (4%/MMA) sont dissouts dans le MMA et rajoutés à la phase aqueuse. Ensuite, le mélange des deux phases est agité puis soniqué pendant 5 minutes à 67% de 750 W. Notons ici qu'une étude préliminaire détaillée dans le paragraphe suivant a permis de fixer le temps de sonication à 5 min. La Figure II-25 présente l'évolution de la taille (D_g) et de l'indice de polydispersité (PD) (mesurés par DDL) des gouttelettes de MMA en fonction de la teneur en AMA introduite.

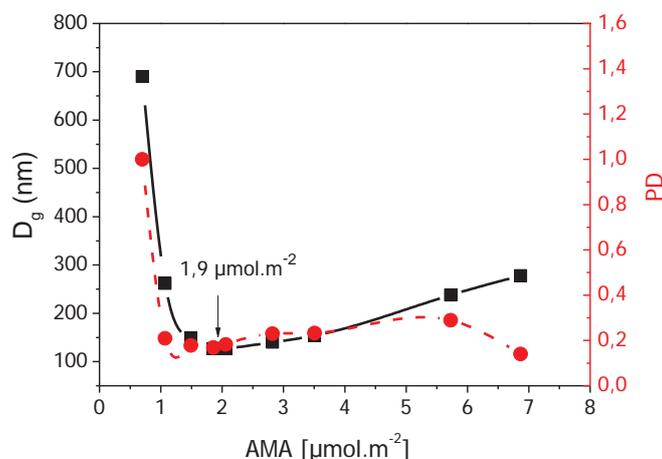


Figure II-25 : Evolution de la taille et de l'indice de polydispersité (PD) (mesurés par DDL) des gouttelettes de MMA stabilisées par les nanoparticules de CeO₂ en fonction de la teneur en AMA introduite. [CeO₂] = 25%/MMA, MMA/eau = 0,2 et [ODA] = 4%/MMA.

Quelle que soit la teneur en AMA, la minimémulsion formée est stable ce qui n'est pas le cas de la miniémulsion formée en l'absence de CeO₂. Cependant, la taille diminue au fur et à mesure que la quantité d'AMA augmente, passe par un minimum pour une concentration égale à 1,9 μmol.m⁻² puis croît à nouveau. L'indice de polydispersité évolue de la même manière jusqu'à une concentration en AMA égale à 6 μmol.m⁻². En effet, grâce à sa grande solubilité dans la phase aqueuse, l'AMA aura plus tendance à complexer les nanoparticules de CeO₂ qui sont dans la phase aqueuse qu'à rester dans la phase organique. Les nanoparticules de CeO₂ devenues plus hydrophobes vont venir se placer à l'interface MMA/eau pour stabiliser les gouttelettes de monomère au moment de la sonication. La diminution de la taille des gouttelettes lorsque la teneur en AMA augmente de 0 jusqu'à 1,9 μmol.m⁻² peut être attribuée à l'augmentation du nombre de fonctions carboxylique introduites. Ces dernières ajoutées en quantité importante vont favoriser encore plus l'adsorption des nanoparticules de CeO₂ sur la surface des gouttelettes de monomère au moment de la sonication. Par conséquent, les nanoparticules de CeO₂ stabiliseront une aire interfaciale encore plus importante et des gouttelettes de taille plus petite et stables pourront se former. L'augmentation régulière de la taille des gouttelettes lorsque la teneur en AMA introduite est supérieure à 1,9 μmol.m² est due à une moindre efficacité de stabilisation des gouttelettes par les nanoparticules de CeO₂. En effet, lorsque la teneur en AMA augmente, la densité de greffage sur la surface des nanoparticules de CeO₂ augmente également. Ainsi, les charges de surface responsables de la stabilisation du sol sont écrantées ce qui diminue la portée des forces de répulsions électrostatiques et entraîne la floculation du sol comme détaillé plus loin dans le paragraphe II.2.3.2. Rajoutons à ceci l'influence des interactions hydrophobes entre les groupements méthacryliques qui est d'autant plus importante que la concentration en AMA augmente, ce qui accentue la perte de la stabilité colloïdale de la suspension et ceci avant même que les nanoparticules de CeO₂ ne s'adsorbent sur les gouttelettes de monomère et ne les stabilisent. Par conséquent, la taille des gouttelettes augmente puisque des agrégats couvrent moins bien la surface des gouttelettes que des clusters isolés de CeO₂. En effet, il a été prouvé expérimentalement que l'augmentation de taille des particules minérales diminuait la stabilité des émulsions de Pickering et augmentait la taille des gouttelettes. Par exemple, Tambe et Sharma ^[46] ont utilisé des particules d'alumine de 4 μm et 37 μm pour former des émulsions décane/eau et ont montré que les petites particules stabilisaient l'émulsion alors que les plus grosses étaient peu efficaces.

En résumé, l'AMA favorise l'adsorption des particules de CeO₂ à l'interface monomère/eau et contribue à la stabilisation des gouttelettes, mais il entraîne aussi l'agrégation des nanoparticules de CeO₂ dans la phase aqueuse à forte concentration. Ceci gêne la rupture des gouttelettes au moment de la sonication entraînant ainsi une légère déstabilisation de la miniémulsion et une augmentation de la taille des gouttelettes. Ainsi, on peut considérer que la quantité optimale d'AMA permettant d'obtenir les gouttelettes les plus petites avec une faible polydispersité est d'environ 1,9 μmol.m⁻² (D_g = 127 nm et PD = 0,169). Au-delà de cette valeur, la taille et la distribution de taille des gouttelettes augmentent.

II.2.2.1.2 Influence du temps de sonication

La sonication est un procédé d'émulsification de forte énergie qui permet d'obtenir des émulsions fines. Néanmoins, cette technique est relativement peu utilisée dans le domaine des émulsions de Pickering. La plupart des études utilisent en effet des homogénéisateurs hautes pressions, ou bien des ultra-turrax ou encore une simple agitation manuelle. Pourtant la sonication possède des avantages non négligeables : elle permet d'avoir une grande liberté sur la formulation, et à l'inverse de l'homogénéisation à haute pression, elle permet de travailler sur des plus petits volumes et avec des viscosités plus importantes.

Au cours de cette étude, nous avons tout d'abord cherché à optimiser les conditions opératoires de sonication permettant d'émulsifier tout le monomère et d'obtenir la taille minimale de gouttelettes. Trois paramètres permettent de moduler la sonication : la puissance, les impulsions (pulses) et le temps de sonication. Pour assurer une bonne homogénéisation de l'émulsion, la puissance a été fixée à une valeur relativement élevée qui est de 67% de 750 W et la solution a été soniquée en continu. Afin de déterminer le temps de sonication optimum permettant de minimiser la taille et la polydispersité des gouttelettes, nous avons soniqué la miniémulsion pour une période de temps qui varie de 0 à 20 min. La formulation employée est constituée d'un taux de CeO₂ égal à 25%/MMA et un rapport MMA/eau (g/g) de 0,2. La quantité d'ODA introduite dans la phase organique correspond à 4%/MMA, et la quantité d'AMA introduite correspond à 1,9 μmol.m⁻². Durant l'étape de sonication, une grande quantité d'énergie est fournie au système pour obtenir des tailles de gouttelettes inférieures au micron. Une bonne partie de cette énergie est dissipée sous forme de chaleur. Afin d'éviter une élévation brutale de la température de l'échantillon, ce dernier est refroidi au moyen d'un bain de glace. Comme les ondes ultrasonores responsables de la fragmentation des gouttelettes sont plus intenses à proximité de la pointe de la sonde de sonication ^[17], nous

avons agité la solution pendant la sonication avec un barreau aimanté afin d'assurer un cisaillement homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Dès les premiers instants de sonication, une suspension colloïdale blanchâtre de gouttelettes de taille submicronique s'est formée. L'évolution de la taille des gouttelettes et de la polydispersité en taille (mesurées par DDL) en fonction du temps d'émulsification est illustrée sur la Figure II-26.

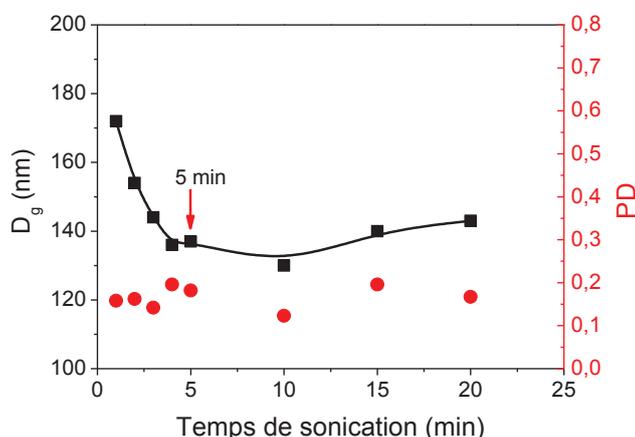


Figure II-26 : Influence du temps de sonication (67% de 750 W) sur la taille et la polydispersité en taille (PD) (mesurées par DDL) des gouttelettes de MMA stabilisées par 25% de CeO₂/MMA.

La taille des gouttelettes de monomère diminue au cours de la sonication et une période de 10 minutes est requise pour atteindre la taille minimale. Celle-ci augmente légèrement ensuite pour des temps de sonication supérieurs (15 - 20 min) tandis que la polydispersité ne varie presque pas.

Au cours de la sonication une fine suspension de gouttelettes est produite. En l'absence de tensioactif, les gouttelettes sont stabilisées par les nanoparticules de CeO₂. L'adsorption de celles-ci à l'interface H/E qui vient de se créer permet de stabiliser les gouttelettes en formant une barrière rigide et chargée électriquement qui permet de protéger les gouttelettes contre les phénomènes de coalescence, le mûrissement d'Ostwald étant quant à lui prévenu par la présence d'ODA. Lorsque la durée de sonication augmente, davantage d'interface est créée, la taille des gouttelettes diminue donc et une quantité plus importante de CeO₂ est nécessaire pour couvrir l'interface. Cependant, lorsque toute la quantité de CeO₂ introduite est adsorbée aux interfaces, la taille des gouttelettes se stabilise ce qui correspond dans notre cas à environ 5 min de sonication. L'augmentation de la taille après 10 min de sonication peut être attribuée quant à elle à des phénomènes de coalescence intervenant lorsque la fréquence de collision entre les gouttelettes augmente avec le temps.

II.2.2.1.3 Influence de la teneur en CeO₂

Dans les émulsions de Pickering, la quantité de particules initialement introduites par rapport au volume de la phase dispersée conditionne la taille des gouttelettes d'émulsion. En effet le diamètre moyen des gouttelettes, D_g , dépend de l'aire interfaciale par unité de volume d'émulsion A/V , et de la fraction volumique de la phase dispersée Φ_v selon l'équation II-14.

$$D_g = \frac{6\Phi_v V}{A} \quad \text{II-14}$$

Afin d'étudier l'influence de la teneur en CeO₂ sur la taille des gouttelettes, nous avons fait varier la concentration en CeO₂ par rapport au monomère de 0 à 35% tout en gardant constants le rapport MMA/eau (0,2 g/g) et la quantité d'AMA (1,9 $\mu\text{mol.m}^{-2}$). Pour chaque mesure, le diamètre moyen ainsi que la distribution en taille ont été déterminés par DDL.

Nous avons déterminé en parallèle le taux de couverture (TC) qui correspond à la fraction de la surface des gouttelettes effectivement couverte par les particules de CeO₂. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que la totalité des nanoparticules introduites se retrouvent à la surface des gouttelettes, que les nanoparticules et les gouttelettes de monomère présentent des distributions de taille uniformes et que le diamètre des gouttelettes de monomère est bien supérieur à celui des nanoparticules de CeO₂ qui sont assimilées à des sphères de 8,1 nm de diamètre. Enfin on ignore les courbures et les contraintes géométriques et on fait l'hypothèse que les nanoparticules de CeO₂ se répartissent aléatoirement sur une surface plane (Figure II-27).

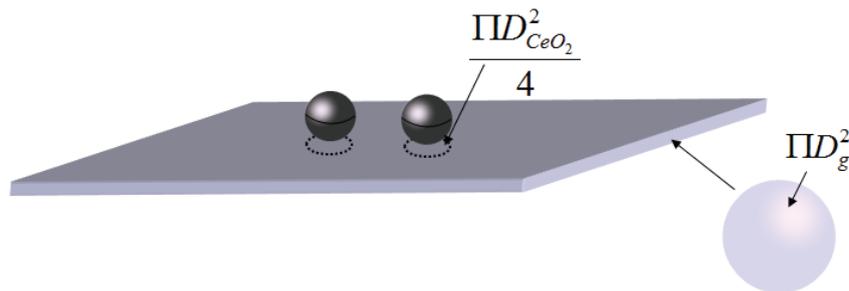


Figure II-27 : Représentation schématique de l'empilement de nanoparticules de CeO₂ sur une surface plane.

Le taux de couverture est alors donné par l'équation II-15 :

$$\text{Taux de Couverture (\%)} = \frac{Np_{CeO_2} a_{CeO_2}}{Np_g a_g} \times 100 \quad \text{II-15}$$

Où Np_g désigne le nombre de gouttelettes de monomère, a_g la surface d'une gouttelette avec $a_g = \pi D_g^2$ et D_g (nm) le diamètre des gouttelettes. Np_{CeO_2} désigne le nombre de clusters de CeO_2 , a_{CeO_2} l'aire effective couverte par un cluster de CeO_2 avec $a_{CeO_2} =$ aire du cluster projetée $= \frac{\pi D_{CeO_2}^2}{4}$ et D_{CeO_2} (nm) le diamètre des clusters de CeO_2 .

Le nombre total de gouttelettes de monomère, Np_g est exprimé par la relation II-16 suivante :

$$Np_g = \frac{\frac{m_g}{\rho_g}}{\frac{\pi}{6} D_g^3} \quad \text{II-16}$$

Avec m_g la masse de monomère et ρ_g sa densité.

Le nombre total de clusters de CeO_2 , Np_{CeO_2} qui adhèrent à l'interface est exprimé par la relation II-17 suivante :

$$Np_{CeO_2} = \frac{\frac{m_{CeO_2}}{\rho_{CeO_2}}}{\frac{\pi}{6} D_{CeO_2}^3} \quad \text{II-17}$$

Avec m_{CeO_2} la masse des nanoparticules de CeO_2 et ρ_{CeO_2} leur densité apparente.

Il découle la relation II-18 :

$$Taux\ de\ Couverture\ (\%) = \frac{Np_{CeO_2} a_{CeO_2}}{Np_M a_M} \times 100 = \frac{1}{4} \left(\frac{m_{CeO_2}}{m_M} \right) \left(\frac{\rho_M}{\rho_{CeO_2}} \right) \left(\frac{D_M}{D_{CeO_2}} \right) \times 100 \quad \text{II-18}$$

Nous avons rassemblé dans le Tableau II-8 les valeurs des diamètres des gouttelettes, de l'indice de polydispersité ainsi que du taux de couverture des gouttelettes pour différentes teneurs initiales en CeO_2 . La Figure II-28 représente l'évolution de D_g et TC en fonction de la teneur initiale en CeO_2 . Notons ici que si les nanoparticules de CeO_2 s'adsorbent en adoptant un arrangement hexagonal compact, au mieux 90% de la surface des gouttelettes sera couvert.

Tableau II-8 : Diamètre, polydispersité en taille et taux de couverture de gouttelettes de MMA stabilisées par des quantités croissantes de CeO₂^{a)}

Exp.	Teneur en CeO ₂ (%)	D _g ^{b)} (nm)	PD ^{b)}	TC ^{c)} (%)
NZ 60	0	démixion	/	/
NZ 60	5	358	0,18	19
NZ 60	10	236	0,16	25
NZ 60	15	197	0,12	31
NZ 44	20	148	0,14	31
NZ 39	25	139	0,17	37
NZ 40	30	112	0,16	35
NZ 42	35	101	0,22	35

^{a)} Conditions expérimentales : AMA = 1,9 μmol.m⁻² de CeO₂ ; MMA/eau = 20/100 (% en poids) ; ODA: 4%/MMA ; sonication : 5 minutes à 67% de 750W ; ^{b)} mesuré par DDL ; ^{c)} déterminé à partir de l'équation II-18.

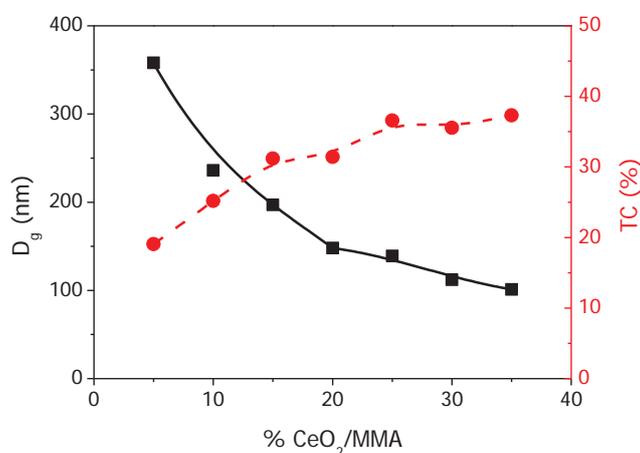


Figure II-28 : Evolution du diamètre (D_g, mesuré par DDL) et du taux de couverture (TC, déterminé à partir de l'équation II-18 des gouttelettes de MMA en fonction de la teneur en CeO₂.

Nous remarquons sur la Figure II-28 qu'une quantité minimale de CeO₂ doit être introduite (> 5%CeO₂/MMA) pour former des gouttelettes stables de taille submicronique. Lorsque cette teneur augmente, le diamètre des gouttelettes diminue sans affecter de manière significative la polydispersité (Tableau II-8). Lorsque la teneur en CeO₂ augmente, le taux de couverture augmente jusqu'à une teneur en CeO₂ introduite correspondant à 25 %/MMA pour laquelle il se stabilise en même temps que la taille des gouttelettes continue à diminuer. D'après les valeurs du taux de couverture reportées dans le Tableau II-8 nous constatons que même pour des teneurs en CeO₂ élevées (35%/MMA), on n'atteint jamais une couverture complète des gouttelettes (TC = 35%). Donc les nanoparticules de CeO₂ ne forment pas une couche dense sur la surface des gouttelettes de MMA. Enfin, lorsque le CeO₂ est présent dans la formulation, les gouttelettes obtenues sont stables quelque soit le taux de couverture. La diminution de la taille des gouttelettes avec la teneur en CeO₂ est en accord avec ce qui a été

observé dans la littérature par Binks *et al.* dans le cas de nanoparticules de silice [46, 55, 134, 135]. Binks a montré d'autre part que des concentrations importantes en particules inorganiques ne signifiaient pas toujours une couverture dense de l'interface des gouttelettes et que des gouttelettes stables partiellement couvertes pouvaient être obtenues dans certaines conditions [136].

Plusieurs mécanismes de stabilisation ont été reportés dans la littérature pour expliquer la stabilité des gouttelettes non complètement couvertes. Vu que les nanoparticules de CeO₂ employées dans cette étude sont chargées positivement ($\xi = +45$ mV ; pH = 1,8), l'explication la plus probable et qui se rapproche le plus de notre système est celle proposée par Leunissen *et al.* [57] selon laquelle la stabilisation des émulsions proviendrait des répulsions électrostatiques entre les nanoparticules inorganiques lorsque celles-ci sont chargées. Le taux de couverture "limite" que nous observons (proche de 35%) correspondrait donc à la quantité maximale de clusters adsorbables en raison des forces de répulsion électrostatique existant entre ces clusters. La couverture des gouttelettes serait ainsi globalement uniforme mais pas dense.

Arditty *et al.* [55, 76, 77] ont observé pour des gouttelettes partiellement couvertes, des phénomènes de "coalescence partielle" ou "coalescence limitée". Il s'agit de cas pour lesquels la quantité d'interface H/E créée est plus élevée que la surface susceptible d'être couverte par les particules minérales. Il existe donc une fraction de surface « vierge » c'est-à-dire non protégée par les particules. Ainsi, après l'arrêt de l'agitation (imposée dans leur cas par un homogénéisateur haute pression, un ultra-turrax, ou tout simplement manuelle), les gouttelettes coalescent et la quantité totale d'interface diminue. L'adsorption des particules solides étant irréversible, la coalescence s'arrête lorsque les gouttelettes ont atteint un diamètre pour lequel elles sont entièrement couvertes. Dans ce cas, le diamètre moyen D_f des gouttelettes est fixé par la quantité de particules initialement présentes selon l'équation II-19 [62].

$$D_f = \frac{6V_d}{m_p S_f} \quad \text{II-19}$$

avec V_d le volume de phase dispersée, m_p la masse de particules, et s_f la surface spécifique des gouttelettes, c'est-à-dire la surface pouvant être stabilisée par un gramme de particules.

Pour savoir si notre miniémulsion subit ce phénomène de coalescence limitée, nous avons reporté l'inverse du diamètre final D_f en fonction de la masse de particules de CeO₂ introduite.

Sur ce graphe, l'inverse du diamètre des gouttelettes varie linéairement avec la teneur en particules. Donc les gouttelettes subissent bien un phénomène de coalescence limitée.

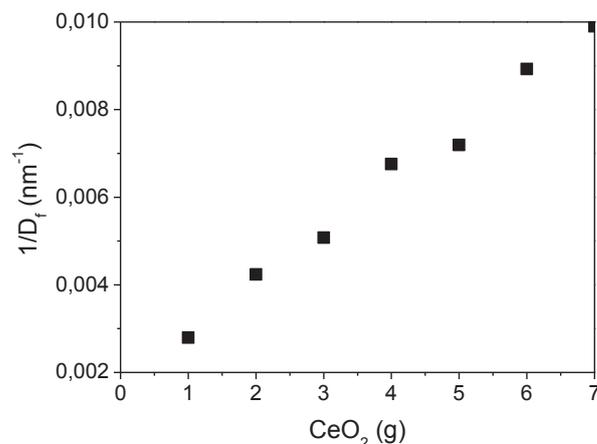


Figure II-29 : Evolution de l'inverse de la taille finale des gouttelettes en fonction de la quantité de CeO_2 introduite initialement (pour un volume constant de MMA et la même contrainte de cisaillement).

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur l'état des gouttelettes en suspension dans la phase aqueuse, la morphologie des gouttelettes stabilisées par 35% de CeO_2/MMA a été examinée par cryo-MET directement après sonication (Figure II-30-a) et après une semaine de sonication (Figure II-30-b).

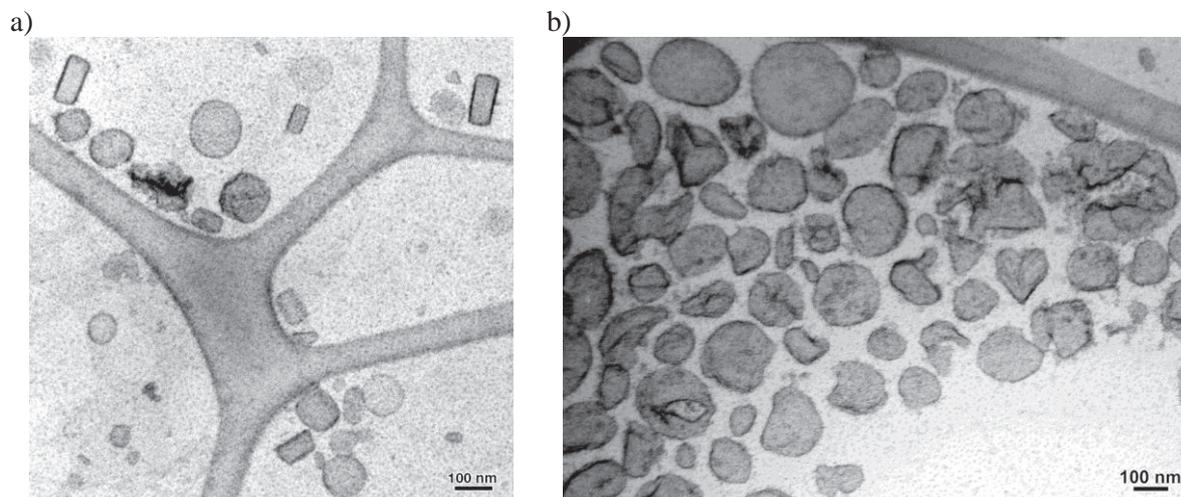


Figure II-30 : Images de cryo-MET des gouttelettes de MMA stabilisées par 35% de CeO_2/MMA a) observées directement après sonication (DDL : $D_g = 101$ nm et PD = 0,22) et b) observées après une semaine de vieillissement (DDL : $D_g = 123$ nm et PD = 0,24).

Sur la photo des gouttelettes observées directement après sonication, on observe quelques objets sphériques ainsi que des objets de forme anisotrope (disques, parallélépipèdes...) entourés d'un excès de nanoparticules de CeO_2 . La différence de contraste entre le cœur et l'écorce des différents objets laisse penser que l'interface est très rigide. Les formes rectangulaires tendent à disparaître sur le cliché de droite qui correspond à la même

miniémulsion observée après une semaine. On observe en effet principalement des gouttelettes de monomère polydisperses, d'aspect froissé (dégonflées), toujours entourées d'un excès de particules de CeO₂.

La présence des objets relativement sphériques mais qui présentent un aspect "dégonflé" pourrait provenir de la préparation de l'échantillon. En effet, une faible quantité de monomère pourrait s'évaporer pendant la préparation de l'échantillon avant l'étape de congélation, entraînant une dépression à l'intérieur des gouttelettes. L'écorce rigide commencerait à collapser conduisant à cet aspect froissé (phénomène de "buckling" en Anglais)^[137]. Le même type de morphologie « dégonflée » a déjà été observé dans des émulsions de Pickering lorsque de faibles quantités d'huile sont expulsées de la gouttelette^[63].

Les autres morphologies sont plus difficiles à expliquer. Les émulsions de Pickering sont généralement caractérisées par microscopie optique dans la mesure où les tailles sont de l'ordre du micron ou supérieures. En revanche, l'observation de gouttelettes de Pickering de taille submicronique (100 – 400 nm) obtenues par sonication n'a, à notre connaissance, jamais été reportée dans la littérature. En général, les procédés d'émulsification employés pour générer des émulsions de Pickering sont de faible énergie (ultra-turrax, agitation manuelle) à la différence de la sonication qui est un procédé d'émulsification de forte énergie. En effet, pendant la sonication, l'implosion des bulles par les ondes sonores provoque des ondes de choc dans le milieu et la formation de jets de liquides de grande vitesse^[138] ce qui induit des pressions très élevées. Le risque potentiel de l'emploi de cette technique dans les émulsions de Pickering réside donc dans l'obtention de gouttelettes complètement déformées et stabilisées par les nanoparticules inorganiques physiquement ancrées à l'interface. En effet, nous avons vu dans la partie bibliographique que les nanoparticules inorganiques pouvaient se comporter comme un « solide » et contrebalancer les tensions de surface anisotropes des morphologies non sphériques et les stabiliser (cf. paragraphe II.1.2.3.4). C'est ainsi que, pendant la sonication, la déformation des gouttelettes engendrée par l'énergie acoustique qui fixe la forme, couplée à l'adsorption des nanoparticules solides sur la surface, peut entraîner une rigidification de la surface des particules déformées. Notons aussi qu'à la différence des tensioactifs, les particules inorganiques ont une mobilité réduite sur la surface des gouttelettes en raison de leur taille plus importante. Les particules déformées ne peuvent donc pas évoluer rapidement vers une morphologie sphérique plus stable après l'étape de sonication. Ce qui pourrait expliquer ces formes surprenantes observées directement après sonication.

Cependant, lorsque les gouttelettes sont observées après une semaine une variété encore plus importante de morphologies comportant plus de gouttelettes sphériques a pu être observée. En

effet, lorsque les gouttelettes sont observées après une semaine, les particules déformées ont eu le temps de revenir à l'équilibre et des particules toujours déformées et stables mais plus sphériques apparaissent sur la photo. Ceci indique que l'adsorption des particules n'est pas irréversible puisque le système a pu évoluer vers d'autres morphologies.

L'excès de nanoparticules dans la phase externe de l'émulsion pourrait provenir quant à lui de la destruction de certaines gouttelettes durant la préparation de l'échantillon. En effet, le film interfacial n'est peut-être pas suffisamment rigide pour résister aux contraintes exercées par les forces de cisaillement pendant la préparation (séchage avec le papier filtre par exemple), et pourrait se rompre entraînant l'apparition d'un excès de CeO_2 dans la phase aqueuse de l'émulsion.

En résumé, il est difficile de conclure sur l'origine exacte des morphologies observées, qui peuvent être induites par le procédé d'émulsification par ultrasons, ou dues à la préparation de l'échantillon avant observation au microscope. De plus, il est à noter que la nature hétérogène des morphologies observées conduit à considérer les diamètres mesurés par DDL et par conséquent les taux de couverture avec précaution ce qui rend les interprétations d'autant plus délicates.

Enfin, l'ensemble de ces résultats indique qu'une augmentation de la teneur en CeO_2 entraîne une diminution de la taille des gouttelettes pour former des miniémulsions stables de taille submicronique. Les nanoparticules de CeO_2 sont uniformément réparties sur la surface mais ne forment pas une couche dense du fait de l'existence de forces de répulsion électrostatique entre les nanoparticules. La couche de particules adsorbées constitue néanmoins une barrière efficace contre la coalescence comme nous allons le voir par la suite.

II.2.2.1.4 Etude de la stabilité des gouttelettes en fonction du temps

Une problématique générale des émulsions est leur déstabilisation. Comme indiqué précédemment dans la partie bibliographique, il existe quatre mécanismes différents de déstabilisation dans les émulsions conventionnelles qui sont la coalescence, le mûrissement d'Ostwald, le crémage et la sédimentation. Parmi ces quatre processus, nous nous intéresserons essentiellement à la coalescence et au mûrissement d'Ostwald qui sont à l'origine d'une augmentation irréversible de la taille des gouttelettes. Dans les émulsions conventionnelles, la coalescence est prévenue en utilisant des agents tensioactifs tandis que le mûrissement d'Ostwald est contré par l'emploi de composés ultrahydrophobes, solubles dans la phase dispersée et extrêmement peu solubles dans la phase continue. Dans le cas des

émulsions de Pickering, les nanoparticules inorganiques assurent la stabilisation des gouttelettes contre la coalescence et le phénomène de mûrissement d'Ostwald n'est pas très répandu dans ce genre d'émulsion de taille micronique. En effet, le mûrissement d'Ostwald concerne plus spécifiquement les émulsions submicroniques puisqu'il trouve son origine dans l'effet du rayon de courbure des gouttelettes sur le potentiel chimique de l'huile dispersée. De ce fait, peu de travaux sont actuellement disponibles sur les effets spécifiques des nanoparticules inorganiques sur la cinétique des processus de diffusion moléculaire. Cependant, des travaux récents ont suggéré que le processus de mûrissement d'Ostwald peut être lui aussi significativement ralenti via la contribution des nanoparticules adsorbées aux interfaces ^[70] surtout lorsque ces dernières forment une couche dense. En effet, la stabilisation des émulsions de Pickering contre la coalescence et le mûrissement d'Ostwald est attribuée à l'énergie d'adsorption élevée des nanoparticules à l'interface H/E ($E_{\text{ads}} = 1000 \text{ KT}$ pour $r = 10 \text{ nm}$ et $\theta = 90^\circ$) ^[25, 36]. Cette énergie d'adsorption élevée entraîne une adsorption irréversible des particules empêchant ainsi la rupture du film interfacial entre les gouttelettes voisines et la diffusion du monomère dans la phase aqueuse ^[51, 136, 139].

A la différence des émulsions de Pickering reportées dans la littérature, les gouttelettes qu'on vient de synthétiser sont de taille submicronique et sont stabilisées contre le mûrissement d'Ostwald par l'ajout d'ODA. Néanmoins ce phénomène est seulement ralenti, et la taille des gouttelettes peut évoluer au cours du temps. Par conséquent, avant de polymériser les miniémulsions de MMA obtenues, nous avons étudié leur stabilité en fonction du temps, à température ambiante et à la température de polymérisation (70°C). Cette série d'expériences a été effectuée sur des gouttelettes stabilisées par 25% de CeO₂/MMA (Figure II-31).

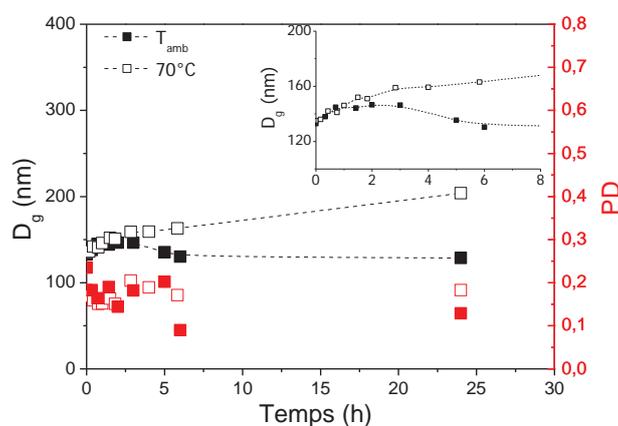


Figure II-31 : Evolution du diamètre et de la polydispersité en taille (PD) (mesurées par DDL) en fonction du temps à température ambiante et à 70°C des gouttelettes de MMA stabilisées par 25%CeO₂/MMA.

La taille des gouttelettes mesurée à température ambiante varie très peu au cours du temps et elle est presque la même après 24h ($D_{g,0} = 133 \text{ nm}$; $D_{g,24h} = 129 \text{ nm}$). Lorsque la miniémulsion est chauffée à 70°C , la taille ne bouge pas immédiatement ($D_{g,0} = 133 \text{ nm}$; $D_{g,70^\circ\text{C}} = 135 \text{ nm}$) ce qui est tout à fait convenable pour notre étude dans la mesure où la polymérisation est amorcée immédiatement après sa préparation. En revanche, le diamètre des gouttelettes continue à augmenter régulièrement avec le temps tandis que l'indice de polydispersité fluctue beaucoup ($D_{g,70^\circ\text{C}-0} = 135 \text{ nm}$; $D_{g,70^\circ\text{C}-24h} = 204 \text{ nm}$). L'augmentation de la taille des gouttelettes avec la température et le temps peut être due à des modifications des propriétés physicochimiques du système telles que la solubilité du monomère dans l'eau ou l'énergie d'adhésion des nanoparticules à l'interface, pouvant entraîner le drainage du film interfacial par dilatation lorsque les gouttelettes sont chauffées.

Enfin, que ce soit à température ambiante ou à 70°C , on n'observe ni crémage ni sédimentation entraînant une modification de l'aspect macroscopique des émulsions. En conclusion, les gouttelettes sont suffisamment stables pour être utilisées en tant que miniéacteurs isolés de polymérisation en miniémulsion.

II.2.2.2 Polymérisation de miniémulsions stabilisées par des nanoparticules de CeO_2

La deuxième étape de la synthèse des latex nanocomposites consiste à polymériser les gouttelettes de monomère. En présence d'un amorceur anionique, le sol acide chargé positivement flocule. Afin d'éviter une déstabilisation du sol acide au cours de la polymérisation, nous avons employé un amorceur chargé positivement le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) (AIBA) dont la structure chimique est représentée sur la Figure II-32.

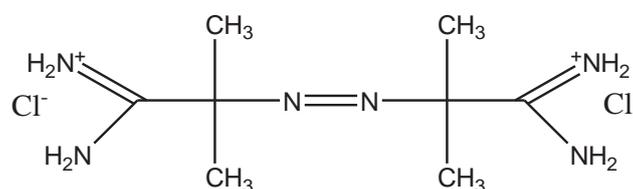


Figure II-32 : Structure chimique de l'amorceur cationique (AIBA) utilisé dans les réactions de polymérisation en miniémulsion.

Nous venons de voir que la teneur en CeO_2 joue un rôle très important sur la stabilité des gouttelettes de MMA pendant l'étape d'émulsification. Pour étudier son influence sur la stabilité des particules polymère, nous avons consacré une série d'expériences à la polymérisation de miniémulsions stabilisées par des teneurs en CeO_2 comprises entre 20 et

35%/MMA (c'est-à-dire pour des gouttelettes de diamètre inférieur à 150 nm). Pour chacune de ces polymérisations, nous avons reporté sur la Figure II-33 l'évolution de la conversion en fonction du temps et du diamètre des particules en fonction de la conversion. Les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus juste avant que le latex ne se déstabilise à forte conversion sont détaillés dans le Tableau II-19 ci-dessous.

Tableau II-9 : Caractéristiques des miniémulsions et des particules de latex obtenues par polymérisation en miniémulsion du MMA pour différents teneurs en CeO₂^{a)}

Exp.	%CeO ₂ / MMA	t (h)	Conv. (%)	D _p (nm) initial/final ^{b)}	PD initial/final ^{b)}	N _p (L ⁻¹) initial/final	Couverture (%) initiale/finale
NZ44	20	0,8	78	148/217	0,14/0,06	1,4.10 ¹⁷ /3,8.10 ¹⁶	31/55
NZ39	25	1	85	139/202	0,17/0,05	1,8.10 ¹⁷ /4,8.10 ¹⁶	37/65
NZ40	30	1,25	83	112/195	0,16/0,09	3,3.10 ¹⁷ /5,3.10 ¹⁶	36/75
NZ42	35	3	85	101/200	0,22/0,05	4,7.10 ¹⁷ /5.10 ¹⁶	37/90

^{a)} Conditions expérimentales : AMA= 1,9 μmol.m⁻² de CeO₂ ; MMA/eau = 20/100 (% en poids) ; ODA: 4%/MMA ; sonication : 5 minutes à 67% de 750W ; température de polymérisation : 70 °C ; AIBA = 1% /MMA ; ^{b)} mesuré par DDL.

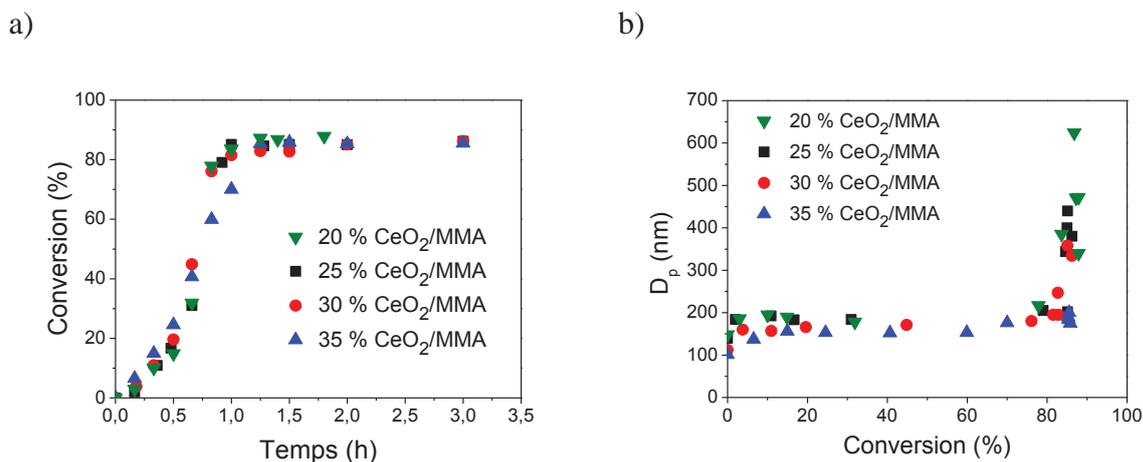


Figure II-33 : a) Evolution de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la synthèse par polymérisation en miniémulsion de latex de PMMA stabilisés par des quantités croissantes de CeO₂ :

La cinétique de polymérisation est rapide et indépendante de la teneur en CeO₂ (Figure II-33-a). Quelle que soit cette teneur, la conversion est limitée à une valeur proche de 85%. Par ailleurs, une fois atteint ce pallier de conversion, le latex devient systématiquement instable pour une teneur en CeO₂ inférieure à 35% comme l'illustre l'augmentation du diamètre des particules en fin de polymérisation (Figure II-33-b). Enfin, les valeurs de taux de couverture et de diamètres reportés dans le Tableau II-19 indiquent que les particules doivent être suffisamment couvertes pour rester stables après polymérisation (latex stable lorsque TC est supérieur ou égal à 90%).

Afin de comprendre la limitation de la conversion à 85%, nous avons effectué une polymérisation en présence de 25% de CeO₂/MMA en faisant un ajout complémentaire d'AIBA 50 min après le début de la polymérisation. On constate que le taux de conversion est inchangé et des analyses de chromatographie en phase gazeuse du latex obtenu ont révélé la présence de monomère résiduel. Ceci semble indiquer que cette limite en conversion n'est pas due à un défaut d'amorceur. Pour expliquer cette limite de conversion nous nous sommes référés aux travaux de Cauvin *et al.* [140] qui ont polymérisé des miniémulsions de styrène stabilisées par des particules de Laponite en utilisant plusieurs types d'amorceurs. Au cours de ces travaux, les auteurs ont pointé l'importance de l'emploi d'un amorceur non ionique et organosoluble pour s'affranchir des problèmes d'entrée et de sortie des radicaux qui peuvent avoir lieu en utilisant un amorceur chargé tel que le persulfate de potassium (KPS) ou l'AIBA. Dans notre cas, il est probable que les oligoradicaux formés en phase aqueuse pénètrent facilement les gouttelettes au début de la polymérisation si on admet que la couche de CeO₂ n'est initialement pas dense en surface. Cependant, l'entrée des radicaux est vraisemblablement freinée lorsque la couche de CeO₂ devient plus compacte au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. D'autre part, la présence d'ODA combinée au caractère « solide » de l'interface peut fortement ralentir la diffusion du monomère hors des particules, et par conséquent la formation d'oligoradicaux en phase aqueuse. Ainsi, le taux de conversion n'atteint jamais les 100%.

D'autre part, l'évolution du nombre de particules tout au long de la polymérisation (Figure II-34) indique que celui-ci diminue d'une manière significative au début de la polymérisation et à la fin lorsque le latex se déstabilise. La diminution du nombre de particules à faible conversion (< à 10% ce qui correspond à un temps de réaction de 10 min) est concomitante avec l'augmentation du diamètre des particules (Figure II-33-b). Ceci indique une coalescence importante et limitée puisqu'elle a lieu uniquement au début de la polymérisation. Celle-ci est d'autant plus importante que la teneur initiale en CeO₂ est faible. Cette coalescence limitée peut être attribuée à une moindre efficacité de stabilisation des particules de PMMA par les nanoparticules de CeO₂. En effet, lorsque le monomère polymérise, la phase huileuse n'est plus la même et par conséquent la tension interfaciale H/E et les interactions chimiques entre les nanoparticules de CeO₂ et la phase organique changent. L'énergie d'adsorption des particules de CeO₂ à la surface des particules de latex en croissance change également et ceci peut avoir une influence sur la stabilité de l'émulsion [25, 34]. Si la tension interfaciale PMMA/eau est plus importante que la tension interfaciale MMA/eau, les particules auront tendance à coalescer pour réduire l'aire interfaciale en formant des particules plus grosses et

plus couvertes. Ce processus s'arrête lorsque la quantité d'interface créée est égale à celle que les particules de CeO_2 peuvent stabiliser.

D'autre part, au fur et à mesure de la polymérisation, les chaînes formées au voisinage des nanoparticules de CeO_2 via la présence de l'AMA écrantent vraisemblablement leurs charges de surface. En début de polymérisation, ce phénomène contribuerait à la coalescence limitée décrite plus haut et se traduirait à forte conversion par la déstabilisation du latex (phénomène d'autant plus marqué que la concentration en CeO_2 est faible). Cet écrantage des charges permet de rapprocher les nanoparticules de CeO_2 et de rendre la couverture plus compacte.

Ces observations indiquent que le système n'obéit vraisemblablement pas aux critères d'une polymérisation en miniémulsion (à savoir une nucléation de toutes les gouttelettes de départ, sans variation significative de leur nombre, et sans migration notable des espèces). En effet, le nombre de particules diminue de manière significative tout au long de la polymérisation, initialement en raison des phénomènes de coalescence puis suite à la déstabilisation du latex.

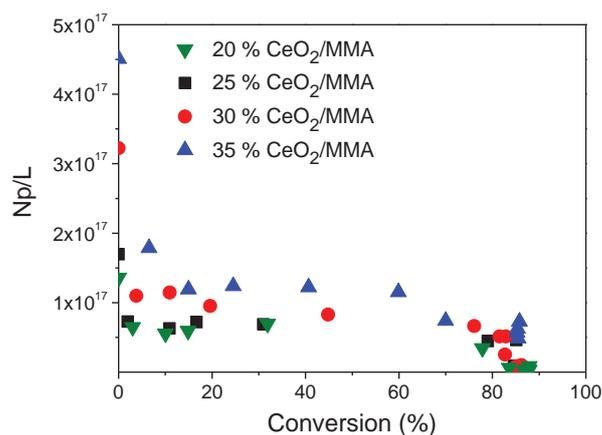


Figure II-34 : Evolution du nombre de particules en fonction de la conversion au cours de la synthèse par polymérisation en miniémulsion de latex de PMMA stabilisés par des quantités croissantes de CeO_2 .

Dans le cas des latex de PMMA stabilisés par 30 et 35% de CeO_2 , nous avons caractérisé la morphologie des particules par MET et cryo-MET (Figure II-35).

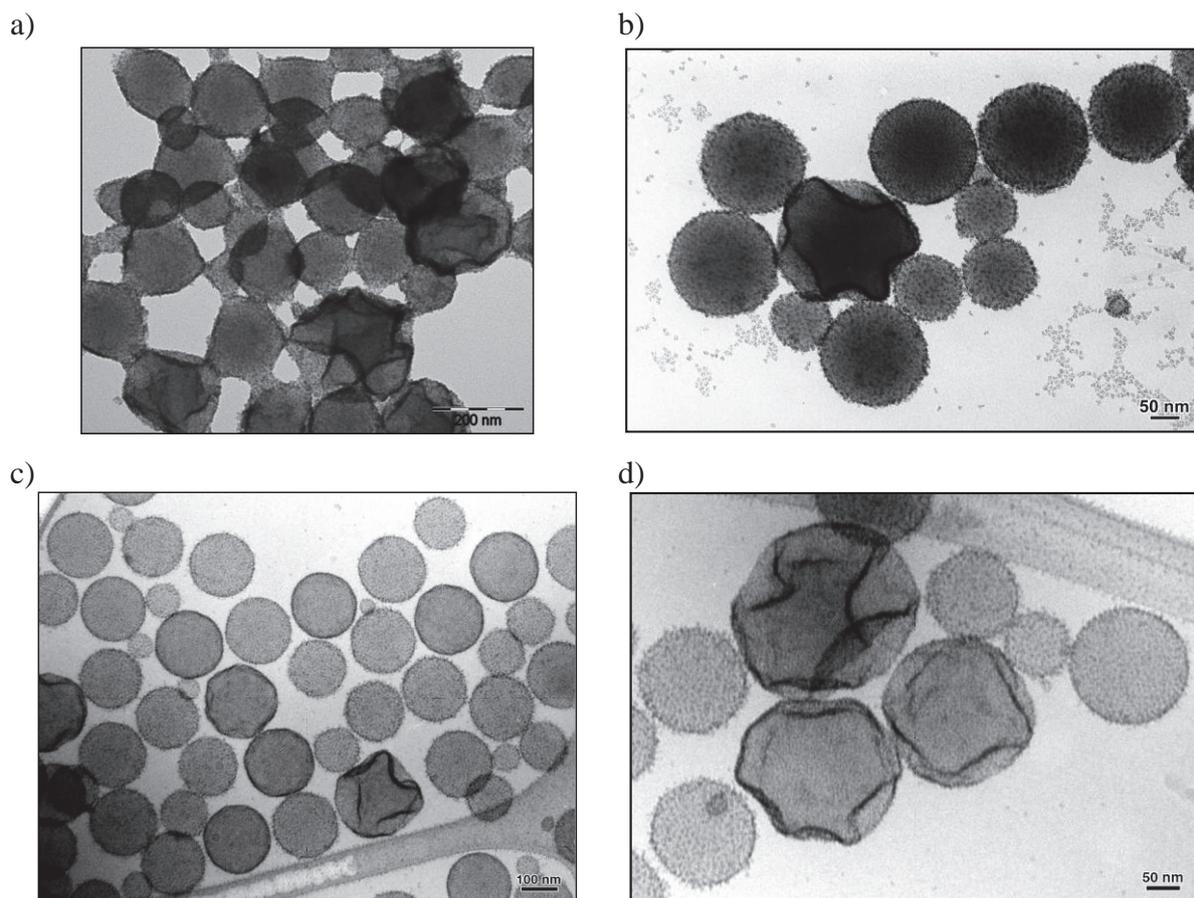


Figure II-35 : Clichés a) MET de particules de PMMA stabilisées par 30% de CeO₂/MMA et b) MET à froid et c et d) cryo-MET de particules de PMMA stabilisées par 35% de CeO₂/MMA.

Sur le cliché Figure II-35-a, les nanoparticules de CeO₂ semblent pour la plupart présentes à la surface des particules de latex. Il n'y a pas ou peu de nanoparticules de CeO₂ libres dans la phase externe de l'émulsion. Les particules de latex sont polydisperses en taille et déformées. Afin de savoir si la forme déformée et non sphérique des particules de latex provient de la nature de l'échantillon et non d'une déformation par irradiation sous le faisceau, nous les avons observées par MET avec un porte-échantillon froid et ensuite par cryo-MET. L'observation des particules de latex à sec et à froid Figure II-35-b montre bien que c'est sous irradiation que les particules de PMMA se déforment et non pas au séchage, puisqu'on observe des particules sphériques non déformées par MET quand le porte-objet est refroidi.

Les clichés de cryo-MET Figure II-35-c et d mettent en évidence deux types de particules. La majorité est sphérique et polydispense alors que certaines sont déformées et apparaissent « dégonflées ». Nous remarquons aussi sur ces clichés que cette morphologie est observée plus fréquemment lorsque le diamètre des particules est plus important. L'observation de ces particules sous fort grossissement montre que les particules sont très fortement couvertes ce qui est en concordance avec la valeur du taux de couverture obtenu après polymérisation pour

une teneur en CeO_2 correspondant à 35% CeO_2/MMA ($\text{TC} = 90\%$). Dans notre cas, les particules « dégonflées » peuvent provenir de la quantité résiduelle de monomère qui n'a pas pu polymériser (conversion atteinte en fin de polymérisation de 85%) et qui a migré vers la phase externe de l'émulsion ou qui s'est évaporé avant vitrification lors de la préparation des échantillons. Comme pour les gouttelettes, ceci peut entraîner un affaissement de la surface. Mais les nanoparticules de CeO_2 sont capables d'assurer la stabilisation de la morphologie dégonflée en se comportant comme un « solide ».

La coalescence des particules de latex et leur perte de stabilité en fin de polymérisation pouvant entraîner le piégeage des particules de CeO_2 , nous avons effectué des coupes des particules composites stabilisées par 25% CeO_2/MMA obtenues après 50 minutes de polymérisation (soit avant la déstabilisation du latex) et nous les avons observées par MET (Figure II-36). Sur ces photos, on n'observe pas de CeO_2 à l'intérieur des particules de latex. L'origine de la déstabilisation des particules de latex n'est par conséquent pas liée à un enterrement des nanoparticules de CeO_2 mais sûrement à l'écrantage des charges de surface suite à la polymérisation comme décrit plus haut.

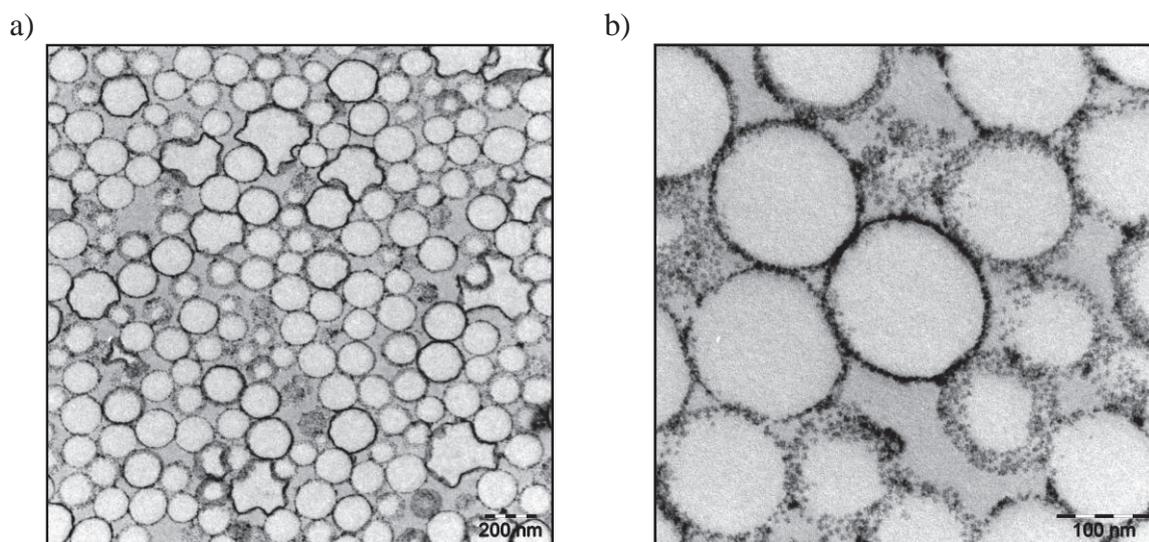


Figure II-36 : Clichés de MET d'une coupe de particules de PMMA stabilisées par 25% CeO_2/MMA et observées après 50 min de polymérisation; Echantillon centrifugé à 15 000 $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 30 minutes et séché à l'étuve (épaisseur de la coupe : 70 nm).

II.2.2.3 Paramètres influençant la stabilité des particules de latex

Nous avons fait varier certains paramètres de la polymérisation afin d'étudier leur influence sur la cinétique de polymérisation et sur le diamètre des particules.

II.2.2.3.1 Acide méthacrylique

Nous avons vu précédemment que l'AMA permettait d'augmenter l'affinité des nanoparticules de CeO₂ pour la phase monomère en modifiant la mouillabilité des nanoparticules et en favorisant leur adsorption à la surface des gouttelettes au moment de la sonication. Pour savoir si l'AMA crée un lien covalent à l'interface en se copolymérisant avec les chaînes polymère en croissance au moment de la polymérisation renforçant ainsi l'affinité entre les deux phases, nous l'avons remplacé par son homologue non copolymérisable qui est l'acide isobutyrique (AI). Pour cette série d'expérience la teneur en CeO₂ a été fixée à 35% par rapport au MMA et la concentration en AMA employé correspond à 1,4 μmol.m⁻², valeur pour laquelle la stabilité de la miniémulsion dans le cas de l'AMA est assurée (Figure II-25). Le Tableau II-10 suivant résume les conditions opératoires et les résultats obtenus.

Tableau II-10 : Principales caractéristiques des miniémulsions et des particules de latex obtenues par polymérisation en miniémulsion du MMA en présence de 35% de CeO₂ complexé par l'AI ou l'AMA^{a)}.

Exp.	Agent de couplage	t (h)	Conv. (%)	D _p (nm) initial/final ^{b)}	PD initial/final ^{b)}	N _p (L ⁻¹) initial/final	Couverture (%)
NZ62	AM	2	86	115/216	0,19/0,02	3,2.10 ¹⁷ /4.10 ¹⁶	43/98
NZ50	AI	1,5	89	130/249	0,2/0,18	2,2.10 ¹⁷ /3.10 ¹⁶	47/111

^{a)} Conditions expérimentales : [Agent de couplage] = 1,4 μmol.m⁻² ; MMA/eau = 20/100 (% en poids) ; ODA: 4%/MMA ; sonication : 5 minutes à 67% de 750W ; température de polymérisation : 70°C ; AIBA = 1% /MMA ;
^{b)} mesuré par DDL.

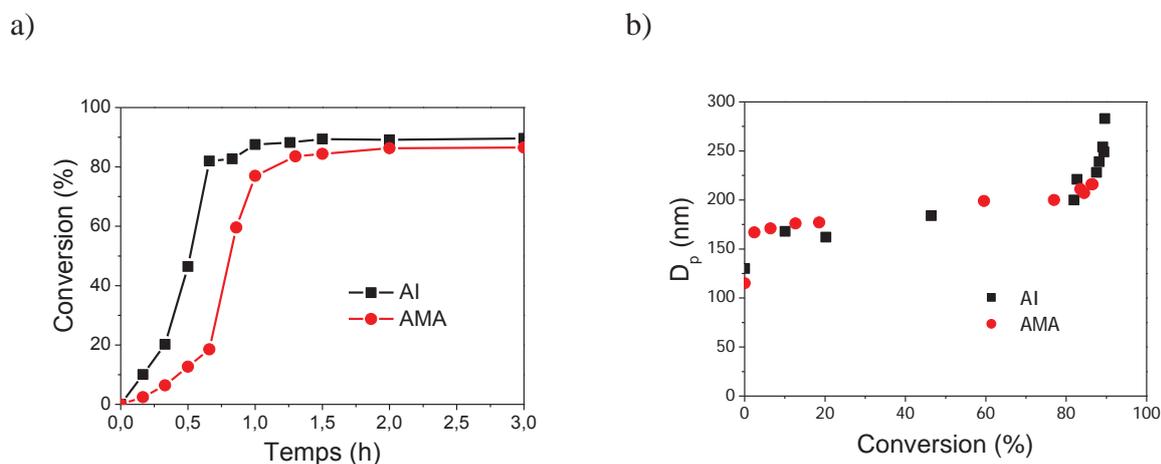


Figure II-37 : a) Evolution de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion des particules de PMMA obtenues en utilisant l'AMA ou l'AI comme agents de couplage du CeO₂.

On remarque sur le graphe Figure II-37-a que la cinétique de polymérisation est plus lente en présence d'AMA. Par ailleurs, on observe sur la Figure II-37-b un accroissement de la stabilité du latex par rapport à celui stabilisé par des nanoparticules de CeO₂ complexées par

l'AI dont la taille continue à augmenter même après avoir atteint le maximum de conversion. Ce résultat montre le rôle très important de l'utilisation d'un agent de couplage copolymérisable comme l'AMA sur la stabilisation du latex final. Ce dernier complexé à la surface des nanoparticules de CeO_2 , se lit chimiquement par copolymérisation avec le MMA dès les premiers instants de polymérisation entraînant ainsi une meilleure adhésion entre la surface des nanoparticules de CeO_2 et les particules de polymère et par la suite une meilleure stabilisation du latex.

Comme l'utilisation de l'AMA améliore la stabilité du latex final, nous avons étudié l'influence de sa concentration sur la formation des particules de latex. Pour cela la concentration en CeO_2 est maintenue constante égale à 25%/MMA et l'influence de trois teneurs différentes en AMA ($[\text{AMA}] = 1,5 ; 1,9 \text{ et } 2,8 \mu\text{mol.m}^{-2}$) a été étudiée. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure II-38.

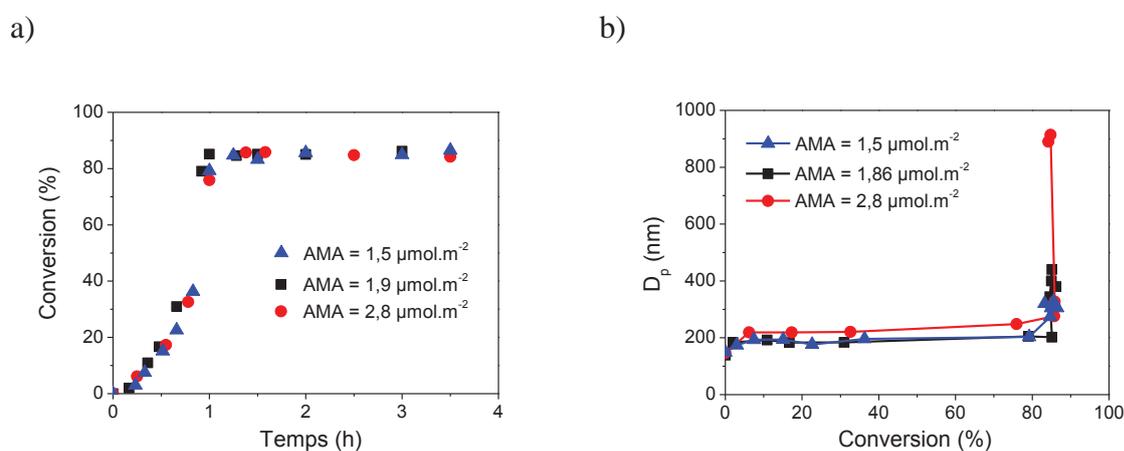


Figure II-38 : Evolution a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en miniémulsion du MMA stabilisée par 25% CeO_2 /MMA et en présence de quantités variables d'AMA : $1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$; $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$ et $2,8 \mu\text{mol.m}^{-2}$, respectivement.

La concentration en AMA n'influence pas significativement la cinétique de polymérisation. Celle-ci atteint toujours un plateau de l'ordre de 90%. Par contre elle a un effet sur la taille des particules. Quelle que soit la concentration en AMA, le latex n'est pas stable en fin de polymérisation. Toutefois, l'étendue de cette déstabilisation est d'autant moins importante que la concentration en AMA est faible. Pour de faibles teneurs en AMA ($1,5 \text{ et } 1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$), les tailles des particules en fin de polymérisation avant déstabilisation sont légèrement plus faibles que celles obtenues avec des teneurs plus élevées (Tableau II-11). En effet, l'AMA n'influence pas beaucoup la stabilité du latex ni la taille des gouttelettes de départ (Tableau II-11), par contre il influence la stabilité du sol de CeO_2 (cf. paragraphe II.2.3.2). En effet, même si la taille des gouttelettes de départ est presque la même dans les trois cas, l'état de

surface des nanoparticules de CeO₂ n'est pas la même. Lorsque la teneur en AMA augmente par exemple dans le cas où [AMA] = 2,8 μmol.m⁻², les clusters de CeO₂ s'agrègent et dans ce cas ce sont des agrégats de cluster de taille plus importante qui stabilisent les gouttelettes. Comme les clusters de particules stabilisent mieux les gouttelettes que les agrégats [46] au cours de la polymérisation les phénomènes de coalescence due à une moindre stabilisation des gouttelettes seront plus marqués ce qui explique les plus grosses tailles obtenues après polymérisation.

Tableau II-11 : Influence de la concentration en AMA sur la taille et la polydispersité en taille des gouttelettes de MMA et des particules de latex obtenues après 80% de conversion.

[AMA]	D _g - D _{p,80% de conv.} (nm) ^{a)}	PD _g - PD _{p,80% de conv.} (nm) ^{a)}
1,5 μmol.m ⁻²	149/203	0,178/0,084
1,9 μmol.m ⁻²	139/202	0,170/0,068
2,8 μmol.m ⁻²	147/257	0,209/0,076

^{a)} mesuré par DDL

II.2.2.3.2 Influence de la nature de l'agent hydrophobe

Les hydrophobes sont souvent des molécules de petite taille. Leur utilisation lors de la polymérisation en miniémulsion permet de réduire le mûrissement d'Ostwald, et donc de stabiliser la miniémulsion comme cela a été décrit dans la partie bibliographique (cf. paragraphe II.1.2.1.1).

Afin de savoir si l'agent hydrophobe polymérisable, l'ODA joue un rôle sur la stabilisation des latex au moment de la polymérisation nous l'avons remplacé par un autre agent hydrophobe non polymérisable qui est l'hexadécane.

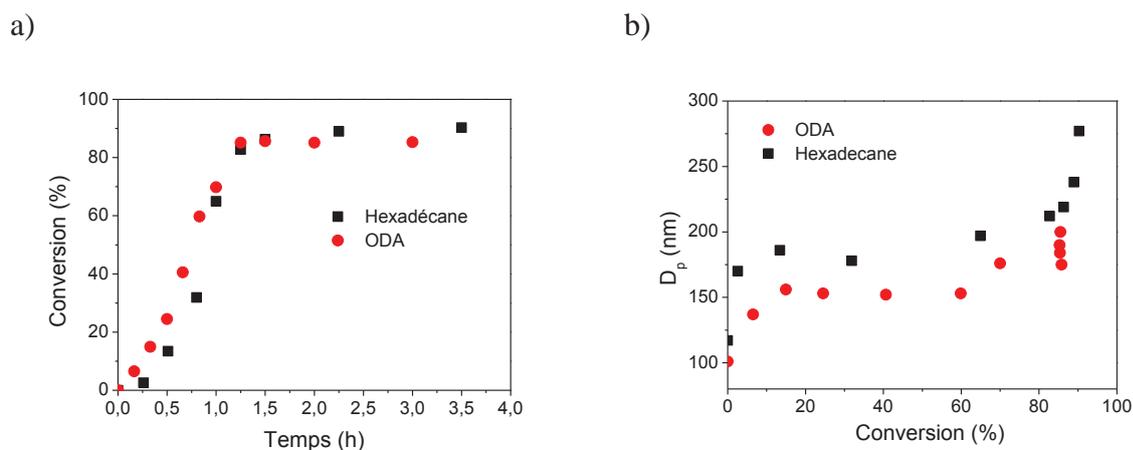


Figure II-39 : Evolution a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en miniémulsion du MMA stabilisée par 35%CeO₂/MMA et obtenue en utilisant l'ODA ou l'hexadécane comme agents hydrophobes.

Il n'y a pas beaucoup de différence au niveau de la cinétique de polymérisation. Cependant les tailles des gouttelettes et des particules sont légèrement supérieures dans le cas de l'hexadécane comme l'illustre la Figure II-39. Nous pouvons donc conclure que ce dernier est un moins bon agent hydrophobe que l'ODA.

II.2.2.3.3 Influence de l'ajout de NaCl dans la phase aqueuse

Lorsqu'on prépare la minémulsion, les photos de cryo-TEM (Figure II-30) ont montré qu'il reste une faible quantité de CeO₂ libre qui ne s'adsorbe pas à la surface des gouttelettes. Aveyard *et al.* [25, 134] ont montré que l'ajout de sel dans les émulsions de Pickering permettait de diminuer la portée des forces de répulsion électrostatique entre les particules colloïdales entraînant leur floculation partielle. Les particules agrégées dont les charges sont partiellement écrantées ont plus tendance à s'adsorber sur les gouttelettes de monomère qu'à rester dans la phase aqueuse ce qui va entraîner l'apport d'un nombre plus important de particules sur la surface des gouttelettes, donc une meilleure stabilité. Mais, l'ajout de sel en grande quantité, entraîne la formation de particules complètement floculées qui s'adsorbent moins aux interfaces et ne stabilisent pas l'émulsion. Il faut donc une floculation raisonnable pour stabiliser les émulsions. En se basant sur ces travaux, nous avons choisi d'introduire dans la phase aqueuse du NaCl pour écranter partiellement les charges des nanoparticules de CeO₂ et favoriser ainsi leur adsorption à la surface des gouttelettes. Nous avons introduit d'abord une faible teneur en NaCl soit 0,1 N et ensuite une forte teneur qui est de 0,4 N et nous avons étudié leur effet sur la stabilisation des gouttelettes et des latex après polymérisation. Les conditions opératoires sont reportées dans le Tableau II-12.

Tableau II-12 : Caractéristiques des polymérisations en miniémulsion du MMA stabilisées par du CeO₂ avec ajout de sel dans la phase aqueuse.^{a)}

Exp.	[NaCl] (mol.L ⁻¹)	t (h)	Conv (%)	D _p (nm) initial/final ^{b)}	PD initial/final ^{b)}	N _p (L ⁻¹) initial/final	Couverture (%)
NZ39	0	1	85	139/202	0,17/0,05	1,8.10 ¹⁷ /4,8.10 ¹⁶	38/65
NZ36	0,1	1	66	120/221	0,18/0,15	2,7.10 ¹⁷ /3,7.10 ¹⁶	32/68
NZ148	0,4	0,5	8	141/656	0,07/0,3	1,7.10 ¹⁷ /1,5.10 ¹⁵	37/192

^{a)} Conditions expérimentales : CeO₂ = 25%/MMA; AMA = 1,9 μmol.m⁻²; MMA/eau = 20/100 (% en poids); ODA: 4%/MMA; sonication : 5 minutes à 67% de 750W; température de polymérisation : 70 °C; AIBA = 1% en poids/MMA; ^{b)} mesuré par DDL.

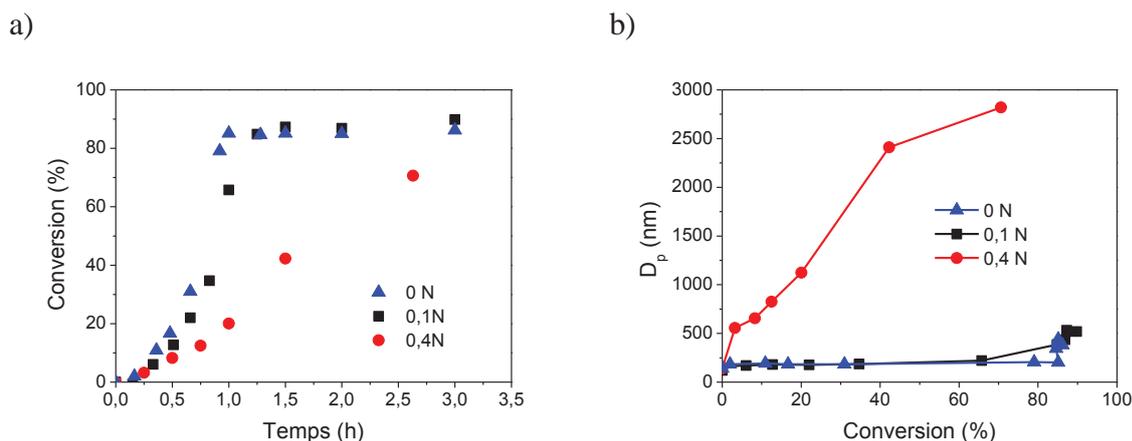


Figure II-40 : Evolution a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en miniémulsion du MMA stabilisé par 25% CeO₂/MMA en l'absence de NaCl et en présence de 0,1 N et 0,4 N de NaCl.

Le suivi du taux de conversion et du diamètre des particules au cours de la réaction de polymérisation révèle que l'effet du sel n'est pas très important à faible concentration. Cependant, pour des fortes teneurs (0,4 N), les charges sont complètement écrantées et les nanoparticules n'arrivent plus à stabiliser les particules de latex. Au final dans notre système le sel n'améliore pas la stabilité des gouttelettes avant polymérisation ni celle du latex à forte conversion. La floculation partielle des particules de CeO₂ par l'ajout de sel améliore peut-être leur affinité pour la phase organique, mais le sel écrante surtout les charges positives des nanoparticules de CeO₂. Si on considère que la stabilisation des gouttelettes de la miniémulsion et par la suite des particules de latex par les nanoparticules de CeO₂ est essentiellement d'origine électrostatique, l'écrantage des charges de CeO₂ peut entraîner la déstabilisation des gouttelettes et par la suite celle du latex.

II.2.2.3.4 Autres monomères

Lors des expériences précédentes, le MMA a été utilisé pour valider notre stratégie de synthèse. Cependant, si on vise des applications de type revêtements, il faut employer des formulations conduisant à des latex filmifiants donc de plus basse température de transition vitreuse (T_g) que celle d'un latex de PMMA (T_g proche de 100°C). Dans ce but, nous avons envisagé d'employer d'autres monomères tels que l'acrylate de butyle (ABu), soit seul (la T_g du PABu est d'environ -50 °C), soit en mélange avec le MMA (50/50 % en poids). Dans ce dernier cas, la T_g du copolymère est proche de l'ambiante ce qui peut être intéressant pour certaines applications. Pour cette série d'expérience la teneur en CeO₂ a été fixée à 35% par

rapport au monomère et la concentration en AMA est de $1,3 \mu\text{mol.m}^{-2}$, valeur pour laquelle la stabilité de la miniémulsion est assurée (Figure II-25). Quel que soit le monomère employé, nous avons réussi à former des gouttelettes stables et à les polymériser (Tableau II-13).

Tableau II-13 : Caractéristiques des polymérisations en miniémulsion du MMA, du mélange MMA/ABu (50/50) et de l'ABu stabilisées par 35% de CeO_2 /monomère.^{a)}

Exp.	Monomère	t (h)	Conv. (%)	D_p (nm) ^{b)}		N_p (L^{-1})		Couverture (%) initiale/finale
				initial/final	initial/final	initial/final	initial/final	
NZ62	MMA	2	86	115/216	0,19/0,02	$3,2 \cdot 10^{17}$ / $3,9 \cdot 10^{16}$	43/98	
NZ46	MMA/ABu	4,5	96	150/198	0,19/0,09	$1,5 \cdot 10^{17}$ / $5,4 \cdot 10^{16}$	54/88	
NZ48	ABu	6	92	190/211	0,26/0,06	$7,3 \cdot 10^{16}$ / $4,8 \cdot 10^{16}$	67/89	

^{a)} Conditions expérimentales: $\text{CeO}_2 = 35\%$ /monomère; $\text{AMA} = 1,3 \mu\text{mol.m}^{-2}$, monomère/eau = 20/100 (% en poids); ODA : 4%/monomère; sonication : 5 minutes à 67% de 750W ; température de polymérisation : 70°C; AIBA : 1%/monomère ; ^{b)} mesuré par DDL.

Le Tableau II-13 montre que la taille des gouttelettes obtenue en présence d'un monomère plus hydrophile tel que le MMA (de faible tension de surface) ($D_g = 115 \text{ nm}$) est plus faible que celle obtenue en présence du mélange MMA/ABu ($D_g = 150 \text{ nm}$) ou d'un monomère plus hydrophobe (de plus forte énergie de surface) tel que l'ABu ($D_g = 190 \text{ nm}$).

Le suivi du diamètre des particules au cours de la réaction de polymérisation (Figure II-41-b) montre que quel que soit le monomère ou le mélange de monomères utilisés, les latex obtenus sont stables. Par ailleurs, le taux de conversion final est plus élevé pour le mélange MMA/ABu (96%) que pour le MMA (86%) ou l'ABu (92%) seuls. La réaction est cependant plus lente en présence d'ABu, seul ou en mélange. En effet, les rapports de réactivité de copolymérisation du MMA/ABu ($r_{\text{MMA}} = 2,55 \pm 0,35$; $r_{\text{ABu}} = 0,36 \pm 0,08$ ^[141]) montrent que le MMA est plus réactif que l'ABu, et son incorporation préférentielle dans la chaîne polymère entraîne une dérive de composition. Ces expériences préliminaires semblent indiquer que le caractère hydrophobe/hydrophile du monomère ou du mélange de monomère(s) est un paramètre important pouvant influencer la vitesse de polymérisation comme cela est classiquement observé en polymérisation en miniémulsion.

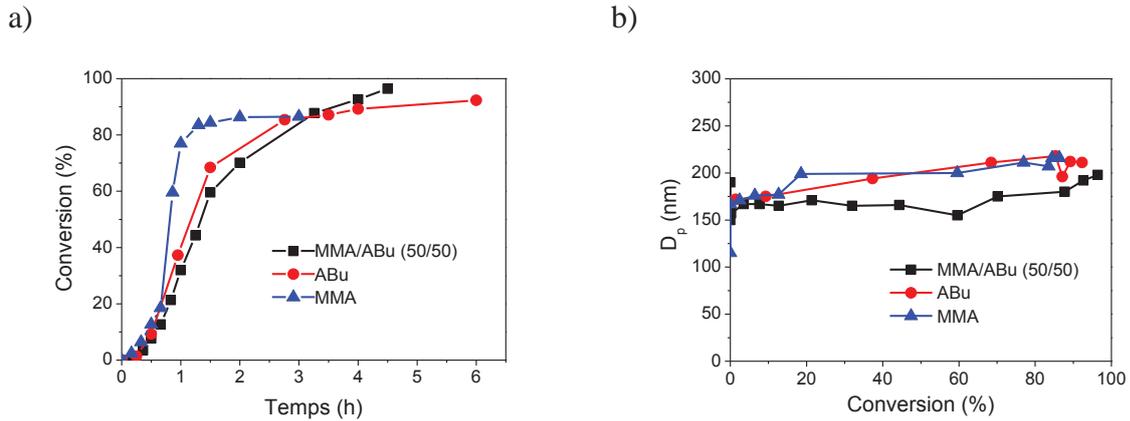


Figure II-41 : a) Evolution de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion pour différents monomères ou mélanges de monomères : MMA, MMA/ABu (50/50) et ABu.

Les particules de PABu ont été observées par cryo-MET. Comme dans le cas du PMMA, nous observons sur la Figure II-42-a des particules de latex sphériques polydisperses et quelques particules de morphologie « dégonflées » stabilisées par des clusters de CeO_2 . L'observation de ces clichés à plus fort grossissement (Figure II-42-b) montre une particule de PABu molle, dont la pellicule de CeO_2 est décollée. Il semble que malgré la rigidité de la couche de CeO_2 , celle-ci n'a pas pu tenir le choc des forces capillaires créées lors de la préparation de l'échantillon.

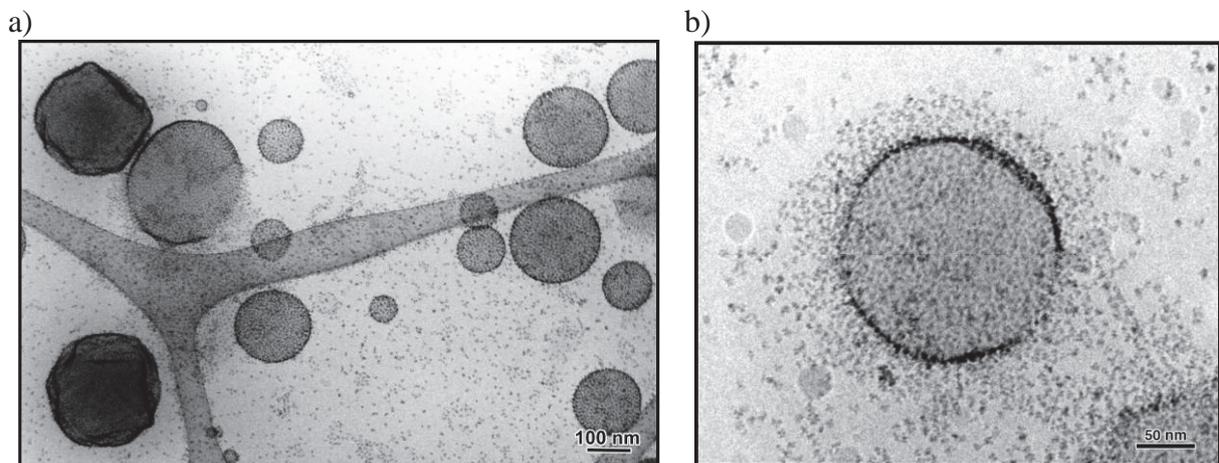


Figure II-42 : Clichés de cryo-MET des particules de PABu stabilisées par 35% de CeO_2 /ABu.

II.2.2.4 Conclusions

Cette étude a montré la possibilité de former des latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO₂ par polymérisation en miniémulsion. Le succès de cette synthèse repose sur l'utilisation de l'AMA comme co-monomère et comme agent de complexation des nanoparticules de CeO₂. Son rôle consiste à augmenter l'affinité des nanoparticules inorganiques pour la surface des gouttelettes de monomère au moment de l'émulsification. Cette stratégie présente le double avantage de permettre la synthèse de latex nanocomposites sans tensioactif et sans fonctionnalisation préalable des particules minérales.

Pour mieux comprendre cette stratégie de synthèse, nous nous sommes intéressés tout d'abord aux paramètres influençant la stabilité et le contrôle de la taille des gouttelettes de monomère (ici le MMA) au moment de l'émulsification. Parmi ces paramètres, nous distinguons la concentration en AMA, le temps de sonication et la concentration en nanoparticules de CeO₂. Nous avons démontré que la taille des gouttelettes de MMA diminue lorsque la quantité d'AMA introduite augmente puisque l'adsorption de l'AMA à la surface des nanoparticules de CeO₂ augmente l'affinité de ces dernières pour l'interface MMA/eau. Cependant, une augmentation de la teneur en AMA au-delà d'une certaine valeur contribue à l'agrégation des nanoparticules de CeO₂ et donc à l'augmentation de la taille des gouttelettes de monomère. Ainsi, la quantité optimale d'AMA permettant d'obtenir les gouttelettes les plus petites avec une faible polydispersité ($D_g = 127 \text{ nm}$ et $PD = 0,169$) est égale à $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Nous avons pu également déterminer le temps de sonication nécessaire à la stabilisation des gouttelettes de monomères qui est de 5 min. Concernant la concentration de CeO₂ introduite au moment de la sonication, nous avons remarqué qu'une quantité minimale de CeO₂ doit être utilisée ($> 5\% \text{CeO}_2/\text{MMA}$) pour former des gouttelettes stables, de taille submicronique. La taille des gouttelettes décroît ensuite progressivement avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules. Celles-ci sont uniformément réparties sur la surface mais ne forment pas une couche dense. Cette couche constitue néanmoins une barrière efficace contre la coalescence via l'existence de forces de répulsion électrostatique entre les nanoparticules. La quantité d'interface dans l'émulsion est finalement égale à celle que les nanoparticules peuvent effectivement stabiliser.

Les gouttelettes présentent des formes originales non sphériques ou « bucklées ». Il est difficile de conclure sur l'origine exacte de ces morphologies. Elles peuvent être induites par

le procédé d'émulsification par ultrasons, ou dues à la préparation de l'échantillon avant observation au microscope.

Nous avons étudié par la suite les paramètres influençant la stabilité et la taille des latex obtenus par polymérisation des miniémulsions. Bien que la miniémulsion soit stable à partir d'une teneur en CeO_2/MMA de 15%, la polymérisation de ces gouttelettes n'a conduit à des latex stables qu'à partir d'une teneur en CeO_2 égale à 35%/MMA. Les charges de surface des nanoparticules de CeO_2 sont vraisemblablement écrantées par les chaînes polymère formées au cours de la réaction. Ainsi le diamètre des particules augmente jusqu'à ce que la quantité de particules inorganiques adsorbées à leur surface soit suffisante pour assurer leur stabilité. En raison de l'écrantage des charges de surface, des taux de couverture élevés sont nécessaires pour assurer la stabilité des particules finales.

L'observation des particules de latex et des coupes de particules par MET et cryo-TEM a révélé que le CeO_2 est systématiquement localisé à la surface des particules de latex et qu'il existe en plus des particules sphériques certaines particules de morphologie « bucklée ». Cette morphologie non sphérique stable met en lumière le caractère solide de la couche de CeO_2 stabilisant les particules de latex.

Enfin, nous avons synthétisé des latex nanocomposites stables en présence d'autres monomères ou mélanges de monomères acryliques comme l'ABu ce qui ouvre la voie à l'élaboration de revêtements composites renforcés par des nanoparticules de CeO_2 .

II.2.3 Elaboration de latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO₂ par polymérisation en émulsion

II.2.3.1 Stratégie de synthèse

A notre connaissance, la polymérisation en miniémulsion est encore peu exploitée industriellement à cause de son mode d'homogénéisation qui ne permet pas de préparer de gros volumes de dispersion nécessaires pour des productions à grande échelle. C'est pourquoi nous avons exploré en parallèle un autre procédé de synthèse de particules de latex stabilisées par des nanoparticules de CeO₂ en l'absence de tensioactif, qui est la polymérisation en émulsion, employée couramment dans l'industrie pour préparer des latex synthétiques. Dans cette stratégie, l'agent de couplage utilisé pour modifier la surface des nanoparticules est toujours l'AMA. Ajouté en quantités optimisées, ce dernier permet par son extrémité carboxylique de réagir avec les nanoparticules de CeO₂ augmentant ainsi leur affinité pour la phase organique tandis que par son extrémité copolymérisable, il permet la formation d'un lien covalent entre les particules de latex et les nanoparticules de CeO₂, qui en raison de leur caractère hydrophile, viendront se placer à la surface des particules en croissance contribuant ainsi à leur stabilisation.

L'AMA étant très soluble dans l'eau ^[142] nous n'avons pas remarqué de différence sur l'évolution de la polymérisation lorsqu'on a introduit ce dernier dans la phase organique ou dans la phase aqueuse. Nous avons donc choisi de l'introduire dans la phase aqueuse pour la suite de l'étude.

II.2.3.2 Interaction AMA/CeO₂

La complexation de l'AMA sur la surface des nanoparticules de CeO₂ entraîne une réduction de la charge nette de surface dès que le taux de recouvrement de ces dernières devient trop important. En effet, comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises, lorsque la teneur en AMA adsorbée augmente, la densité de charge diminue et les répulsions électrostatiques responsables de la stabilisation du sol disparaissent ce qui entraîne la floculation de la suspension. La perte de stabilité peut être également due aux interactions hydrophobes du fait de la présence des fonctions méthacrylate.

Afin de déterminer la quantité d'AMA nécessaire pour modifier la surface des nanoparticules de CeO_2 sans les déstabiliser, des quantités croissantes d'AMA dans une gamme de concentrations comprises entre $1,4$ et $14 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de CeO_2 (c'est-à-dire entre $0,05$ et $10 \text{ g d'AMA}/100 \text{ g eau}$) ont été ajoutées à un sol de CeO_2 à 10% de taux de solide de façon à obtenir un taux de solide final de 5% . Les suspensions ont été ensuite agitées pendant une heure et la taille des nanoparticules a été mesurée par DDL pour des quantités d'AMA introduites correspondant à des sols qui ne décantent pas c'est-à-dire inférieures à $6 \mu\text{mol.m}^{-2}$. La Figure II-43-a représente l'évolution de la taille des nanoparticules de CeO_2 et leur polydispersité en fonction de la teneur en AMA introduite après une heure d'agitation tandis que la Figure II-43-b représente l'évolution du diamètre des particules en fonction du temps pour différentes teneurs en AMA.

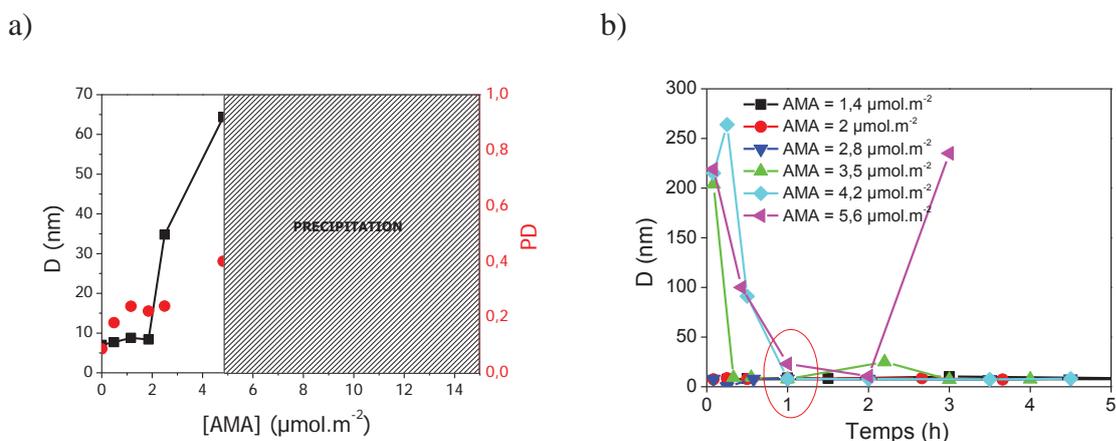


Figure II-43: a) Evolution de la taille et de la polydispersité du sol de CeO_2 à 5% de taux de solide en fonction de la concentration en AMA ajoutée exprimée en $\mu\text{mol.m}^{-2}$ et b) évolution du diamètre des particules de CeO_2 en fonction du temps pour différentes concentrations en AMA.

Nous observons que les particules de CeO_2 sont stables et non agrégées pour des concentrations en AMA inférieures à $2,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Leur taille ne varie pas et est identique à celle mesurée en l'absence d'AMA. La distribution de taille des particules tend néanmoins à s'élargir comme l'indique l'augmentation de l'indice de polydispersité. Le diamètre des particules augmente ensuite de façon sensible lorsque la concentration en AMA est supérieure à $2,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Nous en déduisons donc que la quantité d'AMA qu'il faut introduire dans la suspension ne doit pas dépasser cette valeur seuil afin de conserver un bon état de dispersion de la suspension initiale.

L'évolution de la taille en fonction du temps pour les fortes concentrations en AMA montre qu'il faut un certain temps pour que le système se mette à l'équilibre. En effet, les particules s'agrègent tout d'abord (la taille augmente) puis se désagrègent (la taille diminue). Il semble

donc que l'adsorption d'AMA sur la surface des nanoparticules de CeO₂ au moment du mélange ne s'effectue pas de façon homogène surtout à forte densité de greffage où de gros agrégats peuvent se former et se dissocier ensuite sous l'effet de l'agitation (Tableau II-14). Ainsi, lorsque la concentration en AMA est supérieure à 2,8 μmol.m⁻², une certaine période d'agitation est requise pour que le système s'équilibre et que le greffage à la surface soit homogène. Pour une teneur égale à 5,6 μmol.m⁻², la taille diminue tout d'abord puis augmente de façon significative ensuite impliquant que l'état d'équilibre correspond dans ce cas à des particules complètement agrégées.

Tableau II-14 : Temps d'homogénéisation nécessaire pour atteindre « l'état d'équilibre » en fonction de la teneur en AMA introduite.

[AMA] μmol.m ⁻²	Temps d'homogénéisation (h)
1,4 - 2,8	« immédiat »
3,5	0,16
4,2	1
5,6	2

L'aspect des sols représenté sur la Figure II-44 montre que pour des concentrations initiales en AMA comprises entre 1 et 4,2 μmol.m⁻², le sol est limpide et ne sédimente pas. Il commence à se troubler à partir d'une concentration égale à 5,6 μmol.m⁻² et la suspension devient instable et sédimente pour une concentration égale à 7 μmol.m⁻².



Figure II-44 : Aspect des sols de CeO₂ à 5% de taux de solide en fonction de la quantité d'AMA ajoutée exprimée en μmol.m⁻².

En résumé, les mesures de diffusion de la lumière ont montré que le sol reste stable et ne flocule pas pour une teneur en AMA inférieure à 2,5 μmol.m⁻². Ainsi nous avons choisi la même teneur en AMA (1,9 μmol.m⁻²) que celle retenue pour la synthèse de latex nanocomposites par polymérisation en miniémulsion pour la suite de notre travail.

Pour étudier l'affinité de l'AMA pour la surface des nanoparticules de CeO₂, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption à température ambiante et à pH 1,5. La quantité adsorbée en ordonnée, exprimée en μmol.m⁻² est tracée en fonction de la quantité libre en solution. Cette

dernière est calculée par analyse UV alors que la quantité adsorbée est obtenue en faisant la différence entre la concentration en AMA introduite initialement et la quantité d'AMA libre.

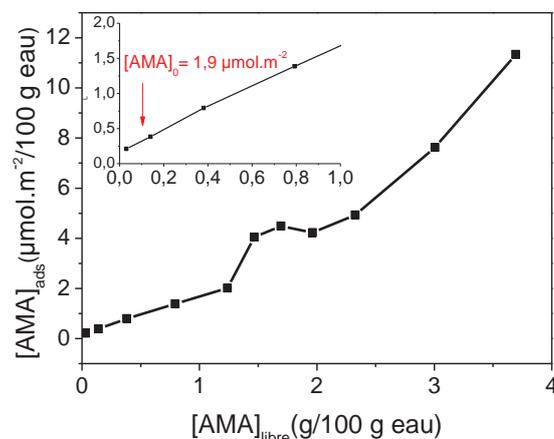


Figure II-45 : Isotherme d'adsorption de l'AMA sur le sol de CeO_2 en suspension aqueuse (pH = 1,5 ; 20 °C). Le comportement de l'isotherme aux faibles concentrations est représenté en encart.

Notons que la forme de l'isotherme est particulière. Nous pouvons observer que l'AMA n'a pas beaucoup d'affinité pour la surface des particules de CeO_2 . La quantité d'AMA adsorbée est quasiment nulle à faible concentration. Au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement jusqu'à atteindre un pseudo-plateau indiquant que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative due aux interactions hydrophobes entre les groupes vinyliques de l'AMA). Le pseudo-plateau est obtenu pour une quantité d'AMA adsorbée de l'ordre de $4\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs reportées dans la littérature dans le cas du greffage d'acides carboxyliques sur des oxydes métalliques^[143]. L'AMA continue à s'adsorber ensuite en formant vraisemblablement des multicouches. Il est peut-être aussi piégé physiquement dans les agrégats formés à forte concentration en AMA. Enfin, selon l'isotherme d'adsorption, pour une teneur en AMA introduite initialement égale à $1,9\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, la quantité d'AMA adsorbée correspond à $0,38\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

La présence d'AMA à la surface des nanoparticules de CeO_2 a également été mise en évidence par spectroscopie infrarouge en comparant le spectre du sol non fonctionnalisé avec celui du sol complexé par $1,9\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ d'AMA (quantité initialement introduite). Avant analyse, le sol modifié a été centrifugé à $15000\ \text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 1h afin d'éliminer l'AMA libre, puis le culot a été séché à l'étuve à $100\ ^\circ\text{C}$. Les spectres sont représentés sur la Figure II-46.

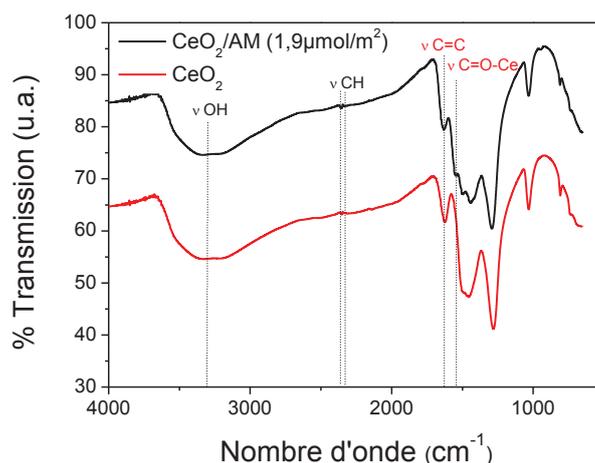


Figure II-46 : Spectres infrarouges du sol de CeO_2 (en rouge) et du sol complexé par $1,9 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ d'AMA (en noir).

Nous distinguons sur le spectre du sol de CeO_2 non modifié (en rouge), les différentes bandes d'absorption des fonctions de surface des nanoparticules. Sur le spectre infrarouge du sol fonctionnalisé par $1,9 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ d'AMA, on constate l'apparition d'une bande à 1636 cm^{-1} attribuée à la double liaison de l'acide méthacrylique et d'une bande à $1520\text{-}1530 \text{ cm}^{-1}$ provenant de la fonction carbonyle de l'AMA et dont la position indique que ce dernier est chimiquement lié à la surface de l'oxyde de cérium.

Les nanoparticules de CeO_2 complexées par $1,9 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ d'AMA ont été également caractérisées par diffusion des rayons X aux petits angles. Les résultats obtenus ont été comparés avec la courbe de diffusion d'une suspension de nanoparticules de CeO_2 non modifiées. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment (cf. paragraphe II.2.1 sur l'étude des propriétés et caractéristiques des particules de CeO_2).

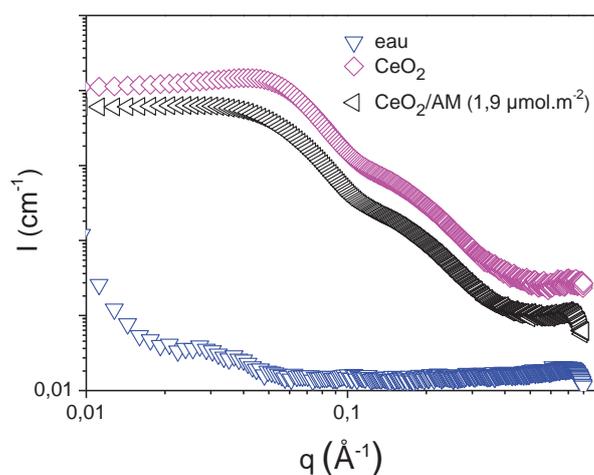


Figure II-47 : Intensité (cm^{-1}) en fonction du vecteur d'onde (\AA^{-1}) des nanoparticules de CeO_2 complexées par l'AMA ($1,9 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) (\blacktriangleleft), du sol de CeO_2 (\diamond) et de l'eau (\blacktriangledown).

Sur la courbe représentant l'évolution de l'intensité diffusée par les particules de CeO₂ non modifiées en fonction de q , on observe un pic d'interaction très clair à $q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$. La forme de la courbe montre une structure particulière avec une taille caractéristique aux environs de 2-3 nm. Comme nous l'avons démontré dans le paragraphe II.2.1.2, les nanoparticules de CeO₂ sont composées de cluster contenant en moyenne 7 nanoparticules primaires de 2,7 nm de diamètre. Le sol modifié par $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$ d'AMA présente un signal de diffusion similaire avec un pic de structure à $0,026 \text{ \AA}^{-1}$. La modification de la position du pic d'interaction (à $q = 0,026 \text{ \AA}^{-1}$) et de la hauteur de la courbe s'expliquent par la différence de concentrations entre les deux suspensions (dilution d'un facteur quatre environ). Au final l'AMA à cette concentration n'agrège pas de façon significative le sol de CeO₂ qui présente les mêmes caractéristiques physicochimiques que le sol de départ.

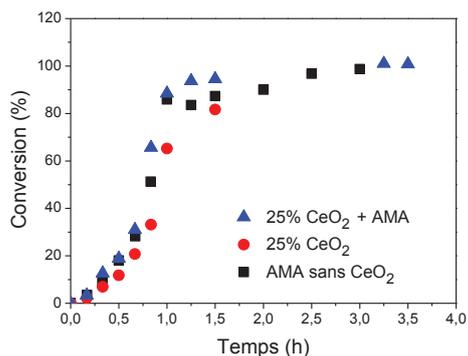
En résumé, pour une teneur en AMA employée pour complexer les nanoparticules de CeO₂ égale à $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$, la taille des particules de CeO₂ est presque la même que celle du sol de départ. Selon l'isotherme d'adsorption, cette quantité introduite initialement correspond à $0,38 \mu\text{mol.m}^{-2}$ d'AMA adsorbées et les courbes de diffusion des rayons X aux petits angles montrent qu'à cette concentration, le sol présente les mêmes caractéristiques que le sol de départ.

II.2.3.3 Polymérisation en émulsion en présence des nanoparticules de CeO₂ modifiées

Le sol de CeO₂ complexé par $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$ d'AMA décrit précédemment a été engagé dans des réactions de polymérisation en émulsion en l'absence de tout tensioactif. Comme précédemment pour la miniémulsion, nous avons utilisé l'AIBA comme amorceur afin d'éviter au cours de la polymérisation la déstabilisation du sol chargé positivement. Dans un premier temps, nous avons utilisé le MMA comme monomère à 20% de taux de solide en présence de 25% de CeO₂/MMA.

Afin de souligner le rôle important de l'emploi combiné de l'AMA et de l'oxyde de cérium combinés sur la formation et la stabilisation des particules de latex, nous avons synthétisé en parallèle deux latex de référence. Le premier a été synthétisé en présence de 25%/MMA d'un sol de CeO₂ non modifié et le second en l'absence de CeO₂ mais en présence de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ d'AMA (correspondant à $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de CeO₂).

a)



b)

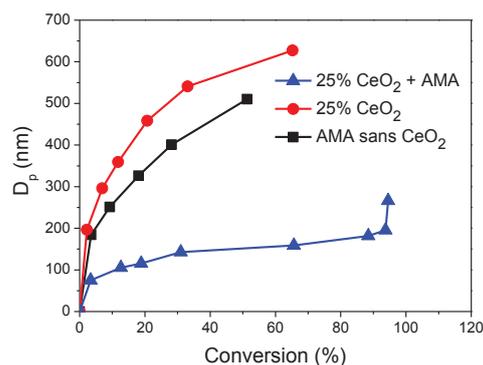


Figure II-48 : a) Evolution de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion au cours de la synthèse par polymérisation en émulsion de particules de PMMA en présence de nanoparticules de CeO₂ fonctionnalisées par 1,9 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ d'AMA, de particules de CeO₂ non fonctionnalisées et en l'absence de CeO₂ mais en présence d'une faible quantité d'AMA (1,5 g.L^{-1}) correspondant à la quantité utilisée au cours de la fonctionnalisation.

Le graphe de la Figure II-48 montre que la cinétique de polymérisation n'est pas influencée de manière significative par la nature du milieu et ne dépend pas en particulier de la présence de CeO₂. D'autre part, on observe une augmentation de la taille des particules de latex dès le début de la polymérisation lorsque le CeO₂ est introduit tout seul dans la formulation et le latex finit par se déstabiliser. Ceci démontre le rôle déterminant de l'AMA en tant qu'agent de couplage copolymérisable dans le mécanisme de formation et de stabilisation des particules composites ^[144, 145]. L'expérience effectuée en présence d'AMA et sans CeO₂ révèle que le latex synthétisé est instable dès les faibles conversions. Le diamètre des particules est par ailleurs élevé supérieur à 500 nm en fin de polymérisation ce qui montre que l'AMA tout seul ne peut pas assurer non plus le rôle de stabilisant.

En présence de CeO₂ et d'AMA, les particules sont de faibles diamètres compris entre 100 et 180 nm en fonction de l'avancement de la réaction. Elles sont stables jusqu'à 84% de conversion et deviennent instables au-delà comme l'indique l'augmentation soudaine du diamètre des particules.

A la lueur de ces résultats préliminaires, on peut proposer le mécanisme suivant pour la formation des particules composites :

L'amorceur se décompose sous l'effet de la température et forme des oligoradicaux avec les molécules de MMA et d'AMA dissoutes dans la phase continue. Ces derniers peuvent réagir ensuite avec les molécules d'AMA complexées à la surface du CeO₂ pour former des oligomères « amphiphiles » constitués d'une « tête » inorganique hydrophile chargée, et d'une queue hydrophobe. Les oligomères ainsi formés à la surface des particules minérales,

continuent à propager jusqu'à ce qu'ils atteignent une longueur critique pour laquelle ils ne sont plus solubles dans l'eau et précipitent pour former des particules primaires ou nucléi. La croissance de ces nucléi s'effectue ensuite majoritairement par gonflement de monomère et polymérisation dans les particules gonflées. Au cours de leur croissance, les particules primaires en grand nombre arrivent à un stade où leur surface devient trop importante pour que la densité des groupements stabilisants suffise à assurer leur stabilité colloïdale. Les particules s'agrègent alors et coalescent jusqu'à ce que la réduction de surface qui en résulte soit suffisante pour augmenter la densité des groupes superficiels. Ce processus est appelé « floculation limitée ». En raison de la nature hydrophile et de la charge positive de surface des particules de CeO_2 complexées par l'AMA, ces dernières s'orientent préférentiellement vers la phase aqueuse au moment de la coalescence des particules primaires ce qui conduit à la stabilisation des particules de latex et à la formation de particules matures dont la taille, et par conséquent le nombre, sont fixés par la teneur en CeO_2 . Une fois les particules matures formées, la polymérisation se déroule de manière similaire à la polymérisation en émulsion conventionnelle.

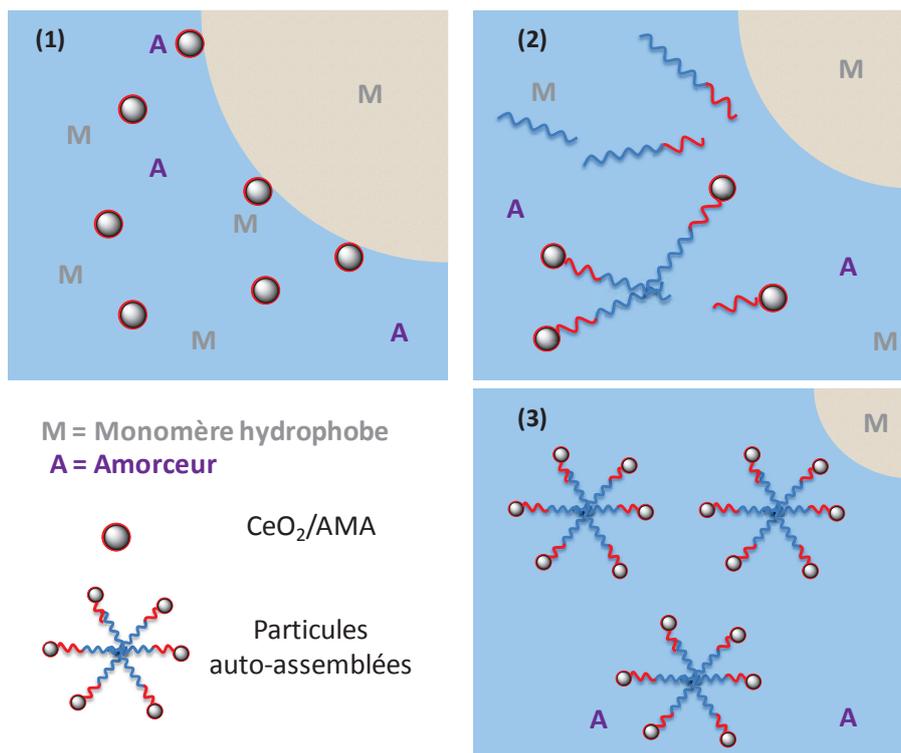


Schéma II-11 : Représentation schématique du mécanisme de formation de particules nanocomposites stabilisées par des particules de CeO_2 par polymérisation en émulsion.

A la différence de la polymérisation en miniémulsion décrite dans la section précédente, la conversion atteinte en fin de polymérisation dans le cas de l'émulsion est de 100%. Toutefois, il est raisonnable de penser que les deux procédés émulsion/miniémulsion aboutissent à des

dispersions relativement semblables pour les taux de conversion élevés (proche de 85%), c'est-à-dire des particules de polymère gonflées de monomère en l'absence de gouttelettes, et stabilisées par une couche relativement dense de nanoparticules de CeO₂. La seule différence notable entre ces deux systèmes est la présence de l'ODA utilisé pour prévenir le mûrissement d'Ostwald dans le cas de la miniémulsion. Si on admet que la phase aqueuse contient dans les deux systèmes toujours suffisamment d'amorceur, les radicaux primaires peuvent dans le cas de l'émulsion réagir avec le monomère dissous dans l'eau pour créer des oligoradicaux capables de pénétrer dans les particules et permettre à la polymérisation de se poursuivre. Dans le cas de la miniémulsion, la diffusion du monomère étant très fortement ralentie par la présence combinée d'ODA et des nanoparticules de CeO₂, la formation des oligoradicaux n'est pas assurée et la polymérisation stoppe. Selon ce scénario, la limitation de conversion observée en miniémulsion serait donc essentiellement liée à une faible concentration en monomère en phase aqueuse et non à la présence d'une interface rigide puisque des conversions totales sont obtenues en polymérisation en émulsion.

II.2.3.3.1 Influence de la teneur en AMA sur la polymérisation du MMA

Afin d'étudier le rôle de l'AMA sur le déroulement de la polymérisation, nous avons fait varier sa concentration de 0 jusqu'à 3 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ tout en gardant une teneur fixe en CeO₂ par rapport au monomère soit 25% CeO₂/MMA.

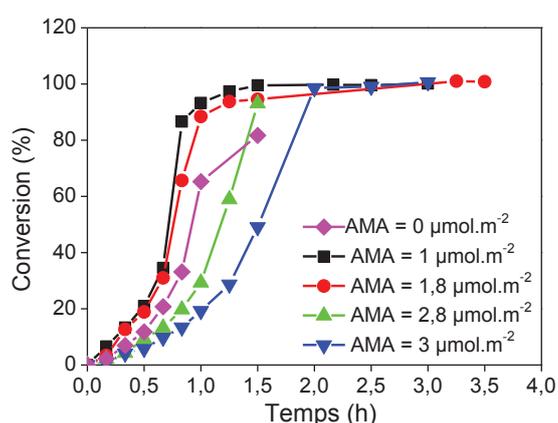


Figure II-49 : Evolution de la conversion en fonction du temps lors de la polymérisation en émulsion du MMA stabilisée par 25 % de CeO₂/MMA et en présence de 0 ; 1 ; 1,8 ; 2,8 et 3 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ d'AMA.

Les courbes de conversion en fonction du temps (Figure II-49) révèlent que la cinétique de polymérisation dépend fortement de la concentration en AMA. La vitesse de polymérisation diminue lorsque la concentration en AMA augmente pour une quantité fixe en CeO₂. D'autre

part, la Figure II-50-a montre qu'à faible conversion, la taille des particules est indépendante de la concentration en AMA dans la gamme de concentrations étudiées. Les différences de vitesse initiales ne sont pas donc pas dues à des variations de taille de particules comme prévu par les équations cinétiques de la polymérisation en émulsion (II-3). Nous reviendrons sur ces aspects cinétiques par la suite.

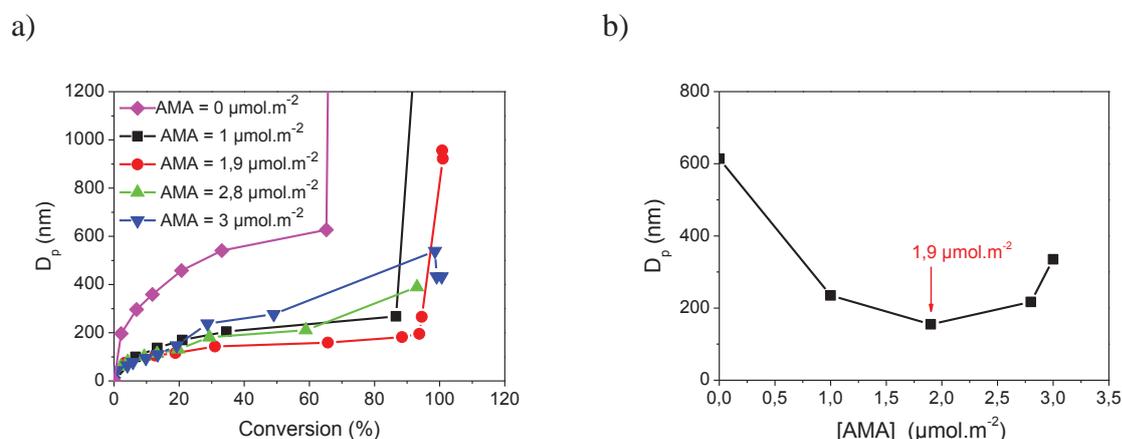


Figure II-50 : Evolution a) du diamètre en fonction de la conversion et b) du diamètre en fonction de la concentration en [AMA] après 60% de conversion au cours de la polymérisation en émulsion du MMA stabilisée par 25% de CeO_2/MMA et en présence de 0 ; 1 ; 1,8 ; 2,8 et 3 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ d'AMA.

A plus forte conversion, la concentration en AMA a une influence notable sur la taille finale et la stabilité colloïdale du latex. Nous avons représenté sur la Figure II-50-b l'évolution du diamètre des particules obtenues après 60% de conversion (avant que le latex ne devienne instable) en fonction de la concentration en AMA. On observe que la taille diminue avec la concentration en AMA et augmente à nouveau à forte concentration. La concentration en AMA pour laquelle la taille des particules est la plus faible est de 1,8 $\mu\text{mol.m}^{-2}$. Pour expliquer ce résultat, nous avons comparé les tailles des nanoparticules de CeO_2 complexées par les différents teneurs en AMA dans la phase aqueuse avant d'effectuer la polymérisation (Tableau II-15).

Tableau II-15 : Tableau reportant les valeurs du diamètre et de la polydispersité en taille (PD) des particules de CeO_2 complexées par différents teneurs en AMA.

[AMA]	D_p (nm) ^{a)}	PD ^{a)}
0	7	0,09
1	8,8	0,24
1,9	8,4	0,22
2,8	40	0,26
3	45	0,35

^{a)} Mesuré par DDL

Les valeurs du Tableau II-15 révèlent que pour une teneur en AMA inférieure ou égale à $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$, la taille des particules de CeO_2 est presque la même que celle du sol de départ. Par contre, lorsque la teneur en AMA est supérieure à $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$, la taille des particules de CeO_2 est beaucoup plus élevée que celle du sol de départ et les nanoparticules correspondent plutôt dans ce cas à des agrégats de clusters. Comme l'optimum de stabilité est obtenu pour une teneur en AMA introduite correspondant à $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$, nous en déduisons que les clusters de particules stabilisent plus efficacement les particules de latex que les agrégats de clusters. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Song *et al.* ^[120] sur la synthèse de particules de latex stabilisées par des particules de TiO_2 fonctionnalisées par de l'acide acrylique (AA). Les auteurs ont montré que les latex se déstabilisaient lorsqu'on augmentait la teneur en AA dans le milieu.

II.2.3.3.2 Influence de la teneur en CeO_2 sur la polymérisation du MMA

Afin d'étudier de plus près l'effet de la teneur en CeO_2 sur la synthèse des particules de latex de PMMA, nous avons varié cette quantité de 0 jusqu'à 35%/MMA tout en gardant une quantité constante d'AMA par rapport au CeO_2 égale à $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$. L'expérience effectuée en présence de 0% CeO_2 /MMA est présentée seulement à titre indicatif et ne peut pas être comparée aux autres expériences effectuées en présence de CeO_2 . Les conditions opératoires et les résultats obtenus avant que le latex se déstabilise ont été reportés dans le Tableau II-16.

Tableau II-16 : Caractéristiques des polymérisations en émulsion du MMA stabilisées par différentes teneurs en CeO_2 ^{a)}

Exp.	% CeO_2 /monomère	t (h)	Conv. (%)	Dp (nm) ^{b)}	PD ^{b)}	Np (L ⁻¹)	Taux de couverture (%)
BD7	0	0,5	18	326	0,07	$1,7.10^{15}$	0
BD3	5	0,67	63	204	0,06	$2,4.10^{16}$	23
NZ57	10	0,75	54	186	0,18	$2,2.10^{16}$	49
BD2	15	0,67	62	204	0,06	$2,4.10^{16}$	69
BD1	25	1,5	94	266	0,15	$1,6.10^{16}$	98
BD9	30	2	92	235	0,07	$2,3.10^{16}$	106
BD8	35	3	100	197	0,06	$4,3.10^{16}$	96

^{a)} Conditions expérimentales : $\text{CeO}_2 = 25\%$ /MMA ; AMA = $1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$; MMA/eau = 20/100 (% en poids) ; température de polymérisation : 70°C ; AIBA = 1% /MMA ; ^{b)} mesuré par DDL.

Le suivi de la conversion en fonction du temps Figure II-51 montre que la vitesse de polymérisation diminue quand on augmente la teneur en CeO_2 pour une même concentration en AMA ($[\text{AMA}] = 1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$). Cependant, la teneur en AMA étant fixée par unité de surface, en augmentant la teneur en CeO_2 , on augmente également la concentration totale

d'AMA dans le milieu, ce qui peut affecter la cinétique de la réaction. Nous reviendrons sur ce point plus loin dans le texte (cf. paragraphe II.2.3.3.3).

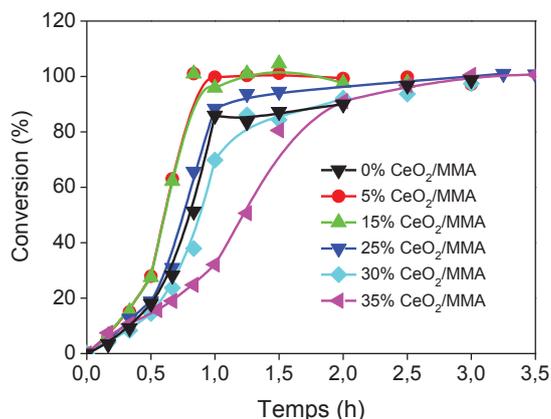
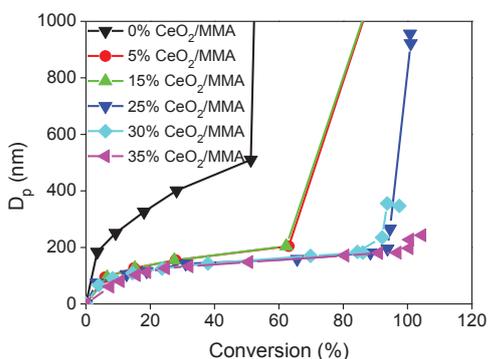


Figure II-51 : Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion du MMA stabilisée par différents teneurs en CeO₂ pour une même concentration en AMA ([AMA] = 1,9 µmol.m⁻²).

Outre l'effet de la concentration en CeO₂ sur la vitesse de polymérisation, la teneur en CeO₂ a également une influence notable sur la taille et la stabilité colloïdale des particules de latex. Pour illustrer ceci, nous avons représenté sur la Figure II-52-a l'évolution de la taille des particules de latex en fonction de la teneur en CeO₂. Il semble que le latex reste stable jusqu'à 100% de conversion lorsqu'on introduit suffisamment de CeO₂, soit 35%/MMA. Pour avoir un latex stable avec des teneurs inférieures, il faut arrêter la polymérisation juste avant que le latex ne se déstabilise, c'est-à-dire à 85% de conversion pour les fortes teneurs et à 60% de conversion pour les teneurs plus faibles.

a)



b)

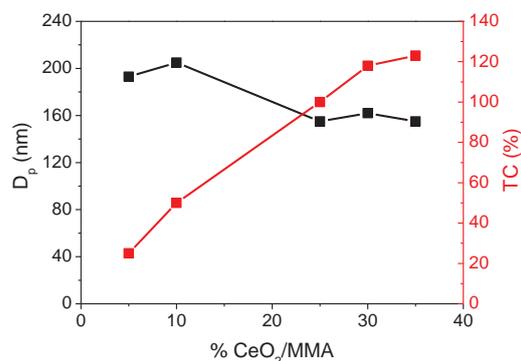


Figure II-52 : a) Evolution du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion du MMA stabilisée par différents teneurs en CeO₂ pour une même concentration en AMA ([AMA] = 1,9 µmol.m⁻²) et b) évolution du diamètre et du taux de couverture (tous les deux déterminés à 60% de conversion) en fonction de la teneur en CeO₂.

Une autre façon de démontrer l'influence de la teneur en CeO_2 sur la taille des particules est de comparer le taux de couverture et le diamètre des particules après 60% de conversion avant que le latex ne devienne instable. On observe sur la Figure II-52-b que la taille des particules diminue avec la teneur en CeO_2 tandis qu'en parallèle, le taux de couverture augmente. Ainsi, il apparaît que l'instabilité du latex observée à forte conversion n'est pas due à un faible taux de couverture puisque le latex est instable même pour 100% de couverture (cas par exemple de la polymérisation effectuée en présence de 25% de CeO_2/MMA).

La morphologie des particules stabilisées par 35% de CeO_2/MMA a été observée par MET à température ambiante (Figure II-53-a) et en refroidissant le porte-objet (Figure II-53-b). Les apparaissent déformées en MET classique et bien sphériques lorsqu'on refroidit le porte objet. Les particules de CeO_2 sont localisées à l'interface et forment une couche dense et contiguë de particules uniformément réparties sur la surface des particules de latex. Contrairement aux latex obtenus par polymérisation en miniémulsion, on n'observe pas de particules « dégonflées ». Cela prouve à nouveau que les deux stratégies de synthèse mettent en jeu des mécanismes de nucléation différents.

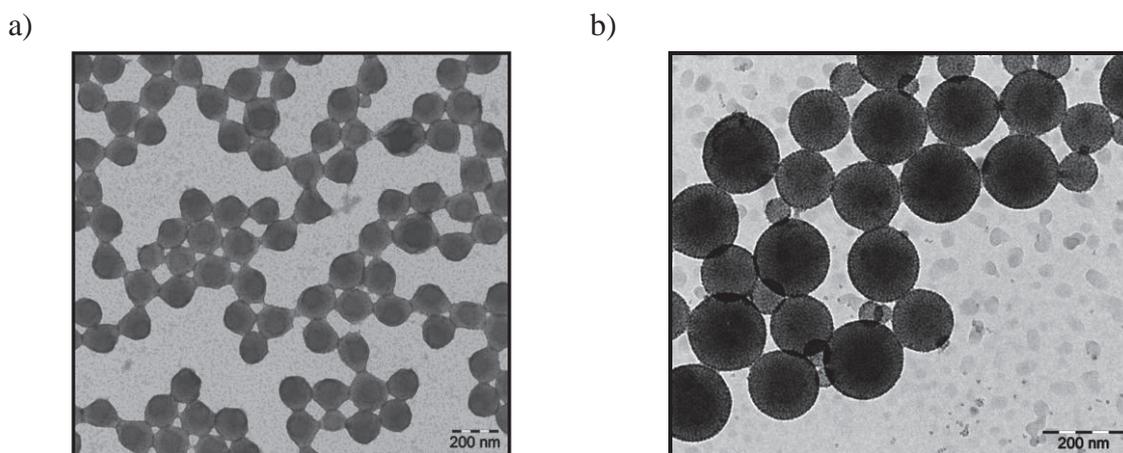


Figure II-53 : a) Clichés de MET à température ambiante et b) sur platine à froid des particules de PMMA obtenues par polymérisation en émulsion du MMA en présence de 35% CeO_2/MMA . $[\text{AMA}] = 1,9 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

II.2.3.3.3 Effet des nanoparticules de CeO_2 sur la cinétique de polymérisation du MMA

Nous avons montré précédemment que la cinétique de polymérisation était fortement influencée par la concentration en AMA pour une même teneur en CeO_2 , et par la concentration en CeO_2 pour une teneur en AMA (exprimée en $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de CeO_2) fixée. Afin d'étudier séparément le rôle de l'AMA et des nanoparticules de CeO_2 sur la vitesse de polymérisation, nous avons comparé la cinétique de polymérisation du MMA en présence de

25% et 35% de CeO_2 pour une concentration fixée en AMA exprimée en g.L^{-1} d'eau et non plus en $\mu\text{mol.m}^{-2}$, soit 1 et $2,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'eau, respectivement (Figure II-54).

Dans ces conditions, il apparaît que la cinétique de polymérisation est indépendante de la concentration en CeO_2 et dépend seulement de la concentration en AMA. Comme nous l'avons démontré précédemment seuls les latex synthétisés avec 35% de CeO_2 sont stables en fin de polymérisation.

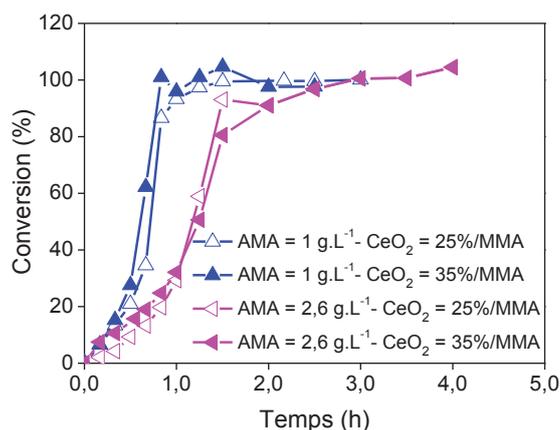


Figure II-54 : Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion du MMA stabilisée par 25 et 35% CeO_2 /MMA pour deux mêmes concentrations en AMA en phase aqueuse (soient 1 et $2,6 \text{ g.L}^{-1}$).

Nous avons ensuite fait varier la concentration en AMA entre 0,9 et $2,8 \text{ g.L}^{-1}$ d'eau en l'absence de particules de CeO_2 . Cette gamme de concentrations correspond aux teneurs de 1 ; 1,9 et $3 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de CeO_2 utilisées lors de la synthèse des latex nanocomposites à 25% de CeO_2 pour lesquels nous avons observé des différences notables de comportements cinétiques Figure II-55.

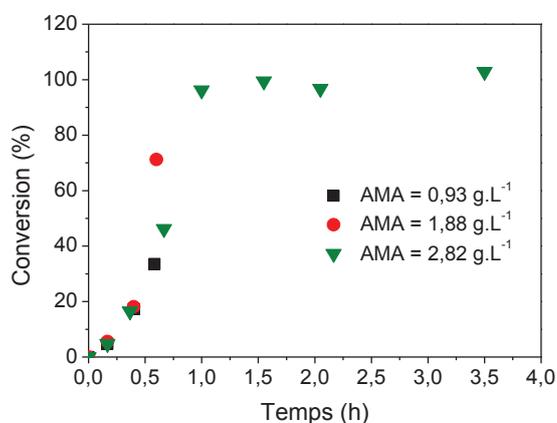


Figure II-55 : Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion du MMA en présence de différentes concentrations en AMA et en l'absence de CeO_2 .

Les courbes de conversion en fonction du temps reportées sur la Figure II-55 montrent que la vitesse de polymérisation est cette fois-ci indépendante de la concentration en AMA (dans la gamme de concentrations étudiées). On peut donc conclure que l'AMA influence la cinétique de polymérisation uniquement lorsqu'il est complexé à la surface de l'oxyde de cérium.

Pour pouvoir expliquer l'ensemble des résultats observés, nous nous sommes référés à des travaux de la littérature qui mettent en avant le rôle de pièges à radicaux des ions Ce^{3+} présents à la surface et au voisinage des particules d'oxyde de cérium et qui peuvent influencer la cinétique de polymérisation ^{[146] [147]}. La surface des nanoparticules de CeO_2 étant essentiellement composée de cérium au degré d'oxydation +4 (Ce^{4+}), leur réduction produit des ions cérium au degré d'oxydation +3 (Ce^{3+}) qui sont plus stables que les ions Ce^{4+} à pH acide. Pour se débarrasser de ces ions, une solution consiste à faire subir un traitement de dialyse au sol de CeO_2 . Après dialyse, la teneur en Ce^{3+} a été déterminée par ICP-MS (Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif) et les valeurs obtenues ont été comparées d'une part à celles correspondant au sol non dialysé et d'autre part à celle d'une suspension de latex synthétisée en présence d'un sol non dialysé. Le Tableau II-17 suivant résume les valeurs de concentrations en ions Ce^{3+} dans les trois cas cités.

Tableau II-17 : Concentrations en ions Ce^{3+} contenus dans le sol de CeO_2 de départ (TS = 7%), le sol de CeO_2 dialysé (TS = 7%) et la suspension de latex après polymérisation en présence du sol non dialysé (TS en CeO_2 = 7%)^{a)}.

Sol	[Ce^{3+}] (ppm)
CeO_2	3,77
CeO_2 dialysé	0,149
CeO_2 /PMMA	11,66

^{a)} Les solutions à analyser ont toutes été acidifiées (pH entre 0 et 1) avec une solution de HNO_3 à 65%.

Les valeurs obtenues dans le Tableau II-17 indiquent que la dialyse permet d'éliminer la presque totalité des ions Ce^{3+} . Nous remarquons aussi que la quantité d'ions Ce^{3+} présents dans la suspension de latex après polymérisation est plus élevée que celle mesurée avant polymérisation.

Pour étudier l'influence de la présence des ions Ce^{3+} sur la cinétique de polymérisation, nous avons effectué une expérience de polymérisation du MMA en présence de 35% de CeO_2 dialysé/MMA complexés par $1,9 \mu mol.m^{-2}$ d'AMA que nous avons comparé à celle effectuée sans dialyse préalable du sol (Figure II-56).

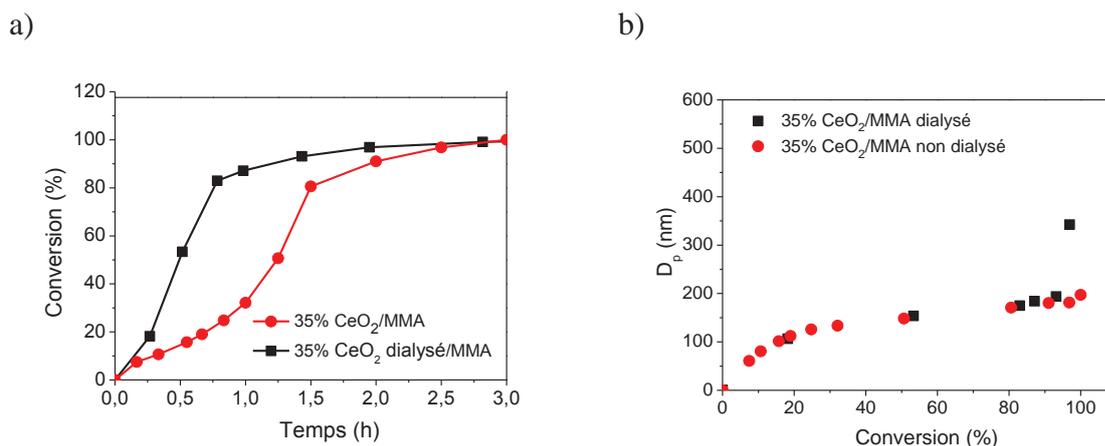


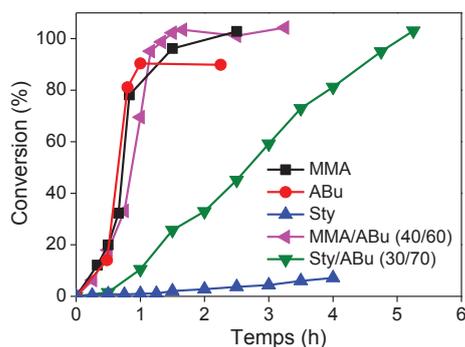
Figure II-56 : Evolution a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion du MMA en présence de 35% de CeO₂/MMA dialysé et non dialysé.

La Figure II-56-a révèle que la polymérisation effectuée en présence du sol dialysé est considérablement plus rapide que celle effectuée à partir du sol non dialysé alors que la taille des particules est identique dans les deux cas (Figure II-56-b).

II.2.3.3.4 Influence de la nature du monomère

Parallèlement à la polymérisation du MMA, nous nous sommes intéressés à celles d'autres monomères ou mélanges de monomères. Des monomères comme le styrène (Sty), l'acrylate de *n*-butyle (ABu) ainsi que des mélanges MMA/ABu (40/60) et Sty/ABu (30/70) dont la T_g après polymérisation est proche de l'ambiante (T_g = 8° C et -2 °C, respectivement) ont été polymérisés. Ces copolymères peuvent trouver des applications dans le domaine des revêtements. Le même mode opératoire que celui utilisé lors de la polymérisation du MMA a été mis en oeuvre sachant que la teneur en CeO₂ a été arbitrairement fixée à 10% par rapport au monomère. La quantité d'AMA est de 1,9 μmol.m⁻² et la teneur en monomère est égale à 20 g/100 g d'eau.

a)



b)

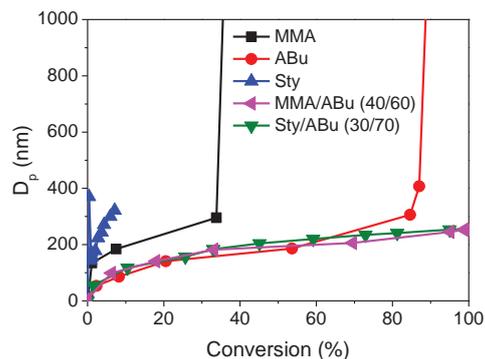


Figure II-57 : Evolution a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion du MMA, de l'ABu, du styrène, du mélange MMA/ABu (40/60) et du mélange Sty/ABu (30/70) en présence de 10% de CeO₂/monomère. [AMA] = 1,9 μmol.m⁻².

La Figure II-57-a montre que le taux de conversion en fin de polymérisation ainsi que l'allure générale de la courbe de conversion en fonction du temps dépendent de la nature du monomère. Ainsi, la réaction est presque totalement inhibée dans le cas du styrène avec une conversion qui ne dépasse pas 5% après 4 heures de polymérisation. L'expérience a été effectuée plusieurs fois et le résultat obtenu est reproductible. Plusieurs raisons peuvent être évoquées. Tout d'abord, le styrène étant plus hydrophobe que les autres monomères, il présente probablement moins d'affinité pour la surface des nanoparticules de CeO₂. Il se peut donc que la capture des radicaux styryles par la surface des particules inorganiques ne soit pas favorable empêchant ainsi la nucléation de s'effectuer dans de bonnes conditions ce qui peut entraîner une inhibition de la réaction de polymérisation. La réaction est également fortement ralentie dans le cas du mélange styrène/acrylate de butyle. Or, dans ce cas, des particules se sont correctement formées dans le milieu au moment de l'étape de nucléation. L'inhibition ne semble donc pas être uniquement d'origine physicochimique mais peut également s'expliquer par une diminution de la réactivité des radicaux styryles en présence des particules d'oxyde de cérium pour une raison que nous ne sommes pas à même de donner à ce jour.

D'autre part, l'évolution du diamètre des particules en fonction de la conversion montre que la nature du mélange de monomères a également une influence notable sur la stabilité des particules de latex. En effet, tandis que la taille des particules de latex augmente en fin de polymérisation dans le cas du MMA et de l'ABu, nous avons pu obtenir des latex stables dans le cas des mélanges MMA/ABu (40/60) et Sty/ABu (30/70) avec seulement 10% de

CeO₂/monomère. Pour mieux comprendre ces deux systèmes, nous les avons étudiés plus en détails dans les paragraphes suivants.

II.2.3.3.5 Influence de la teneur en oxyde de cérium lors de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (40/60)

Dans la série d'expériences qui suit, nous avons polymérisé un mélange MMA/ABu (40/60) en présence de quantités croissantes de CeO₂ complexé par 1,9 μmol.m⁻² d'AMA. Les résultats sont reportés dans le Tableau II-18 et sur la Figure II-58 qui illustre l'évolution de la conversion en fonction du temps et de la taille des particules en fonction de la conversion.

Tableau II-18 : Caractéristiques des polymérisations en émulsion du mélange MMA/ABu (40/60 en poids) stabilisées par différentes teneurs en CeO₂^{a)}

Exp.	%CeO ₂ /monomères	t (h)	Conv. (%)	Dp (nm) ^{b)}	PDI ^{b)}	Np (L ⁻¹)	Taux de couverture (%)
NZ107	0	1	100	700	0,08	7,6.10 ¹⁴	/
NZ105	2,5	1,2	100	268	0,04	1,8.10 ¹⁶	9
NZ104	5	1,2	100	286	0,06	1,5.10 ¹⁶	18
NZ78	10	1,5	100	255	0,03	2,2.10 ¹⁶	33
NZ103	15	2	100	228	0,03	3.10 ¹⁶	43
NZ102	25	2,5	100	208	0,04	4.10 ¹⁶	66
NZ101	35	3,5	94	208	0,04	3,7.10 ¹⁶	97

^{a)} [AMA] = 1,9 μmol.m⁻²; Monomère/eau = 20/100 (% en poids); AIBA = 1 %/monomère; ^{b)} mesuré par DDL; Température de polymérisation : 70 °C.

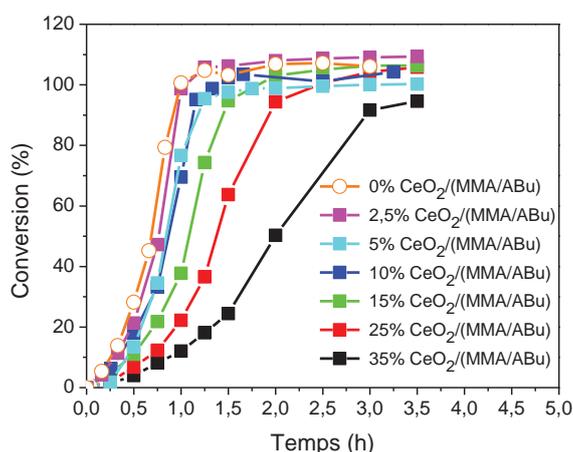


Figure II-58 : Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (40/60) en présence de quantités croissantes de CeO₂ complexé par 1,9 μmol.m⁻² d'AMA.

L'influence de la teneur en CeO₂ et par conséquent celle de l'AMA (puisque celle-ci augmente avec la teneur en CeO₂) sur la cinétique de polymérisation est encore plus importante en présence d'un mélange MMA/ABu qu'avec le MMA seul. Pour savoir si cela

provient de la présence d'ions Ce^{3+} pouvant jouer le rôle de pièges à radicaux libres comme cela a été évoqué précédemment dans le cas du MMA, nous avons effectué la polymérisation d'un mélange MMA/ABu en présence de 35% de CeO_2 dialysé et complexé par $1,9 \mu mol.m^{-2}$ d'AMA (soit $2,36 g.L^{-1}$) que nous avons comparé avec un latex synthétisé dans les mêmes conditions mais sans dialyse préalable du sol et avec un troisième latex synthétisé sans CeO_2 mais en présence de la même quantité d'AMA.

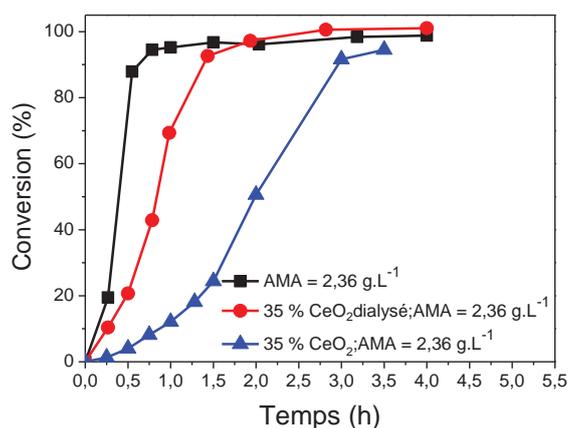


Figure II-59 : Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu en présence de 35% de CeO_2 dialysé et de 35% de CeO_2 non dialysé. La concentration en AMA est fixe égale à $1,9 \mu mol.m^{-2}$ (soit $2,36 g.L^{-1}$). Ces deux latex ont été comparés à un troisième latex synthétisé en l'absence de CeO_2 mais en présence de $2,36 g.L^{-1}$ d'AMA.

Comme on peut le voir sur le graphe de la Figure II-59, la présence des ions Ce^{3+} considérés comme des pièges à radicaux influence la cinétique de polymérisation. En effet, comme dans le cas du MMA, la polymérisation est nettement plus rapide une fois que ces ions ont été éliminés du milieu par dialyse. Seule la vitesse de polymérisation varie et on atteint dans tous les cas une conversion totale en fin de réaction. Toutefois, bien que la réaction de polymérisation soit plus rapide après dialyse, elle reste néanmoins plus lente que celle effectuée en l'absence de particules de CeO_2 . Ainsi, afin de mieux appréhender le rôle des particules de CeO_2 sur la cinétique de polymérisation, nous avons comparé deux polymérisations effectuées en présence de 2,5 et 35% CeO_2 dialysé/(MMA/ABu) et complexées par $2,36 g.L^{-1}$ d'AMA.

La Figure II-60 ci-dessous révèle que même après dialyse, le CeO_2 influence la cinétique de polymérisation. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'une quantité résiduelle de Ce^{3+} qu'on n'a pas pu éliminer par dialyse ou présent en surface des particules et qui serait dans ce cas plus importante en présence de 35% de CeO_2 .

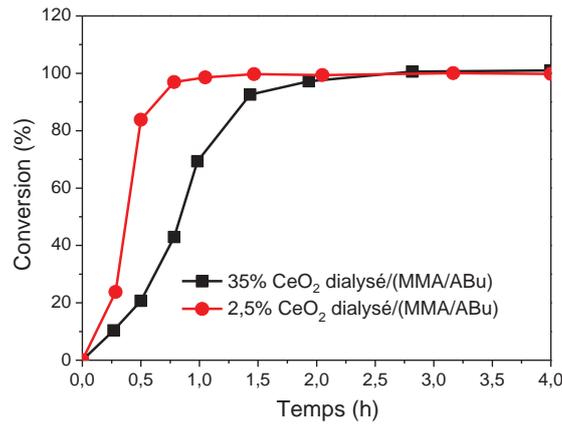


Figure II-60 : Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu en présence de 2,5% et 35% de CeO₂/monomère pour une concentration constante en AMA (2,36 g.L⁻¹).

Comme précédemment dans le cas du MMA, la Figure II-61-b montre que la taille diminue avec la concentration en CeO₂ tandis que le taux de couverture augmente. En revanche, contrairement au cas du MMA, les particules sont stables quelle que soit la teneur en CeO₂ ce qui est un résultat particulièrement remarquable (Figure II-61-a). En effet, d'après les valeurs du taux de couverture obtenues en fin de conversion et représentées sur la Figure II-61-b, le latex est stable même pour de très faibles taux de couverture (9% pour 2,5% de CeO₂/mélange MMA/ABu).

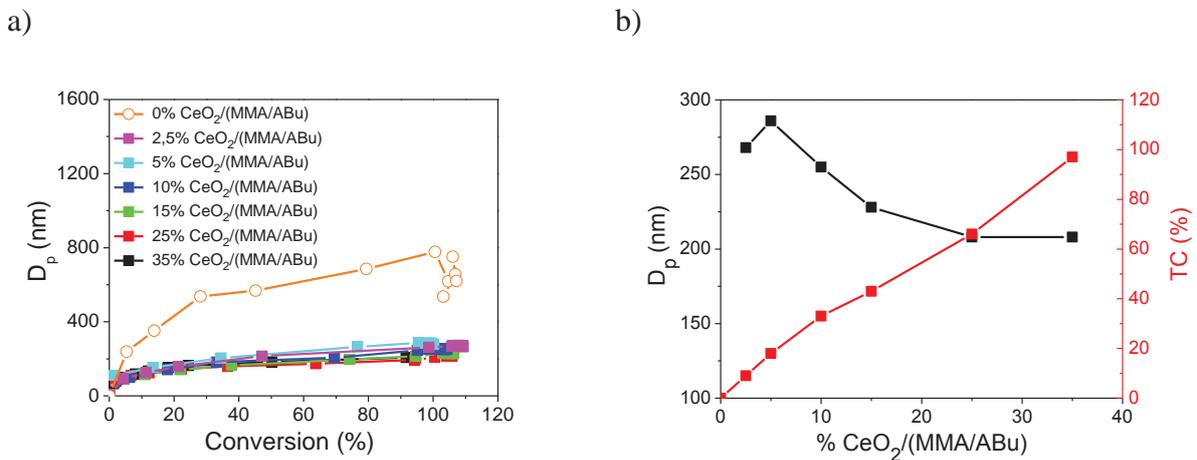


Figure II-61 : a) Evolution du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu en présence de quantités croissantes de CeO₂ et b) évolution du diamètre et du taux de couverture en fonction de la teneur en CeO₂.

Nous avons observé la morphologie des particules de P(MMA-co-ABu) à faible teneur (2,5%) et à forte teneur (35%) en CeO₂ par cryo-MET. A faible teneur en CeO₂, les particules apparaissent monodisperses et la surface des particules n'est pas complètement couverte par les particules de CeO₂. Les nanoparticules de CeO₂ ne sont pas régulièrement réparties à la

surface des billes de latex mais semblent se rassembler plutôt en domaines agrégés composés de chapelets de particules. Tandis qu'à forte teneur en CeO_2 , les particules de latex sont polydisperses et une quantité non négligeable de CeO_2 apparaît dans la phase externe de l'émulsion. Dans ce cas, la surface est complètement couverte de nanoparticules de CeO_2 qui forment une monocouche dense et homogène recouvrant la totalité de la surface.

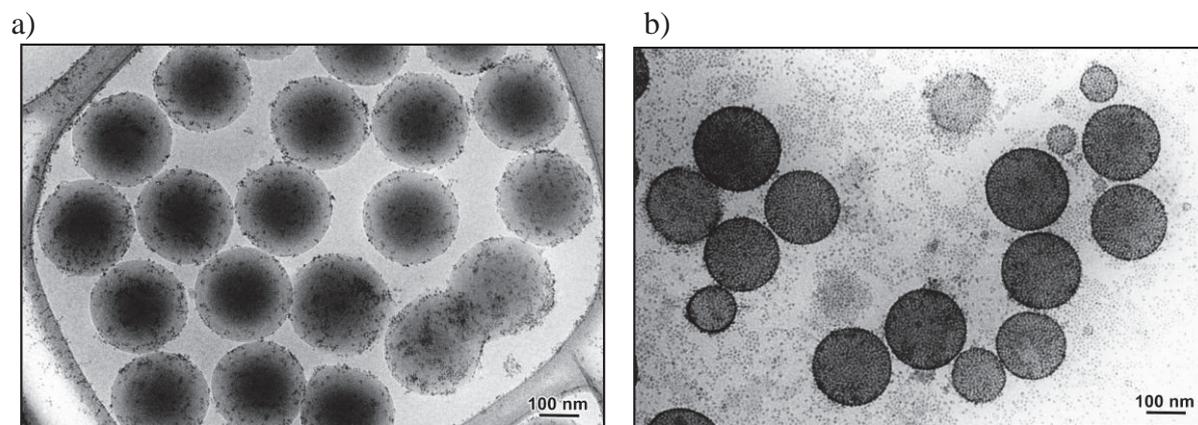


Figure II-62 : Clichés cryo-MET des particules de P(MMA-co-ABu) obtenues par polymérisation en émulsion et stabilisées par a) 35% CeO_2 /(MMA/ABu) et b) 2,5% CeO_2 /(MMA/ABu).

Les clichés MET suggèrent fortement la présence d'un excès de CeO_2 dans la phase continue pour les fortes teneurs. Afin de quantifier cet excès et en déduire un taux de couverture effectif, nous avons eu recours à des analyses thermogravimétriques différentielles (ATG). Avant d'effectuer les mesures, les échantillons ont été centrifugés à 15000 tours.min⁻¹ pendant 1h afin d'éliminer l'excès de CeO_2 . La courbe relative à la perte de masse ainsi que sa dérivée par rapport au temps révèlent la présence d'un phénomène de perte de masse dans une gamme de température allant de 300°C à 520°C. Cette perte de masse associée à la décomposition du polymère a été quantifiée pour en déduire un pourcentage de CeO_2 (Tableau II-19).

Tableau II-19 : Valeurs des taux de couverture effectifs obtenus pour différentes teneur en CeO_2 et calculés en tenant compte de l'excès de CeO_2

Exp.	% CeO_2 initial / P(MMA-co-ABu)	% CeO_2 libre	TC _{avant correction} (%)	TC _{après correction} (%)
NZ105	2,4	~	9	8
NZ104	4,7	0,4	18	15,5
NZ103	13	1,2	43	34
NZ102	19,8	3,1	66	52
NZ101	26	3,1	97	74

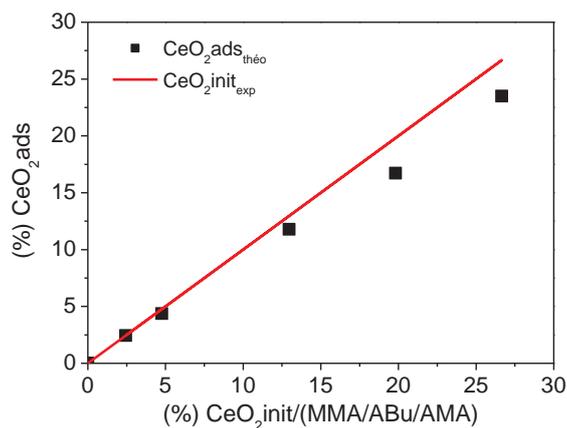


Figure II-63 : Evolution de la teneur en CeO₂ adsorbées sur les particules de P(MMA-co-ABu) en fonction de la teneur en CeO₂ introduite initialement.

Les valeurs du taux de couverture reportées dans le Tableau II-19 montrent que la surface des particules de latex est d'autant plus couverte que la teneur initiale en CeO₂ est importante. On note également que les nanoparticules de CeO₂ apparaissent dans la phase externe de l'émulsion même pour de très faibles taux de couverture (TC = 15,5%) (Figure II-63). Donc à faible taux de couverture, la stabilisation du latex ne peut pas être attribuée à une simple barrière stérique. L'hypothèse d'une stabilisation électrostatique est très probable. Pour vérifier cela, des mesures de potentiel zêta des particules de P(MMA-co-ABu) stabilisées par différentes teneurs en CeO₂ ont été effectuées. Compte tenu des valeurs positives et élevées du potentiel zêta, on peut conclure que la stabilisation des particules est de type électrostatique.

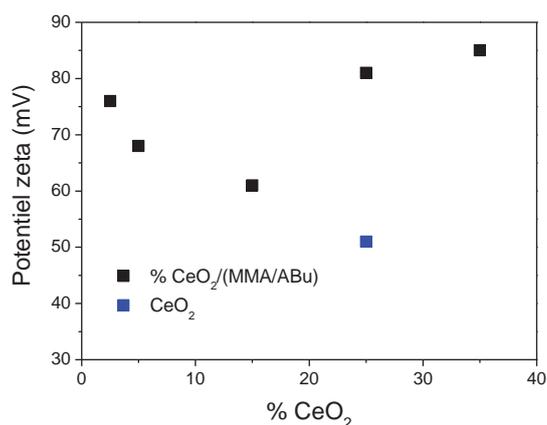


Figure II-64 : Evolution du potentiel zêta des particules de P(MMA-co-ABu) en fonction de la quantité de CeO₂ initialement introduite.

En résumé, des particules de latex monodisperses de forme sphérique, et stabilisées par des nanoparticules de CeO₂ chargées positivement ont pu être obtenues en utilisant le MMA/ABu comme mélange de monomère et de CeO₂ même en très faible quantité.

D'après ces différents résultats, il semble que la nature du monomère joue un rôle très important sur le déroulement de la polymérisation et la stabilisation du latex final. Il est clair que les nanoparticules de CeO₂ stabilisent plus efficacement les particules de P(MMA-co-ABu) que celles de PMMA. Dans les mêmes conditions de synthèse et pour des teneurs en CeO₂ largement plus faibles des latex P(MMA-co-ABu) stables ont pu être synthétisés (Tableau II-20).

Tableau II-20 : Tableau illustrant les différences obtenues entre le PMMA et le P(ABu-co-MMA) synthétisés par polymérisation en émulsion en présence de CeO₂ et d'AMA (1,9 μmol.m⁻²)

	% CeO ₂	D _p (nm)	PD	TC (%)
MMA/ABu	2,5	268	0,04	9
MMA	35	235	0,07	100

Afin de comprendre cette différence de comportement, nous avons mesuré le potentiel zeta d'un latex de PMMA stabilisé par 25% de CeO₂ et récupéré en fin de réaction avant déstabilisation. A notre surprise, une valeur égale à +56 mV plus faible que celle obtenue dans les mêmes conditions mais en présence du P(MMA-co-ABu) (Figure II-64) a été obtenue. Les particules de P(MMA-co-ABu) étant plus hydrophobes que le PMMA, les nanoparticules d'oxyde de cérium ne sont pas disposées de la même manière sur les particules de latex. Dans le cas du PMMA, les particules d'oxyde de cérium ont plus d'affinité pour la surface des particules de latex et sont par conséquent plus « mouillées » par le polymère. Au cours de la polymérisation, les chaînes polymère qui croissent au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, vont masquer partiellement les charges de surface des nanoparticules de CeO₂ ce qui entraîne la diminution de la valeur du potentiel zeta. Cependant la valeur toujours positive du potentiel zeta confirme la disposition des nanoparticules à la surface et non pas à l'intérieur des particules. Nous pouvons schématiquement illustrer la disposition des nanoparticules sur la surface des particules de latex comme suit :

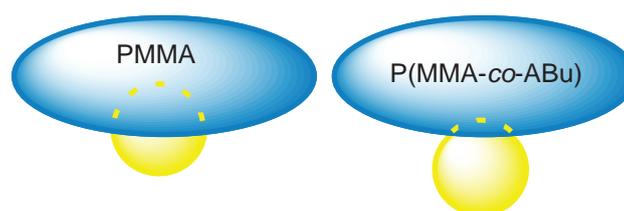


Schéma II-12 : Représentation schématique de la disposition des nanoparticules de CeO₂ sur la surface des particules de polymère. a) CeO₂/PMMA et b) CeO₂/(PMMA-co-ABu).

En revanche dans le cas du P(MMA-*co*-ABu), les nanoparticules de CeO₂ n'ayant pas beaucoup d'affinité pour le polymère auront plus tendance à s'expulser vers la phase aqueuse qu'à s'enterrer dans le latex au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation. On en déduit une valeur plus élevée du potentiel zêta et par la suite une meilleure stabilisation du latex final même pour de faibles teneurs en CeO₂.

II.2.3.3.6 Influence de la teneur en oxyde de cérium sur la polymérisation en émulsion du mélange Sty/ABu (30/70)

Nous avons également étudié l'influence de la teneur en CeO₂ dans le cas du mélange Sty/ABu de composition 30/70 pour lequel nous avons observé au paragraphe II.2.3.3.4 la formation de particules de latex stables en présence de 10% de CeO₂. Trois expériences ont été effectuées selon le même mode opératoire que précédemment en faisant varier seulement la concentration en CeO₂ (soit 10, 15 et 25%/mélange de monomères). La concentration en AMA a été fixée à 1,9 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ et la teneur en monomère est toujours de 20 g/100 g eau.

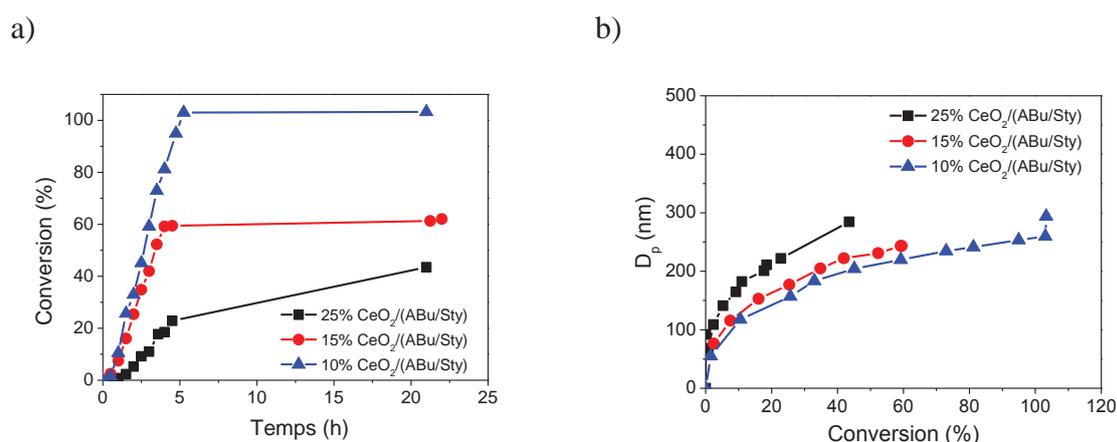


Figure II-65 : a) Evolution de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion dans le cas de la polymérisation en émulsion du mélange Sty/ABu (30/70) en présence de 10, 15 et 25 % de CeO₂ par rapport au mélange de monomères.

La Figure II-66 montre que l'allure générale de la courbe de conversion ainsi que le taux de conversion final sont fortement influencés par la quantité de CeO₂. La conversion en fin de polymérisation diminue lorsque la teneur en CeO₂ augmente. Pour savoir si cela est lié à la présence d'ions Ce³⁺ inhibiteur de radicaux dont la teneur augmente avec la quantité de CeO₂ introduite, nous avons à nouveau comparé les cinétiques de polymérisation pour une teneur en CeO₂ de 25% avec et sans dialyse préalable du sol.

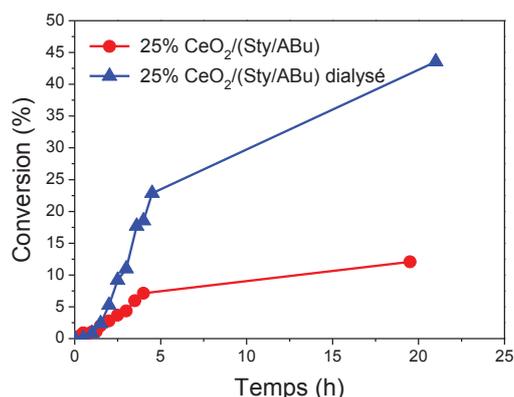


Figure II-66 : Evolution de la conversion en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion du mélange Sty/ABu (30/70) en présence de 25% de CeO₂ dialysé et non dialysé et d'AMA (1,9 μmol.m⁻²).

Contrairement au système MMA/ABu la présence des ions Ce³⁺ influence non seulement la cinétique de polymérisation mais aussi la conversion en fin de polymérisation qui est plus élevée lorsque le sol est dialysé. Il semblerait donc que les radicaux styryles soient plus sensibles à la présence des ions Ce³⁺ que les radicaux méthacrylyles puisque la polymérisation est complètement inhibée surtout en présence d'une teneur élevée en CeO₂. Pour prouver cela, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles nous avons fait varier la composition du mélange de monomères pour une même teneur en CeO₂ égale à 10 % et en présence de 1,9 μmol.m⁻² d'AMA.

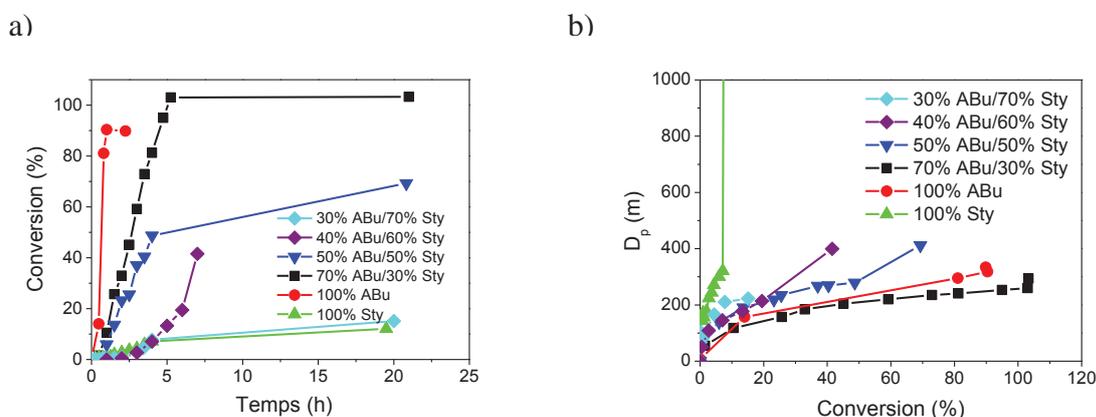


Figure II-67 : Evolution a) de la conversion en fonction du temps et b) du diamètre en fonction de la conversion lors de la polymérisation en émulsion du mélange Sty/ABu de composition 30/70, 0/100, 100/0, 50/50, 70/30 et 60/40 en présence de 10 % de CeO₂/monomère(s).

Il apparaît que la polymérisation est de plus en plus inhibée lorsqu'on augmente la teneur en styrène dans le mélange de monomères. La taille aussi augmente lorsqu'on augmente la teneur en styrène. Ces deux résultats confirment le rôle inhibiteur des radicaux styryliques et montrent que la stratégie de synthèse est mieux adaptée aux polymères acryliques.

II.2.4 Conclusions

Des particules de latex stabilisées par des nanoparticules de CeO₂ ont été synthétisées par polymérisation en émulsion. Cette technique est avantageuse par rapport à la polymérisation en miniémulsion puisqu'elle ne nécessite pas une étape préalable de sonication. Le succès de la stratégie envisagée repose sur l'utilisation d'un agent de couplage approprié qui est l'AMA. Ce dernier s'adsorbe à la surface des nanoparticules de CeO₂ par ses fonctions acide carboxylique et augmente l'affinité des chaînes polymère en croissance pour la surface des nanoparticules de CeO₂ via la formation de liens covalents par copolymérisation.

Nous nous sommes attachés au cours de ce travail à déterminer les conditions optimales qui permettent d'obtenir un latex stable. Pour cela, l'influence de la teneur en AMA et celle de l'oxyde de cérium sur la polymérisation du MMA ont été étudiées. Les principales conclusions obtenues sont les suivantes :

La quantité d'AMA ajoutée doit être optimisée. Les particules sont d'autant plus stables que la quantité d'AMA ajoutée est élevée. Cependant, au-delà d'une certaine concentration, les particules de CeO₂ s'agrègent et ne peuvent plus assurer efficacement la stabilité des particules de latex. Il existe donc une concentration optimale en AMA égale à 1,9 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ où on obtient une meilleure stabilisation des particules de latex.

La teneur en oxyde de cérium a également une influence notable sur la taille et la stabilité colloïdale des particules de latex. Ces derniers restent stables jusqu'à 100% de conversion lorsqu'on introduit suffisamment de CeO₂ soit 35%/MMA. Pour avoir un latex stable avec des teneurs inférieures, il faut arrêter la polymérisation à des conversions comprises entre 60 et 85%, juste avant que le latex ne se déstabilise. Enfin, le calcul du taux de couverture montre que l'instabilité du latex observée à forte conversion n'est pas due à un faible taux de couverture puisque le latex est instable même pour 100% de couverture. Plus la teneur en CeO₂ augmente, plus la taille diminue et plus le taux de couverture augmente.

Nous avons également testé d'autres monomères plus hydrophobes (styrène, ABu) et plus particulièrement le mélange de monomères (ABu/MMA) (40/60) pour lequel des résultats particulièrement remarquables ont été observés. Des latex stables avec seulement 2,5% de CeO₂/(MMA/ABu) et avec un très faible taux de couverture (TC = 9%) ont été obtenus dans ce cas. L'observation des particules par MET a révélé que lorsque la teneur en CeO₂ est importante, l'oxyde de cérium est régulièrement réparti en surface et forme une monocouche dense couvrant complètement l'interface. En revanche, lorsque le taux de CeO₂ est faible, les particules sont réparties sous forme de domaines agrégés composés de chapelets de particules

ne couvrant pas complètement la surface. Dans les deux cas, les particules sont stabilisées par des interactions électrostatiques. Cependant, à forte teneur, les particules couvrant complètement la surface peuvent également assurer une stabilisation stérique.

Par ailleurs, la nature du monomère (hydrophile *vs* hydrophobe) influence de façon considérable la stabilité du latex final. En effet, un monomère polaire tel que le MMA possède une meilleure affinité pour les nanoparticules de CeO₂ comparé au mélange MMA/ABu. Les nanoparticules de CeO₂ seront donc plus mouillées par le PMMA que par le P(MMA-*co*-ABu). Leur charge de surface étant davantage écrantée au cours de la polymérisation, cela entraîne la déstabilisation des particules latex à forte conversion. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la teneur en CeO₂ est faible. Dans le cas du mélange MMA/ABu, en revanche, les chaînes polymère en croissance ont moins d'affinité pour les nanoparticules de CeO₂. Ces dernières auront donc plus tendance à s'expulser vers la phase aqueuse que d'être couvert de polymère au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation. On en déduit une meilleure stabilisation du latex final même pour de faibles teneurs en CeO₂.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la présence des ions Ce³⁺ qui agissent comme pièges à radicaux sur la cinétique de polymérisation. Ainsi, afin d'accélérer la cinétique de polymérisation surtout à forte teneur en CeO₂, il est nécessaire d'effectuer une dialyse préalable du sol.

Références bibliographiques

- [1] Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic Press, London, **1995**.
- [2] Pichot, C., *Les latex synthétiques: Élaboration - Propriétés - Applications*, Tec & Doc ed., Paris, **2006**.
- [3] Smith, W. V., Ewart, R.H., *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592-599.
- [4] Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428-1444.
- [5] Jacobi, B., *Angew. Chem.* **1954**, *64*, 539.
- [6] Priest, W. J., *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 1077-1083.
- [7] Fitch, R. M., Tsai, C. H. , *Polymer Colloids*, R.M. Fitch ed., Plenum Press, New York, **1971**.
- [8] Ugelstad, J., Hansen, F. K., , *Rubber Chem. Technol.* **1976**, *49*, 536-609.
- [9] Napper, D. H., Gilbert, R. G., *Macromol. Symp.* **1987**, *10/11*, 503-520.
- [10] Daniel, J.-C., Pichot, C., *Les latex synthétiques : Élaboration - Propriétés - Applications*, Tec&Doc ed., Paris, **2006**.
- [11] Odian, G., *Principles of polymerization*, McGraw-Hill New York, **1970**.
- [12] Schork, F. J., Luo, Y., Smulders, W., Russum, J.P., Butté A., and Fontenot, K. , *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *175*, 129-255.
- [13] Landfester, K., *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 4488-4507.
- [14] Erdem, B., Sudol, E.D., Dimonie, V.L., El-Aasser, M.S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4431.
- [15] Wood, R. W., and Loomis, A. L. , *Philosophical magazine* **1927**, *4*, 417-436.
- [16] Richards, W. T., Loomis, A.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3086-3100.
- [17] Asua, J. M., *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283-1346.
- [18] Riess, G., Labbe, C., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 401-435.
- [19] Guyot, A., *Macromol. Symp.* **2002**, *179*, 105-132.
- [20] Guyot, A., in *Les latex synthétiques. Elaboration, Propriétés, Applications* (Eds.: C. Pichot, J. C. Daniel), Lavoisier, Paris, **2006**, pp. 759-783.
- [21] Websterand, A. J., Cates, M.E., *Langmuir* **1998**, *14*, 2068-2079.
- [22] Myers, D., *Surfactant science and technology*, 3rd ed., John Wiley and Sons, **2006**.
- [23] Pickering, S. U., *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 2001-2021.
- [24] Ramsden, W., *Proc. Roy. Soc. London* **1903**, *72*, 156-164.
- [25] Aveyard, R., Binks, B.P., Clint, J.H., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100-102*, 503-546.
- [26] Wang, H., Hobbie, E.K., *Langmuir* **2003**, *19*, 3091-3093.
- [27] Fujii. S., R., E.S., Binks, B.P., Armes S.P., *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1014-1018.
- [28] Binks, B. P., Whitby, C.P., *Colloids Surf. A.* **2005**, *253*, 105-115.
- [29] Dorobantu, L. S., Yeung, A.K.C., Foght, J.M., Gray, M.R., *Appl. Environ Microbiology* **2004**, *70*, 6333-6336.
- [30] Finkle, P., Draper, H.D., Hildebrand, J.H. , *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2780-2788.
- [31] Binks, B. P., Horozov, T.S., *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2006**.
- [32] Bancroft, W. D., *J. Phys. Chem.* **1913**, *17*, 501-519.
- [33] Griffin, W. C. J., *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311-326.
- [34] Binks, B. P., Lumsdon, S.O., *Phys. Chem.* **2000**, *2*, 2959-2967.
- [35] Binks, B. P., Clint, J.H., *Langmuir* **2002**, *18*, 1270.
- [36] Binks, B. P., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21-41.
- [37] Clint, J. H., Taylor, S.E., *Colloids Surf. A.* **1992**, *65*, 61-67.
- [38] Levine, S., Bowen, B.D., Partridge, S.J., *Colloids Surf. A.* **1989**, *38*, 325-343.

-
- [39] B.P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 21.
- [40] Lopetinsky, R. G. J., Masliyah J.H., Xu Z., *Solid-stabilized emulsions: a review. In: Colloidal particles at liquid interfaces*, Binks BP, Horozov TS. ed., Cambridge University Press, **2006**.
- [41] Binks, B. P., Kirkland, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3727-3733.
- [42] Frelichowska, J., *Int. J. Pharma.* **2009**, 371, 56-63.
- [43] Simovic, S., Prestidge, C.A., *Langmuir* **2003**, 19, 3785-3792.
- [44] Simovic, S., Prestidge, C.A., *Langmuir* **2003**, 19, 8364-8370.
- [45] Simovic, S., Prestidge, C.A., *Langmuir* **2004**, 20, 8357– 8365.
- [46] Tambe, D. E., Sharma, M.M., *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, 52, 1-63.
- [47] Ashby, N. P., Binks, B.P., Paunov, V.N., *Chem. Comm.* **2004**, 4, 436-437.
- [48] Gautier, F., Destribats, M., Perrier-Cornet, R., Dechezelles, J.-F., Giermanska, J., Heroguez, V., Ravaine, S., Leal-Calderon, F., Schmitt, V., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 6455-6462.
- [49] Stancik, E. J., Kouhkan, M., Fuller, G.G. , *Langmuir* **2004**, 20, 90-94.
- [50] Diggins, D., Fokkink, L.G.J., Ralston, J., *Colloids Surf. A.* **1990**, 44, 299-313.
- [51] Kaptay, G., *Colloids Surf. A.* **2006**, 282-283, 387-401.
- [52] Kralchevsky, P. A., Denkov, N.D., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383-401.
- [53] Tarimala, S., Dai, L.L., *Langmuir* **2004**, 20, 3492-3494.
- [54] Vignati, E., Piazza, R., Lockhart, T.P., *Langmuir* **2003**, 19, 6650-6656.
- [55] Arditty, S., Whitby, C.P., Binks, B.P., Schmitt, V., Leal-Calderon, F., *Eur. Phys. J. E.* **2003**, 273–281, 273–281.
- [56] Abend, S., Lagaly, G., *Clay Miner* **2001**, 36, 557-570.
- [57] Leunissen, M. E., Van Blaaderen, A., Hollingsworth, A.D., Sullivan, M.T., Chaikin, P.M., *PNAS* **2007**, 104, 2585-2590.
- [58] Bon, S. A. F., Chen, T., *Langmuir* **2007**, 23, 9527-9530.
- [59] Subramaniam, A. B., Abkarian, M., Mahadevan, L., Stone, H.A. , *Nature* **2005**, 438, 930.
- [60] Binks, B. P., Clint, J. H., Mackenzie, G., Simcock, C., and Whitby, C. P. , *Langmuir* **2005**, 21, 8161-8167
- [61] Subramaniam, A. B., Mejean, C., Abkarian, M., Stone, H.A., *Langmuir* **2006**, 22, 5986-5990.
- [62] Arditty, S., Fabrication, stabilité et propriété rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales Université Bordeaux I (Bordeaux), **2004**.
- [63] Datta, S. S., Shum, H.C., and Weitz, D.A., *Langmuir* **2010**, 26, 18612-18616.
- [64] Quilliet, C., Zoldesi, C., Riera, C., Van Blaaderen, A., Imhof, A., *Eur. Phys. J. E.* **2008**, 27, 13-20.
- [65] Binks, B. P., Lumsdon, S.O., *Langmuir* **2000**, 16, 8622-8631.
- [66] Binks, B. P., Desforges, A., Duff, D. G., *Langmuir* **2007**, 23, 1098-1106.
- [67] Binks, B. P., Rodrigues, J.A., *Langmuir* **2007**, 23, 7436-7439.
- [68] Binks, B. P., Rodrigues, J. A., Frith, W. J., *Langmuir* **2007**, 23, 3626-3636.
- [69] Akartuna, I., Studart, A.R., Tervoort, E., Gonzenbach, U.T., Gauckler, L.J., *Langmuir* **2008**, 24, 7161-7168.
- [70] Akartuna, I., Porous materials and capsules from particle-stabilized emulsions Swiss Federal Institute of Technology (Zurich), **2009**.
- [71] Briggs, T. R., *J. Ind. Eng. Chem.* **1921**, 13, 1008-1010.
- [72] Lagaly, G., Reese, M., Abend, S., *Appl. Clay Sci.* **1999**, 14, 279-298.
- [73] Yang, F., Niu, Q., Lan, Q., Sun, D., *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 306, 285-295.
- [74] Thieme, J., Abend, S., Lagaly, G., *Colloid Polymer Sci.* **1999**, 277, 257-260.
- [75] Midmore, B. R., *Colloids Surf. A.* **1998**, 132, 257–265.

-
- [76] Arditty, S., Schmitt, V., Giermanska-Kahn, J., Leal-Calderon, F., *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 659-664.
- [77] Arditty, S., Schmitt, V., Lequeux, F., Leal-Calderon, F., *Eur. Phys. J. B.* **2005**, 44, 381-393.
- [78] Yan, Y., Masliyah, J.H., *Colloids Surf. A.* **1993**, 75, 123-132.
- [79] Fowler, J., Syngenta Participations AG (WO) 2008
- [80] Gers-Barlag, H., Müller, A., Emulsifier-free finely disperse systems of the oil-in-water and water-in-oil type US6709662 2004
- [81] Stiller, S., Gers-Barlag, H., Lergenmueller, M., Pflucker, F., Schulz, J., Wittern, K.P., Daniels, R., *Colloids Surf. A.* **2004**, 232, 261-267.
- [82] Barthel, H., Binks, B.P., Dyab, A., Fletcher, P., Multiple emulsions US0175317 2003
- [83] Binks, B., *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1824-1827.
- [84] Sacanna, S., Philipse, A.P., *Langmuir* **2006**, 22, 0209-10216.
- [85] Sacanna, S., Philipse, A.P., *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3824-3826.
- [86] Zhao Y., W., W., Song, X., Du, Q., *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 2517-2529.
- [87] Binks, B. P., Lumsdon, S.O., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 12, 3007-3016.
- [88] Cauvin, S., Colver P. J., Bon, S. A. F. , *Macromolecules* **2005**, 38, 7887-7889.
- [89] Bon, S. A. F., Colver, P.J., *Langmuir* **2007**, 23, 8316-8322.
- [90] Fortuna, S., Colard, C. A. L., Troisi, A., and Bon, S. A. F. , *Langmuir* **2009**, 25, 12399-12403.
- [91] Ianchis, R., Donescu, D., Petcu, C., Ghiurea, M., Anghel, D.F., Stinga, G., and Marcu, A., *Appl. Clay Sci.* **2009**, 45, 164-170.
- [92] Wang, T., Colver, P.J., Bon, S.A.F., Keddie, J.L., *Soft Matter* **2009**, 5, 3842-3849.
- [93] Zhang, K., Wu, W., Meng, H., Guo, K., Chen, J.-F., *Powder Technology* **2009**, 190, 393-400.
- [94] Chen, J. H., Cheng, C.-Y., Chiu, W.-Y., Lee, C.-F., Liang, N.-Y., *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3271-3279.
- [95] Zhang, K., Wu, W., Guo, K., Chen, J.-F., Zhang, P.-Y. , *Colloids Surf. A.* **2009**, 349, 110-116.
- [96] Cao, Z., Schrade, A., Landfester, K., Ziener, U., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 2382-2394.
- [97] Amalvy, J. I., Percy, M.J., Armes, S.P., *Langmuir* **2001**, 17, 4770-4778.
- [98] Percy, M. J., Amalvy, J.I., Randall, D.P., Armes, S.P., Greaves, S.J. and Watts, J.F., *Langmuir* **2004**, 20, 2184-2190.
- [99] Schmidt, A., Scherl, P.L., Armes, S.P., Leite, C.A.P., and Galembeck, F., *Macromolecules* **2009**, 42, 3721-3728.
- [100] Barthet, C., Hickey, A.J., Cairns, D.B., Armes, S.P., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 408-410.
- [101] Percy, M. J., Barthet, C., Lobb, J.C., Khan, M.A., Lascelles, S.F., Vamvakaki, M., Armes, S.P., *Langmuir* **2000**, 16, 6913.
- [102] Fujii, S., Armes, S.P., Binks, B.P., Murakami, R., *Langmuir* **2006**, 22, 6818-6825.
- [103] Dupin, D., Schmid, A., Balmer, J.A., Armes, S.P., *Langmuir* **2007**, 27, 11812.
- [104] Schmid, A., Tonnar, J., Armes, S.P., *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3331-3336.
- [105] Schmid, A., Armes, S.P., Leite, C.A.P., Galembeck, F., *Langmuir* **2009**, 25, 2486-2494.
- [106] Schmid, A., Scherl, P., Armes, S.P., Leite, C.A.P., Galembeck, F., *Macromolecules*.**2009**, 42, 3721-3728.
- [107] Chen, M., Wu, L., Zhou, S., You, B., *Macromolecules* **2004**, 37, 9613-9619.
- [108] Chen, M., Zhou, S., You, B., Wu, L., *Macromolecules* **2005**, 38, 6411-6417.
- [109] Cheng, X., Chen, M., Zhou, S., Wu, L., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 3807-3816.

-
- [110] Kammona, O., Kotti, K., Kiparissides, C., Celis, J.-P., Fransaer, J., *Electrochim. Acta.* **2009**, *54*, 2450–2457.
- [111] Zhang, F.-A., Yu, C.-L., *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 1105-1111.
- [112] Colver, P. J., Colard, C.A.L., Bon, S.A.F., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16850-16851.
- [113] Sheibat-Othman, N., Bourgeat-Lami, E., *Langmuir* **2009**, *25*, 10121-10133.
- [114] Ma, H., Luo, M., Sanyal, S., Rege, K, and Dai, L.L., *Materials* **2010**, *3*, 186-1202.
- [115] Bourgeat-Lami, E., Sheibat-Othman, N., Martins Dos Santos, in *Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension*, V, Mittal ed., The Royal Society of Chemistry, UK, pp. Chap, 13, p269-311
- [116] Choi, Y. S., Choi, M.H., Wang, K.H., Kim, S.O., Kim, Y.K., Chung, I.J., *Macromolecules* **2001**, *34*, 8978- 8985.
- [117] Yeom, E., Kim. W., Kim, J., Lee, S.S., Park, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *425*, 85-91.
- [118] Lin, K. F., Lin, S.C., Chien, A.T., Hsieh, C.C., Yen, M.H., Lee, C.H., Lin, C.S., Chiu, W.Y., Lee, Y.H., *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2006**, *44*, 5572–5579.
- [119] Zhang, J., Chen, K., Zhao, H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2632-2639.
- [120] Song, X., Zhao, Y., Wang, H., and Du, Q. , *Langmuir* **2009**, *25*, 4443–4449.
- [121] Song, X., Yin, G., Zhao, Y., Wang, H., Du, Q., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, *47*, 5728-5736.
- [122] Flytzani-Stephanopoulos, M., Zhu, T., Li, Y., *Catalysis Today* **2000**, *62*, 145-158.
- [123] George, B., Suttie, E., Merlin, A., Deglise, X., *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *88*.
- [124] Patsalas, P., Logothetidis, S., Metaxa, C., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 466-468.
- [125] Robinson, R. D., Spanier, J.E., Zhang, F., Chan, S.W., Herman, I.P., *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1936-1941.
- [126] Cavani, F., Comuzzi, C., Dolcetti, G., Etienne, E., Finke, R. G., Sella, G., Trifirò, F., Trovarelli, A., *J. Catalysis* **1996**, *160*, 317–321.
- [127] Rhodia, R. O., Centre de Recherches et Technologies d’Aubervilliers.
- [128] Chane-Ching, J. Y., Cerium (IV) compound readily soluble in water, and method for its preparation EP208580A1 1987
- [129] Sehgal, A., Lalatonne, Y., Berret, J.F., Morvan, M., *Langmuir* **2005**, *21*, 9359-9364.
- [130] Kummerle, E. A., Heger, G. J., *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 485-500.
- [131] Misak, N. Z., El-Naggar, I. M., Maghrawy, H. B., Petro, N. S., *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *135*, 6-15.
- [132] Gonzenbach, U. T., Studart, A.R., Tervoort, E., and Gauckler, L.J., *Langmuir* **2007**, *23*, 1025-1032.
- [133] Van Herk, A., Gilbert, R.G., *Blackwell Pub.* **2005**, 46-78.
- [134] Aveyard, R., Clint, J.H., Horozov, T.S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2398-2409.
- [135] Binks, B. P., and Whitby, C.P., *Langmuir* **2004**, *20*, 1130–1137.
- [136] Horozov, T. S., Binks, B. P., *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 773-776.
- [137] Xu, H., Melle, S., Golemanov, K. and Fuller, G. G., *Langmuir* **2005**, *21*, 10016-10020.
- [138] Lauterborn, W., Ohl, C.-D., , *Ultrasonic Sonochemistry* **1997**, *4*, 65.
- [139] Denkov, N. D., Ivanov, I. B., Kralchevsky, P. A., Wasan, D. T., *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 589-593.
- [140] Cauvin, S. C., P.J. Bon, S.A.F., *Macromolecules* **2005**, *38*, 7887-7889.
- [141] Buback, M., Feldermann, A., Barner-Kowollik, C. and Lacik, I., *Macromolecules* **2001**, *34*, 5439-5448.
- [142] Van Herk Voorn, D. J., Ming, W., Van Herk, A.M., *Macromolecules* **2006**, *39*, 2137–2143.

-
- [143] Angelome, P. C., Aldabe-Bilmes, S., Calvo, M.E., Crepaldi, E.L., Grosso, D., Sanchez, C., and Soler-Illia, G.J.A.A. , *New J.Chem.* **2005**, 29, 59-63.
- [144] Govindaiah, P., Jung, Y.J., Lee, J.M., Park, T.J., Ryu du, Y., Kim J.H., Cheong, I.W., **2010**, 343, 484-490.
- [145] Zeng, Z., Yu, J. and Guo, Z. X., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 2826-2835.
- [146] Y. Xue, Q. L., D. Yang, X. Yao, K. Zhou., *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 4433-4438.
- [147] S. Babu, A. V., K. Wozniak, J. Szydłowska, S. Seal., *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 405-408

CHAPITRE III

Encapsulation de nanoparticules de CeO₂ en utilisant des macro-agents RAFT hydrophiles

III ENCAPSULATION DE NANOPARTICULES DE CeO_2 EN UTILISANT DES MACRO-AGENTS RAFT HYDROPHILES

III.1 Rappels bibliographiques

III.1.1 Polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

La polymérisation radicalaire « classique » est l'une des techniques les plus utilisées aussi bien dans le monde universitaire que dans le monde de l'industrie (environ 50% en masse de la production totale des polymères sont obtenus par polymérisation radicalaire) et ce pour diverses raisons. Différents procédés de polymérisation tels que la masse, la solution, la suspension ou l'émulsion peuvent être utilisés. De plus, cette méthode est très simple à mettre en œuvre, les conditions de synthèse ne sont pas contraignantes et elle permet de polymériser une très large gamme de monomères. Néanmoins, malgré de tels atouts, la polymérisation radicalaire est longtemps restée limitée dans ces applications en raison de son mode de terminaison. En effet, l'existence de réactions de terminaison par couplage ou dismutation, inévitables entre les radicaux propagateurs, conduisent à la « mort » des chaînes en croissance et rendent impossible une extension de chaîne ultérieure. De plus, le fait que l'amorçage ait lieu tout au long de la polymérisation ne permet pas un bon contrôle ni de l'architecture des macromolécules, ni de la masse molaire et de la distribution de masses molaires (M_w/M_n (Indice de polymolécularité) > 1,5) des polymères (ou copolymères) synthétisés ^[1]. Il est donc difficile de synthétiser par polymérisation radicalaire des macromolécules présentant des structures bien définies.

Depuis une vingtaine d'années, d'importants progrès ont été réalisés dans le domaine de la polymérisation radicalaire à travers la découverte de techniques permettant d'effectuer des polymérisations radicalaires dites contrôlées (PRC). Depuis, les progrès réalisés en termes de contrôle de la synthèse des polymères se sont révélés sans précédents. Ces techniques permettent non seulement de contrôler la longueur des chaînes de polymère dont la nature peut être très variée, mais elles offrent également la possibilité de concevoir des architectures complexes comme des copolymères à blocs, greffés ou en étoile, ... En effet, les systèmes de PRC permettent de prédire la masse molaire pour toute conversion par la simple connaissance des concentrations initiales en monomère et en agent de contrôle. Elles permettent d'obtenir

une distribution étroite des masses molaires, de préparer des chaînes macromoléculaires possédant toutes la même structure et capables de croître « à volonté » par simple ajout de monomère [2].

III.1.1.1 Principe de la PRC

Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée repose sur celui de la polymérisation vivante anionique décrite pour la première fois par Szwarc en 1956 [3]. Dans une polymérisation vivante anionique, les centres actifs ne subissent ni terminaison ni transfert et sont suffisamment stables pour permettre aux chaînes d'incorporer une nouvelle charge de monomère. Si l'amorçage est rapide par rapport à la propagation et si l'échange entre les espèces de différente réactivité est également rapide, les chaînes vont grandir à la même vitesse et présenterons en fin de polymérisation une distribution étroite des masses molaires. A la différence de la polymérisation anionique, la polymérisation radicalaire contrôlée ne peut s'affranchir de la terminaison bimoléculaire. Pour pouvoir contrôler la polymérisation, il est indispensable de limiter les réactions de terminaison et de transfert irréversibles inhérentes à toute polymérisation radicalaire conventionnelle en piégeant le macroradical propagateur d'une manière réversible. Ceci est possible en établissant un équilibre entre les espèces propagatrices (P_n^\bullet) et les espèces dormantes (P_nX), généralement par la formation d'une liaison covalente faible. On peut ainsi réduire la vitesse de terminaison (V_t) par rapport à la vitesse de propagation (V_p) en diminuant la concentration instantanée en radicaux actifs :

$$\frac{V_t}{V_p} = \frac{k_t \cdot [P^\bullet]}{k_p \cdot [M]} \quad \text{III-1}$$

Où $[M]$ est la concentration en monomère, k_t est la constante de vitesse de terminaison et k_p est la constante de vitesse de propagation.

Le macroradical peut propager mais pendant très peu de temps avant que la chaîne ne soit à nouveau désactivée. A tout instant l'équilibre est fortement déplacé vers les espèces dormantes (10^{-3} - 10^{-1} mol.L⁻¹) et la concentration instantanée en radicaux propagateurs reste comparativement très faible (10^{-9} - 10^{-7} mol.L⁻¹), sans être pour autant beaucoup plus faible que dans une polymérisation radicalaire classique. L'espèce dormante ne pourra pas poursuivre la polymérisation tant qu'elle ne sera pas revenue à sa forme active. L'espèce active pourra propager jusqu'à ce qu'elle soit à son tour piégée sous sa forme dormante. Cette alternance de

formes actives et dormantes confère aux chaînes une durée de vie de plusieurs heures alors qu'elle n'est que de l'ordre de la seconde dans le cas d'une polymérisation radicalaire classique.

A l'issue de la polymérisation, la grande majorité des chaînes polymère se trouvent sous leur forme dormante. Ceci permet un bon contrôle de la nature des extrémités des chaînes, une possible réactivation des chaînes et donc la possibilité de synthétiser des copolymères à blocs.

III.1.1.2 Caractéristiques d'une PRC

Le contrôle d'une polymérisation a été défini par Matyjaszewski ^[4] comme étant la conjugaison des quatre points suivants :

La durée de l'amorçage doit être courte devant le temps de polymérisation, et la croissance des chaînes de polymère est synchronisée et simultanée. Les réactions de transfert irréversibles étant négligeables, la masse molaire du polymère varie linéairement avec la conversion. De plus, cette évolution linéaire doit suivre une courbe théorique définie comme $M_n = DP_n * M_{\text{mono}} = ([M]_0 - [M])/[A]_0$ où DP_n est le degré de polymérisation moyen en nombre, M_{mono} est la masse molaire du monomère, $[M]_0$ et $[M]$ la concentration en monomère à l'instant initial et à l'instant t, respectivement, et $[A]_0$ la concentration initiale en amorceur.

L'évolution du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps doit être linéaire, ce qui indique que la concentration des chaînes en croissance est constante au cours du temps. Une déviation vers le bas est synonyme de réactions de terminaison irréversibles tandis qu'une déviation vers le haut traduit un amorçage lent.

L'échange rapide entre les espèces actives et dormantes permet l'obtention d'une distribution étroite des masses molaires. Cette distribution est caractérisée par l'indice de polymolécularité M_w/M_n avec M_n la masse molaire moyenne en nombre et M_w la masse molaire moyenne en masse. La valeur de M_w/M_n doit diminuer avec la conversion pour tendre vers une distribution

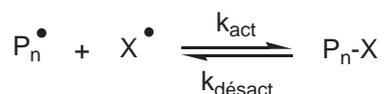
de Poisson ($\frac{M_n}{M_w} = 1 + \frac{DP_n}{(1 + DP_n)^2} \xrightarrow{DP_n \rightarrow \infty} 1$).

Une fonctionnalisation du bout de chaîne permettant un réamorçage de la polymérisation en présence d'autres monomères.

III.1.1.3 Les principales techniques de contrôle utilisées en PRC

Pour aboutir au contrôle d'une polymérisation radicalaire, trois principaux systèmes ont été développés (Figure III-1). Les deux premiers systèmes, basés sur la terminaison réversible des espèces propagatrices, sont la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, ou NMP pour « Nitroxide Mediated Polymerization », et la polymérisation radicalaire par transfert d'atome, ou ATRP pour « Atom Transfer Radical Polymerization ». Dans le premier, l'équilibre d'activation/désactivation qui contrôle la concentration en espèces radicalaires s'appuie sur le principe de la terminaison réversible et la formation d'un radical persistant qui ne participe pas à la polymérisation. L'activation est dans ce cas thermique. Dans le deuxième, l'équilibre d'activation/désactivation s'appuie toujours sur le principe de la terminaison réversible mais l'activation a cette fois lieu par l'utilisation d'un complexe organométallique. Le troisième système utilise le transfert réversible suivant un mécanisme d'addition/fragmentation de chaînes au cours duquel le départ du radical P_m^\bullet est activé par l'attaque de l'espèce dormante (P_m-X) par un autre radical en croissance P_n^\bullet . Il en résulte le transfert du groupement X de la chaîne P_m vers la chaîne P_n (Figure III-1). La technique reposant sur cette stratégie est la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation, RAFT pour « Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer ».

Système 1 et 2 : Terminaison réversible de chaînes



Système 3 : Transfert réversible ou dégénératif

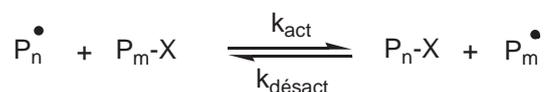


Figure III-1 : Les différents systèmes de contrôle utilisés en polymérisation radicalaire contrôlée.

Nous décrivons dans cette partie les trois grands types de PRC énoncés ci-dessus et nous porterons une attention particulière par la suite, à la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT).

III.1.1.3.1 Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP = Nitroxide Mediated Polymerization)

Cette méthode, apparue en 1993 avec les travaux de Georges *et al.*,^[5] repose sur un équilibre de terminaison réversible entre le macroradical propagateur et un radical nitroxyde. Les radicaux nitroxydes (B)(C)N-O• sont trop stables pour pouvoir se coupler entre eux ou amorcer une polymérisation. Cependant, ils peuvent se coupler avec des radicaux carbonés (espèces actives) pour former des alcoxyamines (espèces dormantes). Il est possible de modifier la stabilité de l'espèce dormante en jouant sur la gêne stérique induite par les groupements B et C et sur la température de polymérisation.

Les liaisons C-O des alcoxyamines formées sont labiles et peuvent se rompre homolytiquement sous l'effet de la chaleur pour libérer un radical alkyle et un radical nitroxyde persistant, ce qui conduit à un état d'équilibre d'activation/désactivation (Figure III-2). Le radical alkyle va pouvoir s'additionner sur le monomère pour donner une chaîne de polymère en croissance. Les chaînes macromoléculaires dormantes portent une fonction terminale de type alcoxyamine.

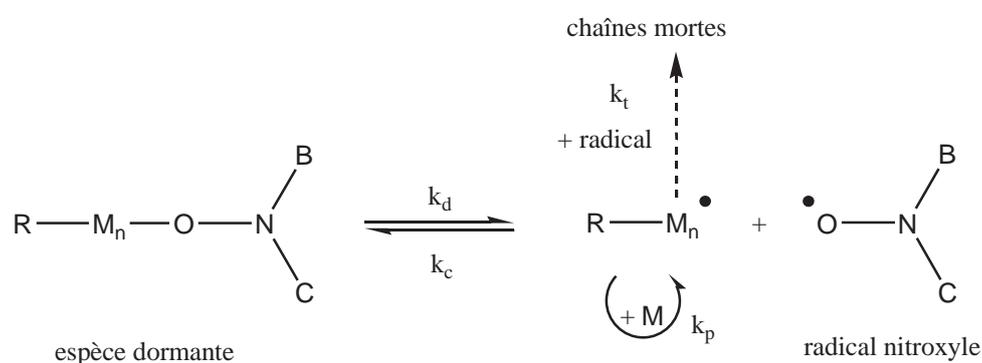


Figure III-2 : Equilibre d'activation/désactivation caractéristique de la NMP, avec k_d la constante de vitesse de dissociation et k_c la constante de vitesse de recombinaison.

Le premier nitroxyde utilisé pour contrôler la polymérisation a été le TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxyl) (Figure III-3) qui s'est révélé performant pour la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène et de ses dérivés mais pas très adapté à la synthèse de polymères de type acrylate. Les efforts se sont alors tournés vers la synthèse de nouveaux nitroxydes plus performants, notamment ceux possédant un hydrogène en α de l'azote comme le SG1 (ou DEPN, N-ter-butyl-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl) nitroxyde) (Figure III-3) développé par Tordo^[6] ou le TIPNO (N-tert-butyl-N-[1 phényl-2-(méthylpropyl)] nitroxyde) (Figure III-3) développé par Hawker^[7]. L'emploi de ces

nitroxydes a permis de travailler à de plus faibles températures et avec des cinétiques plus rapides que pour le TEMPO. Ils ont permis aussi le contrôle de la polymérisation de familles de monomères plus variées, notamment les acrylates ^[8], les diènes ^[9], l'acide acrylique ^[10], la N,N-diméthylacrylamide ^[11], et l'acétonitrile ^[7]. La voie vers des copolymères à structures complexes s'est alors ouverte.

Cependant, avec ces nitroxydes, le contrôle de la polymérisation des méthacrylates n'est pas possible à cause des réactions secondaires d'abstraction d'hydrogène sur le radical propagateur ^[12] et de la valeur trop élevée de la constante d'équilibre ($K = k_d/k_c$) ^[13] qui entraîne la formation d'une concentration élevée de macroradicaux en croissance et des réactions de terminaison irréversibles importantes. Récemment, Charleux *et al.* ^[14, 15] ont montré que le méthacrylate de méthyle (MMA) pouvait être contrôlé avec le SG1 en ajoutant une faible fraction de styrène (< 10% mol) afin de diminuer la valeur de la constante d'équilibre d'activation/désactivation apparente. Quant à Bertin *et al.*, ^[16] ils ont proposé un nouveau nitroxyde, le DPAIO (Figure III-3) permettant de contrôler l'homopolymérisation du MMA en diminuant la valeur de la constante d'équilibre. Cependant, ce nitroxyde ne peut contrôler que la polymérisation du MMA.

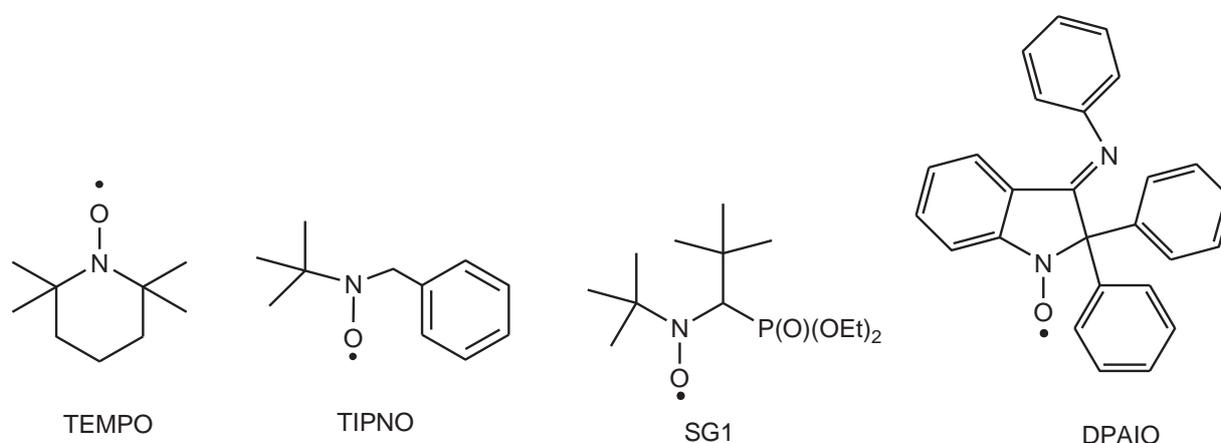


Figure III-3 : Exemples de quelques nitroxydes utilisés en NMP.

Pour amorcer la polymérisation, les premiers systèmes de NMP utilisaient en plus du radical nitroxyde, un amorceur radicalaire conventionnel (tel que l'azobis(isobutyronitrile) (AIBN) ou le peroxyde de benzoyle). L'efficacité de l'amorçage étant inférieur à 100%, le développement de nouveaux systèmes d'amorçage monocomposant sous la forme d'alcoxyamines comme celles à base de SG1 décrites dans la Figure III-4 possédant un groupe amorceur et un groupe nitroxyde ^[17] est dès lors devenu crucial. Se dissociant sous

l'effet de la température dans les premiers temps de la polymérisation, l'utilisation de ces alcoxyamines a permis d'atteindre une efficacité d'amorçage proche de 100%.

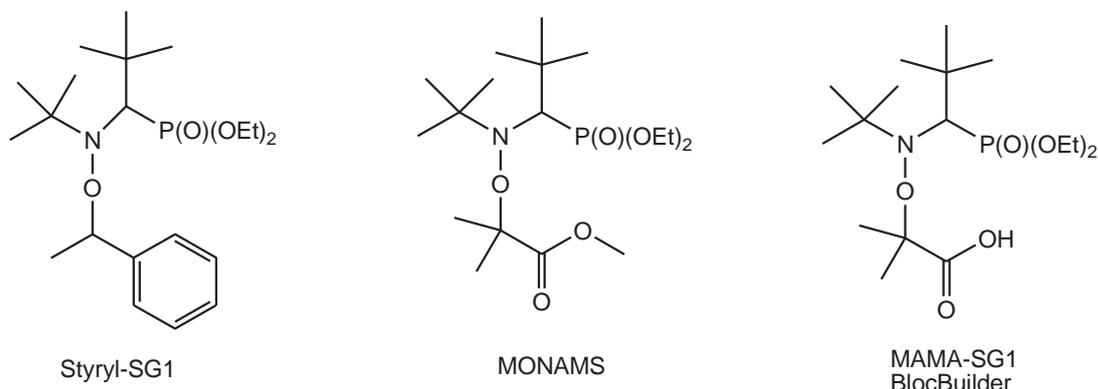


Figure III-4: Exemples d'alcoxyamines à base de SG1

III.1.1.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP = Atom Transfer Radical Polymerization)

L'ATRP a été développée en 1995 simultanément par les équipes de Sawamoto ^[18] et Matyjaszewski ^[19]. En s'appuyant sur un concept développé en chimie organique appelé « effet Karasch » ou « effet peroxyde » ^[20], les deux équipes ont étendu le concept de l'ATRA ^[21] (Atom Transfer Radical Addition) à la polymérisation. Ce concept a été exploité en polymérisation radicalaire ^[18, 19] sous le sigle ATRP. Cette méthode repose sur une étape de terminaison réversible, induite par un catalyseur de type complexe de métal de transition $[M_t^n X_n/L]$. L'équilibre d'activation/désactivation s'établit entre l'espèce dormante notée $RM_n X$ et le radical propageur noté RM_n^\bullet . Les espèces dormantes portent à une extrémité un halogénure (Cl ou Br) et la liaison C-X est rompue homolytiquement par une réaction réversible d'oxydo-réduction catalysée par le complexe de métal de transition (Figure III-5). Ce catalyseur s'oxyde via le transfert d'un atome d'halogène provenant de l'espèce dormante, pour donner naissance à une espèce active et au complexe dans son degré d'oxydation supérieur $[M_t^{n+1} X_{n+1}/L]$.

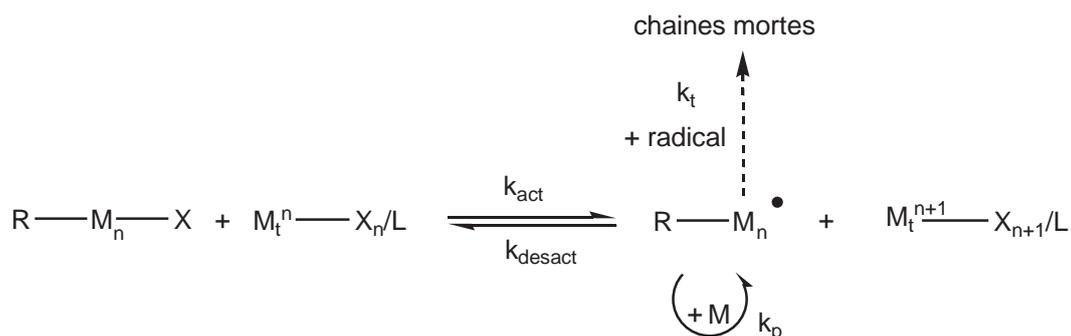


Figure III-5 : Equilibre d'activation/désactivation caractéristique de l'ATRP.

Le métal de transition le plus employé est le cuivre ^[19] mais des métaux tels que le nickel ^[22], le fer ^[23] ou le ruthénium ^[18], peuvent être aussi employés. De même, des ligands tels que les dérivés de la bipyridine ou des dérivés aminés ont été utilisés tandis que les amorceurs sont principalement des halogénures d'alkyle ^[24, 25]. Cette technique est surtout adaptée aux monomères méthacryliques mais elle s'applique aussi à de nombreux autres monomères tels que le styrène et ses dérivés, les (méth)acrylates, l'acrylonitrile ou encore les (méth)acrylamides.

III.1.1.3.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par Transfert Réversible de chaîne par Addition-Fragmentation (RAFT = Radical Addition-Fragmentation chain Transfert)

Ce type de polymérisation a été découvert en 1998 par l'équipe du Dr Rizzardo ^[26] et quasiment au même moment par un groupe français sous le nom de MADIX (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates) ^[27]. Le principe de la polymérisation RAFT est d'établir un équilibre entre les chaînes actives (les macroradicaux propagateurs) et les chaînes dormantes (chaînes terminées par un groupe thio-carbonylthio) dans lequel le radical est provisoirement désactivé par un segment de l'agent de transfert lié de manière covalente. Cette désactivation réversible provient d'une réaction de transfert réversible induite par l'ajout dans le milieu réactionnel d'un agent de transfert approprié. Ceci est possible grâce aux capacités de transfert des composés thio-carbonylthio de formule générale RSC(=S)Z, (agent RAFT) comportant un groupement échangeable (SC(=S)Z) et un groupe partant amorceur (R). La terminaison irréversible entre chaînes est ainsi défavorisée et les chaînes peuvent croître simultanément. Le mécanisme est principalement géré par la Figure III-6.

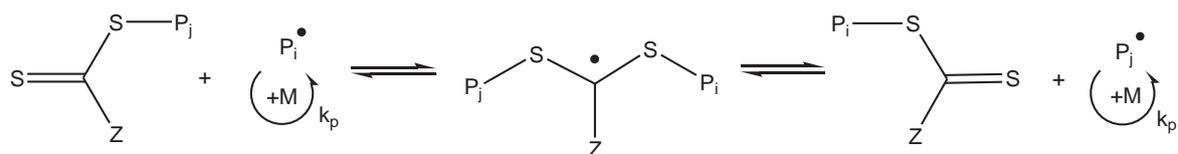
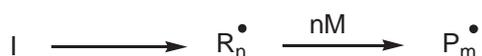


Figure III-6 : Equilibre d'activation/désactivation caractéristique du procédé RAFT.

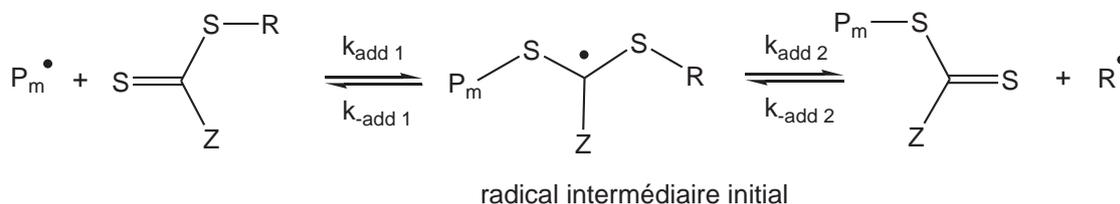
Le mécanisme général (Figure III-7) d'une polymérisation RAFT reprend les étapes type d'une polymérisation radicalaire classique : amorçage, propagation et terminaison auxquelles viennent s'ajouter les étapes de transfert et d'équilibre entre les chaînes, propres à la RAFT.

L'apport continu des radicaux est généré par la décomposition d'un amorceur radicalaire conventionnel (azo ou peroxyde). Ces radicaux vont propager en présence de monomère pour former des macroradicaux actifs. Ces derniers vont venir s'additionner sur l'agent de transfert initialement introduit pour donner par un processus d'addition-fragmentation un radical propagateur et de nouvelles chaînes possédant les fragments de l'agent de transfert à leur extrémité. Chacune des nouvelles chaînes formées devient elle même un agent de transfert sous sa forme dormante. Le radical propagateur est capable d'amorcer la polymérisation d'une nouvelle chaîne pour former un nouveau macroradical. Ce dernier peut à nouveau s'additionner sur l'agent de transfert, ce qui rend le processus de transfert réversible. L'extension de la chaîne polymère thiocarbonée se fait par le même procédé jusqu'à ce que la proportion de chaînes transférées soit assez grande pour que le transfert se fasse entre les chaînes en croissance et les chaînes dormantes.

Amorçage



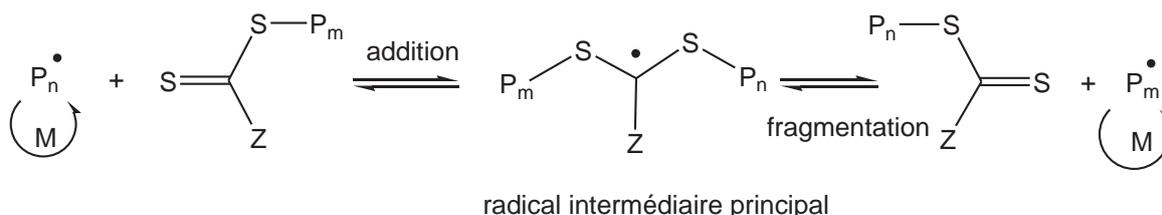
A) Transfert de chaîne à l'agent RAFT



Re-amorçage



B) Equilibre entre les chaînes en croissance



Terminaison



Figure III-7 : Mécanisme général de la polymérisation RAFT.

L'étape d'équilibre est l'étape clé du mécanisme d'activation de la polymérisation RAFT [28]. Grâce à cette réaction de transfert réversible, toutes les chaînes polymère propagent à la même vitesse et donc possèdent une distribution étroite en masse molaire. Pour un bon contrôle de la polymérisation, le transfert entre les espèces dormantes et actives doit être rapide par rapport à la propagation de sorte qu'on puisse observer une augmentation linéaire des masses molaires avec la conversion et une distribution étroite des masses molaires. La constante de transfert de l'agent RAFT détermine la fréquence des réactions de transfert. Sa valeur dépend, entre autres, du couple agent RAFT/monomère. On distingue deux constantes de transfert : C_{tr1} relative au couple agent RAFT moléculaire/monomère (réaction A, Figure III-7) et C_{tr2} relative au couple agent RAFT macromoléculaire/monomère (réaction B, Figure III-7). C_{tr1}

joue sur le degré de polymérisation moyen en nombre et sur son évolution avec la conversion (linéarité). C_{tr2} influence la distribution des masses molaires. Pour observer un contrôle optimal de la polymérisation, il est crucial que les deux constantes de transfert C_{tr1} et C_{tr2} soient élevées ^[29].

Pour conserver cet équilibre entre chaînes dormantes et chaînes actives, la concentration en radicaux propagateurs doit être bien inférieure à la concentration en espèces dormantes. En effet, les chaînes générées par la décomposition de l'amorceur peuvent terminer par dismutation ou par couplage si leur proportion dans le milieu est importante. Pour cette raison, la quantité d'amorceur utilisée en polymérisation RAFT est généralement moins importante que celle utilisée en polymérisation radicalaire conventionnelle. De manière à assurer un bon contrôle de la polymérisation, la concentration initiale en agent RAFT doit être largement supérieure à la concentration en amorceur, mais un rapport de concentrations trop élevé peut conduire à une cinétique de polymérisation très lente, néfaste au contrôle. Ainsi la proportion de chaînes issues de l'amorceur est généralement négligeable. Cela contribue également à limiter le nombre de chaînes mortes (terminaison irréversible). Le choix du rapport $[\text{agent RAFT}]/[\text{amorceur}]_0$ est souvent un compromis entre contrôle de la polymérisation et cinétique et il n'y a pas de rapport optimum « universel », car ce dernier dépend du trio agent RAFT/monomère/amorceur. Le rapport $[\text{agent RAFT}]/[\text{amorceur}]_0$ détermine le nombre moyen d'unités monomères (DP_n) par chaîne à conversion totale.

La réussite d'une polymérisation RAFT repose non seulement sur les conditions énoncées précédemment mais aussi sur le choix judicieux de l'agent RAFT en fonction des conditions de synthèse (nature du milieu, milieu homogène ou hétérogène, solubilité de l'agent RAFT...) et de la nature des monomères utilisés (Figure III-8). Selon la nature des groupements R et Z définis précédemment, les agents RAFT sont classés au sein de différentes familles :

- Les dithiocarbonates ou xanthates $Z = -OR'$
- Les dithioesters $Z = -R$ (très souvent benzyle ou phényle)
- Les trithiocarbonates $Z = -SR'$
- Les dithiocarbamates $Z = -N(R')R''$

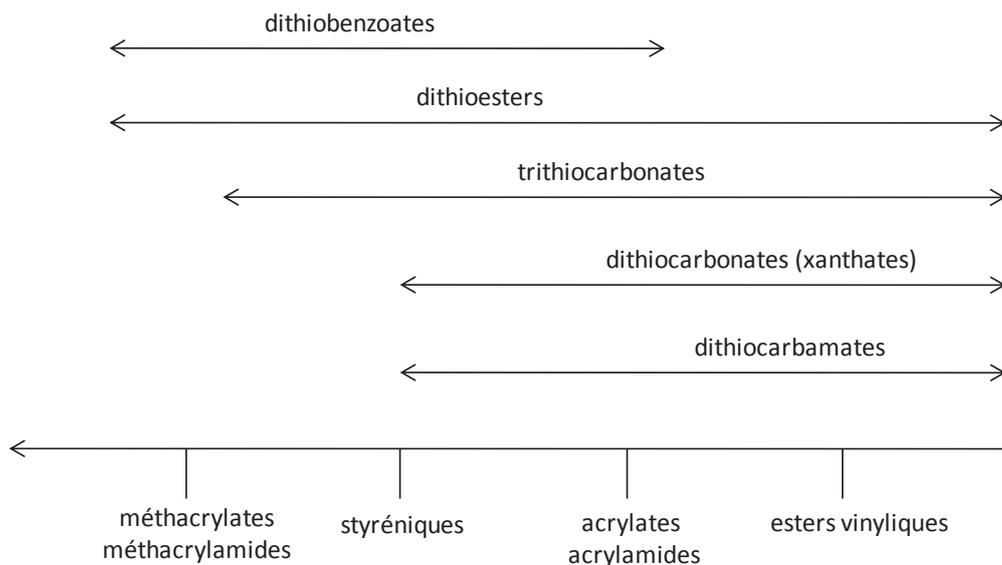


Figure III-8 : Relation entre efficacité des agents de transfert et monomères à polymériser ^[30].

La nature des groupements R et Z présents sur la molécule a un impact direct sur les différentes étapes du mécanisme RAFT :

- La nature du groupement partant R influence principalement l'étape de fragmentation du radical intermédiaire. Il est généralement choisi de telle sorte qu'il soit un bon groupe partant par rapport au radical en croissance macromoléculaire P_m^\bullet qui vient s'ajouter de manière à déplacer l'équilibre vers la libération du radical R^\bullet . Néanmoins, il faut tenir compte du fait que R^\bullet ne doit pas être trop stabilisé car il doit pouvoir réamorcer la formation de nouvelles chaînes. La capacité du groupe R^\bullet à être un bon groupement partant est décrite dans la Figure III-9.

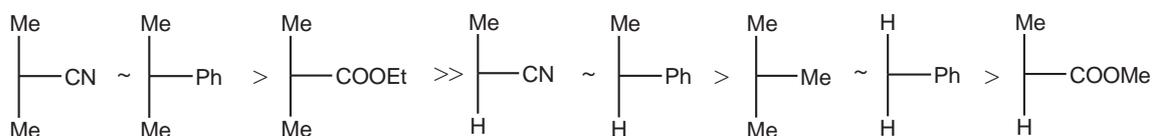


Figure III-9 : Capacité des différents fragments R à être un groupement partant.

- Le groupement Z doit être choisi en tant qu'activateur de la double liaison C=S. La présence de groupements électro-attracteurs peut augmenter l'activité de l'agent de transfert, c'est à dire augmenter la vitesse d'addition sur la double liaison C=S. Le groupe Z a aussi une influence sur les radicaux intermédiaires qui doivent être suffisamment stables sans pour autant empêcher leur fragmentation.

Les effets combinés des groupements R et Z sur le mécanisme RAFT font qu'il faudra toujours trouver le compromis adapté à chaque système. Les radicaux n'auront pas la même réactivité suivant le monomère utilisé. Pour chaque système monomère/solvant/amorceur, il faut jouer sur les fonctions R et Z pour optimiser le contrôle et la cinétique de polymérisation.

Enfin, la RAFT permet un bon contrôle de la polymérisation d'une grande variété de monomères. Elle permet de préparer des oligomères et des polymères mono ou difonctionnels ainsi que des copolymères diblocs ou triblocs ^[31], des polymères en étoiles ^[32] ou greffés ^[33]. La grande majorité des travaux ont porté jusqu'à présent sur l'étude de la polymérisation en milieux homogènes ^[34] (masse ou solution). Récemment, les recherches se sont naturellement orientées vers la polymérisation radicalaire contrôlée en milieux aqueux dispersé et notamment en émulsion, en miniémulsion ou en dispersion. Cette méthode est tellement prometteuse que certaines équipes ont modélisé des réacteurs pour l'adapter à plus grandes échelles ^[35].

III.1.2 Polymérisation RAFT en milieu aqueux dispersé

Récemment, de nombreux progrès ont été accomplis pour développer la polymérisation RAFT en milieu aqueux dispersé et plus précisément en émulsion. Cette nouvelle approche permet de combiner en théorie les avantages d'une polymérisation radicalaire en émulsion à ceux d'une polymérisation radicalaire contrôlée, à savoir le contrôle des masses molaires par les concentrations initiales, la faible polydispersité des masses molaires et le contrôle des structures des chaînes (particules cœur-écorce, particules de copolymères diblocs...). Cependant, l'adaptation de la RAFT à la polymérisation en émulsion n'est pas triviale. Des difficultés telles que la perte du contrôle de la polymérisation, de la stabilité colloïdale ou une diminution de la vitesse de polymérisation ont souvent été rapportées ^[36-38]. Ces difficultés sont dues à la nature même des agents de transfert mais aussi au mécanisme mis en jeu lors d'une polymérisation en émulsion.

En effet, nous avons vu dans la partie bibliographique du chapitre II (paragraphe II.1.1.1) qu'au cours d'une polymérisation en émulsion, la formation des radicaux primaires et l'amorçage ont lieu dans la phase aqueuse de l'émulsion et la polymérisation se déplace naturellement de la phase aqueuse vers la phase organique grâce à la formation de particules gonflées de monomère. L'adaptation de la RAFT à la polymérisation en émulsion nécessite donc le transport de l'agent RAFT de la phase aqueuse vers les particules nucléées pour

favoriser les réactions de transfert réversibles et donc le contrôle de la croissance des chaînes. Cependant, l'hydrophobie du macro-agent RAFT a souvent rendu difficile son transport sur le lieu de la polymérisation et des difficultés telles que la perte du contrôle de la polymérisation, de la stabilité colloïdale ou une diminution de la vitesse de polymérisation ont été rencontrées [36-38]. Par ailleurs, des problèmes liés à la nucléation des gouttelettes de monomère présentes pendant une grande partie de la polymérisation au sein du milieu ont été également évoqués [39]. Pour palier à ces problèmes, Prescott *et al.* [40] ont localisé les macro-agents RAFT dans les particules lors d'une polymérisation en émulsion ensemencée. Mais c'est surtout l'utilisation de xanthates qui possèdent une structure chimique et des formes mésomères qui permettent un partage plus favorable entre la phase aqueuse et la phase organique qui s'est avérée la stratégie la plus performante [41-43].

Récemment, une alternative à l'utilisation d'agents RAFT moléculaires a été proposée. Elle est basée sur l'utilisation de macro-agents RAFT hydrophiles pour des polymérisations en émulsion aqueuse. Les essais pionniers ont été menés en mode semi-continu en l'absence de tensioactifs à l'aide de chaînes de poly(acide acrylique) (PAA) [44]. Ces macro-agents RAFT ont été utilisés non seulement en tant qu'agents de contrôle de la polymérisation de monomères hydrophobes mais aussi en tant que stabilisants macromoléculaires. Participant au processus de polymérisation, ils conduisent à la formation de copolymères à blocs qui s'assemblent pour former des particules auto-stabilisées (Schéma III-1).

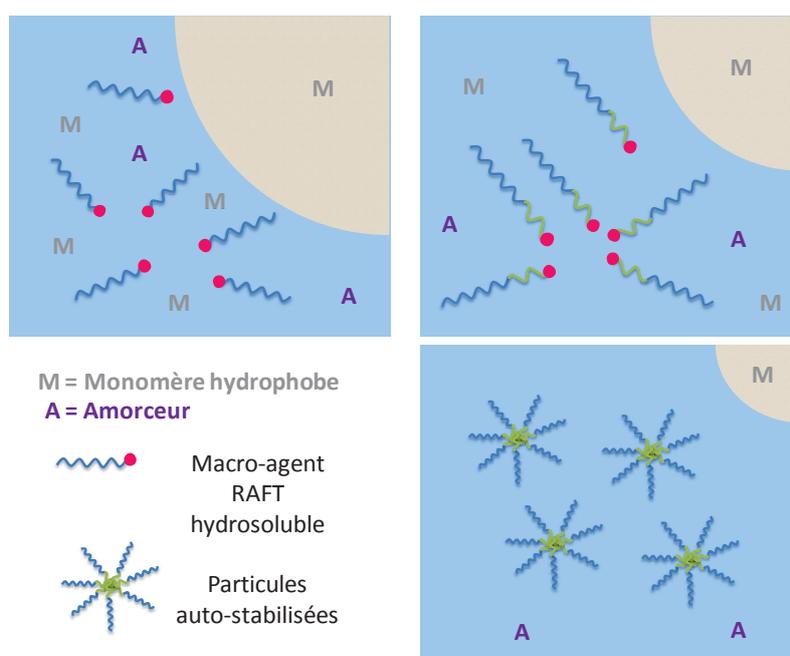


Schéma III-1 : Représentation schématique d'une polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un macro-agent RAFT hydrophile et d'un amorceur hydrosoluble.

La polymérisation a été originellement conduite en conditions semi-continues de manière à favoriser les réactions de transfert en évitant la formation de gouttelettes de monomère, qui sont souvent à l'origine de problèmes dans l'application du procédé RAFT en émulsion. Ferguson *et al.* [44, 45] et Sprong *et al.* [46] ont réalisé la polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle (ABu) en l'absence de tensioactifs et en présence d'un macro-agent RAFT hydrosoluble à base d'AA contenant 5 unités de répétition, fonctionnalisé à son extrémité par un trithiocarbonate. Les particules, constituées de copolymères PAA-*b*-PABu amphiphiles ont ainsi été formées *in situ*. Le succès de la synthèse de manière contrôlée de copolymères à blocs amphiphiles a conduit à leur auto-assemblage pour former des particules stables au cours de la polymérisation en milieu aqueux.

L'évolution de cette stratégie a conduit à l'emploi de macro-agents RAFT hydrophiles afin de polymériser différents monomères hydrophobes (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Tableau regroupant les différents macro-agents RAFT hydrophiles utilisés au cours de la polymérisation en émulsion en mode semi-continu de différents monomères hydrophobes.

Macro-agent RAFT	Monomère
PAA ₁₀ -Sty ₅ ou 10	Isoprène/Butadiène [47]
P4-VP (poly(4-vinylpyridine))	Sty/Acrylonitrile [48]
PAA ₈ -PSty ₈ ; PAA ₅ -PSty ₉ ; PAA ₉	Sty/ABu [49]
PAA ₅ ou 10-PSty ou PABu	Sty/ABu [50]

La polymérisation en émulsion aqueuse *ab initio* en présence d'un macro-agent RAFT et en l'absence de tensioactif a été également conduite en introduisant la totalité du monomère dès le début de la réaction (procédé batch). Par exemple, en utilisant un macro-agent RAFT à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) fonctionnalisé par un trithiocarbonate (POE-TTC) ($M_n = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en tant qu'agent stabilisant et agent de transfert, Rieger *et al.* [51] sont parvenus à polymériser en émulsion du styrène, de l'ABu et un mélange d'ABu et de MMA. Dans l'ensemble des cas, les masses molaires des copolymères à blocs amphiphiles POE-*b*-PSty, POE-*b*-PABu et POE-*b*-P(ABu-*co*-MMA) synthétisés *in situ* évoluent linéairement avec la conversion et sont en accord avec les masses molaires théoriquement attendues. Les indices de polymolécularité sont également faibles et les latex stabilisés par le POE sont stables. Les auteurs ont également étudié l'influence de la masse molaire des macro-agents RAFT synthétisés sur la taille des particules et sur la cinétique de polymérisation [52]. L'inconvénient majeur reste la synthèse du POE-TTC qui ne permet pas une grande flexibilité. Une alternative intéressante a récemment été proposée via l'utilisation de macro-agents RAFT de

poly(N,N-diméthylacrylamide) fonctionnalisés par un groupement trithiocarbonate pour la polymérisation « batch » du styrène et de l'ABu ^[53]. Un tel procédé a pu également être mis en œuvre en présence d'autres macro-agents RAFT hydrosolubles pour la polymérisation d'autres monomères hydrophobes Tableau III-2.

Tableau III-2 : Tableau regroupant les différents macro-agents RAFT hydrophiles utilisés pour la polymérisation en émulsion en procédé « batch » de différents monomères hydrophobes.

Macro-agent RAFT	Monomère
Dextrane	Acétate de vinyle ^[54]
POE- <i>b</i> -PDMAEMA	Sty ^[55]
PAM	Sty ^[56]
PAA ₂₈ - <i>b</i> -PSty ₅	ABu/Sty ^[57]
PDEAEMA	Sty ^[58]
P(12-ADA), P(11-ADA)	Sty ^[59]
PAA ₂₇ - <i>b</i> -PSty ₅	Sty ^[60]
PNIPAM	Sty ^[61]
PStyS-Na	Sty ^[62]

Avec PDMAEMA = poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle) ; PAM = polyacrylamide ; PDEAEMA = poly(méthacrylate de 2-diéthylaminoéthyle) ; P(12-ADA) = poly(acide 12-acryloyloxydodécanoïque) ; P(11-ADA) = poly(acide 11-acryloyloxydodécanoïque) ; PMAM = poly(acide méthacrylique) ; PNIPAM = poly(N-isopropylacrylamide) ; PSS-Na = sodium poly(styrène sulfonate).

Dans le même contexte, citons aussi certains travaux qui ont permis sous certaines conditions d'accéder à la formation de nano-objets non sphériques par polymérisation en émulsion du styrène en mode « batch » en présence de différents macro-agents RAFT hydrophiles tels que le poly(acide acrylique-*co*-acrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)) P(AA-*co*-APOE)-TTC ^[63], le poly(acide acrylique-*co*-poly(éthylène glycol méthyle éther acrylate)) P(AA-*co*-PEGA)-TTCA ^[64] ou le poly(acide méthacrylique-*co*-méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)) P(AMA-*co*-PMAPEO₁₈)-PTTCA ^[65] de différentes compositions et masses molaires. Des copolymères amphiphiles ont donc été formés et assemblés *in situ*. Selon la valeur du pH, la concentration et la nature du sel introduit, le degré de polymérisation moyen en nombre visé (et donc le rapport $M_{n,hydrophobe} / M_{n,hydrophile}$ finalement obtenu) ou encore la vitesse d'agitation, des nano-objets aux morphologies variées telles que des particules sphériques, des filaments et des vésicules ont été obtenus même à des taux de solide élevés ^[63].

Dernièrement, Chaduc *et al.* ^[66] ont employé une stratégie en une seule étape dans laquelle des macro-agents RAFT de PAA, PAMA et P(AMA-*co*-PMAPEO₁₈) fonctionnalisés en leur extrémité par un trithiocarbonate ont été synthétisés directement dans l'eau. Les macro-agents

RAFT résultants ont été utilisés tels quels sans purification préalable pour la polymérisation du styrène dans le même réacteur. Cette stratégie a permis la synthèse de copolymères amphiphiles auto-assemblés *in situ* et de masses molaires bien contrôlées.

III.1.3 Utilisation de macro-agents RAFT pour la synthèse de matériaux hybrides

La modification de surface de particules inorganiques par une fine couche de polymère est souvent utilisée pour moduler les propriétés de surface de ces matériaux. Elle permet aussi d'introduire des nouvelles caractéristiques telle que la dispersibilité dans un milieu organique, la protection contre la corrosion ou encore la biocompatibilité.

La plupart des études dédiées à l'encapsulation de nanoparticules inorganiques dans des particules polymère font appel à l'utilisation de la polymérisation radicalaire conventionnelle en milieu aqueux dispersé telle que la polymérisation en émulsion ^[67-73] ou en miniémulsion ^[74-79]. Cependant, ces approches souffrent d'un certain nombre de problèmes. La plupart des méthodes utilise des faibles concentrations en pigment ce qui rend le processus difficilement exploitable industriellement. En outre, dans la plupart des cas, l'encapsulation nécessite des traitements de surface préalables parfois complexes et l'emploi de tensioactif en quantité importante ce qui entraîne une nucléation secondaire de particules et réduit l'efficacité de l'encapsulation.

Jusqu'à présent, l'emploi de la polymérisation RAFT en milieu aqueux dispersé pour synthétiser des matériaux hybrides n'a été que très peu étudiée. Ce sont surtout les recherches récentes et mentionnées plus haut sur l'emploi de macro-agents RAFT hydrophiles menant à la formation de particules auto-stabilisées qui ont ouvert la voie à de nouvelles approches pour l'encapsulation de particules inorganiques. En s'inspirant de ces travaux, Nguyen *et al.* ^[80] ont eu l'idée de stabiliser des particules inorganiques par des macro-agents RAFT amphiphiles. En effet, l'emploi de chaînes de polymère amphiphiles pour stabiliser des particules a déjà été étudié dans la littérature ^[81]. Un des exemples typiques est l'emploi de copolymères amphiphiles statistiques constitués d'unités AA et d'unités acrylate pour disperser des pigments organiques et inorganiques ^{[82] [83]}. Les copolymères amphiphiles synthétisés via le procédé RAFT pourront être utilisés non seulement en tant que stabilisant des particules inorganiques mais aussi en tant qu'agent de contrôle de la polymérisation radicalaire. Ils peuvent potentiellement permettre de déplacer efficacement le lieu de la polymérisation de la phase aqueuse vers la surface des particules inorganiques.

Ainsi, en combinant la polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT avec l'adsorption de chaînes polymère à la surface de particules inorganiques, Nguyen *et al.* ont synthétisé des particules hybrides organique/inorganique de morphologie cœur/écorce. La réussite de cette technique repose sur l'emploi d'un macro-agent RAFT possédant des fonctions capables d'interagir avec la surface des particules inorganiques par physisorption grâce à des interactions faibles (électrostatiques, van der Waals, liaisons hydrogène). Dans ces travaux, des particules inorganiques hydrophiles (de dioxyde de titane enrobées par du zirconium et de l'alumine) et hydrophobes (pigments de phtalocyanine) ont pu être monoencapsulées par du P(MMA-*co*-ABu) en utilisant un macro-agent RAFT P(AA-*co*-ABu) (Figure III-10).

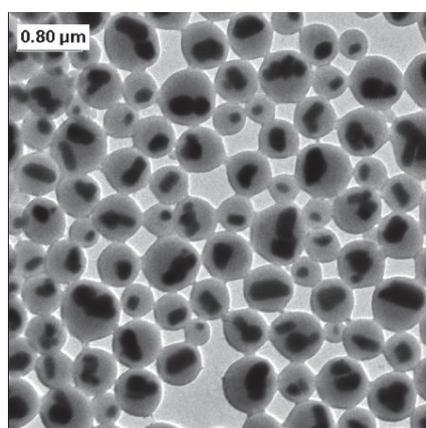


Figure III-10 : Pigments de TiO₂ monoencapsulés par une écorce de P(ABu-*co*-MMA) en utilisant un macro-agent RAFT qui joue à la fois le rôle de stabilisant et d'agent de contrôle de la polymérisation^[80].

Les macro-agents RAFT utilisés sont des copolymères statistiques purement organiques préformés de faible masse molaire ($< 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) obtenus par copolymérisation RAFT de l'AA et de l'ABu dans du dioxane. L'emploi d'un copolymère statistique s'est avéré essentiel pour éviter la formation de micelles dans le milieu et donc la nucléation éventuelle de nouvelles particules purement organiques en phase aqueuse. La nature et la composition de ces copolymères influencent aussi leur adsorption sur la surface des nanoparticules inorganiques et donc l'encapsulation. Les copolymères les plus riches en ABu ont plus tendance à s'adsorber sur la surface des nanoparticules qu'à rester dans la phase aqueuse. Cependant, des macro-agents RAFT possédant une teneur trop élevée en ABu peuvent s'auto-assembler en phase aqueuse et entraîner la formation de particules de polymère. La polymérisation de ces particules peut entrer en compétition avec l'extension des chaînes sur la surface des particules inorganiques et réduire ainsi l'efficacité de l'encapsulation. La faible masse molaire des copolymères utilisés permet d'augmenter le nombre de macro-agents

RAFT présents à la surface des nanoparticules et de faciliter le transfert entre les chaînes polymère et donc leur croissance sur la surface des particules inorganiques. La polymérisation est menée en présence de l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA) à 70°C et en conditions semi-continues en alimentant la dispersion par un mélange de MMA et d'ABu (70/30) (% en poids). Les particules ainsi formées sont stabilisées par les charges négatives des groupes carboxylate refoulés à la surface des particules au fur et à mesure de l'introduction des unités de monomères hydrophobes. Pour des pH < 8 presque toutes les particules inorganiques ont été encapsulées et l'analyse des masses molaires montre un bon contrôle avec un faible indice de polymolécularité (< 1,7).

Sur la base de ces résultats, Ali *et al.* [84] ont envisagé l'utilisation de macro-agents RAFT statistiques également constitués d'ABu et d'AA obtenu à l'aide d'un trithiocarbonate pour l'encapsulation de nanoparticules de Gibbsite toujours en présence d'un mélange MMA/ABu (de composition variable). Les macro-agents RAFT chargés négativement à pH 7 ont été adsorbés par l'intermédiaire de liaisons électrostatiques établies avec la charge cationique de la surface de la Gibbsite. Les particules de Gibbsite sont ainsi stabilisées par l'excès de charges négatives provenant des groupes carboxylate du copolymère. L'encapsulation a été conduite en mode semi-continu où le mélange de monomère MMA/ABu est introduit progressivement dans le milieu afin d'éviter la formation de gouttelettes de monomère.

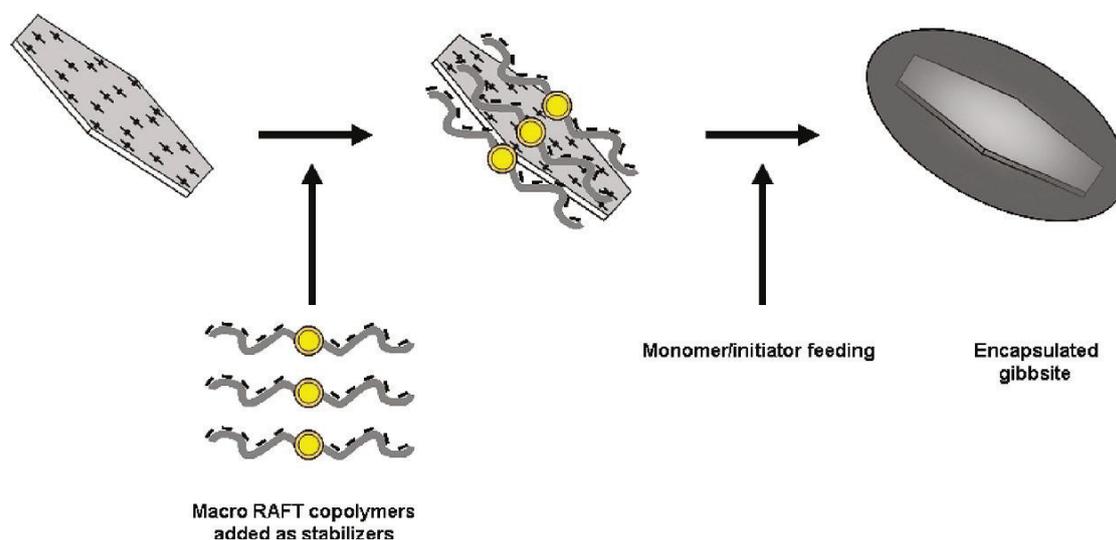


Figure III-11 : Représentation schématique de l'encapsulation de nanoparticules de Gibbsite en utilisant un macro-agent RAFT statistique à base d'AA et d'ABu [84].

A l'instar des travaux précédents, les macro-agents RAFT adsorbés à la surface des nanoparticules vont croître d'une manière continue en formant un revêtement sur toute la

surface de la Gibbsite. Les auteurs précisent ici que certains des macro-agents RAFT présents dans la phase aqueuse viennent s'adsorber sur la surface des nanoparticules au cours de la polymérisation et renforcer la stabilité des particules de latex. D'autres croissent dans la phase aqueuse, deviennent amphiphiles et s'auto-assemblent dans l'eau pour former une population secondaire de particules qui finit par s'adsorber sur les particules nanocomposites.

Les auteurs ont aussi étudié l'influence de la composition du mélange de monomères sur la morphologie des particules et ont démontré la tendance des nanoparticules à migrer sur la surface des particules de latex lorsque la teneur en monomère hydrophobe augmente (Figure III-12). Ils ont attribué ceci à une minimisation de l'aire de surface en présence d'un monomère hydrophobe due à une tension interfaciale et à une énergie de surface élevée entre le polymère et l'eau. Ceci entraîne une migration des nanoparticules de Gibbsite qui sont plus hydrophiles vers la surface des particules de latex. Ce processus est encore plus favorisé par la faible température de transition vitreuse (T_g) du copolymère, qui confère plus de mobilité aux nanoparticules de Gibbsite qui migrent à la surface.

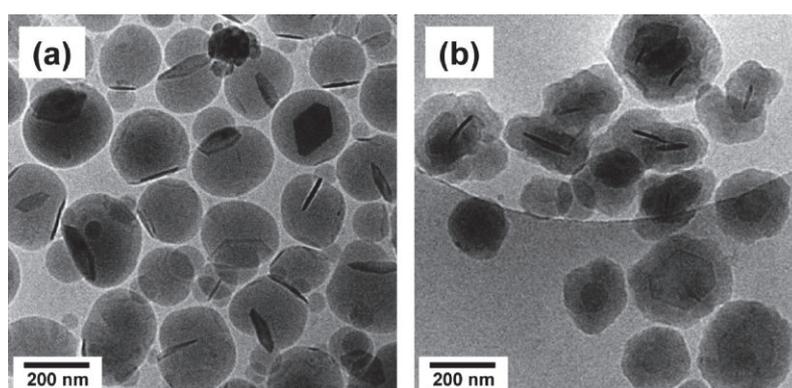


Figure III-12 : Plaquettes de Gibbsites encapsulées à l'aide d'un macro-agent RAFT $P(\text{ABu}_5\text{-co-AA}_{10})$ pour deux compositions différentes de monomères a) MMA/ABu (70/30) et b) MMA/ABu (100/0) ^[84].

En utilisant une approche similaire, Daigle *et al.*^[85] ont reporté une méthode pour synthétiser des nanoparticules hybrides cœur-écorce. Au lieu d'utiliser des copolymères statistiques possédant des unités AA et ABu, l'auteur a employé des macro-agents RAFT de PAA préformés par polymérisation RAFT de l'acide acrylique dans l'éthanol en utilisant un trithiocarbonate comme agent de contrôle de la polymérisation. Ce macro-agent RAFT a été utilisé pour stabiliser différents types de particules inorganiques dans l'eau et notamment des oxydes métalliques (BaTiO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , CuO , ZrO_2) et des métaux (Zn , Mo , Si_3N_4). La polymérisation d'un monomère hydrophobe (Sty et/ou ABu) a été effectuée à 80°C en

utilisant l'ACPA comme amorceur hydrosoluble. Cependant, à l'inverse des deux travaux précédents, l'amorceur a été introduit en mode semi-continu pendant 4 h alors que le monomère a été introduit au début de la polymérisation. Selon les images de MET, les particules inorganiques ont été encapsulées par une couche de polymère hydrophobe sans la présence d'agrégats ni de composés partiellement encapsulés. Cependant, on peut observer également de nombreuses particules de pur polymère (Figure III-13). En effet, les agents macro-RAFT de PAA-RAFT hydrophiles croissent par la polymérisation du monomère hydrophobe et deviennent amphiphiles favorisant ainsi la nucléation secondaire de particules purement organiques. Bien que l'encapsulation de nanoparticules inorganiques ait été conduite avec succès, le véritable contrôle de la polymérisation n'est pas toujours au rendez-vous (comme en attestent notamment les valeurs des indices de polymolécularité qui sont souvent élevés (supérieurs à 2)). Enfin, cette technique a nécessité l'emploi d'un tensioactif (le SDS, en concentration proche de 0,5 CMC) pour prévenir l'agrégation des particules finales. Selon les auteurs, sa présence n'entraîne pas de nucléation secondaire qui, lorsqu'elle est observée (cas de TiO_2 anatase, BaTiO_3 et Zn), est due à une interaction faible du PAA avec les nanoparticules inorganiques. En effet, on observe dans ce cas la formation en phase aqueuse de copolymères PAA-*b*-PSty qui finissent par s'auto-assembler.

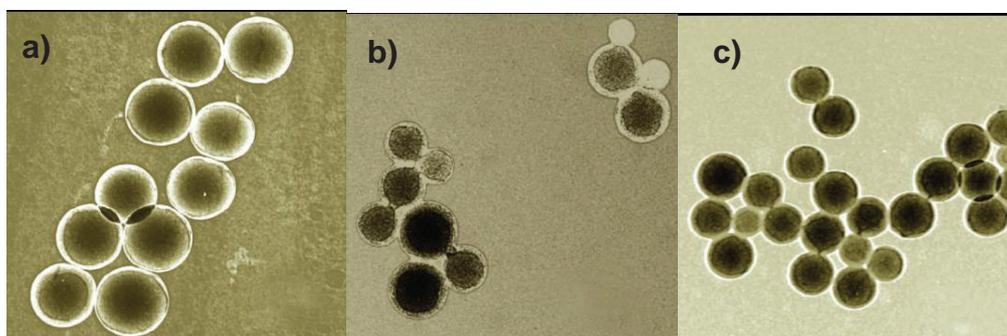


Figure III-13 : Particules de a) BaTiO_3 b) TiO_2 c) ZrO_2 encapsulées par une écorce de PSty en utilisant un macro-agent RAFT de type PAA ^[85].

Pour résumer, l'emploi de la stratégie RAFT pour encapsuler des nanoparticules inorganiques s'est développée ces dernières années mais demeure encore très peu étudiée. Les résultats obtenus à ce jour, nous permettent de tirer les enseignements suivants :

- Le rapport entre le nombre d'unités hydrophobes et d'unités hydrophiles du macro-agent RAFT synthétisé doit être choisi de telle sorte que ce dernier possède :
 - Suffisamment d'unités hydrophobes pour promouvoir les interactions avec le monomère et le polymère en croissance. Cependant, cette quantité ne doit pas

dépasser une certaine limite au-delà de laquelle les macro-agents RAFT présents dans la phase aqueuse risquent de conduire à la formation de particules purement organiques.

- Suffisamment d'unités hydrophiles pour pouvoir s'adsorber sur les nanoparticules inorganiques et les stabiliser.
- La masse molaire des macro-agents RAFT synthétisés doit être faible. Dans ce cas, un nombre plus important d'extrémités RAFT sera disponible sur la surface des nanoparticules inorganiques favorisant ainsi leur encapsulation. Toutefois, un macro-agent RAFT possédant une masse molaire très faible aura aussi tendance à migrer dans la phase aqueuse entraînant ainsi des problèmes de stabilité.
- Le macro-agent RAFT synthétisé doit être de préférence un copolymère statistique pour éviter la nucléation de nouvelles particules de latex dans la phase aqueuse.
- Le mélange initial de monomères utilisé pour l'encapsulation doit être choisi avec soin. En effet, aussi bien l'hydrophobie que la T_g du copolymère obtenu peut conditionner le succès de l'encapsulation.
- Enfin, l'encapsulation doit être effectuée en mode semi-continu pour éviter la nucléation secondaire de nouvelles particules dans lesquelles les nanoparticules de CeO_2 seraient absentes.

Au vu de ces conclusions et de la simplicité des conditions expérimentales requises, nous avons employé la stratégie des macro-agents RAFT hydrophiles pour tenter d'encapsuler des nanoparticules de CeO_2 . En se basant sur les travaux antérieurs de la littérature et notamment sur ceux de Nguyen *et al.* ^[80], nous avons synthétisé des macro-agents RAFT hydrophiles réactivables que nous avons ensuite adsorbés à la surface de nanoparticules de CeO_2 . Ces macro-agents RAFT comportant à la fois des fonctions carboxylique et un groupe trithiocarbonate terminal sont capables de stabiliser la suspension colloïdale des nanoparticules et d'être réactivés pour réamorcer la polymérisation permettant ainsi l'encapsulation des nanoparticules de CeO_2 . Cependant, la monoencapsulation des nanoparticules de CeO_2 s'avère être un véritable challenge en raison de leur taille, très faible par rapport au cas décrits dans la littérature ($D_{\text{TiO}_2} = 270\text{-}290 \text{ nm}$; $D_{\text{Gibbsite}} = 144 \text{ nm}$). En effet, elles se présentent sous la forme de clusters proches de 8 nm, constitués de 7 nanoparticules primaires de 2,7 nm de diamètre. A cela se rajoute la très grande sensibilité des

nanoparticules face aux changements physicochimiques et au pH qui rend le processus d'encapsulation encore plus difficile. Dans la suite de ce chapitre, l'encapsulation de CeO₂ selon cette stratégie, les difficultés rencontrées ainsi que les différents paramètres permettant son optimisation seront présentés.

III.2 Résultats et discussion

L'objectif de ce chapitre est d'encapsuler les nanoparticules de CeO_2 à l'intérieur d'une écorce polymère hydrophobe par le procédé RAFT. Dans ce but, des macro-agents RAFT hydrophiles portant des fonctions ayant une affinité pour les nanoparticules de CeO_2 seront tout d'abord synthétisés. Ensuite, ces chaînes seront adsorbées sur les nanoparticules de CeO_2 . Une fois adsorbées, ces macro-agents RAFT vont être réactivés à la surface des nanoparticules pour la polymérisation de monomères hydrophobes (Schéma III-2).

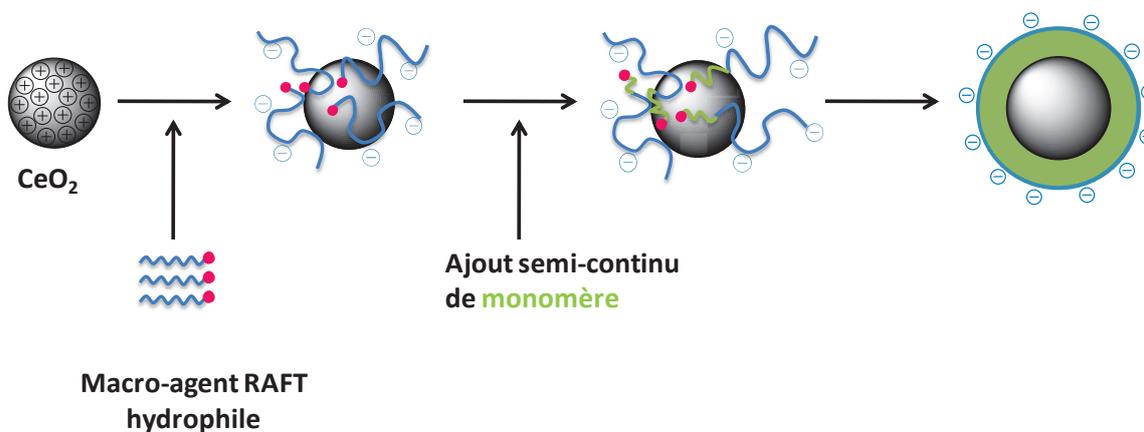


Schéma III-2 : Représentation schématique des différentes étapes mises en jeu lors de l'encapsulation de nanoparticules de CeO_2 par une couronne de polymère hydrophobe en utilisant un macro-agent RAFT hydrophile comme agent de contrôle de la polymérisation et stabilisant.

Parmi les différents travaux de fonctionnalisation réalisés sur le CeO_2 et reportés dans le premier chapitre, nous pouvons citer l'adsorption de chaînes de PAA ^[86] qui permet par un processus de précipitation-redispersion la stabilisation des nanoparticules de CeO_2 à un pH basique. Ainsi, la stratégie décrite sur le Schéma III-2 a été tout d'abord testée en utilisant un macro-agent RAFT à base de PAA comme agent dispersant de la suspension colloïdale des nanoparticules de CeO_2 et comme agent de contrôle de la polymérisation. Dans la suite de l'étude, des copolymères statistiques plus adaptés à ce genre de polymérisation ont également été testés.

Ainsi, nous détaillerons dans une première partie la synthèse du macro-agent RAFT : PAA-RAFT et son adsorption sur la surface des nanoparticules de CeO_2 . Nous décrirons ensuite la polymérisation de différents monomères en présence des nanoparticules fonctionnalisées selon un procédé de type semi-continu en mettant en évidence les difficultés rencontrées.

III.2.1 Encapsulation de nanoparticules de CeO₂ à l'aide du macro-agent RAFT PAA-RAFT

III.2.1.1 Synthèse du macro-agent RAFT PAA-RAFT en solution

III.2.1.1.1 Etude cinétique

L'objectif étant d'élaborer des macro-agents RAFT pour synthétiser des particules hybrides en milieu dispersé, notre choix s'est porté sur un agent de transfert de type trithiocarbonate. Ce dernier permet d'un côté un bon contrôle de la polymérisation de l'AA en milieu homogène [87, 88], et s'est révélé d'un autre côté très performant pour le contrôle des polymérisations en milieu aqueux dispersé puisqu'il est plus stable sur des temps longs et à des pH compris entre 1 et 8 [89] que d'autres agents RAFT tels que les dithioesters. Pour synthétiser notre macro-agent RAFT, nous nous sommes inspirés des travaux de Lavadière *et al.* [87] pour mettre au point une méthode de synthèse qui consiste à utiliser un trithiocarbonate comme agent de transfert, un faible rapport [AA]₀/[agent de transfert]₀ et l'éthanol comme solvant organique. Dans ce cas, l'agent RAFT de type trithiocarbonate utilisé est l'acide 4-cyano-4-(propylsulfanylthiocarbonyl) sulfanylpentanoïque, noté PTTCA (Figure III-14).

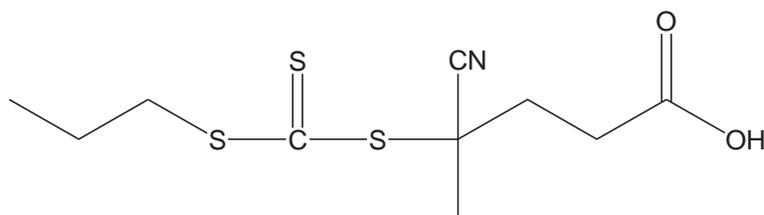


Figure III-14 : Structure du PTTCA.

L'agent de transfert utilisé est issu d'une synthèse réalisée au laboratoire, dont les protocoles expérimentaux et les caractérisations sont donnés dans la partie expérimentale. L'homopolymérisation de l'AA a été conduite en solution dans l'éthanol à 70°C et amorcée par l'acide 4,4'-azobis (4-cyanopentanoïque) (ACPA).

Le Tableau III-3 regroupe les conditions expérimentales utilisées. Le Tableau III-4 et la Figure III-15 rassemblent les résultats obtenus.

Tableau III-3 : Conditions expérimentales employées pour la polymérisation de l'AA dans l'éthanol à 70°C, amorcée par l'ACPA en présence du PTTCA.

Exp.	[AA] (mol.L ⁻¹)	[PTTCA] (mol.L ⁻¹)	[ACPA] (mol.L ⁻¹)	[AA]/[PTTCA]	[PTTCA]/[ACPA]
NZ73	5,48	1,57.10 ⁻¹	1,58.10 ⁻²	35	9,9

Tableau III-4 : Résultats obtenus au cours de la synthèse du PAA dans l'éthanol à 70°C, amorcée par l'ACPA en présence du PTTCA.

Exp.	Temps (h)	Conv. ^{a)} (%)	M _{n,théo} ^{b)} g.mol ⁻¹	M _{n,exp} ^{d)} g.mol ⁻¹	M _w /M _n ^{c)} g.mol ⁻¹
NZ73	4	89	2500	3000	1,06

^{a)} La conversion globale a été déterminée par RMN du ¹H dans D₂O (300 MHz). ^{b)} Les valeurs des masses molaires théoriques ont été calculées à la conversion atteinte (colonne adjacente) à partir de l'expression

$$M_{n,théo} = \frac{[AA]_0}{[PTTCA]_0} \times conv. \times M_{AA} + M_{PTTCA}$$

^{c)} La masse molaire moyenne en nombre, $M_{n,exp}$, et l'indice de

polymolécularité, M_w/M_n , sont issus d'une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF à l'aide d'une calibration universelle réalisée à partir d'étalons de PMMA, après une étape de méthylation du PAA.

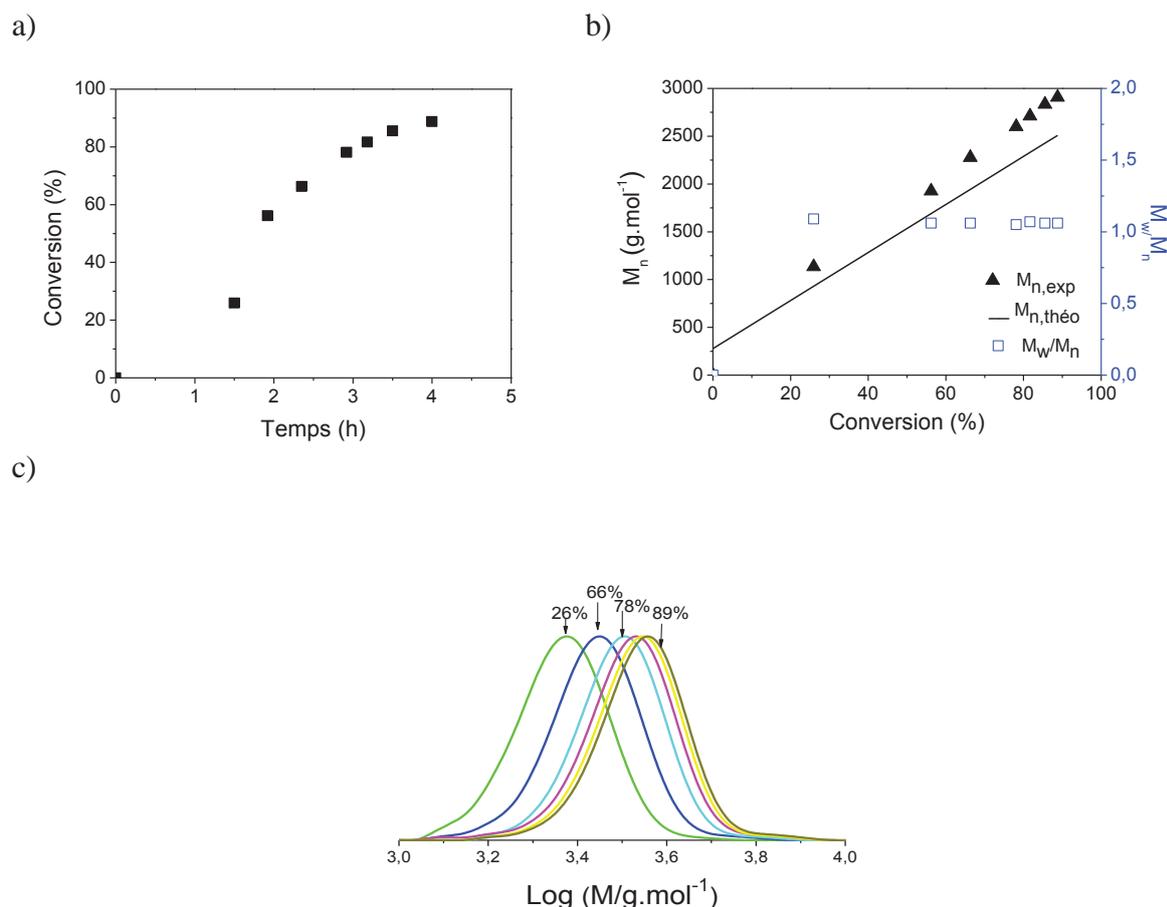


Figure III-15 : Polymérisation de l'AA dans l'éthanol à 70°C, amorcée par l'ACPA en présence de PTTCA. a) évolution de la conversion en monomère déterminée par RMN du ¹H dans D₂O en fonction du temps, b) évolution des $M_{n,théo}$ (-), $M_{n,exp}$ (▲) et M_w/M_n (□) avec la conversion. (Les $M_{n,exp}$ et les M_w/M_n sont issus des analyses par CES dans le THF, à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA), c) tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique pour différentes conversions en monomère.

La conversion a été déterminée par RMN du ^1H dans D_2O par intégration des pics correspondants aux protons vinyliques de l'AA compris entre 5,8 et 6,5 ppm. Elle atteint 89% après 4h. Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre ($M_{n,exp}$) déterminées par CES à l'aide d'une calibration PMMA évoluent linéairement avec la conversion et les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont inférieurs à 1,1. Nous observons aussi une bonne adéquation des courbes expérimentales et théoriques tout au long de la polymérisation. Les tracés des différents chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion en monomère montrent un déplacement des pics vers les masses molaires plus élevées.

En vue de son utilisation en tant que macro-agent RAFT pour la polymérisation en émulsion en phase aqueuse, le PAA-PTTCA de masse molaire moyenne $M_n = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'indice de polymolécularité $M_w/M_n = 1,06$ (PAA₃₈-PTTCA) a été précipité dans du diéther et séché à l'issue de la synthèse.

III.2.1.1.2 Extension de chaînes

Ce macro-agent RAFT doit être par la suite utilisé pour amorcer la polymérisation à la surface des nanoparticules inorganiques dispersées en phase aqueuse. Il est donc primordial de vérifier de manière préalable le caractère vivant de la polymérisation et donc que le réamorçage est efficace en milieu homogène avant d'effectuer la polymérisation en milieu hétérogène. Si les chaînes de PAA synthétisées en présence du PTTCA sont fonctionnalisées à leurs extrémités par un groupe trithiocarbonate, elles doivent pouvoir être réactivées et croître à nouveau en présence de monomère et d'amorceur. Cela a été vérifié, en présence d'AA dans le 1,4-dioxane à 70°C.

Tableau III-5 : Conditions expérimentales pour l'extension de chaînes à l'aide de l'AA réalisées en présence du macro-agent RAFT PAA₃₈-PTTCA, dans le 1,4-dioxane, à 70°C et amorcées par l'ACPA.

Exp.	[AA] (mol.L ⁻¹)	[PAA- PTTCA] (mol.L ⁻¹)	[ACPA] (mol.L ⁻¹)	[AA]/[PAA- PTTCA]	[PAA- PTTCA]/[ACPA]
NZ111	3,57	5,07.10 ⁻²	6,42.10 ⁻³	70,46	7,89

Tableau III-6 : Résultats obtenus pour l'extension de chaînes à l'aide de l'AA réalisées en présence du macro-agent RAFT PAA₃₈-PTTCA, dans le 1,4-dioxane, à 70°C et amorcées par l'ACPA.

Exp.	Temps (h)	Conv. ^{a)} (%)	$M_{n,theo}$ ^{b)} g.mol ⁻¹	$M_{n,exp}$ ^{d)} g.mol ⁻¹	M_w/M_n ^{c)} g.mol ⁻¹
NZ111	3	94	7700	10900	1,09

^{a)} La conversion massique globale a été déterminée par RMN du ¹H dans le D₂O (300 MHz), ^{b)} Les valeurs des masses molaires théoriques ont été calculées à la conversion atteinte (colonne adjacente) à partir de l'expression

$$M_{n,theo} = \frac{[AA]_0}{[PAA - PTTCA]_0} \times conv. \times M_{AA} + M_{PAA-PTTCA}$$

^{c)} La masse molaire moyenne en nombre, $M_{n,exp}$, et l'indice de polymolécularité, M_w/M_n , sont issus d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA, après une étape de méthylation du PAA.

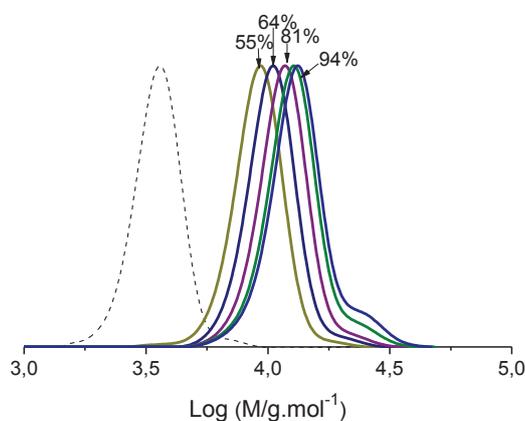


Figure III-16 : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion lors de l'extension de chaîne à l'aide de l'AA réalisées en présence du PAA₃₈-PTTCA (en traits pointillés) dans le 1,4-dioxane à 70°C et amorcées par l'ACPA.

La conversion en monomère atteinte au bout de trois heures est élevée (94%, Tableau III-6). Le tracé des chromatogrammes d'exclusion stérique montre un déplacement complet du pic correspondant au macro-agent RAFT vers des masses molaires plus élevées, indiquant un niveau élevé de fonctionnalisation terminale par la fonction trithiocarbonate. Néanmoins, des épaulements aux fortes masses molaires sont systématiquement apparus pour des conversions élevées (Figure III-16). L'élargissement de la distribution vers des masses molaires doubles peut être dû à l'existence de réactions de terminaison par recombinaison.

En résumé, la polymérisation de l'AA en solution dans l'éthanol à 70°C, en présence du PTTCA et amorcée par l'ACPA a été bien contrôlée. Dans ces conditions, un PAA₃₈-PTTCA ayant une distribution étroite des masses molaires ($M_w/M_n = 1,06$) a été obtenu. Ce macro-agent RAFT pourra jouer le rôle d'un agent de transfert et réamorcer la polymérisation en présence d'autres monomères.

III.2.1.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO₂ par le PAA₃₈-PTTCA

Pour pouvoir fonctionnaliser les nanoparticules de CeO₂, nous nous sommes servis des données bibliographiques présentées dans le chapitre I (paragraphe I.6.2). Selon ces données, l'adsorption d'agents de couplage ou de chaînes polymère à pH acide sur des nanoparticules de CeO₂ écrante les charges de surface responsables de la stabilisation des nanoparticules et les déstabilise. Cependant, certains agents de couplage comme l'acide citrique ou des chaînes polymère telles que le PAA, peuvent en s'adsorbant à pH acide sur la surface des nanoparticules de CeO₂, protéger stériquement les sites de surface potentiellement réactifs et stabiliser à pH basique les nanoparticules en solution par répulsions électrostatiques entre les groupes carboxylate chargés négativement. Citons par exemple les travaux de Sehgal *et al.* [86] qui ont stabilisé des nanoparticules de CeO₂ sur une large gamme de pH par adsorption de chaînes de PAA ($M_w = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$). Selon ces travaux, l'adsorption des chaînes de PAA à faible pH entraîne comme prévu la précipitation des nanoparticules. Celle-ci résulte de l'adsorption multisites de quelques unités non chargées de monomère (10-15 unités par chaîne) sur la surface des nanoparticules. La nature exacte de l'adsorption (liaisons hydrogène ou électrostatiques) n'est pas claire à ce jour, mais le phénomène de complexation ou le partage de chaînes polymère entre plusieurs particules aboutit à la précipitation observée. A pH 8, les groupes carboxylate non liés à la surface sont chargés négativement et provoquent la redispersion des nanoparticules inorganiques. Le sol est ainsi constitué de nanoparticules de CeO₂ individuelles couvertes de chaînes de PAA chargées négativement. Dans ces travaux, l'adsorption des chaînes de PAA a été effectuée dans les conditions suivantes :

Tableau III-7 : Conditions expérimentales utilisées au cours de la précipitation-redispersion des nanoparticules de CeO₂ par des chaînes de PAA commerciales

PAA commercial	$M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1,74$
pH _{précipitation} - pH _{redispersion}	1,4 – 12 (NH ₄ OH)
X = g CeO ₂ /g PAA	0,1-8,3
Taux de solide final (TS _f)	1%

Les mesures par diffusion dynamique de la lumière ont révélé qu'un pH minimal de 7,5 est requis pour pouvoir redisperser le sol. Selon les analyses élémentaires du carbone, pour un rapport $X = 1,4$, 140 chaînes de PAA sont nécessaires pour assurer la redispersion du système. Cependant après redispersion seulement 40 chaînes restent complexées pour assurer la stabilisation.

III.2.1.2.1 Détermination du rapport optimal de concentrations en CeO₂ et macro-agent RAFT de PAA

En adsorbant de la même manière les chaînes de PAA₃₈-PTTCA que nous avons synthétisées sur les nanoparticules de CeO₂¹, le même comportement à savoir un phénomène de précipitation des nanoparticules de CeO₂ à pH acide suivi d'une redispersion à pH basique a été observé.

Notons que dans notre cas, le pH a été augmenté à 8 en utilisant la soude comme solution basique à la place d'une solution d'hydroxyde d'ammonium pour éviter les réactions de thioamidation du macro-agent RAFT (Figure III-17) [84, 90-92].

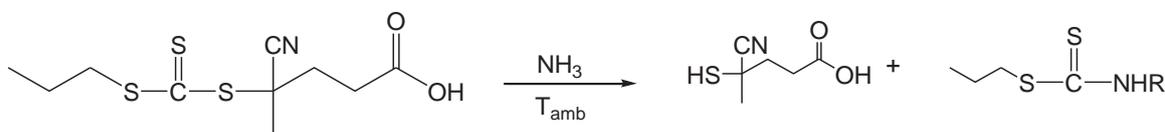


Figure III-17 : Réaction de thioamidation du PTTCA.

Afin de déterminer la teneur en PAA₃₈-PTTCA nécessaire pour obtenir la meilleure redispersion des nanoparticules, la quantité initiale de PAA₃₈-PTTCA a été variée de 0,1 à 10 g de PAA₃₈-PTTCA /100 g eau pour une teneur fixe en CeO₂ (TS_f = 1%). Après avoir redispersé le sol à pH basique, l'évolution de la taille et de la polydispersité des nanoparticules de CeO₂ complexées par les chaînes de PAA₃₈-PTTCA (CeO₂/PAA₃₈-PTTCA) en fonction du rapport X = g CeO₂/g PAA₃₈-PTTCA a été suivie par diffusion dynamique de la lumière.

¹ Nous parlons dans ce chapitre de nanoparticules de CeO₂, mais comme nous l'avons vu dans le chapitre II, il convient de garder à l'esprit qu'il s'agit en fait de clusters composés chacun de 7 nanoparticules primaires.

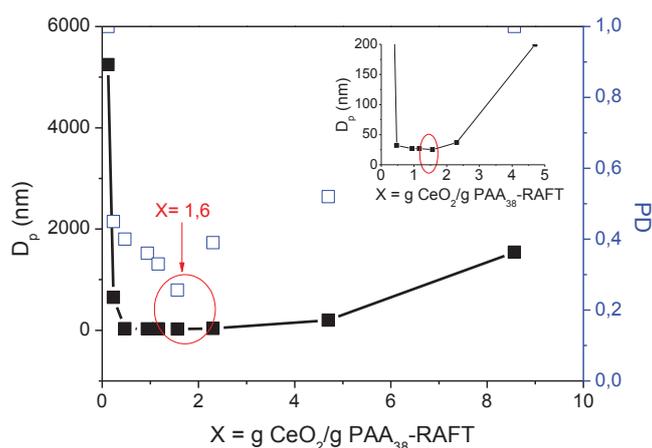


Figure III-18 : Evolution de la taille et de la polydispersité en taille (PD) (déterminé par DDL) des nanoparticules de CeO₂/PAA₃₈-PTTCA en fonction du rapport X = g CeO₂/ g PAA₃₈-PTTCA.

Le graphe reporté sur la Figure III-18 représente l'influence de la concentration en PAA₃₈-PTTCA sur la stabilité des nanoparticules de CeO₂ après redispersion à pH 8. Sur ce graphe, le diamètre des particules redispersées diminue quand on augmente la concentration en macro-agent RAFT (c'est-à-dire quand X diminue), passe par un minimum avant de réaugmenter à nouveau. Les valeurs élevées de tailles obtenues pour les faibles et fortes valeurs de X vont même jusqu'à la déstabilisation des nanoparticules de CeO₂ comme le montrent aussi les valeurs élevées de l'indice de polydispersité. En effet, il faut introduire suffisamment de chaînes de PAA₃₈-PTTCA ($X \leq 2$) sur la surface des nanoparticules à pH acide pour que l'on puisse redisperser les nanoparticules de CeO₂ lorsqu'on passe à pH 8. Cependant, lorsque la surface est saturée, les chaînes de PAA₃₈-PTTCA qui sont en excès s'adsorbent par physisorption sur les autres chaînes déjà présentes. Des pontages entre les différentes nanoparticules s'établissent, ce qui empêche la déprotonation de certaines fonctions carboxylique lorsqu'on augmente le pH. Par conséquent, il n'y aura plus assez de charges anioniques pour stabiliser électrostatiquement le sol.

Les mesures de DDL indiquent par ailleurs que la taille la plus faible ($D_p = 25$ nm, $PD = 0,256$) est obtenue pour un rapport $X = 1,6$. Pour la suite de l'étude, c'est donc ce rapport qui sera utilisé pour complexer le sol de CeO₂ dans le but d'encapsuler les nanoparticules par le procédé RAFT.

Nous avons confronté nos résultats avec ceux de Shegal *et al.* et nous avons remarqué que dans les mêmes conditions (soit $TS_f = 1\%$ et $pH = 8$), la taille des nanoparticules de CeO₂/PAA₃₈-PTTCA pour $X = 1$ est légèrement plus élevée ($D_p = 27$ nm) que celle obtenue

en présence du PAA commercial (PAA-RAFT : $M_w = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1,74$) ($D_p = 16 \text{ nm}$). Cette différence de taille est probablement due aux chaînes de PAA₃₈-PTTCA qui ont une masse molaire plus importante et qui établissent plus de pontages entre les nanoparticules empêchant leur dissociation à pH = 8. La différence de taille entre les nanoparticules de CeO₂/PAA₃₈-PTTCA et les nanoparticules de CeO₂ ($D = 7 \text{ nm}$) non complexées correspond à environ 20 nm, ce qui nous laisse supposer que les nanoparticules sont assemblées en petits agrégats de deux ou trois nanoparticules.

III.2.1.2.2 Détermination de l'isotherme d'adsorption du PAA₃₈-PTCCA sur les nanoparticules de CeO₂

Pour étudier l'affinité des chaînes de PAA₃₈-PTTCA avec la surface des nanoparticules de CeO₂, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption à pH 2,6 après avoir adsorbé les chaînes de PAA₃₈-PTTCA sur les nanoparticules de CeO₂. La quantité adsorbée, exprimée en nombre de chaînes adsorbées/g CeO₂, est tracée en fonction de la quantité de chaînes libres. Cette dernière est calculée par analyse élémentaire du carbone alors que la quantité adsorbée est obtenue en faisant la différence entre la concentration en PAA₃₈-PTTCA introduite initialement et la quantité de PAA₃₈-PTTCA libre.

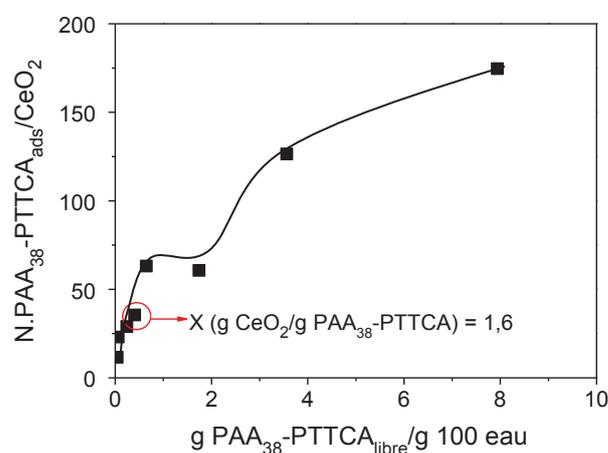


Figure III-19 : Isotherme d'adsorption du PAA₃₈-PTTCA sur les nanoparticules de CeO₂ (pH = 2,6 ; à température ambiante ; TS = 1%).

On constate sur la courbe d'isotherme que le nombre de chaînes de PAA₃₈-PTTCA adsorbées augmente avec la concentration introduite et plafonne pour un nombre de chaînes de PAA₃₈-PTTCA_{ads}/CeO₂ égal à 64 avant de réaugmenter. Ce plateau correspond au nombre maximal de chaînes adsorbées sur la surface des nanoparticules. L'augmentation du nombre de

chaînes adsorbées après ce plateau suggère la présence d'espèces physisorbées localisées au voisinage de la surface et adsorbées sur les chaînes de polymère greffées à la surface des nanoparticules de CeO_2 (multicouches). On remarque aussi sur ce graphe que des chaînes de PAA_{38} -PTTCA libres sont observées pour de très faibles quantités de chaînes introduites, ce qui suggère une faible affinité des chaînes de PAA_{38} -PTTCA pour la surface des nanoparticules de CeO_2 .

D'après ce graphe, pour un rapport $X = 1,6$, 35 chaînes de PAA_{38} -PTTCA seront adsorbées par nanoparticule de CeO_2 . Plus généralement, si on considère qu'un rapport $X \leq 2$ est requis pour pouvoir redisperser les nanoparticules de CeO_2 lorsqu'on passe à pH 8, il faut adsorber au minimum 29 chaînes de PAA_{38} -PTTCA/ CeO_2 sur la surface des nanoparticules de CeO_2 . Les résultats obtenus sont proches de ceux de Sehgal *et al.* (nombre de chaînes $\text{PAA}_{\text{ads}}/\text{CeO}_2 = 39$ pour $X = 1,6$).

III.2.1.2.3 Forme et état d'agregation des nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{PAA}_{38}$ -PTTCA

Pour analyser la forme et l'état d'agrégation des nanoparticules de CeO_2 complexées par les chaînes de PAA_{38} -PTTCA, nous avons effectué une étude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sur des nanoparticules de CeO_2 complexées par des chaînes de PAA_{38} -PTTCA avec un rapport $X = 1,6$ ($\text{TS}_f = 1\%$). Les mesures ont été comparées aux résultats obtenus pour le sol de CeO_2 non modifié ($\text{TS} = 20\%$). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III-20.

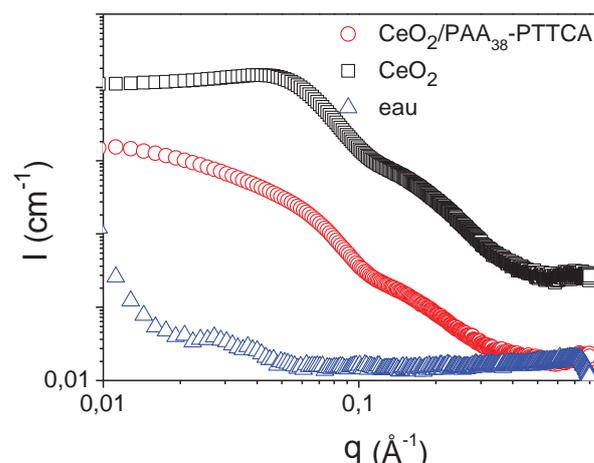


Figure III-20 : Intensité (cm^{-1}) en fonction du vecteur d'onde (\AA^{-1}) des nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{PAA}_{38}$ -PTTCA ($X = 1,6$; $\text{TS}_f = 1\%$) (\circ), des nanoparticules de CeO_2 ($\text{TS} = 20\%$) (\square) et de l'eau (\triangle).

Les nanoparticules de CeO₂ complexées par des chaînes de PAA₃₈-PTTCA présentent une courbe de diffusion qui tend à atteindre une valeur maximale aux tous petits angles. Ce type de courbes traduit le fait que les objets en suspension ne forment pas des agrégats de grandes tailles. Toutefois, la masse des objets a clairement augmenté par rapport au sol d'origine. Le CeO₂/ PAA₃₈-PTTCA semble donc former des objets dispersés mais très faiblement agrégés, ce qui corrobore les mesures de DDL.

En conclusion, des nanoparticules de CeO₂ bien dispersées ($D_p = 27$ nm, $PD = 0,256$) et décorées en surface par des chaînes de PAA₃₈-PTTCA ($X = \text{g CeO}_2/\text{g PAA}_{38}\text{-PTTCA} = 1,6$) chargées négativement à pH 8 ont été synthétisées. Ces nanoparticules vont par la suite être engagées dans un processus de polymérisation en émulsion de type RAFT dans le but de les encapsuler.

III.2.1.3 Polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence d'une dispersion colloïdale de CeO₂/PAA₃₈-PTTCA dans l'eau

Les nanoparticules de CeO₂ complexées par des chaînes de PAA (CeO₂/PAA₃₈-PTTCA) avec un rapport $X = 1,6$ et redispersées à pH 8 ont été utilisées pour réaliser l'encapsulation en présence d'un mélange de MMA/ABu (80/20) ou d'ABu seul, en mode semi-continu pendant 5 h et en utilisant l'ACPA comme amorceur. La synthèse a été effectuée en mode semi-continu pour éviter la nucléation secondaire de nouvelles particules dans lesquelles les nanoparticules de CeO₂ seraient absentes. Le Tableau III-8 rassemble les résultats obtenus ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

Tableau III-8 : Conditions expérimentales pour la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) et de l'ABu réalisée en mode semi-continu et en présence des nanoparticules de CeO₂/PAA₃₈-PTTCA^{a)}.

Exp.	Polymère	Monomère	Conv. ^{b)} (%)	$D_{pi}^{c)} - D_{pf}^{c)}$ (nm)	$PD_i^{c)} - PD_f^{c)}$
NZ91	PAA ₃₈ -PTTCA	MMA/ABu (80/20)	68	30-810	0,24-1
NZ130	PAA ₃₈ -PTTCA	ABu	77	38-198	0,23-0,06

^{a)} $X = \text{g CeO}_2/\text{g PAA}_{38}\text{-PTTCA} = 1,6$; CeO₂ = 4%/monomère; ajout continu du monomère, masse totale ajoutée = 2,44 g, débit d'ajout = 0,5 g.h⁻¹ ; température de polymérisation 70°C ; ACPA = 7 mg; pH = 8 ; ^{b)} la conversion finale a été déterminée par gravimétrie; ^{c)} mesuré par DDL.

Nous avons reporté sur la Figure III-21 l'évolution de la cinétique de la polymérisation et du diamètre des particules pour ces deux expériences.

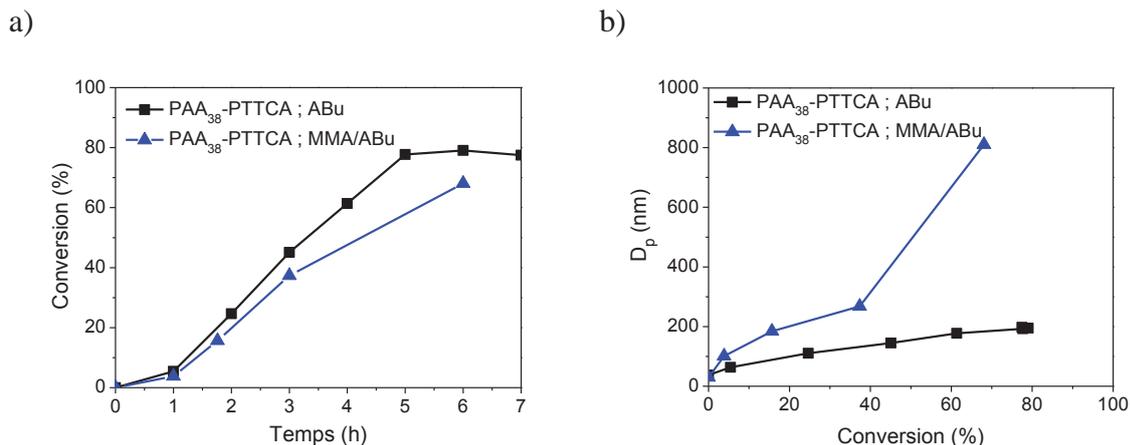


Figure III-21 : Evolution a) de la conversion en monomère en fonction du temps b) du diamètre en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion en mode semi-continu réalisée en présence des nanoparticules de CeO₂/PAA₃₈-PTTCA.

Si on compare la polymérisation de l'ABu et du MMA/ABu en présence du CeO₂/PAA₃₈-PTTCA on remarque que la cinétique de polymérisation est la même et que le maximum de conversion est légèrement plus faible (77% et 68%, respectivement). Cependant, au cours de la polymérisation du MMA/ABu la taille des particules de latex se déstabilise au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation. Ce qui n'est pas le cas du latex synthétisé en présence de l'ABu.

Pour mieux comprendre ces systèmes, des analyses par MET et cryo-MET des latex obtenus ont été conduites (Figure III-22).

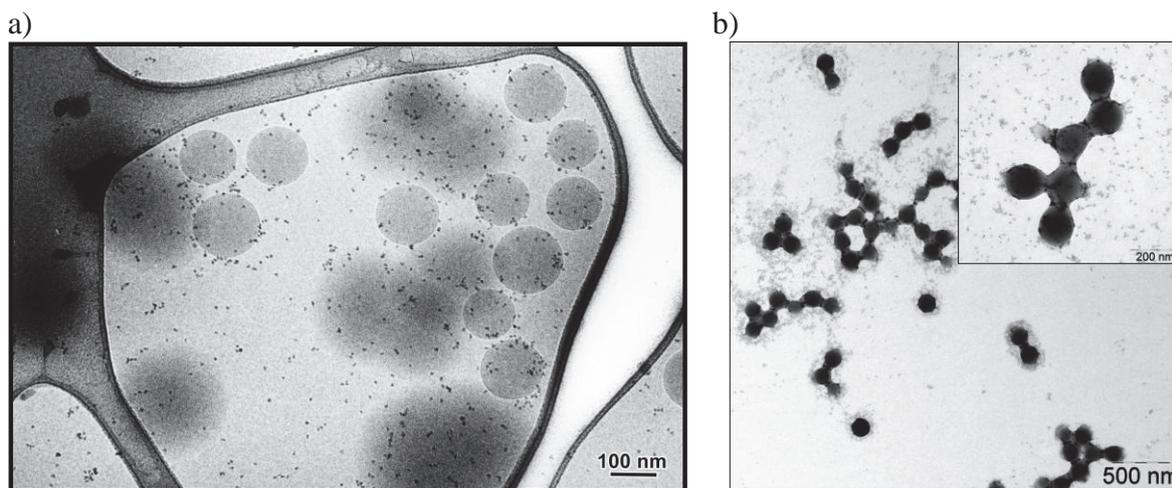


Figure III-22 : Clichés a) cryo-MET des particules de PABu et b) MET des particules de P(MMA-co-ABu) obtenues par polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence des nanoparticules de CeO₂/PAA₃₈-PTTCA.

Nous observons sur la Figure III-22-a que les particules de PABu sont dépourvues de nanoparticules de CeO₂, ces dernières apparaissant majoritairement libres en phase aqueuse et sans interaction avec les particules de latex. Les photographies des latex de P(MMA-*co*-ABu) de la Figure III-22-b montrent que les nanoparticules de CeO₂ sont localisées sur la surface et au voisinage des particules de latex et sont regroupées en agrégats. D'après ces clichés, les nanoparticules de CeO₂ n'apparaissent pas encapsulées à l'intérieur des particules de latex.

En résumé, nous n'avons vraisemblablement pas pu encapsuler les nanoparticules de CeO₂ en utilisant le PAA₃₈-PTTCA comme macro-agent RAFT en présence d'un mélange de MMA et d'ABu (80/20). Les nanoparticules de CeO₂ sont localisées principalement sur la surface ou au voisinage de la surface des particules de latex suggérant que la nucléation des particules a probablement commencé dans la phase aqueuse par la croissance de PAA₃₈-PTTCA libre. En effet, il est important de noter qu'en utilisant un rapport $X = \text{g CeO}_2/\text{g PAA}_{38}\text{-PTTCA} = 1,6$, la courbe d'isotherme d'adsorption montre qu'on a plus de chaînes libres dans la phase aqueuse que sur la surface des nanoparticules soit 0,405 g de libre/100 g eau pour 0,230 g adsorbés/100 g eau. L'oxyde de cérium peut avoir servi par la suite de stabilisant « Pickering » des nanoparticules en l'absence de tensioactif (ref. Chapitre II paragraphe II.2.3) Ainsi, on peut conclure que les nanoparticules décorées par du PAA₃₈-PTTCA subissent bien une polymérisation de surface qui les rend suffisamment hydrophobes pour venir stabiliser des objets nucléés en phase aqueuse par la présence de PAA₃₈-PTTCA libre.

Concernant la polymérisation de l'ABu en présence du CeO₂/PAA₃₈-PTTCA, la formation de particules de latex stables en absence de tensioactif et dépourvues de nanoparticules de CeO₂ nous laisse supposer que comme dans le cas précédent ce sont les chaînes de PAA₃₈-PTTCA libres qui mènent à la formation de particules auto-stabilisées. Néanmoins, en présence d'un monomère hydrophobe tel que l'ABu, ce processus d'auto-assemblage est probablement plus efficace dans la mesure où dans les premiers instants de la polymérisation, le caractère amphiphile des copolymères à blocs P(AA-*b*-PABu)-PTTCA formés est plus prononcé. Les particules obtenues sont stables comme le montrent les mesures de diffusion dynamique de la lumière (Tableau III-8). De plus, contrairement au cas précédent, une stabilisation de type Pickering n'est pas observée, comme le montre l'absence de particules de CeO₂ sur la surface des particules de latex (Figure III-22-a). Il semble que l'ABu ait moins mouillé la surface des nanoparticules de CeO₂ que le mélange MMA/ABu. Les nanoparticules ne deviennent donc pas suffisamment hydrophobes pour venir s'adsorber à la surface des particules de polymère en croissance.

En conclusion, en présence d'un macro-agent RAFT hydrophile comme le PAA₃₈-PTTCA, les nanoparticules de CeO₂ n'ont pas été encapsulées. Ce macro-agent RAFT n'ayant pas d'affinité particulière avec la phase organique, la nucléation de particules aura plus tendance à avoir lieu dans la phase aqueuse de l'émulsion qu'à la surface des nanoparticules même en mode semi-continu. Les photos MET et cryo-MET montrent d'une part la localisation des nanoparticules sur la surface des particules de P(MMA-co-ABu) et d'un autre côté aucune affinité entre les nanoparticules de CeO₂ et les particules de PABu.

C'est ainsi que nous avons cherché à synthétiser des macro-agents RAFT plus hydrophobes comportant d'un côté des unités AA pour pouvoir les adsorber sur la surface des nanoparticules de CeO₂ et les stabiliser et d'un autre côté des unités ABu pour apporter plus d'hydrophobie aux particules inorganiques et augmenter ainsi leur affinité avec la phase monomère.

III.2.2 Encapsulation des nanoparticules de CeO₂ à l'aide du macro-agent RAFT

P(AA_{50%}-co-ABu_{50%})-PTTCA

III.2.2.1 Synthèse du macro-agent RAFT P(AA_{50%}-co-ABu_{50%})-PTTCA en présence du PTTCA en solution

III.2.2.1.1 Etude cinétique

Pour éviter une nucléation secondaire de nouvelles particules dans la phase aqueuse, des macro-agents RAFT statistiques de type P(AA_{50%}-co-ABu_{50%})-PTTCA ayant autant d'unités AA que d'unités ABu ont été synthétisés. La copolymérisation de l'AA et de l'ABu a été conduite en solution dans le 1,4-dioxane à 70°C en présence du PTTCA comme agent RAFT et de l'ACPA comme amorceur. Les conditions expérimentales et les résultats de la copolymérisation dans une proportion molaire équivalente sont donnés dans les Tableau III-9 et le tableau III-10.

Tableau III-9 : Conditions expérimentales utilisées pour les expériences de copolymérisation de l'AA et de l'ABu (50/50) en présence du PTTCA à 70°C dans le 1,4-dioxane et amorcées par l'ACPA.

Exp.	[AA] (mol.L ⁻¹)	[ABu] (mol.L ⁻¹)	[PTTCA] (mol.L ⁻¹)	[ACPA] (mol.L ⁻¹)	[[PTTCA]/[ACPA]
NZ124	2,3	2,3	0,18	1,79.10 ⁻²	10,10

Tableau III-10 : Résultats obtenus au cours de la synthèse du P(AA_{50%}-co-ABu_{50%})-PTTCA dans le 1,4-dioxane en présence du PTTCA à 70°C et amorcée par l'ACPA.

Exp.	Temps (h)	Conv. ^{a)} (%)	$M_{n,theo}$ ^{b)} (g.mol ⁻¹)	$M_{n,exp}$ ^{c)} (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n ^{c)}
NZ124	2,5	83	2400	3000	1,07

^{a)} La conversion massique globale a été déterminée par RMN du ¹H dans le CDCl₃ (300 MHz). ^{b)} Les valeurs des masses molaires théoriques ont été calculées à la conversion atteinte (colonne adjacente) à partir de l'expression : $M_{n,theo} = \frac{[AA]_0}{[PTTCA]_0} \times conv. \times M_{AA} + \frac{[ABu]_0}{[PTTCA]_0} \times conv. \times M_{ABu} + M_{PTTCA}$. ^{c)} La masse molaire moyenne en nombre, $M_{n,exp}$, et l'indice de polymolécularité, M_w/M_n , sont issus d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA, après une étape de méthylation des unités AA du copolymère.

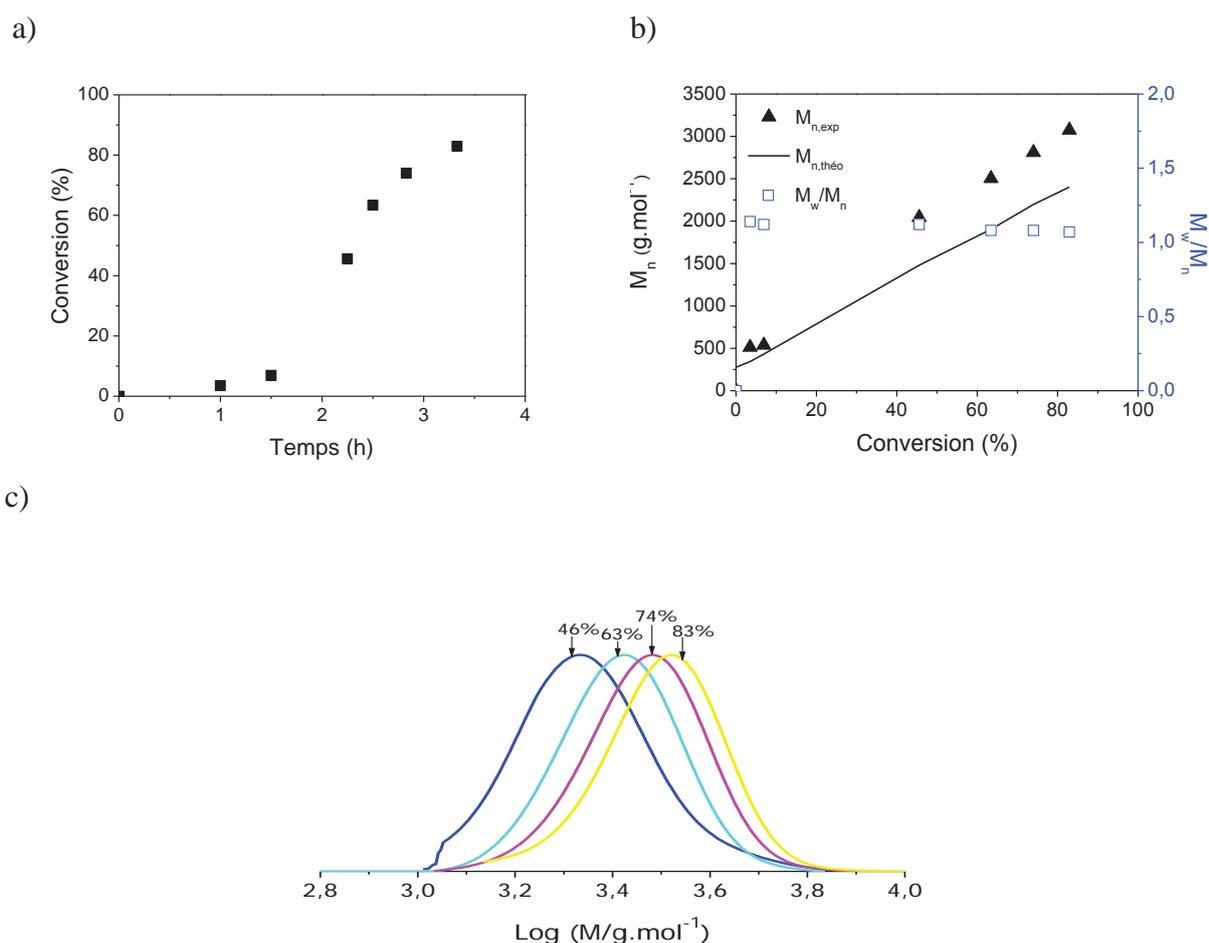


Figure III-23 : a) Evolution de la conversion globale en monomère déterminée par RMN du ¹H dans le CDCl₃ en fonction du temps b) évolution des $M_{n,theo}$ (-), $M_{n,exp}$ (▲) et (M_w/M_n) (□) avec la conversion pour l'expérience de copolymérisation de l'AA et de l'ABu (50/50) en présence du PTTCA à 70°C dans le 1,4-dioxane et amorcée par l'ACPA (les $M_{n,exp}$ et les M_w/M_n sont issus d'analyses par CES dans le THF, à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA) c) tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique pour différentes conversions en monomère.

La polymérisation atteint 83% de conversion au bout de 2h30. La masse molaire moyenne en nombre expérimentale $M_{n,exp}$ évolue linéairement avec la conversion. Les valeurs de $M_{n,exp}$ sont légèrement supérieures à celles attendues. Cela peut être imputé à l'utilisation d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA, non adaptée à ce copolymère. Les indices de polymolécularité M_w/M_n sont relativement faibles ($M_w/M_n = 1,07$) à la fin de la polymérisation, ce qui confirme le bon contrôle de la polymérisation des chaînes.

La Figure III-23-c reproduit l'allure des chromatogrammes d'exclusion stérique au cours de la copolymérisation de l'AA et de l'ABu. Ces chromatogrammes sont symétriques, et la masse molaire augmente régulièrement avec la conversion. Les chromatogrammes ne présentent pas d'épaulement aux fortes valeurs de masses molaires.

Deux macro-agents RAFT P(AA_{50%}-co-ABu_{50%})-PTTCA de masses molaires contrôlées ont été synthétisés dans des conditions similaires, en utilisant initialement des concentrations différentes de PTTCA. Après 2h25 dans un cas et 2h30 dans l'autre, des macro-agents RAFT de masse molaire moyenne en nombre équivalente à 900 g.mol⁻¹ et $M_w/M_n = 1,09$ (P(AA₃-co-ABu₃)-PTTCA) et 2500 g.mol⁻¹ et $M_w/M_n = 1,08$ (P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA) ont été obtenus. En vue de leur utilisation en tant que macro-agents RAFT pour la polymérisation en émulsion aqueuse, ces macro-agents RAFT ont été séchés à l'issue de la synthèse.

III.2.2.1.2 Extension de chaînes

Ces macro-agents RAFT doivent par la suite être utilisés pour la polymérisation en émulsion aqueuse de différents monomères ou mélanges de monomères. Si les chaînes synthétisées en présence du PTTCA sont fonctionnalisées à leur extrémité par une fonction trithiocarbonate, elles doivent pouvoir être réactivées et croître à nouveau en présence de monomère et d'amorceur. Cela a été vérifié dans le cas du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA en polymérisant l'ABu dans le 1,4-dioxane à 70°C en milieu homogène.

Tableau III-11: Conditions expérimentales pour l'extension de chaînes réalisée à l'aide de l'ABu, en présence du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA, à 70°C dans le 1,4-dioxane et amorcée par l'ACPA.

Exp.	[ABu] (mol.L ⁻¹)	[P(AA-co-ABu)- PTTCA] (mol.L ⁻¹)	[ACPA] (mol.L ⁻¹)	[ABu]/[P(AA- co-ABu)- PTTCA]	[P(AA-co- ABu)-PTTCA] /ACPA
NZ116	2,02	0,03	0,007	62,7	4,74

Tableau III-12 : Résultats obtenus pour l'extension de chaînes réalisée à l'aide de l'ABu, en présence du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA, à 70°C dans le 1,4-dioxane et amorcée par l'ACPA.

Exp.	Temps (h)	conv. ^{a)} (%)	$M_{n,theo}$ ^{b)} (g.mol ⁻¹)	$M_{n,exp}$ ^{c)} (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n ^{c)}
NZ116	4	91	10700	12900	1,1

^{a)} La conversion massique globale a été déterminée par RMN du ¹H dans le CDCl₃ (300 MHz). ^{b)} Les valeurs des masses molaires théoriques ont été calculées à la conversion atteinte (colonne adjacente) à partir de

$$\text{l'expression : } M_{n,theo} = \frac{[ABu]_0}{[P(AA_{11}-co-ABu_{11})-PTTCA]_0} \times conv. \times M_{ABu} + M_{P(AA_{11}-co-ABu_{11})-PTTCA} \text{ } ^c)$$

La masse molaire moyenne en nombre, $M_{n,exp}$, et l'indice de polymolécularité, M_w/M_n , sont issus d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA, après méthylation des unités AA du copolymère.

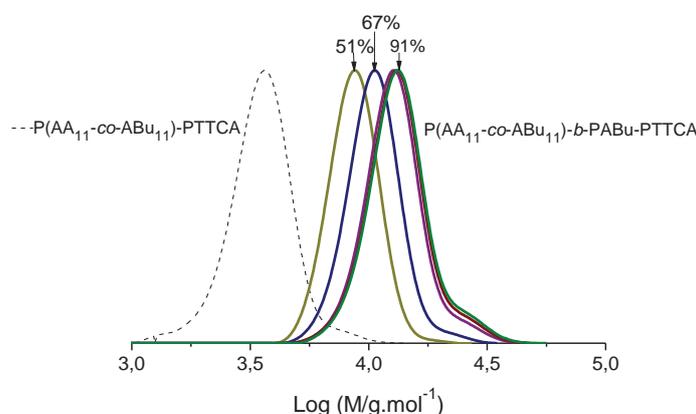


Figure III-24 : Tracé des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion lors d'une extension de chaîne réalisée à l'aide de l'ABu, en présence du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA, à 70°C dans le 1,4-dioxane et amorcée par l'ACPA.

La conversion en monomère obtenue est élevée et atteint 91% au bout de quatre heures (Tableau III-12). Les chromatogrammes sont symétriques et évoluent vers les fortes masses molaires lorsque la conversion augmente avec un déplacement total des pics indiquant un niveau élevé de fonctionnalisation terminale par la fonction trithiocarbonate du macro-agent RAFT de départ. L'élargissement de la distribution vers des masses molaires doubles peut être dû à l'existence de réactions de terminaison par recombinaison.

III.2.2.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO₂ par le macro-agent RAFT P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA

Les copolymères synthétisés étant insolubles dans l'eau, nous avons eu recours à l'utilisation d'une solution de soude NaOH (0,1N) pour pouvoir les dissoudre avant de les adsorber sur la

surface des nanoparticules de CeO₂. Dans ce cas, lorsque les deux solutions sont mélangées, le pH est proche de 6,5 puisqu'en plus d'introduire des chaînes de polymère anioniques dans la solution aqueuse de CeO₂ on introduit aussi des ions OH⁻. En se référant aux données bibliographiques sur le CeO₂, (Chapitre I, paragraphe I.5.2.3) nous remarquons que dans cette zone de pH, les ions OH⁻ entraînent une déstabilisation irréversible du sol. En effet, à ce pH ce ne sont pas seulement les nitrates liés par liaisons électrostatiques qui sont relâchés en raison de la présence des ions OH⁻, mais aussi certains nitrates liés fortement. Ceci entraîne une agrégation irréversible des nanoparticules de CeO₂ qui ne se redispersent pas complètement à pH 8. Par conséquent, une étape de sonication est alors indispensable pour pouvoir casser les liaisons faibles entre les surfaces comme les liaisons de Van der Waals. Toutefois, les liaisons covalentes fortes ne pouvant pas être cassées, la taille des nanoparticules redispersées est beaucoup plus élevée que lorsque la complexation est effectuée à pH acide comme dans le cas du PAA-PTTCA.

III.2.2.2.1 Influence du pH sur les interactions P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA/CeO₂

Afin d'étudier l'influence du pH sur la complexation des macro-agents RAFT sur les nanoparticules de CeO₂, la complexation du PAA₃₈-PTTCA et du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA sur la surface des nanoparticules de CeO₂ à pH 6,5 et en soniquant pendant 10 min à 30% d'amplitude a été effectuée. Ensuite, les diamètres mesurés par DDL après redispersion à pH 8 et celui mesuré lorsque le PAA est complexé à pH acide (pH = 2,6) ont été comparés. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-13.

Tableau III-13: Interaction macro-agents RAFT/CeO₂

	pH avant redispersion	D _p ^{a)} (nm)	PD ^{a)}
PAA ₃₈ -PTTCA	2,6	21,9	0,40
PAA ₃₈ -PTTCA	6,5	85	0,18
P(AA ₁₁ -co-ABu ₁₁)-PTTCA	6,5	113	0,2

X = g CeO₂/g macro-agent RAFT = 1 ; TS_f = 0,5% ; ^{a)} mesuré par DDL à pH = 8 ; 1h d'agitation ; 10 min de sonication à 30% d'amplitude.

Ainsi, comme le montrent ces données, la taille des nanoparticules redispersées à pH 8 est plus faible lorsque le PAA₃₈-PTTCA est complexé à pH 2,6. A pH 6,5 la présence des ions OH⁻ entraîne une agrégation irréversible de certains plans cristallins qui ne se dissocient pas à pH 8 même après sonication. Par conséquent les particules redispersées à pH 8 sont

partiellement agrégées et leur taille est plus élevée que pour les nanoparticules complexées à pH 2,6.

Concernant la différence de taille entre les nanoparticules complexées par du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA et du PAA₃₈-PTTCA à pH 6,5 elle est due à une moindre efficacité de stabilisation du copolymère puisqu'il comporte pour une même quantité introduite près de trois fois moins de fonctions acide carboxylique.

On peut schématiser la stabilisation électrostatique des nanoparticules de CeO₂ par les copolymères statistiques P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA comme suit :

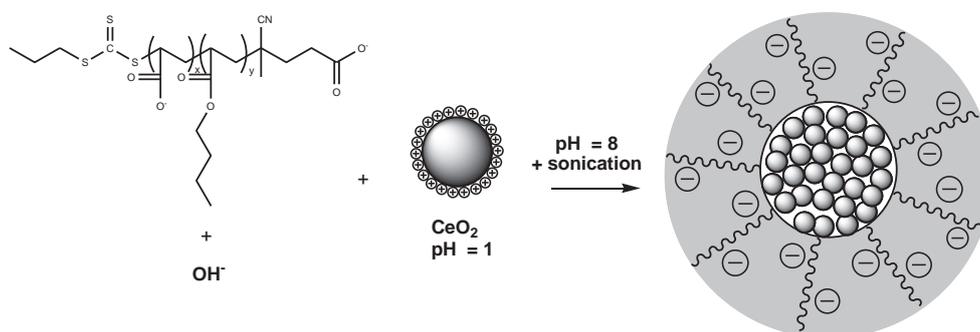


Figure III-25 : Description schématique de la stabilisation électrostatique des nanoparticules de CeO₂ par les copolymères statistiques P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA.

III.2.2.2.2 Détermination du rapport optimal de concentrations en CeO₂ et macro-agent RAFT P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA

Afin de déterminer la teneur en P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA nécessaire pour obtenir la meilleure redispersion du sol (taille des objets la plus faible possible), nous avons fait varier la quantité de P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA introduite sur la surface de CeO₂ de 0,1 à 5 g de P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA /100 g eau pour une teneur fixe en CeO₂ (TS_f = 0,5%). Après avoir redispersé le sol à pH basique, l'évolution de la taille et de la polydispersité en taille des objets obtenus a été tracée en fonction de la teneur en P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA introduit.

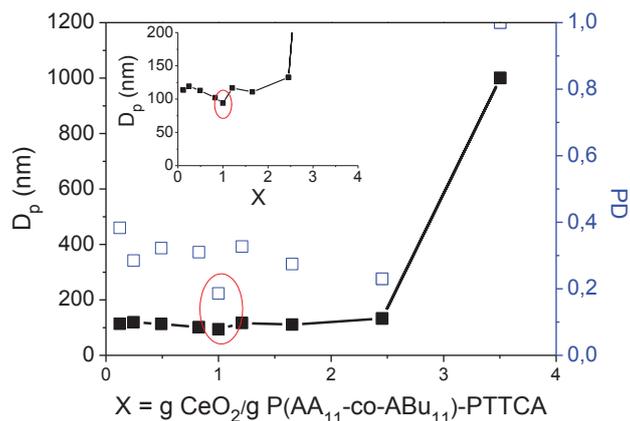


Figure III-26 : Evolution de la taille et de la polydispersité en taille des nanoparticules de CeO₂ en fonction de la quantité de P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA introduite.

La Figure III-26 montre qu'une quantité minimale de macro-agent RAFT ($X < 2,5$) est nécessaire pour pouvoir stabiliser les particules après redispersion à pH 8. Au-delà de cette quantité, la taille des particules diminue jusqu'au moment où on sature la surface et la taille se stabilise. D'après ces résultats, la taille minimale obtenue après redispersion à pH 8 correspond à un rapport $X = \text{g CeO}_2/\text{g P(AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11}\text{)-PTTCA} = 1$. Pour la suite de l'étude, ce rapport sera utilisé pour effectuer les polymérisations.

III.2.2.2.3 Isotherme d'adsorption du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA sur les nanoparticules de CeO₂

Pour étudier l'affinité de ce macro-agent RAFT avec la surface des nanoparticules, l'isotherme d'adsorption des copolymères sur la surface des nanoparticules de CeO₂ a été tracée à pH 6,5. La quantité adsorbée en ordonnée, exprimée en nombre de chaînes adsorbées/g CeO₂ est tracée en fonction de la quantité de chaînes libres. Cette dernière est calculée par analyse élémentaire du carbone alors que la quantité adsorbée est obtenue en faisant la différence entre la concentration en P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA introduite initialement et la quantité libre.

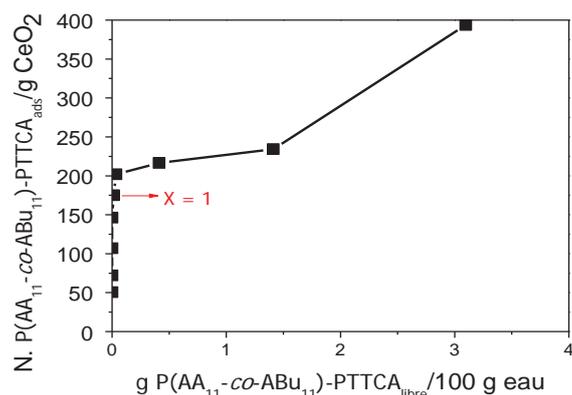


Figure III-27 : Isotherme d'adsorption du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA sur les nanoparticules de CeO₂ effectuée à pH 6,5.

Nous observons sur la Figure III-27 que le nombre de chaînes de P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA adsorbées augmente avec la quantité introduite puis plafonne à forte concentration (230 chaînes de P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA_{ads}/CeO₂) avant d'augmenter à nouveau, signe que l'adsorption est de type "multicouches", comme pour le PAA. Pour un rapport $X = \text{g CeO}_2/\text{g P(AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11}\text{)-PTTCA} = 1$, 175 chaînes de P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA sont adsorbées par particule de CeO₂. Contrairement au PAA₃₈-PTTCA, on ne commence à observer des chaînes libres que lorsqu'on sature la surface. Ce résultat prouve une meilleure affinité du copolymère statistique (plus hydrophobe) avec la surface des nanoparticules de CeO₂.

III.2.2.2.4 Forme et état d'agregation des nanoparticules de CeO₂/P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA

Pour analyser la forme et l'état d'agrégation des nanoparticules de CeO₂ complexées par des chaînes de P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA avec un rapport $X = 1$, une analyse du sol fonctionnalisé par diffusion des rayons X aux petits angles a été réalisée et les résultats ont été comparés aux résultats obtenus pour le sol de CeO₂ non modifié.

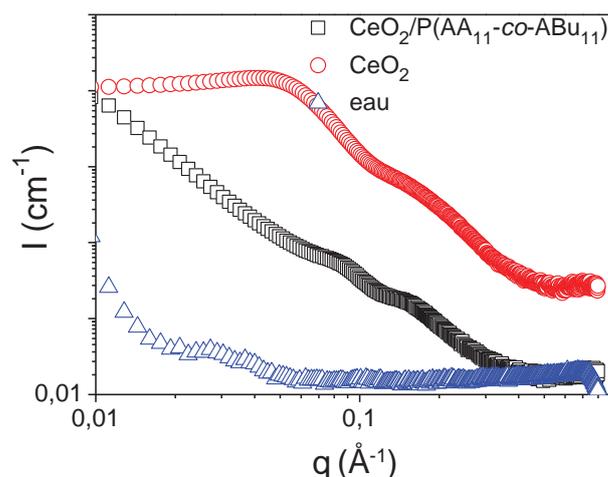


Figure III-28 : Intensité (cm^{-1}) en fonction du vecteur d'onde (\AA^{-1}) des nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ (\square), du sol de CeO_2 (\circ) et de l'eau (Δ).

Pour le sol $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$, on observe une pente continue de l'intensité diffusée aux petits angles. Cela traduit le fait que les objets dans le faisceau sont fortement agrégés. La pente de la courbe d'intensité en fonction de l'angle renseigne sur la compacité des agrégats. Ici, on a une relation proche de $I(q) \sim q^{-3}$ qui signe la présence d'objets très compacts. Comme pour le $\text{PAA}_{38}\text{-PTTCA}$, ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par DDL.

En résumé, le copolymère statistique $\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ synthétisé a une bonne affinité avec la surface des nanoparticules de CeO_2 . Néanmoins, son insolubilité dans la phase aqueuse à pH acide entraîne une agrégation irréversible des nanoparticules de CeO_2 qui se traduit par une redispersion partielle à pH 8. Les nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ ($X = 1$) destinées à être encapsulées sont ainsi dispersées sous la forme de clusters très agrégés et compacts ($D_p = 113 \text{ nm}$, $PD = 0,2$).

III.2.2.3 Polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence d'une dispersion colloïdale de $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ dans l'eau

Les nanoparticules de CeO_2 complexées par des chaînes de $\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ avec un rapport $X = 1$ et redispersées à pH 8 ont été utilisées pour réaliser la polymérisation d'un mélange de monomères MMA/ABu (80/20) en conditions semi-continues pendant 5h et en présence de l'ACPA (Tableau III-14).

Tableau III-14 : Conditions expérimentales employées au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) en mode semi-continu en présence du sol de CeO₂/P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA.^{a)}

Exp.	Conv. ^{b)} (%)	D _{pi} ^{c)} - D _{pf} ^{c)} (nm)	PD _i ^{c)} - PD _f ^{c)}
NZ142	38	103-135	0,146-0,026

^{a)} X = g CeO₂/g P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA = 1; M_n (P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA) = 2500 g.mol⁻¹; CeO₂ = 4%/monomère; ajout semi-continu de monomère; masse totale ajoutée = 2,5 g; débit d'ajout = 0,5 g.h⁻¹; température de polymérisation 70°C; ACPA = 7 mg; pH = 8; ^{b)} la conversion finale a été déterminée par gravimétrie; ^{c)} mesuré par DDL.

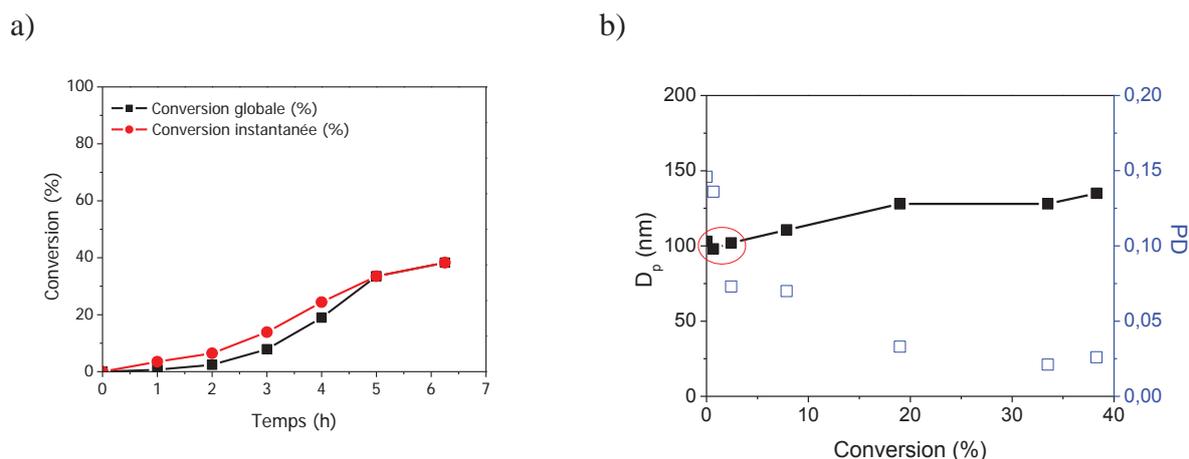


Figure III-29 : Evolution de la conversion globale en fonction du temps ainsi que le diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) en mode semi-continu en présence du sol de CeO₂/P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA.

L'évolution de la conversion avec le temps montre que la réaction démarre lentement avec un temps d'inhibition d'une heure environ. Cette période d'inhibition peut avoir plusieurs origines. Elle peut être due à la présence de l'inhibiteur dans le monomère qui n'est pas purifié ou au temps nécessaire pour que l'équilibre d'addition-fragmentation se mette en place, qui peut être fonction de la vitesse d'alimentation, et qui va conduire au transfert de la polymérisation de la phase aqueuse vers la surface des particules. On remarque aussi sur ce graphique que le mode semi-continu utilisé n'est pas un mode affamé puisque les conversions instantanées en monomère ne sont pas de 100%. Enfin, le maximum de conversion atteint est seulement de 38% après 6h de réaction. Concernant l'évolution de la taille des particules en fonction de la conversion, celle-ci diminue légèrement au début de la polymérisation avant de croître de nouveau. Cette diminution de taille (conversion en monomère d'environ 1 à 3%) est probablement due à la dissociation des gros agrégats de nanoparticules en de plus petits agrégats plus homogènes en taille comme le montre la diminution de la polydispersité qui est faible en fin de polymérisation (PD = 0,026). Les particules obtenues ont été observées en

MET classique (Figure III-30-a). Toutes les nanoparticules de CeO_2 , sont rassemblées au sein des particules de polymère. Contrairement au cas des nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{PAA}_{38}\text{-PTTCA}$ décrit précédemment (paragraphe III.2.1.3), il semblerait donc que les nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ soient encapsulées. Pour confirmer l'encapsulation, des coupes ont été effectuées après séchage du latex à température ambiante. Les clichés MET sont reportés sur la Figure III-30-b. Sur cette photo, les nanoparticules de CeO_2 apparaissent sous forme d'agrégats de clusters regroupés en domaines denses et séparés par une matrice polymère. Ceci est donc la preuve que les nanoparticules de CeO_2 ont effectivement été encapsulées par du $\text{P}(\text{MMA-co-ABu})$.

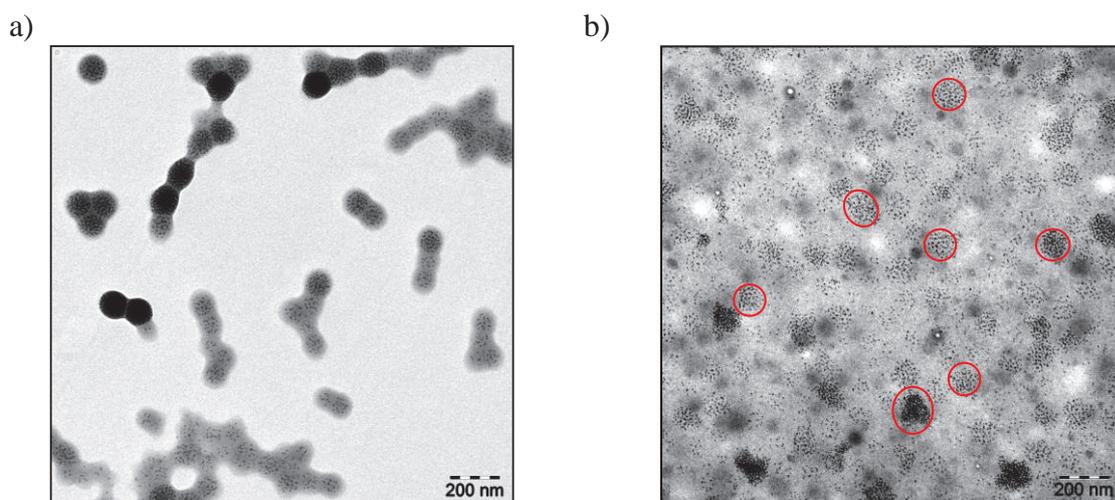


Figure III-30 : a) Cliché MET b) cliché MET d'une coupe de particules de $\text{P}(\text{MMA-co-ABu})$ obtenues par polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence du sol de $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$.

Ainsi, nous pouvons conclure que nous sommes parvenus à encapsuler les nanoparticules de CeO_2 par du $\text{P}(\text{MMA-co-ABu})$ en utilisant un copolymère statistique comportant autant d'unités AA hydrophiles que d'unités ABu hydrophobes. Les latex obtenus sont stables et monodisperses. En comparant ces résultats avec ceux obtenus en présence du macro-agent RAFT $\text{PAA}_{38}\text{-PTTCA}$, nous remarquons que la réussite de l'encapsulation est très dépendante de la nature du macro-agent RAFT. Ce dernier doit posséder en plus des unités carboxyliques qui assurent l'adsorption du copolymère sur le CeO_2 et participent à la stabilisation des particules finales, des unités hydrophobes afin d'améliorer les interactions avec la phase monomère et les chaînes polymère en croissance. Ainsi, la surface des nanoparticules de CeO_2 rendue plus hydrophobe peut "se gonfler" de monomère, ce qui entraîne le transfert de la polymérisation de la phase aqueuse vers la surface des nanoparticules.

De plus, l'encapsulation est aussi favorisée en présence du P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA parce que ce dernier possède une affinité plus importante pour la surface des nanoparticules de CeO₂ que les chaînes de PAA₃₈-PTTCA. En effet, d'après les isothermes d'adsorption, le nombre d'extrémités RAFT à la surface des nanoparticules complexées par des chaînes de P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA est plus important (175 chaînes P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA_{ads}/CeO₂) que dans le cas du PAA₃₈-PTTCA (29 chaînes PAA₃₈-PTTCA_{ads}/CeO₂). Rajoutons à ceci un autre facteur qui est la taille des particules redispersées qui n'est pas la même dans les deux cas. A la différence des nanoparticules complexées par les chaînes de PAA₃₈-PTTCA qui sont très faiblement agrégées ($D_p = 30$ nm), le sol complexé par du P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA est constitué de clusters de particules dont la taille est plus élevées ($D_p = 103$ nm). Par conséquent, chaque cluster comporte un nombre plus important d'extrémités RAFT qu'une nanoparticule individuelle et le transfert de la polymérisation sur la surface des nanoparticules est ainsi favorisé.

Pour tenter de mieux appréhender ce système de polymérisation qui semble très prometteur pour l'encapsulation de nanoparticules de CeO₂, différents paramètres ont été variés.

III.2.2.3.1 Influence de la masse molaire du macro-agent RAFT

Un macro-agent RAFT de masse molaire plus faible a été employé, le P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA. La polymérisation a été conduite dans les mêmes conditions expérimentales que l'expérience précédente (Tableau III-15).

Tableau III-15 : Conditions expérimentales employées au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) réalisée en mode semi-continu en présence de nanoparticules de CeO₂/P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA à 70°C.a)

Exp.	Conv. ^{b)} (%)	$D_{pi}^{c)} - D_{pf}^{c)}$ (nm)	$PD_i^{c)} - PD_f^{c)}$
NZ145	70	112-194	0,155-0,015

^{a)} X = g CeO₂/g P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA = 1; M_n (P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA) = 900 g.mol⁻¹ ; CeO₂ = 4%/monomère ; ajout semi-continu de monomère ; masse totale ajoutée = 2,5 g ; débit d'ajout = 0,5g.h⁻¹ ; température de polymérisation 70°C ; ACPA = 7 mg ; pH = 8 ; ^{b)} la conversion finale a été déterminée par gravimétrie ; ^{c)} mesuré par DDL.

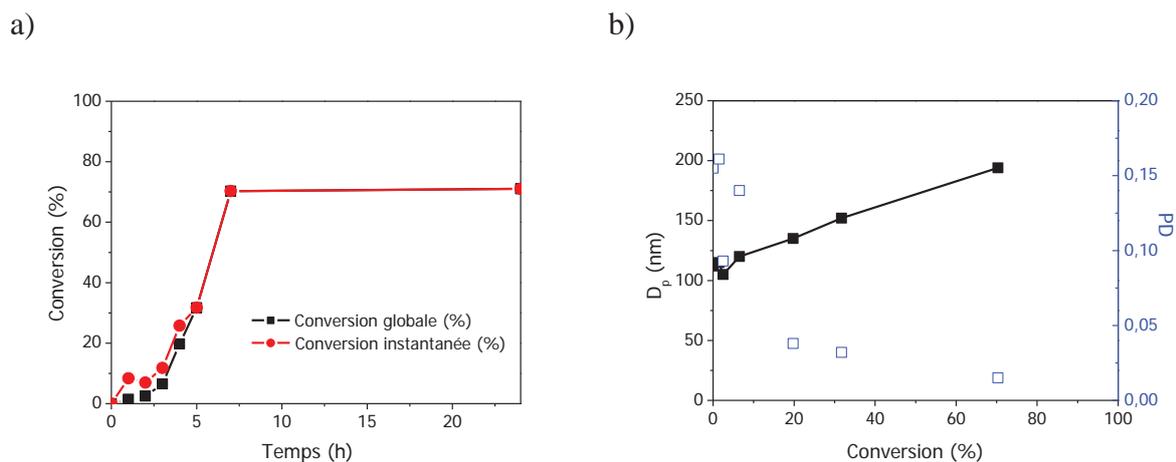


Figure III-31 : a) Evolution de la conversion globale et instantanée en fonction du temps et b) du diamètre et de la polydispersité en taille des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion en mode semi-continu du mélange MMA/ABu (80/20), réalisée en présence de nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_3\text{-co-ABu}_3)\text{-PTTCA}$ à 70°C .

La conversion en monomère atteinte en fin de polymérisation est élevée (70%). Cependant le mode semi-continu utilisé n'est pas un mode affamé au sens strict du terme puisque la conversion instantanée en monomère n'est pas de 100%. La taille des particules croît avec la conversion alors que la polydispersité diminue. Cette diminution de polydispersité est probablement due à la redistribution des agrégats de nanoparticules au sein de particules de polymère plus monodisperses. Les latex obtenus ont été observés par cryo-MET (Figure III-32).

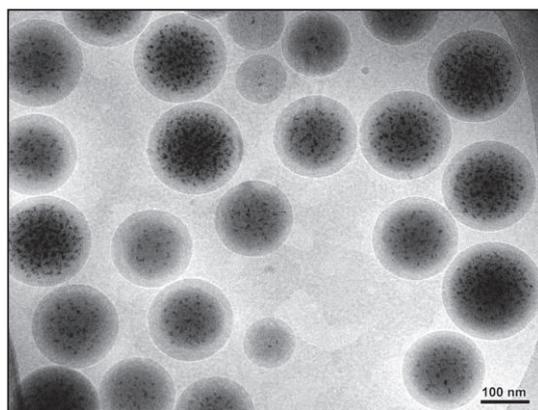


Figure III-32 : Cliché cryo-MET des particules de $\text{P}(\text{MMA-co-ABu})$ obtenues par polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence des nanoparticules de $\text{CeO}_2/\text{P}(\text{AA}_3\text{-co-ABu}_3)\text{-PTTCA}$ à 70°C .

Sur ces photos, toutes les nanoparticules de CeO₂ sont encapsulées. La plupart d'entre elles sont distribuées sous la forme de clusters dans les billes de polymère. Quelques particules contiennent très peu de CeO₂.

En comparant cette expérience à celle effectuée en présence des nanoparticules de CeO₂/P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA, nous remarquons que la masse molaire du macro-agent RAFT n'a pas d'influence sur l'encapsulation puisqu'on a obtenu la même morphologie en employant deux masses molaires différentes. Cependant, les conversions atteintes en fin de polymérisation sont plus élevées en présence du P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA. En effet, pour une quantité équivalente en masse introduite, le nombre de moles de P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA est près de trois fois plus élevé que celui de P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA. Par conséquent, dans le cas du P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA, un nombre plus important d'extrémités RAFT sera disponible sur la surface des nanoparticules et le transfert de la polymérisation de la phase aqueuse vers la surface des particules sera favorisé.

En résumé, nous avons réussi à améliorer la conversion en fin de polymérisation en présence d'un copolymère de masse molaire plus faible (introduit néanmoins en quantité plus importante). Toutefois, dans les deux cas, les conversions en fin de polymérisation restent limitées et le mode semi-continu employé n'est pas un mode affamé au sens strict du terme puisque les conversions instantanées en monomère ne sont pas de 100%. De ce fait, la question qui se pose concerne l'efficacité du réamorçage de la polymérisation du mélange MMA/ABu (80/20), à la surface des nanoparticules. Une mauvaise extension de chaînes pourrait-elle être à l'origine de cela ?

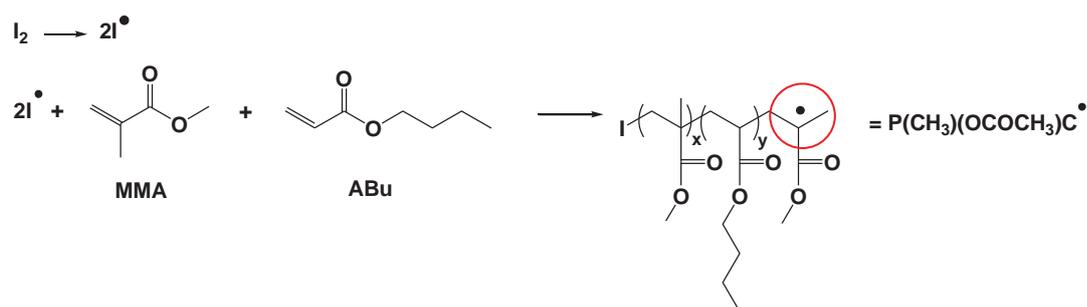
Pour estimer la qualité du contrôle, nous avons tenté de déterminer les masses molaires et les indices de polymolécularité par CES. Pour cela, il faut parvenir à séparer l'oxyde de cérium du polymère, soit en extrayant au THF le polymère (après centrifugation du latex), soit en détruisant l'oxyde de cérium (traitement acide). Malheureusement, aucune de ces stratégies ne nous a permis d'isoler les deux composants du système. Sans accès aux masses molaires, nous avons tenté d'expliquer les résultats de manière qualitative.

Dans une polymérisation par voie RAFT, la capacité du groupe partant à se fragmenter en macroradical propageant est une étape très importante pour que le processus de transfert soit réversible et pour que par la suite la polymérisation puisse avoir lieu d'une manière contrôlée. Le groupe partant de notre macro-agent RAFT est constitué d'unités acrylates. Lorsqu'on polymérise un mélange de monomères MMA/ABu (80/20), les macroradicaux propageurs

qui viennent s'additionner sur le macro-agent RAFT en début de polymérisation sont riches en unités méthacrylate (rapports de réactivité du couple MMA/ABu en masse : $r_{\text{MMA}} = 2,55 \pm 0,35$; $r_{\text{ABu}} = 0,36 \pm 0,08$ ^[93]). Ainsi, ils possèdent très probablement des unités méthacrylyle terminales. Ces macroradicaux sont de meilleurs groupes partant que ceux à base d'acrylate. Par conséquent, pendant l'étape de transfert, l'équilibre a du mal à se mettre en place, et la qualité des copolymères à blocs résultants peut en être affectée (Figure III-33). La qualité de la réaction de transfert réversible qui est à l'origine même du contrôle de la polymérisation par RAFT est fortement liée à la combinaison appropriée d'un monomère et d'un agent RAFT.

Sur cette base, nous avons voulu étudier un autre paramètre qui est la nature du monomère à polymériser en tenant compte à la fois de la physico-chimie et de la chimie qui s'opèrent dans notre système.

Amorçage



Transfert de chaîne à l'agent RAFT

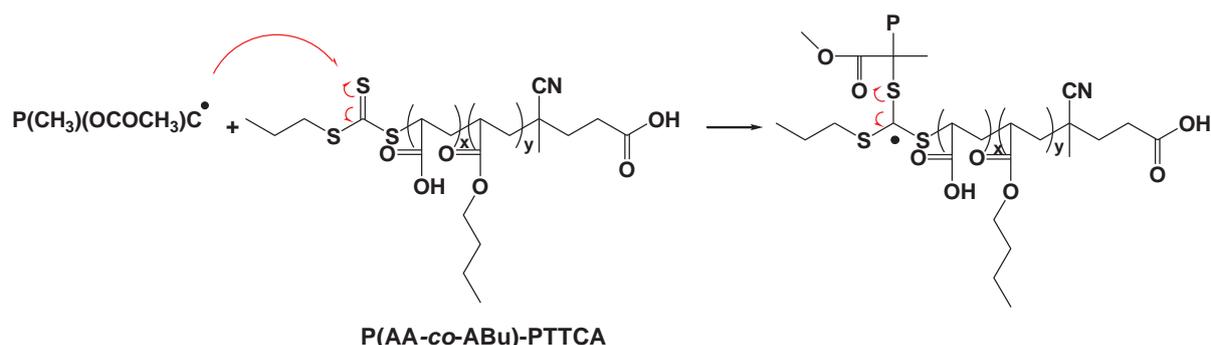


Figure III-33 : Mécanisme de la polymérisation d'un mélange MMA/ABu en présence du macro-agent RAFT P(AA-co-ABu)-PTTCA.

III.2.2.3.2 Influence de la nature du monomère

Dans le but d'améliorer le contrôle de la polymérisation en utilisant le P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA comme macro-agent RAFT, nous avons comparé trois compositions de monomères : l'ABu tout seul, un mélange MMA/ABu (50/50) et enfin un mélange MMA/ABu (80/20).

Chacune de ces expériences a été conduite en présence des nanoparticules de CeO_2 / $\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ à un $\text{pH} = 8$ et avec un débit d'ajout de $0,5\text{g.h}^{-1}$.

Tableau III-16 : Conditions expérimentales employées au cours des polymérisations en émulsions d'ABu ou de mélanges MMA/ABu réalisées en mode semi-continu en présence des nanoparticules de CeO_2 / $\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ à 70°C .^{a)}

Exp.	MMA/ABu	Conv. ^{b)} (%)	$D_{pi}^{c)} - D_{pf}^{c)}$ (nm)	$PD_i^{c)} - PD_f^{c)}$
NZ151	80/20	31	110-135	0,171-0,035
NZ150	50/50	61	112-163	0,187-0,04
NZ131	0/100	77	94-108	0,186-0,188

^{a)} $X = \text{g CeO}_2/\text{g P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA} = 1$; $\text{CeO}_2 = 4\%$ /monomère ; ajout semi-continu de monomère, masse totale ajoutée = 2,5 g , débit d'ajout = $0,5\text{g.h}^{-1}$; température de polymérisation 70°C ; ACPA = 7 mg ; $\text{pH} = 8$; ^{b)} la conversion finale a été déterminée par gravimétrie ; ^{c)} mesuré par DDL.

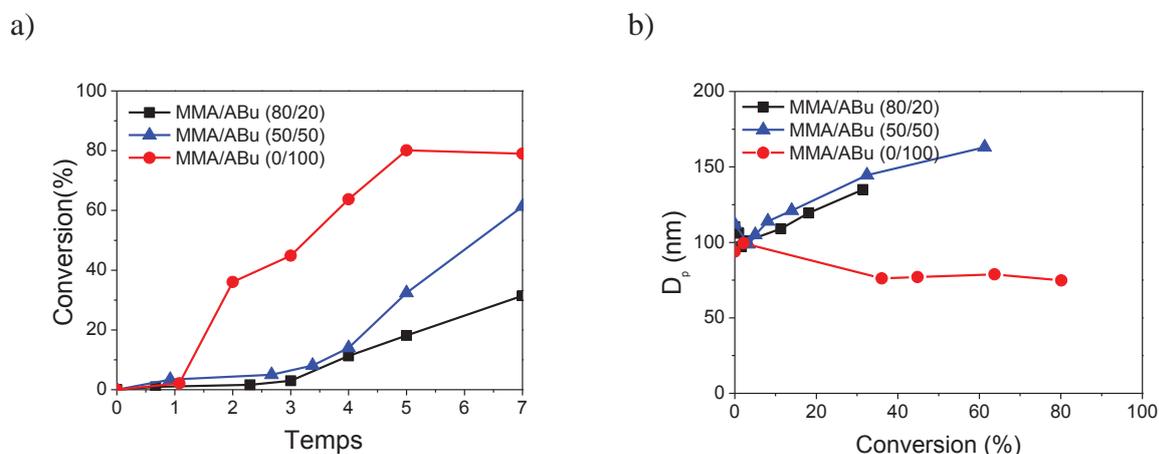


Figure III-34 : a) Evolution de la conversion globale en fonction du temps et b) du diamètre des particules en fonction de la conversion au cours de la polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) ; MMA/ABu (50/50) et de l'ABu réalisée en mode semi-continu en présence des nanoparticules de CeO_2 / $\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-co-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ ($X = 1$) à 70°C .

Comme on peut le voir sur le graphe reportant l'évolution de la conversion en fonction du temps pour différentes teneurs en ABu (Figure III-34-a), plus la quantité d'ABu augmente, plus le maximum de conversion atteint augmente jusqu'à une valeur proche de 80% lorsqu'on introduit l'ABu tout seul.

Cependant les photos MET reportées sur la Figure III-35-a montrent qu'en présence d'ABu uniquement, l'encapsulation du CeO_2 n'est pas atteinte. Comme l'attestent les clichés MET, les nanoparticules sont localisées sur la surface des particules de polymère et on observe beaucoup de particules de latex sans CeO_2 .

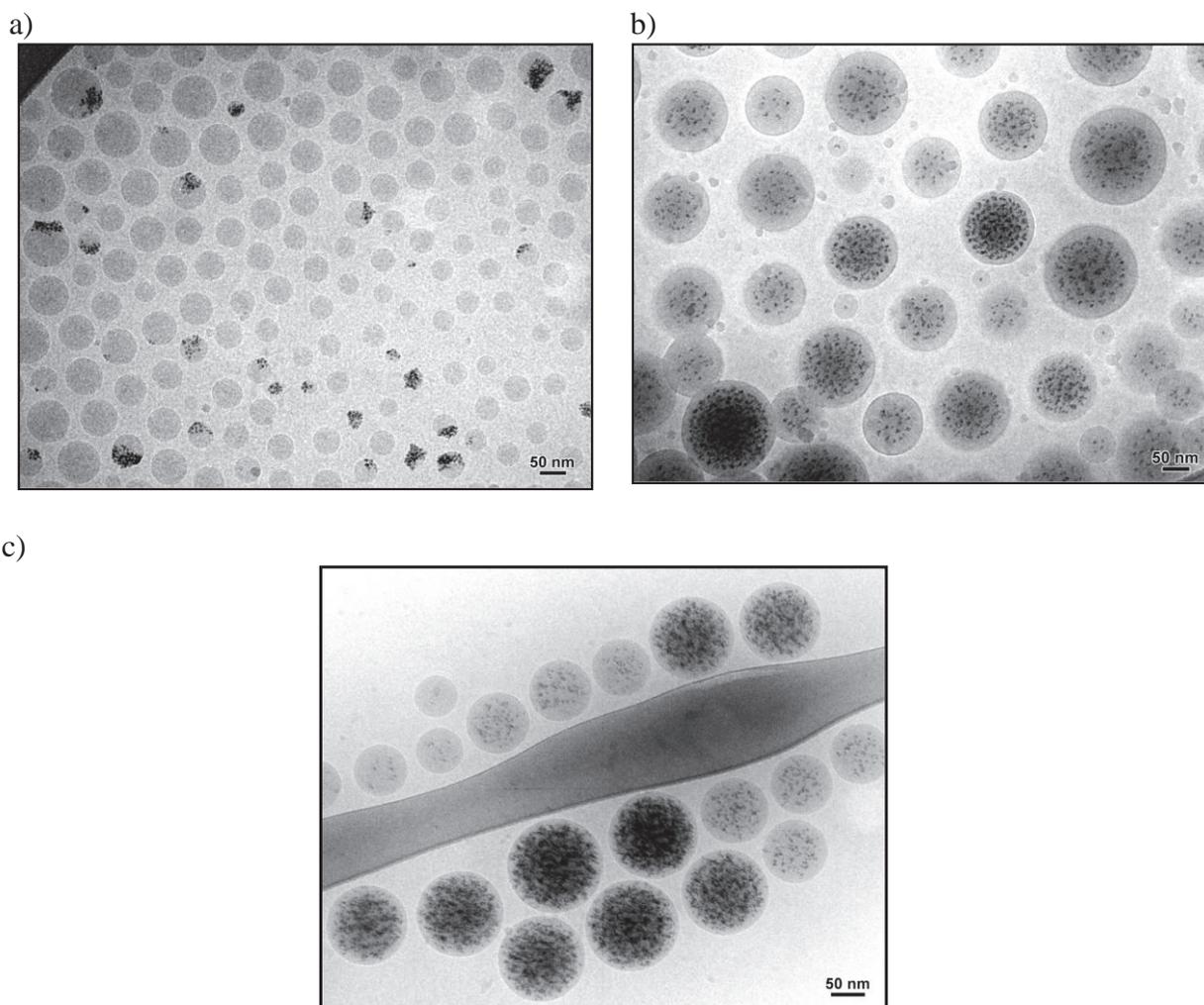


Figure III-35 : Clichés cryo-MET des particules de a) PABu ; b) P(MMA-*co*-ABu) (50/50) et c) P(MMA-*co*-ABu) (80/20) obtenues par polymérisation en émulsion réalisée en mode semi-continu en présence du CeO₂/ P(AA₁₁-*co*-ABu₁₁)-PTTCA à 70°C.

Concernant les deux autres mélanges de monomères comportant du MMA, les nanoparticules apparaissent encapsulées par une écorce de polymère, plus épaisse lorsque la composition du mélange de monomère contient 50% d'ABu et 50% de MMA (Les très petites particules observées dans le cas du MMA/ABu (50/50) proviennent de la formation de givre au cours de la préparation des échantillons de cryo-MET).

Les coupes effectuées après inclusion des particules de latex dans une résine confirment une fois de plus la réussite de l'encapsulation (mélange 50/50 MMA/ABu, Figure III-36). Sur ces photos, les nanoparticules de CeO₂ apparaissent encapsulées sous la forme d'agrégats de particules polydisperses en taille.

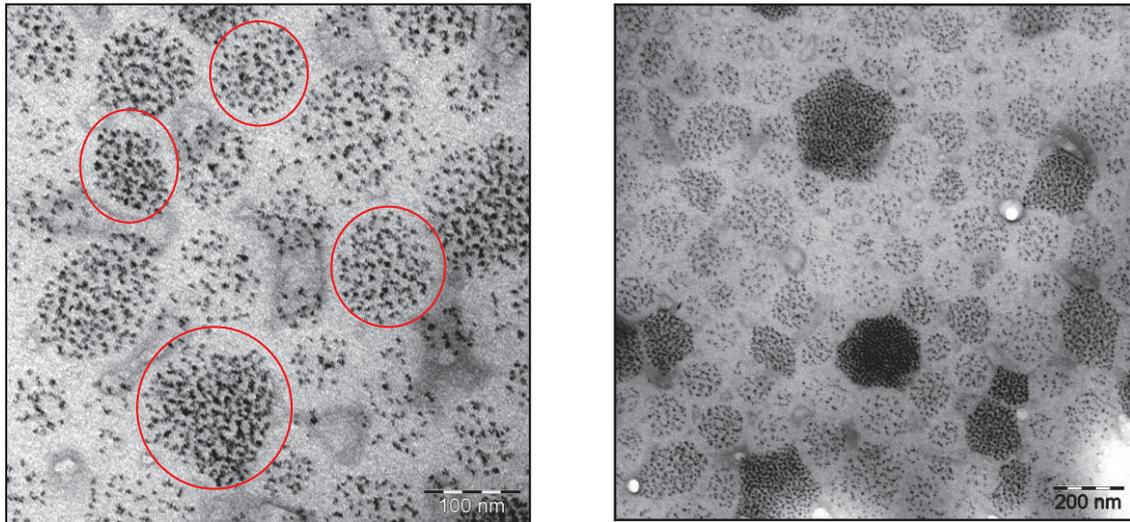


Figure III-36 : Cliché MET d'une coupe des particules de P(MMA-*co*-ABu) (50/50) obtenues par polymérisation en émulsion réalisée en mode semi-continu en présence des nanoparticules de CeO₂/P(AA₁₁-*co*-ABu₁₁)-PTTCA à 70°C.

Ainsi en enrichissant le mélange de monomères en ABu jusqu'à n'utiliser que de l'ABu, on améliore la qualité du transfert au détriment de l'encapsulation en favorisant la formation de copolymères à blocs issus des macro-agents RAFT P(AA₁₁-*co*-ABu₁₁)-PTTCA présents dans l'eau.

Dans le cas de l'ABu, on observe essentiellement des particules nucléées dans l'eau et quelques nanoparticules localisées sur la surface des particules de polymère. Lorsqu'on emploie uniquement de l'ABu comme monomère hydrophobe, les chaînes de P(AA₁₁-*co*-ABu₁₁)-PTTCA présentes dans la phase aqueuse vont additionner de l'ABu pour former des copolymères à blocs P(AA₁₁-*co*-ABu₁₁)-*b*-PABu-PTTCA amphiphiles. Ces derniers formés in situ s'auto-assemblent pour former des particules stables comme le montrent la DDL et les clichés de cryo-MET. Cependant, en regardant de plus près les résultats de l'isotherme d'adsorption du P(AA₁₁-*co*-ABu₁₁)-PTTCA sur les nanoparticules de CeO₂ et effectuées à pH = 6,5, nous remarquons que pour un rapport X = 1, il existe une très faible quantité de chaînes P(AA₁₁-*co*-ABu₁₁)-PTTCA libres (0,014g/100g eau) dans la phase aqueuse. Ainsi, les macro-agents RAFT à l'origine de la formation de particules dépourvues de CeO₂ dans la phase aqueuse peuvent provenir du relargage de certaines chaînes au cours de la redispersion du sol à pH 8. Comme dans le cas du PAA utilisé dans les travaux de Sehgal et *al.*^[86], un certain nombre de chaînes adsorbées à pH 6,5 va servir pour redisperser le sol à pH 8 alors que le reste des chaînes va assurer la stabilisation électrostatique du sol. Par conséquent, les chaînes désorbées à pH 8 seraient responsables de la nucléation secondaire observée sur les clichés de cryo-MET.

Concernant la deuxième population de particules comportant du CeO₂, la localisation des nanoparticules sur la surface plutôt qu'à l'intérieur des particules de PABu peut être attribuée à la minimisation de l'énergie de surface due à une tension interfaciale élevée entre le polymère et l'eau. Ceci entraîne une migration des nanoparticules qui sont plus hydrophiles vers la surface des particules de latex. Ce processus est encore plus favorisé par la faible température de transition vitreuse (T_g) du PABu, qui confère plus de mobilité aux nanoparticules. Des observations similaires ont déjà été reportées dans la littérature ^[84].

Dans le cas du mélange MMA/ABu, la « mauvaise » qualité du transfert atténue le risque de formation des particules par auto-assemblage dans la phase aqueuse, et la nucléation sera par conséquent favorisée sur la surface des nanoparticules de CeO₂. Une encapsulation efficace en mode semi-continu serait-elle alors due à un mauvais réamorçage des macro-agents RAFT hydrophiles ?

Encore une fois l'impossibilité d'avoir accès aux masses molaires et donc à la qualité du contrôle de la polymérisation, ne nous permet pas d'aller beaucoup plus loin dans l'explication de ces résultats. Cependant, il est important de noter ici que la formation efficace de copolymères à blocs par le procédé RAFT est conditionnée par le respect de l'ordre de la polymérisation des monomères en fonction de leur nature chimique.

En conclusion, en utilisant le P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA nous avons réussi à améliorer l'encapsulation en modifiant sa masse molaire, ainsi que la nature du monomère. Toutefois, jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à atteindre des conversions supérieures à 70%. A l'instar des évolutions observées dans la littérature concernant l'utilisation de macro-agents RAFT hydrophiles précurseurs de stabilisant pour la synthèse de particules de latex, nous avons voulu chercher à développer une stratégie qui pourrait en partie lever les problèmes de conversions limitées en améliorant chimiquement le système par une fragmentation largement favorisée.

La prochaine étape consiste alors à synthétiser un macro-agent RAFT qui pourra mieux contrôler la réaction de polymérisation du mélange MMA/ABu en favorisant le transfert réversible entre les chaînes en croissance. Pour cela, nous avons remplacé le macro-agent RAFT P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA dont la chaîne carbonée est de type polyacrylate par un macro-agent RAFT de type méthacrylate. De la même manière qu'en série acrylate et pour appréhender ce système d'encapsulation, nous avons débuté nos études par l'utilisation du

poly(acide méthacrylique). Puis des copolymères à base d'acide méthacrylique seront envisagés.

III.2.3 Encapsulation des nanoparticules de CeO₂ à l'aide du macro-agent RAFT PAMA -PTTCA

III.2.3.1 Synthèse du macro-agent RAFT PAMA-PTTCA en présence du PTTCA en solution

III.2.3.1.1 Etude cinétique

Peu de travaux sur la polymérisation RAFT de l'AMA existent dans la littérature [94, 95]. Par ailleurs, l'efficacité de polymérisation des méthacrylates en présence du PTTCA a déjà été démontrée [96]. En se basant sur ces références bibliographiques, nous avons choisi d'effectuer la polymérisation de l'AMA dans du méthanol à 60°C, en présence du PTTCA comme agent RAFT et de l'ACPA comme amorceur. Les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus sont données dans le Tableau III-17 et le

Tableau III-18 III-18.

Tableau III-17 : Conditions expérimentales employées au cours de la polymérisation de l'AMA en présence du PTTCA à 60°C dans le méthanol et amorcée par l'ACPA.

Exp.	[AMA] (mol.L ⁻¹)	[PTTCA] (mol.L ⁻¹)	[ACPA] (mol.L ⁻¹)	[AMA]/[PTTCA]	[PTTCA]/[ACPA]
NZ127	4,59	0,11	0,01	43,24	10

Tableau III-18: Résultats obtenus au cours de la synthèse du PAMA-PTTCA à 60°C dans le méthanol et amorcée par l'ACPA.

Exp.	Temps (h)	Conv. ^{a)} (%)	M _{n,theo} ^{b)} (g.mol ⁻¹)	M _{n,exp} ^{d)} (g.mol ⁻¹)	M _w /M _n ^{c)}
NZ127	22,7	94	3779	4240	1,14

^{a)} La conversion massique globale a été déterminée par RMN du ¹H dans le D₂O (300 MHz). ^{b)} Les valeurs des masses molaires théoriques ont été calculées à la conversion atteinte (colonne adjacente) à partir de l'expression

$$M_{n,theo} = \frac{[AMA]_0}{[PTTCA]_0} \times conv. \times M_{AMA} + M_{PTTCA}$$

^{c)} La masse molaire moyenne en nombre, M_{n,exp}, et l'indice

de polymolécularité, M_w/M_n, sont issus d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA, après une étape de méthylation du PAMA.

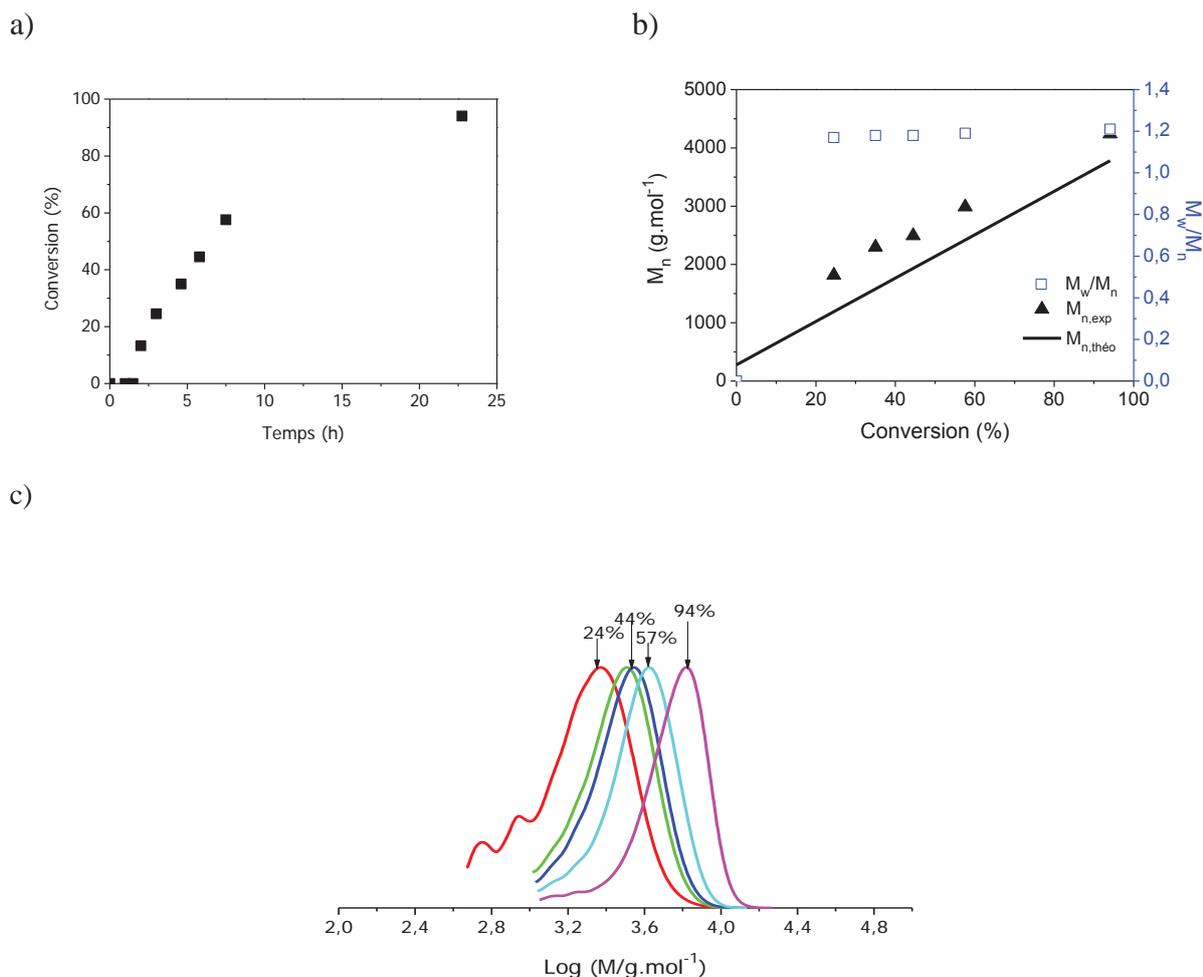


Figure III-37 : a) Evolution de la conversion en AMA déterminée par RMN du ^1H dans D_2O en fonction du temps b) évolution des $M_{n,theo}$ (-), $M_{n,exp}$ (\blacktriangle) et M_w/M_n (\square) avec la conversion. (Les $M_{n,exp}$ et les M_w/M_n sont issus d'analyses par CES dans le THF, à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA c) tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique pour différentes conversions en monomère.

L'évolution des $M_{n,exp}$ est linéaire avec la conversion. Cependant, les valeurs de $M_{n,exp}$ sont supérieures à celles de $M_{n,theo}$ surtout à faible conversion. Les tracés du chromatogramme d'exclusion stérique en fonction de la conversion en monomère montrent un déplacement des pics, avec la présence d'une légère traînée vers les faibles masses molaires (Figure III-37). Malgré cela, des polymères ayant de faibles indices de polymolarité ($M_w/M_n = 1,14$) ont pu être synthétisés. La cinétique de polymérisation étant connue, la synthèse d'un macro-agent RAFT PAMA-PTTCA a été réalisée dans des conditions similaires. La réaction a dans ce cas été stoppée après 6h15min, de manière à obtenir une masse molaire moyenne en nombre équivalente à 2800 g.mol^{-1} (PAMA₂₉-PTTCA). En vue de son utilisation en tant que

macro-agent RAFT pour la polymérisation en émulsion en phase aqueuse, le macro-agent RAFT a été précipité dans du diéthyl éther et séché à l'issue de la synthèse.

III.2.3.1.2 Extension de chaînes

Pour vérifier si ce macro-agent RAFT pouvait réamorcer la polymérisation du mélange MMA/ABu (80/20), nous avons effectué une extension de chaînes en milieu homogène dans le 1,4-dioxane à 70°C. Les conditions expérimentales et les résultats sont reportés dans les Tableau III-19 et Tableau III-20.

Tableau III-19 : Conditions expérimentales employées au cours de l'extension de chaînes réalisée à l'aide du mélange MMA/ABu (80/20) en présence du PAMA₂₉-PTTCA en solution dans le 1,4-dioxane à 70°C et amorcée par l'ACPA.

Exp.	[MMA] (mol.L ⁻¹)	[ABu] (mol.L ⁻¹)	[PAMA-PTTCA] (mol.L ⁻¹)	[ACPA] (mol.L ⁻¹)	[PAMA-PTTCA]/[ACPA]
NZ132	2,073	0,407	0,03	0,006	5,71

Tableau III-20 : Résultats obtenus pour l'extension de chaînes réalisée en présence d'un mélange MMA/ABu (80/20) du PAMA₂₉-PTTCA en solution dans le 1,4-dioxane à 70°C et amorcée par l'ACPA.

Exp.	Temps (h)	Conv. ^{a)} (%)	$M_{n,theo}$ ^{b)} (g.mol ⁻¹)	$M_{n,exp}$ ^{c)} (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n ^{c)} (g.mol ⁻¹)
NZ132	5,5	72	7800	5900	1,24

^{a)} La conversion massique globale a été déterminée par RMN du ¹H dans le DMSO (300 MHz). ^{b)} Les valeurs des masses molaires théoriques ont été calculées à la conversion atteinte (colonne adjacente) à partir de l'expression

$$M_{n,theo} = \frac{[MMA]_0}{[PMAA - PTTCA]_0} \times conv. \times M_{MMA} + \frac{[ABu]_0}{[PMAA - PTTCA]_0} \times conv. \times M_{ABu} + M_{PAMA-PTTCA}$$

La masse

moléculaire moyenne en nombre, $M_{n,exp}$, et l'indice de polymolécularité, M_w/M_n , sont issus d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA, après méthylation des unités méthacrylique du copolymère.

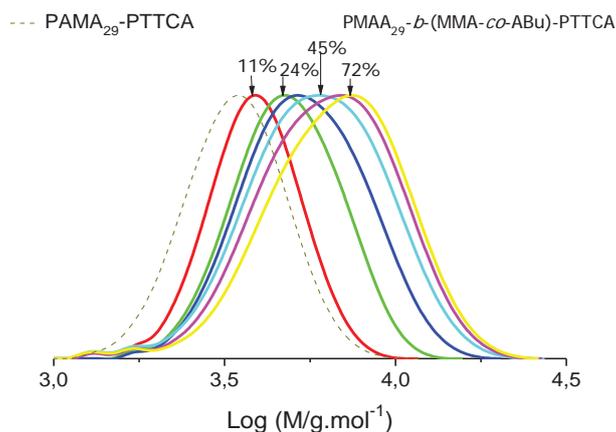


Figure III-38 : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion lors de l'extension de chaînes réalisée à l'aide du mélange MMA/ABu (80/20), en présence du PAMA₂₉-PTTCA (en traits pointillés) dans le 1,4-dioxane à 70°C et amorcée par l'ACPA.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le groupe partant du macro-agent RAFT PAMA-PTTCA ayant une stabilité équivalente au macroradical propageant qui est dans notre cas un copolymère statistique P(MMA-*co*-ABu), la réaction de polymérisation a lieu d'une manière contrôlée. Ceci est confirmé par le déplacement des pics correspondants au macro-agent RAFT vers les masses molaires élevées.

III.2.3.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO₂ par le macro-agent RAFT PAMA₂₉-PTTCA

Le PAMA étant soluble dans l'eau, nous avons utilisé la même démarche expérimentale que celle utilisée pour le PAA-PTTCA (paragraphe III.2.1.2) pour l'adsorber sur la surface des nanoparticules de CeO₂.

Afin de déterminer la teneur en PAMA₂₉-PTTCA nécessaire pour obtenir la meilleure redispersion des nanoparticules, nous avons varié la quantité en polymère introduite et nous avons tracé l'évolution de la taille et de la polydispersité en taille en fonction de la teneur en PAMA₂₉-PTTCA introduite.

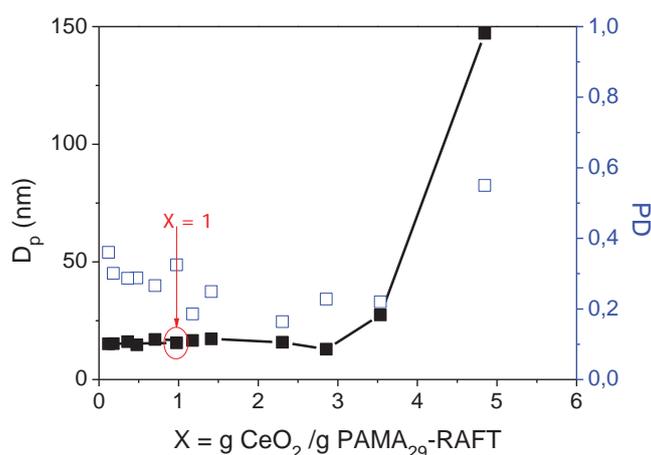


Figure III-39 : Evolution de la taille et de la polydispersité des nanoparticules de CeO₂ en fonction du rapport X = g CeO₂/ g PAMA₂₉-PTTCA.

Nous observons sur ce graphe qu'il faut introduire une quantité minimale de PAMA₂₉-PTTCA correspondant à $X < 3$ pour pouvoir assurer la stabilisation des nanoparticules lorsqu'on passe à pH basique. Au-delà de cette quantité, la taille ne change plus.

Pour la suite de l'étude et pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec les résultats précédents, nous allons employer un rapport $X = \text{g CeO}_2 / \text{g PAMA}_{29}\text{-PTTCA} = 1$.

La capacité d'adsorption de ce composé à la surface des nanoparticules de CeO₂ a été mise en évidence en traçant l'isotherme d'adsorption à température ambiante et à pH 2,6 (Figure III-40). La quantité adsorbée, exprimée en nombre de chaînes adsorbées/g CeO₂ est tracée en fonction de la quantité de chaînes libres. Cette dernière est calculée par analyse élémentaire de carbone alors que la quantité adsorbée est obtenue en faisant la différence entre la concentration en PAMA₂₉-PTTCA introduite initialement et la quantité de PAMA₂₉-PTTCA libre.

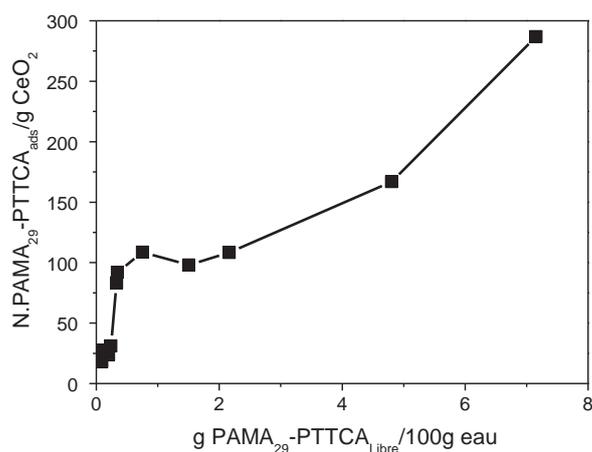


Figure III-40 : Isotherme d'adsorption du PAMA₂₉-PTTCA sur les nanoparticules de CeO₂ (effectuée à T_{amb} et à pH = 2,6).

Nous constatons sur le graphique que le PAMA₂₉-PTTCA n'a pas beaucoup d'affinité avec la surface des nanoparticules puisque pour de très faibles teneurs en PAMA₂₉-PTTCA, la présence de chaînes non adsorbées est détectée. On observe sur la courbe d'isotherme un plateau de saturation suivie d'une augmentation de la quantité adsorbée après ce plateau. Ce phénomène peut être induit par la formation d'une structure multicouches de chaînes polymère par interactions hydrogène intermoléculaires. Nous avons pu faire le même type d'observations dans le cas de macro-agents RAFT à base de PAA ou P(AA-co-ABu). Pour un rapport $X = \text{g CeO}_2 / \text{g PAMA}_{29}\text{-PTTCA} = 1$, 92 chaînes de PAMA₂₉-PTTCA sont adsorbées par particule de CeO₂.

III.2.3.3 Polymérisation en émulsion en mode «batch» et semi-continu en présence d'une dispersion colloïdale de nanoparticules de CeO₂/PAMA-PTTCA dans l'eau

Jusqu'à présent, nous avons introduit le mélange de monomères (MMA/ABu) en mode semi-continu pour éviter la formation de gouttelettes de monomère et favoriser la croissance du bloc hydrophobe à la surface des nanoparticules de CeO₂. Cependant, lorsqu'on améliore la qualité du transfert dans un procédé RAFT, on peut espérer s'affranchir de cette contrainte. En effet, les extensions de chaînes en milieu homogène montrent que le PAMA₂₉-PTTCA est adapté à la polymérisation du mélange MMA/ABu (80/20) (pour mémoire, les essais d'extension de chaînes des macro-agents RAFT de type acrylate ont été réalisés pour l'ABu uniquement). Ainsi, nous avons testé le PAMA₂₉-PTTCA non seulement en mode semi-continu comme pour les autres macro-agents RAFT, mais aussi en «batch».

Les nanoparticules de CeO₂ complexées par des chaînes de PAMA avec un rapport X = g CeO₂/g PAMA₂₉-PTTCA = 1 et redispersées à pH 8 ont été utilisées pour réaliser l'encapsulation en introduisant un mélange de monomères MMA/ABu (80/20) en « batch » et en mode semi-continu avec un débit de 0,5g.h⁻¹ pendant 5h.

Tableau III-21 : Conditions expérimentales employées au cours des polymérisations en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) réalisées à 70°C en présence des nanoparticules de CeO₂/PAMA₂₉-PTTCA, en mode semi-continu et en «batch».^{a)}

Exp.	Conv. ^{b)} (%)	D _{pi} ^{c)} – D _{pf} ^{c)} (nm)	PD _i ^{c)} - PD _f ^{c)}
NZ135	70	33,35-306	0,403-0,244
NZ153	76	34-226	0,4-0,052

^{a)} X= g CeO₂/g PAMA₂₉-PTTCA = 1; CeO₂ = 4%/monomère ; ajout semi-continu de MMA/ABu avec un débit d'ajout = 0,5 g.h⁻¹, masse totale ajoutée = 2,5 g ; température de polymérisation 70°C ; ACPA = 7 mg ; pH = 8 ;
^{b)} la conversion finale a été déterminée par gravimétrie ; ^{c)} mesuré par DDL.

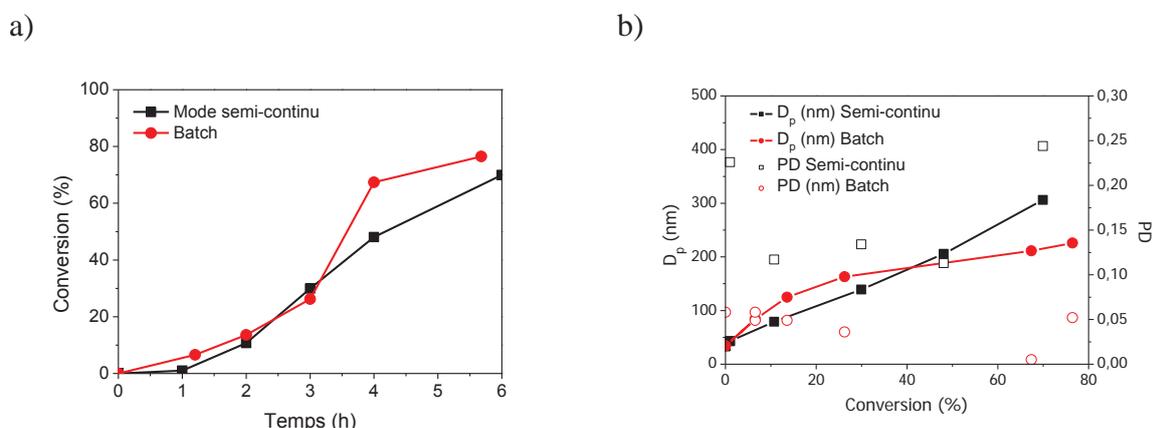


Figure III-41 : a) Evolution de la conversion globale en fonction du temps b) du diamètre des particules et de la polydispersité en taille en fonction du temps pour les polymérisations en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) réalisées à 70°C en présence des nanoparticules de CeO₂/PAMA₂₉-PTTCA, en mode semi-continu et en «batch».

Lorsque la polymérisation est effectuée dans des conditions « batch », la conversion atteinte en fin de polymérisation est légèrement plus élevée (76%) que celle atteinte en mode semi-continu (70%). Les valeurs de polydispersité qui sont plus élevées en mode semi-continu (PD = 0,24) qu'en mode « batch » (PD = 0,05). Il est plus difficile de tirer les mêmes conclusions à partir des clichés de MET, en raison notamment de l'aspect "fondu" de l'échantillon issu du procédé semi-continu qui n'a pu être observé qu'en MET conventionnel.

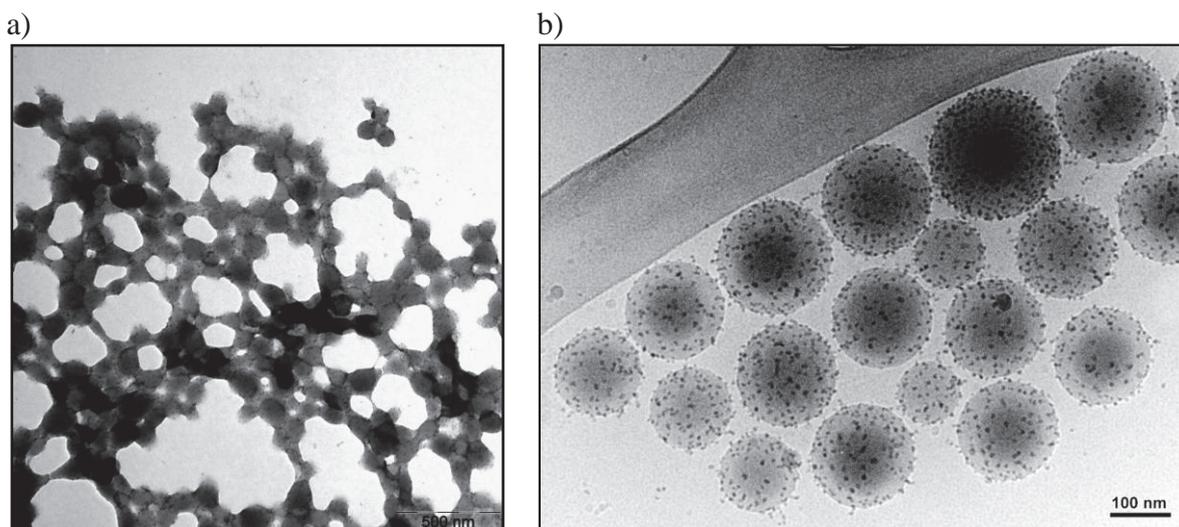


Figure III-42 : Clichés MET et cryo-MET des particules de P(MMA-co-ABu) (80/20) obtenues par polymérisation en émulsion du mélange MMA/ABu (80/20) réalisée à 70°C en présence du CeO₂/PAMA₂₉-PTTCA a) en mode semi-continu et b) en mode « batch ».

Toutefois, nous pouvons remarquer sur ces photos que les nanoparticules de CeO₂ sont disposées à la surface des particules de latex, en contact avec la phase aqueuse et que la surface des particules de latex n'est pas complètement couverte. Nous constatons aussi qu'il n'y a pas beaucoup de particules de CeO₂ libres.

La disposition du CeO₂ sur la surface des particules de latex nous laisse supposer que le PAMA₂₉-PTTCA qu'on vient de synthétiser n'est pas assez hydrophobe pour permettre l'encapsulation des nanoparticules de CeO₂. Ce dernier étant moyennement hydrophobe, il aura plus tendance à se placer aux interfaces afin de stabiliser les particules de latex.

Ainsi, en utilisant un macro-agent RAFT plus adapté au mélange MMA/ABu (80/20), on améliore la qualité du transfert puisqu'on a réussi à effectuer la polymérisation aussi bien dans des conditions « batch » qu'en semi-continu et nous avons atteint des conversions élevées dans les deux cas. Cependant, le PAMA₂₉-PTTCA, n'ayant pas beaucoup d'affinité pour la phase monomère organique, la nucléation des particules est plus favorisée dans la phase aqueuse que sur la surface des nanoparticules. Les nanoparticules de CeO₂ décorées par des chaînes de PAMA₂₉-PTTCA subissent une nucléation de surface qui les rend suffisamment hydrophobes et partiellement mouillées par les deux phases pour venir stabiliser les particules nucléées en phase aqueuse. Ce phénomène a été aussi observé en présence du PAA₃₈-PTTCA lors de la polymérisation du même mélange MMA/ABu (stabilisation de type Pickering comme nous l'avons mentionné précédemment (paragraphe III.2.1.3). Cependant, la nature plus hydrophile de ce dernier macro-agent RAFT a entraîné la localisation des

nanoparticules non seulement aux interfaces mais également au voisinage des particules de P(MMA-*co*-ABu).

Forts de ces résultats, nous avons cherché à synthétiser un autre macro-agent RAFT en tenant compte cette fois-ci de la physico-chimie et de la chimie qui sont toutes les deux essentielles. Ce macro-agent RAFT comprend en plus des unités AMA, des unités hydrophobes adaptées à la polymérisation des méthacrylates. Ce macro-agent RAFT est l'homologue du P(AA_{50%}-*co*-ABu_{50%})-PTTCA en série méthacrylate, soit un copolymère statistique P(AMA_{50%}-*co*-MABu_{50%})-PTTCA, comprenant des unités AMA pour assurer son affinité pour le CeO₂ ainsi que sa participation à la stabilité du latex final, et des unités MABu qui vont accroître le caractère hydrophobe et donc favoriser la localisation de la polymérisation sur la surface des nanoparticules inorganiques.

III.2.4 Encapsulation des nanoparticules de CeO₂ à l'aide du macro-agent RAFT P(AMA_{50%}-co-MABu_{50%})-PTTCA

III.2.4.1 Synthèse du macro-agent RAFT P(AMA_{50%}-co-MABu_{50%})-PTTCA en présence du PTTCA en solution

III.2.4.1.1 Etude cinétique

La copolymérisation de l'AMA et du MABu dans un rapport molaire de 50/50 a été conduite en solution dans le 1,4-dioxane à 70°C en présence du PTTCA et d'ACPA. Les conditions expérimentales et les résultats sont reportés dans les Tableau III-22 et Tableau III-23.

Tableau III-22 : Conditions expérimentales employées au cours de la synthèse du copolymère P(AMA_{50%}-co-MABu_{50%})-PTTCA dans le 1,4-dioxane à 70°C, amorcée par l'ACPA en présence du PTTCA.

Exp.	[AMA] (mol.L ⁻¹)	[MABu] (mol.L ⁻¹)	[PTTCA] (mol.L ⁻¹)	[ACPA] (mol.L ⁻¹)	[PTTCA]/[ACPA]
NZ157	2,19	2,19	1,57.10 ⁻⁴	0,02	10

Tableau III-23 : Résultats obtenus pour la synthèse du copolymère P(AMA_{50%}-co-MABu_{50%})-PTTCA dans le 1,4-dioxane à 70°C, amorcée par l'ACPA en présence du PTTCA.

Exp.	Temps (h)	Conv. ^{a)} (%)	M _{n,theo} ^{b)} (g.mol ⁻¹)	M _{n,exp} ^{d)} (g.mol ⁻¹)	M _w /M _n ^{c)}
NZ157	3	65	1700	2200	1,16

^{a)} La conversion globale a été déterminée par RMN du ¹H dans le DMSO (300 MHz). ^{b)} Les valeurs des masses molaires théoriques ont été calculées à la conversion atteinte (colonne adjacente) à partir

$$M_{n,theo} = \frac{[AMA]_0}{[PTTCA]_0} \times conv. \times M_{AMA} + \frac{[MABu]_0}{[PTTCA]_0} \times conv. \times M_{MABu} + M_{PTTCA}$$

de l'expression ^{c)} La masse molaire moyenne en nombre, M_{n,exp}, et l'indice de polymolécularité, M_w/M_n, sont issus d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA, après une étape de méthylation des unités AMA du copolymère.

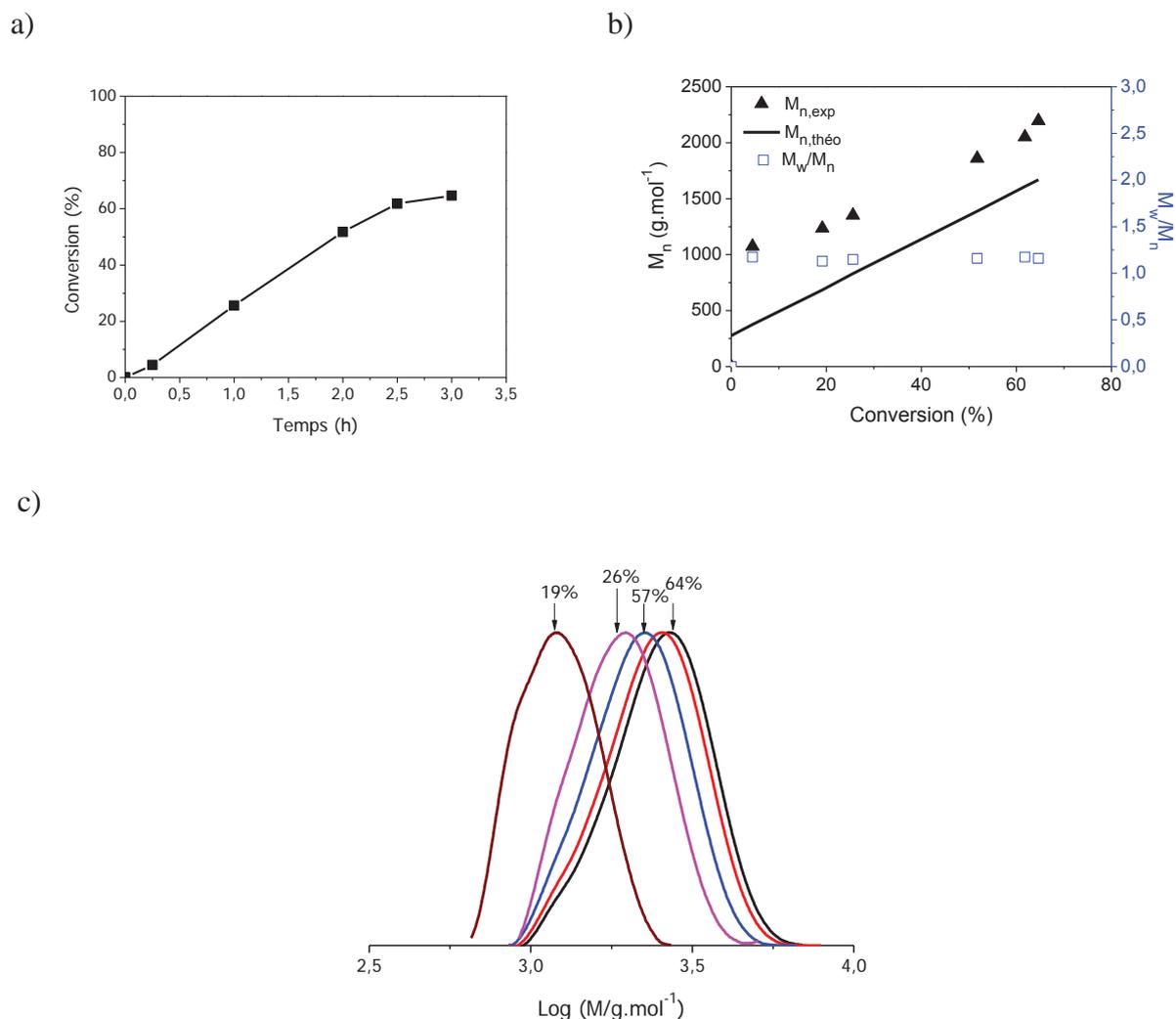


Figure III-43 : Copolymérisation de l'AMA et du MABu dans le 1,4-dioxane, amorcée par l'ACPA en présence du PTTCA. a) évolution de la conversion en monomère déterminée par RMN du ¹H dans le DMSO en fonction du temps, b) Evolution des $M_{n,theo}$ (-), $M_{n,exp}$ (▲) et des M_w/M_n (□) avec la conversion. (Les $M_{n,exp}$ et les M_w/M_n sont issus des analyses par CES dans le THF, à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA), c) tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion en monomère.

La polymérisation atteint 65% de conversion après 3h, la conversion a été déterminée par RMN du ¹H dans du DMSO par intégration des pics correspondant aux protons vinyliques de l'AMA et du MABu compris entre 5,8 et 6,5 ppm. Les valeurs de $M_{n,exp}$ déterminées par CES à l'aide d'une calibration PMMA évoluent linéairement avec la conversion, cependant nous n'avons pas observé une bonne adéquation des courbes expérimentales et théoriques surtout à faibles conversions. Notons ici que les valeurs des $M_{n,exp}$ déterminées à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA ne reflètent pas les valeurs des masses molaires « vraies » puisque cette calibration n'est pas adaptée à ce type de copolymères. Les

valeurs de $M_{n,exp}$ ainsi que des indices de polymolécularité, plutôt élevées, correspondent à l'intégration globale des pics des copolymères. Cependant, les indices de polymolécularité (M_w/M_n) restent inférieurs à 1,3. Enfin, les tracés des différents chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion en monomère montrent un déplacement des pics vers les masses molaires élevées.

La cinétique de polymérisation étant connue, la synthèse d'un macro-agent RAFT P(AMA_{50%}-co-MABu_{50%})-PTTCA a été réalisée dans des conditions similaires. La réaction a dans ce cas été stoppée après 2h30, de manière à obtenir un macro-agent RAFT de masse molaire moyenne en nombre équivalente à 2000 g.mol⁻¹ et $M_w/M_n = 1,17$ (P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA). En vue de son utilisation en tant que macro-agent RAFT pour la polymérisation en émulsion en phase aqueuse, le macro-agent RAFT a été séché à l'issue de la synthèse.

III.2.4.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de CeO₂ par le macro-agent P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA

Les isothermes d'adsorption et l'évolution de la taille des nanoparticules de CeO₂ en fonction de la teneur en P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA introduite n'ont pas été effectuées pour cette étude. Pour pouvoir comparer ces résultats avec les résultats précédents, un rapport $X = \text{g CeO}_2/\text{g P(AMA}_8\text{-co-MABu}_8\text{)-PTTCA} = 1$ a été employé. Le copolymère étant insoluble dans l'eau, nous avons utilisé la même démarche expérimentale que celle utilisée pour le P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA (paragraphe III.2.2.2) pour l'adsorber sur la surface des nanoparticules de CeO₂. Comme dans le cas du P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA, les chaînes de P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA étant complexées à pH égal à 8, les particules redispersées après sonication sont partiellement agrégées et leur taille est relativement élevée ($D_p = 103$ nm ; PD = 0,393) comparée à celle des nanoparticules de CeO₂ non complexées ($D_p = 7$ nm; PD = 0,09) .

III.2.4.3 Polymérisation en émulsion en conditions «batch» en présence d'une dispersion colloïdale de nanoparticules de CeO₂/P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA dans l'eau

Les nanoparticules de CeO₂ complexées par des chaînes de P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA avec un rapport $X = \text{g CeO}_2/\text{g P(AMA}_8\text{-co-MABu}_8\text{)-PTTCA} = 1$ et redispersées à pH 8 ont été utilisées pour réaliser l'encapsulation en introduisant un mélange de monomères MMA/ABu (80/20) en conditions « batch ».

Tableau III-24 : Conditions expérimentales employées au cours de la polymérisation en émulsion en mode « batch » à 70°C d'un mélange MMA/ABu (80/20) réalisée en présence des nanoparticules de CeO₂/P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA.^{a)}

Exp.	Conv. ^{b)} (%)	D _{pi} ^{c)} - D _{pf} ^{c)} (nm)	PD _i ^{c)} - PD _f ^{c)}
NZ158	85	103-102	0,393-0,057

^{a)} X = g CeO₂/g P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA = 1; CeO₂ = 4%/monomère ; masse totale ajoutée = 2,5 g ; température de polymérisation 70°C ; ACPA = 7 mg ; pH = 8 ; ^{b)} la conversion finale a été déterminée par gravimétrie ; ^{c)} mesuré par DDL.

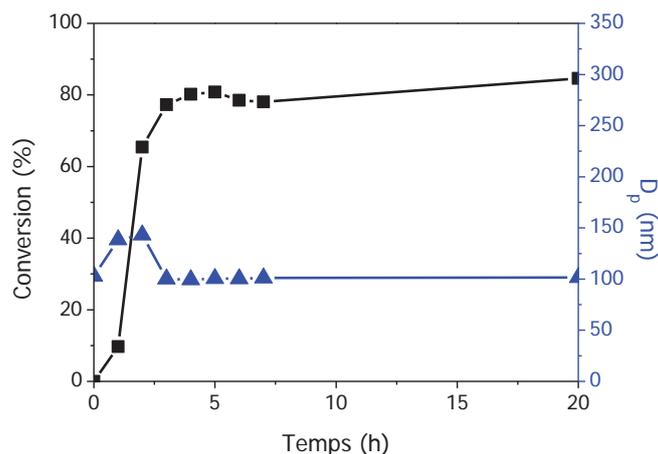


Figure III-44 : Evolution de la conversion globale et du diamètre en fonction du temps au cours de la polymérisation en émulsion en mode «batch» du mélange MMA/ABu (80/20) réalisée en présence des nanoparticules de CeO₂/ P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA.

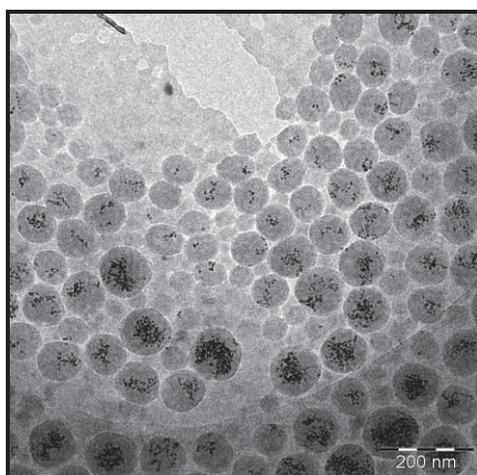


Figure III-45 : Clichés MET à froid des particules de P(MMA-co-ABu) obtenues par polymérisation en émulsion en mode «batch» à 70°C en présence des nanoparticules de CeO₂/ P(AMA₈-co-MABu₈)-PTTCA.

Les conversions atteintes sont plus élevées (85%) que celles que nous avons observé lors de la synthèse réalisée en présence du macro-agent RAFT P(AA₁₁-co-ABu₁₁)-PTTCA (70% au maximum pour cette composition en monomère). Cela pourrait être imputé au choix adéquat

du macro-agent RAFT avec le mélange de monomères. L'analyse des clichés MET permet de constater l'encapsulation des nanoparticules de CeO₂, même si celle-ci semble inhomogène d'une particule à l'autre, ainsi que la présence de particules de pur polymère généralement plus petites.

En conclusion, en choisissant un macro-agent RAFT suffisamment hydrophobe et adapté à la polymérisation du mélange MMA/ABu, nous avons réussi à encapsuler les nanoparticules de CeO₂ tout en ayant une conversion élevée (85%). Cependant dans ce cas, les réactions de nucléation secondaire n'ont pas pu être évitées puisque le transfert de la polymérisation a eu lieu aussi bien sur la surface des nanoparticules que dans la phase aqueuse. Par conséquent, le milieu réactionnel obtenu comporte aussi bien des particules de latex contenant des nanoparticules de CeO₂ sous formes d'agrégats que des particules dépourvues de CeO₂. La nature du macro-agent RAFT peut être mise en cause, puisque des unités très hydrophobes comme le MABu peuvent faciliter l'auto-assemblage des particules dans la phase aqueuse.

Il conviendrait de répéter la même expérience en mode semi-continu dans la mesure où l'encapsulation est plus efficace avec le P(AMA_{8-co}-MABu₈)-PTTCA, dans un cas somme toute moins favorable d'un point de vue chimique et physico-chimique.

III.3 Conclusion

Dans le but d'encapsuler des nanoparticules de CeO₂, nous avons synthétisé plusieurs macro-agents RAFT hydrophiles de différentes compositions et masses molaires comportant d'une part des fonctions acide carboxylique capables d'interagir avec la surface du CeO₂ et de participer à la stabilité du latex final, d'autre part un groupe trithiocarbonate terminal capable d'être réactivé pour la polymérisation d'une seconde charge de monomère.

Après avoir adsorbé ces macro-agents RAFT (PAA₃₈-PTTCA; P(AA_{11-co}-ABu₁₁)-PTTCA; P(AA_{3-co}-ABu₃)-PTTCA; PAMA₂₉-PTTCA et P(AMA_{8-co}-MABu₈)-PTTCA) sur la surface des nanoparticules de CeO₂ et étudié les dispersions aqueuses de CeO₂ formées (DDL, SAXS, isotherme d'adsorption), nous avons étudié l'influence de chacun d'entre eux lors de la polymérisation en mode semi continu de monomères hydrophobes (ABu ou mélange MMA/ABu) sur la morphologie des particules de latex obtenues. Les principaux résultats obtenus pour chaque type de macro-agent RAFT employé sont les suivants :

L'utilisation de macro-RAFT trop hydrophiles (PAA-PTTCA et PMAA-PTTCA) ne permet pas d'encapsuler les nanoparticules de CeO₂ par un mélange de monomères hydrophobes tel que le MMA/ABu (80/20). Ne présentant pas d'affinité particulière pour la phase organique, ces macro-agents RAFT ne permettent pas de rendre la surface de l'oxyde suffisamment hydrophobe pour localiser la polymérisation à la surface. Cependant, une chimie RAFT est effectivement mise en place mais conduit à la formation de particules préférentiellement dans la phase aqueuse par le biais de l'auto-assemblage de copolymère à blocs amphiphiles formés in situ. Les nanoparticules de CeO₂ servent alors de stabilisants « Pickering » de ces particules de latex.

L'emploi d'un co-monomère hydrophobe dans la structure du macroRAFT (ABu ou MABu) rend la surface des nanoparticules de CeO₂ plus à même d'être gonflée par le mélange de monomères hydrophobes à polymériser (MMA/ABu) et favorise la localisation de la polymérisation à la surface de l'oxyde et donc son encapsulation.

Ainsi, en utilisant un copolymère statistique comme le P(AA-*co*-ABu)-PTTCA, des latex stables et monodisperses dans lesquels le CeO₂ est encapsulé sous forme de clusters agrégés ont été obtenus. Par rapport à ce dernier système, l'utilisation d'un copolymère statistique comme le P(MAA-*co*-MABu)-PTTCA permet de plus de favoriser la réaction de transfert réversible à la base du mécanisme de polymérisation de type RAFT du mélange de monomères hydrophobes MMA/ABu. Ceci nous a permis d'envisager l'encapsulation du CeO₂ lors d'un procédé batch. Dans ce dernier cas, l'encapsulation s'est effectivement avérée possible et des conversions de l'ordre de 85% ont pu être obtenues. Néanmoins, la qualité de l'encapsulation n'est pas optimale puisque une seconde population de particules de latex purement organiques est également observée.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux qui viennent d'être présentés tend vers un même objectif : synthétiser des latex nanocomposites polymère/oxyde de cérium (CeO_2) en phase aqueuse. Différentes stratégies ont été employées reposant d'une part sur la synthèse de latex stabilisés par des nanoparticules de CeO_2 par polymérisation en émulsion et en miniémulsion « de Pickering », et d'autre part sur l'encapsulation des nanoparticules de CeO_2 en milieu aqueux dispersé en présence de macro-agents RAFT hydrophiles.

Dans le premier chapitre, nous avons étudié les caractéristiques physico-chimiques du sol de CeO_2 de la société Rhodia employé dans cette étude. Il s'agit d'une suspension colloïdale stable à 20% de taux de solide, de pH 1, obtenue par thermo-hydrolyse d'une solution acide de sels de nitrate cérique, $\text{Ce}^{4+}(\text{NO}_3^-)_4$ dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Les caractérisations de ce sol par MET, SAXS, DRX et IRTF ont permis de mettre en évidence la présence de clusters de morphologie facettée composés en moyenne de 7 nanoparticules primaires de 2,7 nm de diamètre. La surface des particules est couverte de groupements nitrate et de fonctions hydroxyle. A pH 1 la stabilité du sol est assurée par des forces de répulsion électrostatique entre les surfaces chargées positivement.

Une fois appréhendée la structure du sol, la première stratégie de synthèse a consisté à préparer des miniémulsions de Pickering stabilisées par les nanoparticules de CeO_2 . La polymérisation de ces miniémulsions a conduit à des particules polymère dont la surface est tapissée par les particules inorganiques. La réussite de cette stratégie repose sur l'utilisation de l'acide méthacrylique (AMA) comme agent de couplage. Ce dernier, introduit dans la phase organique, permet d'améliorer l'affinité des nanoparticules de CeO_2 pour la phase dispersée et de favoriser ainsi leur positionnement à la surface des gouttelettes de monomère au cours de la sonication. A l'issue de la polymérisation, les nanoparticules de CeO_2 se retrouvent ainsi localisées tout autour des particules de latex. Plusieurs paramètres pouvant influencer le contrôle de la taille et la stabilité de la miniémulsion au moment de l'émulsification ont été étudiés. Par exemple, dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA), l'augmentation de la concentration en AMA dans la phase organique a permis de modifier le mouillage des particules de CeO_2 et de favoriser leur adsorption à l'interface MMA/eau. Cependant, cette teneur doit être optimisée puisqu'elle peut également entraîner une agrégation irréversible des nanoparticules de CeO_2 et par conséquent une augmentation de la taille des gouttelettes finales. Un autre paramètre important est la teneur

en CeO₂. En effet, une quantité minimale de CeO₂ doit être introduite (> 5%CeO₂/MMA) pour pouvoir former des gouttelettes stables. Les calculs du taux de couverture ont montré que même pour des teneurs élevées en CeO₂ (35%/MMA), une couverture complète des gouttelettes n'est jamais atteinte (le taux de couverture ne dépasse pas 35%). Les nanoparticules de CeO₂ forment vraisemblablement une couche homogène mais non dense sur la surface des gouttelettes de MMA. Enfin, les photos de cryo-MET ont révélé la présence de gouttelettes stables, dont certaines présentent des morphologies surprenantes (aspect « dégonflé », formes anisotropes).

Bien que la miniémulsion soit stable à partir d'une teneur en CeO₂/MMA de 15%, la polymérisation de ces gouttelettes amorcée par l'AIBA ne conduit à des latex stables qu'à partir d'une teneur en CeO₂ égale à 35%/MMA. Dans tous les cas, la conversion finale ne dépasse pas 85%. Des particules de latex effectivement stabilisées par les nanoparticules de CeO₂ et de morphologie sphérique sont obtenues. Des particules non sphériques (« bucklées ») sont également observées. Elles peuvent provenir de la quantité résiduelle de monomère non polymérisé qui a migré vers la phase externe de l'émulsion au moment de la préparation de l'échantillon et trouvent vraisemblablement leur origine dans le caractère solide et rigide de la couche de CeO₂ stabilisant les particules de latex.

D'autres paramètres comme la concentration en AMA, l'ajout de NaCl dans la phase aqueuse, la nature de l'agent hydrophobe et enfin la nature du monomère ont été étudiés. Les latex sont d'autant moins stables que la concentration en AMA augmente. L'ajout de sel dans la phase aqueuse ainsi que la modification de la nature de l'agent hydrophobe n'améliore pas la stabilité des particules de latex. Enfin, des latex nanocomposites stables en présence d'autres monomères tels que l'acrylate de *n*-butyle (ABu) ou des mélanges de monomères acryliques ont été obtenus ce qui ouvre la voie à l'élaboration de revêtements composites renforcés par des nanoparticules de CeO₂.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié la synthèse de particules de latex stabilisées par des nanoparticules de CeO₂ par polymérisation en émulsion sans l'emploi de tensioactif. Dans ce cas, la surface des nanoparticules de CeO₂ a été modifiée directement par l'ajout d'AMA dans la phase aqueuse. Le rôle de ce dernier est d'accroître l'affinité des chaînes polymère en croissance pour la surface de l'oxyde de cérium durant les tous premiers instants de la polymérisation via la formation d'un lien covalent entre les phases organique et inorganique. Nous avons montré qu'une concentration en AMA de 1,9 μmol.m⁻² permettait d'accéder à une densité de greffage élevée tout en conservant une bonne stabilité colloïdale du sol de départ.

Les nanoparticules de CeO_2 ainsi fonctionnalisées ont été ensuite engagées dans des réactions de polymérisation en émulsion du MMA amorcées par l'AIBA. Comme dans le cas de la miniémulsion, les latex obtenus ne sont stables que lorsque la teneur en CeO_2 est supérieure ou égale à 35% CeO_2/MMA . Toutefois, à la différence de la miniémulsion, les conversions atteintes en fin de polymérisation sont quantitatives et toutes les particules sont sphériques. Pour pouvoir expliquer cette différence de comportement, un mécanisme de formation des particules composites a été proposé. Selon ce mécanisme, les oligoradicaux formés dans la phase aqueuse copolymérisent avec les fonctions méthacrylates greffées à la surface des nanoparticules de CeO_2 , dès les tous premiers instants de la polymérisation et forment des espèces « amphiphiles » caractérisées par une « tête » inorganique hydrophile, chargée et orientée préférentiellement vers l'eau et une « queue » polymère hydrophobe. Les oligoradicaux ainsi formés à la surface des particules minérales continuent de croître jusqu'à ce qu'ils atteignent une longueur critique pour laquelle ils précipitent pour former des particules primaires stabilisées par les nanoparticules de CeO_2 . Ces particules primaires s'agrègent ensuite de façon à accroître leur densité de charge pour former des particules composites matures stables dont la surface est couverte de particules minérales. La croissance se poursuit enfin de manière conventionnelle par propagation dans les particules composites gonflées de monomère.

Outre la teneur en AMA et en CeO_2 , la nature du monomère influence de façon considérable le déroulement de la polymérisation et la stabilité du latex final. En effet, la polymérisation d'un mélange MMA/ABu (60/40) effectuée dans les mêmes conditions permet la formation de latex stables même pour de très faibles teneurs en CeO_2 (2,5% $\text{CeO}_2/(\text{MMA}/\text{ABu})$), ou autrement dit pour des faibles taux de couverture (TC = 9%). Dans ce cas, les nanoparticules de CeO_2 sont irrégulièrement réparties sur la surface des particules de latex, et forment des chapelets ne couvrant pas complètement la surface et assurant une stabilisation électrostatique des particules de latex. Cette différence de comportement par rapport au PMMA a été attribuée à une plus faible affinité du P(MMA-co-ABu) pour la surface des nanoparticules de CeO_2/AMA , probablement du fait de sa plus forte hydrophobie. En effet, dans ce cas, les nanoparticules minérales sont moins "mouillées" par les chaînes polymère en croissance, et ont donc davantage tendance à s'expulser vers la phase aqueuse, tout en restant bien évidemment à la surface des particules de latex. Les nanoparticules de CeO_2 étant moins enterrées que dans le cas du PMMA, leurs charges de surface sont moins écrantées et les latex obtenus sont par conséquent plus stables.

Le troisième et dernier chapitre porte sur l'encapsulation des nanoparticules de CeO_2 par une écorce de polymère hydrophobe en utilisant des macro-agents RAFT hydrophiles. Ces derniers sont composés de monomères comportant des fonctions acide carboxylique. Obtenus par le procédé RAFT, ils portent à une extrémité une fonction trithiocarbonate réactivable en polymérisation radicalaire pour la polymérisation d'une seconde charge de monomère. La présence de fonctions acide carboxylique permet d'assurer leur ancrage à la surface des nanoparticules de CeO_2 . Le sol est alors redispersé en conditions basiques afin de générer des charges négatives de surface et d'assurer la stabilité des nanoparticules dans l'eau désormais sous forme d'agrégats. La fonction trithiocarbonate localisée sur ces agrégats peut être mise à profit pour confiner la polymérisation d'un monomère hydrophobe et permettre l'encapsulation du CeO_2 . Si la description de la stratégie peut paraître triviale, sa mise en pratique nécessite de maîtriser un certain nombre de paramètres liés à la chimie RAFT mise en jeu mais également à la physico-chimie du système.

L'utilisation d'un macro-agent RAFT très hydrophile comme le $\text{PAA}_{38}\text{-PTTCA}$ n'a pas permis d'encapsuler les nanoparticules de CeO_2 à l'intérieur d'une écorce polymère hydrophobe. Dans le cas de la polymérisation du mélange MMA/ABu (80/20), la croissance des particules a préférentiellement lieu dans la phase aqueuse et les nanoparticules de CeO_2 jouent le rôle de stabilisants « Pickering » des particules de latex formées. Dans le cas de la polymérisation de l'ABu, la réaction de transfert plus efficace entre les chaînes de $\text{PAA}_{38}\text{-PTTCA}$ présentes dans l'eau et l'ABu favorise la formation de copolymères à blocs $\text{P}(\text{AA})\text{-}b\text{-P}(\text{ABu})$ et leur auto-assemblage sous la forme de particules de polymère dépourvues de CeO_2 .

Un macro-agent RAFT plus hydrophobe tel que le $\text{P}(\text{AA}_{11}\text{-}co\text{-ABu}_{11})\text{-PTTCA}$ a permis quant à lui d'encapsuler efficacement les nanoparticules de CeO_2 . Les latex obtenus sont stables et monodisperses. Les nanoparticules de CeO_2 rendues plus hydrophobes par l'adsorption du macro-agent RAFT présentent plus d'affinité avec la phase monomère à polymériser, ce qui permet de localiser efficacement la polymérisation à la surface des particules. Alors que l'ensemble des expériences menées jusqu'ici utilisait une alimentation semi-continue en monomère, un système permettant l'encapsulation en conditions batch a été finalement envisagé. Pour cela, nous avons opté pour l'utilisation d'un macro-agent RAFT de type méthacrylate plus adapté à la polymérisation d'un mélange MMA/ABu (80/20). Dans un premier temps, le $\text{PAMA}_{29}\text{-PTTCA}$ a permis d'améliorer la qualité du transfert réversible entre les chaînes en croissance et des conversions élevées ont pu être obtenues. Néanmoins, à l'instar du $\text{PAA}\text{-PTTCA}$ précédemment utilisé, les chaînes de $\text{PAMA}_{29}\text{-PTTCA}$ ne permettent

pas de rendre la surface des nanoparticules de CeO₂ suffisamment hydrophobe. Ainsi, une quantité non négligeable de particules minérales demeure dans la phase aqueuse ou se retrouve en surface des particules, et n'est donc pas encapsulée. Un copolymère d'AMA (hydrophile) et de méthacrylate de butyle (MABu) (hydrophobe) a finalement été synthétisé. Le P(AMA₈-*co*-MABu₈)-PTTCA s'est avéré plus adapté à la polymérisation du mélange MMA/ABu. L'encapsulation des nanoparticules de CeO₂ modifiées par ce macro-agent RAFT a été possible en conditions batch et pour des conversions de l'ordre de 85% même si la formation d'une seconde population de particules purement organiques n'a pas pu être complètement évitée.

En conclusion, les différentes stratégies explorées au cours de ce travail de thèse ont toutes été menées avec succès. Elles conduisent à des particules de latex nanocomposites à base de CeO₂ aux morphologies variées. Le choix de l'une ou l'autre de ces stratégies permet de localiser les nanoparticules en périphérie des particules de latex ou de les encapsuler au cœur de celles-ci sous la forme d'agrégats. Le caractère filmogène des produits obtenus permet d'envisager diverses applications qui pourraient mettre à profit les propriétés singulières de l'oxyde de cérium.

Références bibliographiques

- [1] Moad, G., Solomon, D.H., *The chemistry of radical polymerization*, 2nd ed., **2006**.
- [2] Braunecker, W., Matyjaszewski, K., , *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93-146.
- [3] Szwarc, M., *Nature* **1956**, 178, 1168-1169.
- [4] Matyjaszewski, K., Davis, T.P., *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, **2002**.
- [5] Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. K., and Hamer, S. K., *Macromolecules* **1993**, 26, 2987–2988.
- [6] Grimaldi, S., Finet, J.-P., Zeghdaoui, A., Tordo, P., Benoit, D., Gnanou, Y., Fontanille, M., nicol, P., Pierson, J.-F., *Polymer Preprints* **1997**, 38, 651.
- [7] Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R., Hawker, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904–3920.
- [8] Lacroix-Desmazes, P., Lutz, J.-F., Chauvin, F., Severac, R., Boutevin, B., *Macromolecules* **2001**, 34, 8866–8871.
- [9] Benoit, D., Harth, E., Fox, P., Waymouth, R.M., Hawker, C.J., *macromolecules* **2000**, 33, 363–370.
- [10] Couvreur, L., Lefay, C., Belleney, J., Charleux, B. Guerret, O. ; Magnet, S., *Macromolecules* **2003**, 36, 8260–8267.
- [11] Diaz, T., Fischer, A., Jonquières, A., Brembilla, A., and P. Lochon, *Macromolecules* **2003**, 36, 2235–2241.
- [12] McHale, R., Aldabbagh, F., Zetterlund, P.B., *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.* **2007**, 45, 2194–2203.
- [13] Guillaneuf, Y., Gimes, D., Marques, S., Tordo, P., Bertin, D., *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1278–1288.
- [14] Charleux, B., Nicolas, J., Guéret, O., *Macromolecules* **2005**, 38, 5485–5492.
- [15] Nicolas, J., Dire, C., Mueller, L., Belleney, J., Charleux, B., Marque, S.R.A., Bertin, D., *Macromolecules* **2006**, 39, 8274–8282.
- [16] Guillaneuf, Y., Gimes, D., Marque, S.R.A., Astolfi, P., Greci, L., Tordo. P., Bertin, D., *Macromolecules* **2007**, 40, 3108–3114.
- [17] Hawker, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11185-11186.
- [18] Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., *Macromolecules* **1995**, 28, 1721–1723.
- [19] Wang, J. S., Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614–5615.
- [20] Kharasch, M. S., Jensen, E.V. and Urry, W.H., *Science* **1945**, 102.
- [21] Curran, D. P., Eichenberger, E., Collis, M., Roepel, M.G., Thomas, G.,, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4279–4288.
- [22] Granel, C., Dubois, P., Jérôme, R., *Macromolecules* **1996**, 29, 8576–8582.
- [23] Matejaszewski, K., Wei, M., Xia, J., *Macromolecules* **1997**, 30, 8161–8164.
- [24] Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689–3746.
- [25] Matyjaszewski, K., Xia, J., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921–2990.
- [26] Chiefari, J., Chong, Y K., Ercole, F.,Krstina, J., Jeffery, J. Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562.
- [27] Charmot, D., Corpart, P., Adam, H., Zard, S., Biadatti, T., Bouhadir,G., *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 23-32.
- [28] Goto, A., Sato, K., Tsujii, Y., Fukuda, T., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., *Macromolecules* **2001**, 34, 402–408.

-
- [29] Christopher Barner-Kowollik, M. B., Bernadette Charleux, Michelle L. Coote, Marco Drache, Takeshi Fukuda, Atsushi Goto, Bert Klumperman, Andrew B. Lowe, James B. Mcleary, Graeme Moad, Michael J. Monteiro, Ronald D. Sanderson, Matthew P. Tonge, Philipp Vana, *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.* **2006**, *44*, 5809-5831.
- [30] Vinas, J., Matériaux hybrides polymères-particules de silice : synthèse et caractérisation Université de Provence Aix-Marseille I **2008**.
- [31] Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Krstina, J., Moad, G., Postma, A., Thang, S.H., *Macromolecules* **2000**, *33*, 243-245.
- [32] Feng, X. S., Pan, C.Y., *Macromolecules* **2002**, *35*, 4888-4893.
- [33] Baum, M., Brittain, W. J., *Macromolecules* **2002**, *35*, 610-615.
- [34] Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [35] Zhang, M., Harmon Ray, W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4336-4352.
- [36] Cunningham, M. F., *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 365-398.
- [37] McLeary, J. B., Klumperman, B., *Soft Matter* **2006**, *2*, 45-53.
- [38] Save, M., Guillauneuf, Y., Gilbert, R. G., *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 693-711.
- [39] Luo, Y., Cui, X., , *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.* **2006**, *44*, 2837-2847.
- [40] Prescott, S. W., Ballard, M.J., Rizzardo, E., Gilbert, R. G., *Macromolecules* **2002**, *35*, 5417-5425.
- [41] Smulders, W. G., Robert G.; Monteiro, Michael J., *Macromolecules* **2003**, *36*, 4309-4318.
- [42] Monteiro, M. J. A., Monique M.; Leeuwen, Bastiaan J.; van Herk,, Alex M.; Destarac, M., *Macromolecules* **2005**, *38*, 1538-1541.
- [43] Monteiro, M. J. S., Marie; Van der Vlist, Jeroen; Gottgens,, M., C., *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.* **2003**, *38*, 4206-4217.
- [44] Ferguson, C. J., Hughes, R.J., Pham, B.T.T., Hawckett, B.S., Gilbert, R.G., Serelis, A.K., Such, C.H., *Macromolecules* **2002**, *35*, 9243-9245.
- [45] Ferguson, C. J., Hughes, R.J., Nguyen, D.P., Binh T.T., Gilbert, R.G., Serelis, A.K., Such, C.H., Hawckett, B.S., *Macromolecules* **2005**, *38*, 2191-2204.
- [46] Sprong, E., Leswin, J. S., Lamb, D. J., Ferguson, C. J., Hawckett, B. S., Pham, B. T., Nguyen, D., Such, C. H., Serelis, A. K., Gilbert, R. G., *Macromol. Symp.* **2005**, *231*, 84-93.
- [47] Bar-Nes, G., Hall, R., Sharma, V., Gaborieau, M., Lucas, D., Castignolles, P., Gilbert, R.G., *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3149-3163.
- [48] Božović-Vukić, J., Mañon, H.T., Meuldijk, J., Koning, C., and Klumperman, B., *Macromolecules* **2007**, *40*, 7132-7139.
- [49] Ganeva, D. E., Sprong, E.B., Hank Warr, G.G., Such, C.H., Hawckett, B.S., *Macromolecules* **2007**, *40*, 6181-6189.
- [50] Leswin, J. S. K., Meuldijk, J., Gilbert, R. G., Van Herk, A. M., *Macromol. Symp.* **2009**, *275-276*, 24-34.
- [51] Rieger, J., Stoffelbach, F., Bui, C., Alaimo, D., Jérôme, C., Charleux, B., *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065-4068.
- [52] Rieger, J., Osterwinter, G., Bui, C., Stoffelbach, F., Charleux, B., *Macromolecules* **2009**, *42*, 5518-5525.
- [53] Rieger, J., Zhang, W., Stoffelbach, F., Charleux, B., *Macromolecules* **2010**, *43*, 6302-6310.
- [54] Bernard, J., Save, M., Arathoon, B., Charleux, B., *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *46*, 2845-2857.
- [55] Dos Santos, A. M., Pohn, J., Lansalot, M., D'Agosto, F., *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1325-1332.

-
- [56] Ji, J., Yan, L., Xie, D., *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *46*, 3098-3107.
- [57] Luo, Y., Wang, X. Zhu, Y., Li, B.G., Zhu, S., *Macromolecules* **2010**, *43*, 7472-7481.
- [58] Manguian, M., Save, M., Charleux, B., *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 399-404.
- [59] Tichagwa, L., Götz, C., Tonge, M., Sanderson, R., Pasch, H., *Macromol. Symp.* **2003**, *193*, 251-260.
- [60] Wang, X., Luo, Y., Li, B., Zhu, S., *Macromolecules* **2009**, *42*, 6414-6421.
- [61] Urbani, C. N., Monteiro, M.J., *Macromolecules* **2009**, *42*, 3884-3886.
- [62] Yeolea, N., Hundiwalea, D., and Janab, T., *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 506-510.
- [63] Boissé, S., Rieger, J., Pembouong, G., Beaunier, P., Charleux, B., *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, n/a-n/a.
- [64] Boisse, S., Rieger, J., Belal, K., Di-Cicco, A., Beaunier, P., Li, M.H., Charleux, B., *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 1950-1952.
- [65] Zhangt, X., Boisse, S., Zhang, W., Beaunier, P., D'agosto, F., Rieger, J., Charleux, B., *Macromolecules* **2011**, *44*, 4149-4158.
- [66] Chaduc, I., Zhang, W., Rieger, J., Lansalot, M., D'Agosto, F., Charleux, B., *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*.
- [67] Haga, Y., Watanabe, T., Yosomiya, R., *Angew. Macromol. Chem.* **1991**, *189*, 23-34.
- [68] Janssen, R. Q. F., Van Herk, A. M., German, A. L., *FATPDEC Congress* **1994**, *22*, 104-118.
- [69] Lorimer, J. P., Mason, T. J., Kershaw, D., Livsey, I., Templeton-Knight, R., *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 392-397.
- [70] Marim De Oliveira, A., Pinto da Silva, M. L. C., Alves, G. M., De Oliveira, P. C., dos Santos, A. M., *Polymer Bulletin* **2005**, *55*, 477-484.
- [71] Oliveira, A. M., Silva, M.L.C.P., Alves, G. M., Santos, A. M., *Polimeros: Ciencia Tecnol.* **2002**, *12*, 123-129.
- [72] Van Herk, A. M., Janssen, R. Q. F., Janssen, E. A. W. G., *Proc. Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol.* **1993**, 219-224.
- [73] Viala, P., Bourgeat-Lamy, E., Guyot, A., Legrand, P., Lefebvre, D., *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 651-661.
- [74] Bourgeat-Lami, E., *Nanoscience and Nanotechnology* **2002**, *2*, 1-24.
- [75] Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4441-4450.
- [76] Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S., *Macromol. Symp.* **2000**, *2000*, 181-198.
- [77] Ganschow, M., Metz, H. J., Rohr, U., Schweikart, K.H., Landfester, K., 2005105931
- [78] Lelu, S., Novat, C., Graillat, C., Guyot, A., Bourgeat-Lami, E., *Polym. Inter.* **2003**, *52*, 542-547.
- [79] Tiarks, F., Landfester, K., Antonietti, M., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 51-60.
- [80] Nguyen, D., Zondanos, H. S., Farrugia, J. M., Serelis A. K., Such C.H., Hawkett, B. S., *Langmuir* **2008**, *24*, 2140-2150.
- [81] Urban, D., and Takamura, K., **2002**, pp. 123-161.
- [82] Tiarks, F., Frechen, T., Kirsch, S., Leuninger, J., Melan, M., Pfau, A., Richter, F., Schuler, B., Zhao, C. L., *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 739-751.
- [83] Tiarks, F., Frechen, T., Kirsch, S., Leuninger, J., Melan, M., Pfau, A., Richter, F., Schuler, B., Zhao, C. L., *Proceedings, 28th Athens, Greece* **2002**, 293-311.
- [84] Ali, S. I., Heuts, J.P.A., Hawkett, B.S., Van Herk, A.M., *Langmuir* **2009**, *25*, 10523-10533.
- [85] Daigle, J., Claverie, J., *J. Nanomater article ID 609184 (2008)*.

-
- [86] Sehgal, A., Lalatonne, Y., Berret, J.-F., Morvan, M., *Langmuir* **2005**, *21*, 9359-9364.
- [87] Lavadiere, C., Dorr, N., Claverie, J. P., *Macromolecules* **2001**, *34*, 5370-5372.
- [88] Loiseau, J., Doërr, N., Suau, J. M., Egraz, J. B., Llauro, M. F., Lavadière, C., Claverie, J., *Macromolecules* **2003**, *36*, 3066–3077.
- [89] Baussard, J. F., Habib Jiwan, J.L., Laschewsky, A., Mertoglu, M., strosberg, J. , *Polymer* **2004**, *45*, 3615-3626.
- [90] Perrier, S., Takolpuckdee, P., *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.* **2005**, *43*, 5347-5393.
- [91] Colver, P. J., Colard, C. A. L., Bon, S. A. F., *J. Am. Chem. Soc* **2008**, *130*, 16850-16851.
- [92] Percy, M. J., Amalvy, J. I., Barthet, C., Armes, S. P., Greaves, S. J., Watts, J. F., Wiese, H. , *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 697-702.
- [93] M. Buback, A. F., C. Barner-Kowollik, I. Lacik, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5439-5448.
- [94] Hosseini Nejad, E., Castignolles, P., Gilbert, R.G., Guillaeneuf, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *46*, 2277–2289.
- [95] Pelet, J. M., Putnam, D., *Macromolecules* **2009**, *42*, 1494–1499.
- [96] Xu, X., Smith, A. E., Kirkland, S. E., McCormick, C. L. , *Macromolecules* **2008**, *41*, 8429-8435.

Chapitre IV
Partie expérimentale

IV PARTIE EXPERIMENTALE : MODES OPERATOIRES ET APPAREILLAGES

Dans ce chapitre, nous allons décrire les conditions opératoires utilisées dans les différentes étapes qui concernent la préparation des latex nanocomposites d'une part et les méthodes d'analyse et les différents types d'appareils employés d'autre part.

IV.1 Réactifs commerciaux

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le Tableau IV-1 en fonction de leur catégorie : amorceurs radicalaires, monomères ou autres. Il est à noter que les monomères ont été utilisés tels quels.

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des différents réactifs utilisés

Nom	Abréviations	Fournisseur, pureté
Amorceurs		
Acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)	ACPA	Fluka > 98 %
dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane)	AIBA	Fluka > 99%
Monomères		
Styrène	S	Acros, 99 %
Méthacrylate de méthyle	MMA	Acros, 99 %
Acrylate de n-butyle	ABu	Acros, 99 %
Acide méthacrylique	AMA	Acros, 99,5%
Acide acrylique	AA	Aldrich, 99%
Méthacrylate de n-butyle	MABu	Aldrich, 99%
Autres		
Propanethiolate de sodium	-	Aldrich, 95%
disulfure de carbone	CS ₂	Acros, 99,9%
Ferricyanure de potassium	K ₃ FeCN ₆	Aldrich, 99%
Sulfate de magnésium	MgSO ₄	SDS, >98%
1,3,5-trioxane	-	Fluka, >99%
Solution d'hydroxyde de sodium	1N NaOH _{aqueux} 0,1N NaOH _{aqueux}	Acros
triméthylsilyldiazométhane en solution dans l'éther diéthylique (2M)	(CH ₃) ₃ SiCHN ₂	Aldrich
Oxyde de deutérium	D ₂ O	Euriso-top, 99,5%
Chloroforme deutéré	CDCl ₃	Euriso-top, 99,8%
Diméthylsulfoxyde	DMSO	Euriso-top
Octadécyle d'acrylate	ODA	Aldrich, 97%

IV.2 Modes opératoires

IV.2.1 **Elaboration de latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO₂ par polymérisation en miniémulsion**

IV.2.1.1 Elaboration de miniémulsions de « Pickering » stabilisées par des nanoparticules de CeO₂.

La phase aqueuse est obtenue en diluant le sol de CeO₂ par de l'eau désionisée à la concentration désirée. La phase organique est composée de MMA, d'ODA et d'AMA. Les deux phases sont ensuite mélangées, agitées à l'aide d'un barreau magnétique puis soniquées pendant 5min à l'aide d'une sonde à ultrasons Bioblock Vibracell (67% de 757 W). Les gouttelettes obtenues sont caractérisées par diffusion dynamique de la lumière (DDL) et par cryo-MET.

IV.2.1.2 Polymérisation des émulsions de « Pickering »

La miniémulsion est introduite dans un réacteur en verre (250 mL) équipé d'une double enveloppe portée à la température désirée par circulation d'eau et surmontée d'un réfrigérant. L'agitation mécanique (360 tour.min⁻¹) est assurée par une pale en verre. Le mélange est dégazé sous courant d'azote pendant 30 min à 70°C. L'ajout de l'amorceur (AIBA : 1%ⁱ/MMA (en poids), dissout dans 5 g d'eau) sous forme d'une solution aqueuse dégazée par bullage d'azote marque le temps zéro de la polymérisation. Des prélèvements de 5 mL, effectués toutes les 10 min sous azote à travers un septum et à l'aide d'une seringue, sont placés quelques minutes dans un bain d'eau glacée pour stopper la polymérisation. Ainsi, la cinétique est suivie au cours du temps en déterminant la conversion par gravimétrie. La taille des particules est mesurée par DDL et la morphologie est caractérisée par MET et cryo-MET.

ⁱ Remarque tous les pourcentages employés au cours ce travail correspondent à des pourcentages en poids.

Tableau IV-2 : Exemple d'une formulation

Constituant	Ingrédients	Masse (g)
Phase aqueuse	Eau	100
	CeO ₂	7
Monomères	MMA	20
	AMA	0,24
Agent hydrophobe	ODA	0,8
Amorceur	AIBA	0,2

IV.2.2 Elaboration de latex nanocomposites stabilisés par des nanoparticules de CeO₂ par polymérisation en émulsion

IV.2.2.1 Complexation du sol de CeO₂ par l'AMA

Une solution de CeO₂ de 10% de TS est préparée dans l'eau. En parallèle, des solutions d'AMA, sont préparées dans l'eau dans une gamme de concentration comprise entre 0,05 jusqu'à 5 g d'AMA/100 g eau et mélangées avec 5,5 g de la solution de CeO₂ préparée de façon à obtenir un TS_f de 5%. Les solutions sont ensuite agitées pendant une heure. La taille des nanoparticules est mesurée par DDL pour les quantités d'AMA introduites correspondant à des sols qui ne décantent pas c'est-à-dire inférieures à 7 $\mu\text{mol.m}^{-2}$. 1,5 mL du mélange sont prélevés pour faire les mesures de taille et le reste est centrifugé à 50 000 tour.min^{-1} pendant 2h afin de précipiter toute la quantité de CeO₂ complexée par l'AMA. A l'issue de la centrifugation, le surnageant est séparé du culot et analysé par spectroscopie UV-visible.

IV.2.2.2 Polymérisation du MMA dans l'eau

La complexation des nanoparticules de CeO₂ par l'AMA se fait comme suit. Le sol de CeO₂ est tout d'abord dilué dans l'eau à la concentration désirée. Une solution aqueuse d'AMA est ensuite ajoutée au sol de CeO₂ dilué en quantité telle que la concentration en AMA introduit soit égale à 1,9 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de CeO₂. Le mélange est agité pendant 1h avant de l'introduire dans le réacteur pour garantir une distribution homogène de l'AMA sur la surface des nanoparticules de CeO₂. Dans un réacteur en verre (250 mL) équipé d'une double enveloppe porté à la température désirée par circulation d'eau et surmontée d'un réfrigérant, le mélange ainsi préparé et 20 g de MMA sont introduits. L'agitation mécanique (360 tpm) est assurée par une pale en verre munie d'un moteur mécanique. Le mélange est dégazé sous courant

d'azote pendant 30 min. Le réacteur est ensuite chauffé à 70°C par circulation d'eau. L'ajout de l'AIBA sous forme d'une solution aqueuse dégazée par bullage d'azote (0,2 g dissout dans 5 g d'eau) à 70°C marque le temps zéro de la polymérisation. Des prélèvements de 5 mL effectués toutes les 10 min sous azote à travers un septum et à l'aide d'une seringue sont placés quelques minutes dans un bain d'eau glacée. Ainsi, la cinétique est suivie au cours du temps en déterminant la conversion par gravimétrie. La taille des particules est mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

Tableau IV-3 : Exemple d'une formulation

Constituant	Ingrédients	Masse (g)
Phase aqueuse	Eau	100
	CeO ₂	7
	AMA	0,24
Monomères	MMA	20
Amorceur	AIBA	0,2

IV.2.2.3 Dialyse du sol de CeO₂

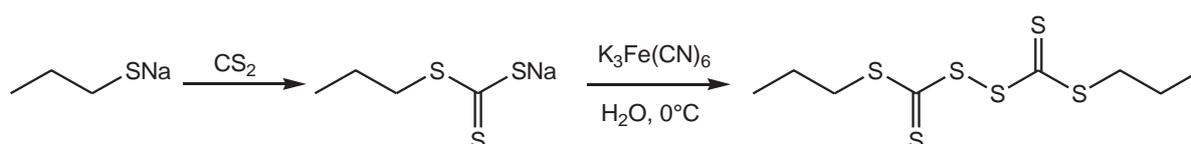
La dialyse est une technique qui permet de séparer des substances en utilisant leur capacité respective à franchir les pores d'une membrane dont les dimensions sont inférieures aux dimensions macromoléculaires. Dans notre cas nous avons utilisé cette méthode pour éliminer les ions Ce³⁺ initialement contenus dans le sol acide. Le dialyseur le plus simple est constitué par un tube de dialyse rempli aux deux tiers par le sol de CeO₂ à dialyser et fermé à ses deux extrémités par des pinces. Le boudin ainsi obtenu est suspendu verticalement dans un cristalliseur rempli d'une solution aqueuse d'acide nitrique (pH = 1,9) fréquemment renouvelée. Les ions Ce³⁺ à l'intérieur de la membrane et les ions NO₃⁻ à l'extérieur traversent la membrane en sens inverse jusqu'à atteindre un état d'équilibre où la composition en Ce³⁺ et NO₃⁻ est la même de chaque côté de la membrane. Ainsi, à condition d'introduire régulièrement de l'acide nitrique à l'extérieur de la membrane afin de déplacer l'équilibre, la suspension de CeO₂ s'appauvrit régulièrement en ion Ce³⁺. Une membrane Spectra/Por1 de 25,5 mm de diamètre, résistante au pH de la dispersion et présentant un seuil de coupure de 6000 à 8000 Da (1Da = 1 g.mol⁻¹) imperméable aux colloïdes a été utilisée.

IV.2.3 Encapsulation de nanoparticules de CeO₂ via le procédé RAFT

IV.2.3.1 Synthèse de l'agent de transfert : l'acide 4-cyano 4-(propyl sulfanyl thiocarbonyl) sulfanyl pentanoïque (PTTCA)

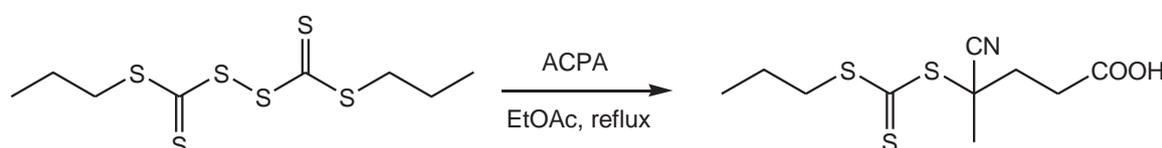
Cet agent de transfert moléculaire a été synthétisé en deux étapes.

1^{ère} étape :



La réaction est effectuée sous argon. Du propanethiolate de sodium (6,83 g ; 0,062 mol) est dissous dans 90 mL de THF distillé. 1,2 équivalents de CS₂ (6,05 g ; 0,079 mol) sont ensuite ajoutés goutte à goutte à 0°C à cette solution. Le mélange est agité pendant 1h à 0 °C puis à température ambiante. Un produit jaune est alors obtenu et filtré. Le THF est ensuite évaporé sous vide. Un solide jaune orangé est alors obtenu, puis dissout dans 15 mL d'eau distillée. Une solution de 1,15 équivalents de ferricyanure de potassium (25,39 g ; 0,076 mol) dans environ 70 mL d'eau distillée est ajoutée goutte à goutte à 0°C. Après la fin de l'addition, le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Puis du diéthyléther (100 mL) est ajoutée au mélange pour extraire la phase organique. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois avec du diéthyléther (60 mL). Les phases organiques sont regroupées puis séchées sur du MgSO₄ anhydre. L'éther est évaporé et une huile orange est obtenue (m = 7,98 g ; rendement = 80%).

2^{ème} étape :



La réaction est effectuée sous argon. L'huile rouge obtenue (7,98 g ; 0,026 mol) précédemment est dissoute dans 130 mL d'acétate d'éthyle. 1,1 équivalents d'ACPA (8,30 g ; 0,055 mol) sont alors introduits. Le milieu est placé au reflux d'acétate d'éthyle toute la nuit à 98°C. Le lendemain, le solvant est évaporé sous vide. Une purification sur colonne est

effectuée (éluant : diéthyl éther/heptane : 1/2) puis l'agent de transfert est extrait à l'aide d'acétate d'éthyle pur. Le solvant est finalement évaporé. Une huile orange est obtenue (m = 8,45 g ; rendement = 58%).

RMN du ^1H (CDCl_3 , 250MHz, δ ppm) : 3,27-3,31 (t, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{-S}}$) ; 2,40, 2,70 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{-COOH}}$) ; 1,86 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$); 1,73-1,76 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$); 0,97-1,03 (t, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$).

IV.2.3.2 Synthèse et purification des macro-agents RAFT

Au cours de cette thèse, des macro-agents RAFT fonctionnalisés trithiocarbonate de différents types ont été synthétisés :

- Des poly(acide acrylique) : PAA-PTTCA
- Des poly(acide méthacrylique) : PAMA-PTTCA
- Des copolymères statistiques constitués d'acide acrylique (AA) et d'acrylate de butyle (ABu) : P(AA_{50%}-co-ABu_{50%})-PTTCA
- Des copolymères statistiques constitués d'acide méthacrylique (AMA) et de méthacrylate de butyle (ABu): P(AMA_{50%}-co-MABu_{50%})-PTTCA.

Les protocoles expérimentaux étant similaires, seuls deux exemples types de synthèse de PAA et P(AA_{50%}-co-ABu_{50%})-PTTCA sont donnés par la suite. Dans chaque cas, des suivis cinétiques ont préalablement été réalisés de manière à déterminer le temps auquel les polymérisations doivent être arrêtées afin de synthétiser des macro-agents RAFT ayant la masse molaire désirée.

IV.2.3.2.1 Synthèse du macro-agent RAFT PAA-PTTCA

La polymérisation de l'AA (10 g ; 0,139 mol) est réalisée en présence d'ACPA en tant qu'amorceur (113 mg ; 4×10^{-4} mol) et de PTTCA en tant qu'agent RAFT moléculaire (1,1 g ; $3,98 \times 10^{-3}$ mol) dans 20 g d'éthanol. Une référence interne, le 1,3,5-trioxane (2,1 g ; $2,32 \times 10^{-2}$ mol) est ajouté pour la détermination de la conversion par analyse par de RMN du ^1H . Le mélange est introduit dans un ballon, qui est fermé, puis l'oxygène est évacué par un bullage d'azote modéré pendant 30 minutes (au minimum), sous agitation magnétique. Après les 30 minutes de bullage, le ballon est immergé dans un bain d'huile préchauffé à la température de polymérisation (70°C) sous une agitation de 250 à 300 tour.min⁻¹. Des prélèvements réguliers sont effectués lorsqu'un suivi cinétique est réalisé. La réaction est stoppée par refroidissement

des échantillons prélevés ou du ballon dans un bain de glace. Les conversions sont déterminées par RMN du ^1H dans D_2O et l'analyse des masses molaires moyennes en nombre et de leur distribution est effectuée par SEC. Le polymère obtenu a été précipité dans le diéthyl éther (10 fois le volume de solution de polymère à précipiter) puis séché sous vide.

La synthèse du PMAM- PTTCA a été effectuée d'une manière analogue, mais en remplaçant l'éthanol par du méthanol et la polymérisation a été effectuée à 60°C .

IV.2.3.2.2 Synthèse du copolymère statistique $\text{P}(\text{AA}_{50\%}\text{-}co\text{-ABu}_{50\%})\text{-PTTCA}$

La copolymérisation de l'AA (1,62 g ; 0,023 mol) et de l'ABu (2,87 g ; 0,022 mol) est réalisée en présence d'ACPA en tant qu'amorceur (49 mg ; $1,75 \times 10^{-4}$ mol) et de PTTCA en tant qu'agent RAFT moléculaire (0,489 g ; $1,77 \times 10^{-3}$ mol) dans 10 g de 1,4 dioxane. Une référence interne, le 1,3,5-trioxane (0,67 g ; $7,43 \times 10^{-3}$ mol) est ajouté pour la détermination de la conversion par analyse par RMN du ^1H . Le mélange est introduit dans un ballon, qui est fermé, puis l'oxygène est évacué par un bullage d'azote modéré pendant 30min (au minimum), sous agitation magnétique. Après les 30 minutes de bullage, le ballon est immergé dans un bain d'huile préchauffé à la température de polymérisation (70°C) sous une agitation de 250 à 300 $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$. Des prélèvements réguliers sont effectués lorsqu'un suivi cinétique est réalisé. La réaction est stoppée par refroidissement des échantillons prélevés ou du ballon dans un bain de glace. Les conversions sont déterminées par RMN du ^1H dans le CDCl_3 et l'analyse des masses molaires moyennes en nombre et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique. Le polymère obtenu a été séché sous vide. La synthèse du copolymère $\text{P}(\text{AMA}_{50\%}\text{-}co\text{-MABu}_{50\%})\text{-PTTCA}$ a été effectuée selon le même protocole.

IV.2.3.3 Méthylation des macro-agents RAFT comportant des fonctions carboxylique

Afin de pouvoir analyser les polymères par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF, il est nécessaire de transformer les fonctions acide carboxylique présentes dans certains polymères en fonctions ester. Le produit utilisé est le triméthylsilyldiazométhane. L'échantillon à analyser est dissous dans un mélange THF/eau. L'eau est nécessaire pour aider à solubiliser le polymère et sa proportion doit être d'autant plus importante que le nombre d'unités acide est grand. Dans le cas où les fonctions acide sont sous forme carboxylate, il est nécessaire d'ajouter une quantité suffisante d'une solution de HCl. La solution jaune de triméthylsilyldiazométhane est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel et un dégagement gazeux (N_2) se produit instantanément. La coloration jaune du milieu s'estompe

alors peu à peu et il est alors nécessaire de rajouter du triméthylsilyldiazométhane jusqu'à ce que la coloration jaune persiste et que le dégagement gazeux ait disparu (signe que le triméthylsilyldiazométhane a été introduit en excès). La solution est ainsi laissée à agiter durant trois à quatre heures. La solution est ensuite laissée à évaporer. Le polymère séché est directement dissous dans le THF pour être analysé par CES.

IV.2.3.4 Complexation des nanoparticules de CeO₂ par le PAA-PTTCA

Une solution de CeO₂ de TS = 2% est préparée dans l'eau. En parallèle des solutions de 4 g de PAA-PTTCA sont préparées dans l'eau dans une gamme de concentration comprise entre 0,1 jusqu'à 10 g de PAA-PTTCA/100 g eau et mélangées avec 4 g de la solution de CeO₂ préparée de façon à obtenir un TS_f de 1% et un pH = 2,6. Les solutions sont ensuite agitées pendant une heure. 4 mL du mélange sont prélevés pour redisperser le mélange à pH = 8 avec NaOH (0,1 N) et les tailles sont mesurées par DDL. Le reste est centrifugé à 50 000 tour.min⁻¹ pendant 2 h afin de précipiter toute la quantité de CeO₂ complexée par le PAA-PTTCA. A l'issue de la centrifugation, le surnageant est séparé du culot et analysé par analyse élémentaire.

La complexation du PMAM sur les nanoparticules de CeO₂ a été effectuée d'une manière analogue.

IV.2.3.5 Complexation des nanoparticules de CeO₂ par le P(AA-co-ABu)-PTTCA

Une solution de CeO₂ de TS = 2% est préparée dans l'eau. Une solution de P(AA-co-ABu)-PTTCA (200g.L⁻¹) est préparée dans l'eau avec du NaOH (0,1 N) à pH 7. En parallèle des solutions de 5 g de P(AA-co-ABu)-PTTCA sont préparées dans l'eau dans une gamme de concentration comprise entre 0,1 jusqu'à 5 g de PAA-PTTCA/100 g eau et mélangées avec 5 g de la solution de CeO₂ préparée de façon à obtenir un TS_f de 1%. Les solutions sont ensuite agitées pendant 1 h. 5 mL du mélange sont prélevés pour redisperser le mélange à pH = 8 en introduisant 10 g d'eau avec NaOH (0,1 N). Avant de mesurer la taille par DDL, le sol complexé est soniqué pendant 10 min à 30% d'amplitude. Le reste est centrifugé à 50 000 tour.min⁻¹ pendant 2h afin de précipiter toute la quantité de CeO₂ complexée par le PAA-PTTCA. A l'issue de la centrifugation, le surnageant est séparé du culot et analysé par analyse élémentaire.

La complexation du P(AMA-co-MABu)-PTTCA sur les nanoparticules de CeO₂ a été effectuée d'une manière analogue.

IV.2.3.6 Polymérisation en émulsion en mode semi-continu en présence d'une dispersion colloïdale de CeO₂/macro-agent RAFT dans l'eau

Une dispersion de CeO₂ stabilisée par des chaînes de macro-agent RAFT à pH 8, de l'ACPA (7 mg), 10 g d'eau sont introduits dans un ballon tricol de 25 mL. Le mélange est soumis à un bullage d'azote modéré durant 30 min, sous agitation magnétique. En parallèle une solution contenant du monomère est soumise à un dégazage d'azote pendant 30 minutes. Le ballon est immergé dans un bain d'huile préchauffé à la température de polymérisation (70°C). Ensuite 2,5 g du monomère sont introduits dans le ballon à l'aide d'un titronic pendant 5 h avec un débit d'ajout égal à 0,5 g.h⁻¹. Des prélèvements réguliers sont effectués au cours de la réaction. La polymérisation est stoppée par refroidissement du ballon dans un bain de glace. La conversion en monomère est suivie par gravimétrie.

IV.2.4 Détermination de la conversion par gravimétrie

La gravimétrie est une technique classique utilisée pour déterminer la conversion globale classique lors des polymérisations. Le principe repose sur le fait que les monomères sont volatils contrairement au polymère. Une précaution est nécessaire lorsque d'autres composés non volatils sont présents. En pratique, une masse précisément pesée d'émulsion ou de solution (environ 0,5 g) est placée sous extraction d'air à température ambiante puis dans une étuve à 110 °C jusqu'à masse constante. La valeur de l'extrait sec permet d'accéder à la conversion en monomère (x) au moyen de la relation suivante :

$$x = \frac{\tau_{polymère}}{\tau_{sol}} = \frac{ES - \tau_{NV}}{\tau_{sol}} \quad \text{IV-1}$$

où x est la conversion en monomère, $\tau_{polymère}$, le taux de polymère expérimental, τ_{sol} , le taux de polymère théorique à conversion totale (masse initiale de monomère/masse totale), ES, l'extrait sec (proportion de produit solide dans le milieu) et τ_{NV} , le taux de composés non volatils (hors polymère).

Remarque : Les conversions déterminées par gravimétrie correspondent à des conversions massiques.

IV.3 Méthodes d'analyses utilisées

IV.3.1 Mesure de la taille des particules par diffusion dynamique de la lumière (DDL)

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées sur l'appareil NanoZS de la société Malvern. Elles ont été effectuées à un angle fixe de 90° dans une cuve rectangulaire. Une fonction d'auto-corrélation de la fonction intensité $I(t)$ permet de relier l'intensité diffusée par une particule et son coefficient de diffusion via la relation de Stokes-Einstein. La grandeur mesurée est le rayon hydrodynamique qui tient compte de la couche de solvation en surface des particules, et donne donc une valeur supérieure à la taille réelle des objets. Il est donc nécessaire de diluer la suspension afin de ne pas restreindre les couches de solvation des particules. En pratique, deux à trois gouttes de la solution colloïdale à 0,2 mol.L⁻¹ sont diluées dans 2 mL d'eau distillée. Le milieu ne doit plus être diffusant à l'œil. Le solvant est ici l'eau, son indice de réfraction est de 1,33 et sa viscosité de 0,89 cP (= 8,9.10⁻⁴ Pl).

IV.3.2 Mesure du potentiel zêta des nanoparticules de CeO₂

Les mesures de potentiel Zêta ont été réalisées sur le NanoZS de la société Malvern. La mobilité des particules est mesurée par électrophorèse. Le potentiel zêta est déduit de la mobilité, μ , à l'aide de la relation suivante :

$$\zeta = \frac{4\pi\mu\eta}{\varepsilon} \quad \text{IV-2}$$

Où η correspond à la viscosité du solvant (1 cp pour l'eau) et ε la constante diélectrique du milieu (80 pour l'eau). Avant d'effectuer les mesures, les échantillons ont été dilués dans une solution de KCL de force ionique constante égale à 0,01 mol.L⁻¹.

IV.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformé de Fourier Protégé 460 de Nicolet. En routine, pour des spectres en transmission, il est utilisé entre 4000 et 400 cm⁻¹, avec une résolution de 4 cm⁻¹ sous atmosphère d'azote. Pour pouvoir effectuer les mesures, le composé

est séché à l'étuve à 100°C. Une faible quantité d'échantillon est finement moulue avec le bromure de potassium afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. La poudre est récupérée et le mélange est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

IV.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Ces expériences ont été réalisées par Ruben Vera au centre de diffractométrie Henri Longchambon à l'université Claude Bernard – Lyon 1. Cette technique nous a permis de déterminer la structure cristalline des nanoparticules de CeO₂. Avant d'effectuer l'analyse, la solution colloïdale de CeO₂ a été préalablement séchée à 110°C et le diagramme de diffraction des rayons X a été effectué sur une poudre en configuration Bragg-Brentano sur un diffractomètre BRUKER® D8 Advance à anode de cuivre. La longueur d'onde de la raie α_1 à considérer est de 1,5406 Å. Par comparaison avec une base de données de produits de référence, les phases cristallisées des nanoparticules de CeO₂ à plus de 5% massique ont pu être identifiées.

IV.3.5 Diffusion centrale des rayons X

Les mesures ont été effectuées par Antoine Thill (LIONS/CEA Saclay). Cette technique nous a permis de déterminer les paramètres structuraux des suspensions colloïdales telles que la taille et la forme des objets avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

Rappel théorique

Dans une expérience de diffusion des rayonnements, l'échantillon est éclairé par un faisceau incident de longueur d'onde λ et on mesure la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion θ .

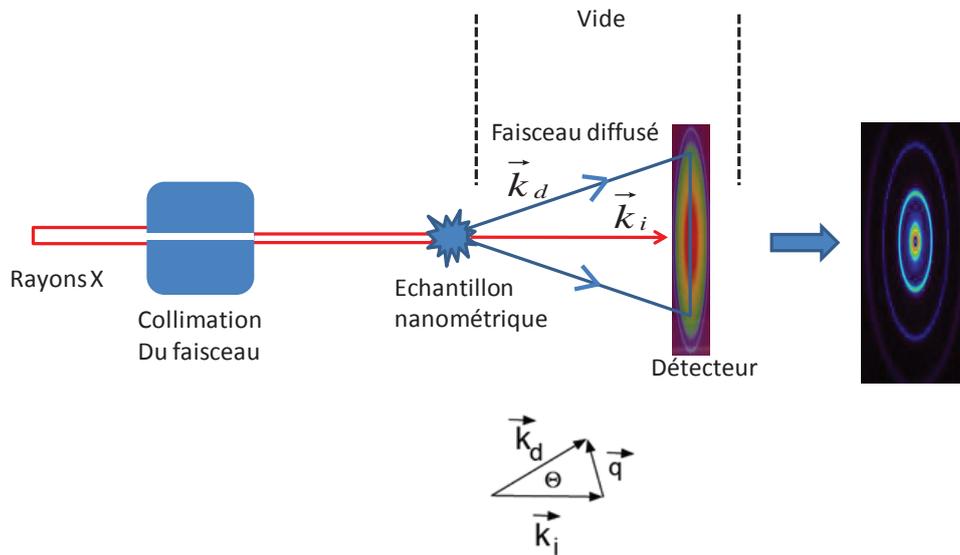


Schéma IV-1 : Principe d'une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles.

La dépendance en θ est traduite par le vecteur de diffusion, \vec{q} , qui permet de regrouper sur une même courbe d'intensité diffusée les informations acquises pour différentes valeurs de λ et de θ . Le module du vecteur de diffusion, q , est relié à l'angle de diffusion θ et à la longueur d'onde λ par la relation IV-3.

$$q(\text{nm}^{-1}) = |\vec{q}| = |\vec{k}_d - \vec{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{IV-3}$$

Où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont les vecteurs d'onde des faisceaux incidents et diffusés, respectivement.

On peut donc en déduire que q a pour dimension l'inverse d'une longueur. En tenant compte de la valeur de la longueur d'onde incidente qui est comprise entre 0,2 et 2 Å pour les rayons X et de la distance entre l'échantillon et le détecteur qui est comprise entre 1 et 7 m, il est possible d'atteindre des valeurs de q comprises entre $2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$.

Dans ces conditions, on peut mesurer des objets de taille $R \sim 1/q$, c'est-à-dire comprise entre 20 et 5000 Å et caractériser des interactions entre objets avec des distances caractéristiques, d , données par l'équation IV-4.

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad \text{IV-4}$$

Dans le cas des expériences réalisées au LIONS, l'énergie du faisceau incident est de 8,04 keV, soit une longueur d'onde de 1,54 Å. La distance échantillon détecteur est de 120 cm. La dimension du détecteur permet de couvrir une gamme en q de 10^{-2} à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Les mesures

effectuées sont donc adaptées à la caractérisation d'objets nanométriques ayant des tailles inférieures à la centaine de nanomètres.

De façon générale l'intensité diffusée par N particules identiques de volume V_p placées dans un volume total V est donnée par l'équation IV-5 :

$$I(q) = \frac{N}{V} V_p^2 (\Delta\rho)^2 P(q)S(q) \quad \text{IV-5}$$

Où $\Delta\rho$ est la différence de densité de longueur de diffusion entre le solvant et les objets diffusants. Les rayons X sont des photons de haute énergie qui interagissent avec tous les électrons de l'échantillon. Le pouvoir diffusant est donc simplement le produit de la densité électronique par la longueur de diffusion de l'électron (facteur de Thomson $b = 0,282 \cdot 10^{-14}$ m). $P(q)$ et $S(q)$ sont respectivement le facteur de forme et le facteur de structure de l'objet. Le facteur de structure $S(q)$ correspond aux interférences causées par les corrélations entre les positions des particules et permet de caractériser l'état de dispersion des objets (agrégation, répulsion, etc). Dans le cas de systèmes dilués les positions des particules deviennent indépendantes les unes des autres et $S(q)$ tend vers 1. L'expression de $I(q)$ se simplifie en IV-6 :

$$I(q) = \phi V_p (\Delta\rho)^2 P(q) \quad \text{IV-6}$$

Avec $\phi = \frac{N}{V} V_p$

Ainsi, pour des systèmes dilués, toutes les informations structurelles sur les objets diffusants sont contenues dans le facteur de forme $P(q)$, d'où son importance capitale notamment pour la modélisation de courbes expérimentales.

Le facteur de forme rend compte de la forme d'un objet individuel et tend vers 1 aux petits q . Il existe différentes expressions du facteur de forme suivant le type d'objet considéré. Par exemple, le facteur de forme $P(q)$ d'une sphère dure de rayon R, s'écrit:

$$P(q) = \left(\frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right)^2 \quad \text{IV-7}$$

Aux moyennes et aux grandes valeurs de q , cette fonction présente dans sa décroissance des oscillations dues aux fonctions cosinus et sinus. L'amplitude de ces oscillations diminue quand la distribution de taille des objets s'élargit. Pour tenir compte de la polydispersité en taille des objets diffusants, il est nécessaire d'introduire une fonction de distribution.

Il existe des expressions analytiques pour de nombreuses formes simples (ellipsoïdes, cube, cylindre, tore ...). Lorsqu'un objet est composé d'un ensemble de P sphères, il est possible de modéliser sa diffusion par la formule dite de Debye :

$$P_4(q) = \frac{1}{M_4^2} \sum_{j=1}^P M_3(i)M_3(j)F_3(q,i)F_3(q,j) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad \text{IV-8}$$

où M_i , F_i sont respectivement le pouvoir diffusant et le facteur de forme de la sphère i . M est égal à la somme des pouvoirs diffusants des P sphères.

Aux grands vecteurs de diffusion, lorsque le contraste de densité de longueur de diffusion présente une frontière marquée entre les objets diffusants et le solvant, l'intensité diffusée a pour limite IV-9 :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{2\pi(\Delta\rho)^2}{q^4} \frac{S}{V} \quad \text{IV-9}$$

L'intensité décroît alors comme q^{-4} (loi de Porod) et la pente de la droite donne accès à la surface spécifique des objets diffusants.

IV.3.6 Surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller)

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, unité mixte CNRS/CPE Lyon (UMR2214). Cette technique est très utilisée pour caractériser des matériaux qui se présentent sous la forme de poudres finement divisées. Elle consiste en la mesure du volume d'azote adsorbé en fonction de la pression d'azote. D'après le modèle BET, la fonction $P/[V.(P_0-P)]$ varie linéairement avec P/P_0 aux basses pressions d'azote, selon la loi IV-10 :

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{AV_0C} + \frac{C-1}{AV_0C} \frac{P}{P_0} \quad \text{IV-10}$$

Où P est la pression d'azote à l'équilibre, V le volume d'azote adsorbé, P_0 la pression de vapeur saturante et V_0 le volume nécessaire pour recouvrir une unité de surface par une monocouche d'azote ($0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$).

En traçant $\frac{P}{V(P-P_0)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, il est possible de déterminer V_0 .

La surface spécifique est déterminée en prenant un encombrement pour la molécule d'azote de $16,4 \text{ \AA}^2$. La surface s'exprime alors à l'aide de la relation suivante :

$$S_{spé} = 4,37 \times V_0 \quad \text{IV-11}$$

IV.3.7 Microscopie électronique

IV.3.7.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les études de MET ont été réalisées au Centre Technologique des microstructures (CTμ) de l'université Claude Bernard Lyon 1 à l'aide d'un microscope Philipps CM120. En MET, les images sont la projection d'un échantillon irradié par un courant d'électrons accélérés qui sont diffusés par le potentiel atomique de Coulomb du matériau. Une image fortement agrandie est obtenue grâce à un système sophistiqué de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons et l'échantillon sont responsables de contrastes dans l'image. Les échantillons sont préparés par dépôt d'une suspension sur une grille de cuivre recouverte de carbone à température ambiante qui est ensuite séchée à l'aide d'un papier absorbant.

Lorsque la température de transition vitreuse des particules de polymère est inférieure à la température ambiante comme c'est le cas du PABu et du P(MMA-co-ABu), les particules peuvent coalescer sur la grille au cours du dépôt ou au cours de l'observation. Dans ce cas on a eu recours à la cryo-MET.

IV.3.7.2 Cryomicroscopie électronique en transmission (cryo-MET)

Les expériences de cryo-MET ont été réalisées par J.-L. Putaux au Centre de Recherches sur la Macromolécule Végétale (CERMAV) à Grenoble. Cette technique consiste à congeler très rapidement un film mince de la suspension et à observer les particules figées à l'intérieur de la glace vitreuse, à basse température (-180°C)^[1, 2]. Une goutte de la suspension est déposée à la surface d'une grille de cuivre supportant une membrane de carbone à trous (NetMesh, Pelco) et tenue par une pince dans la "guillotine" d'une station Leica EM-CPC. Le liquide en excès est alors absorbé à l'aide d'un papier filtre. La grille est immédiatement plongée dans l'éthane liquide (-171°C), placée sur un porte-échantillon Gatan 626, refroidi au préalable par de l'azote liquide, puis transférée dans le microscope. Nos échantillons ont été observés à -

180°C, sous faible illumination, au moyen d'un microscope Philips CM200 "Cryo" fonctionnant à une tension de 80 kV. Les images ont été enregistrées sur des plans-films Kodak SO163 en utilisant la procédure "Low Dose" de Philips permettant de limiter les dégâts d'irradiation dans l'échantillon avant l'enregistrement des clichés.

D'autres expériences ont été réalisées en déposant une goutte de suspension diluée sur un film de carbone continu, préalablement traité dans un plasma pour rendre sa surface hydrophile. Après quelques minutes, l'excès d'eau est absorbé et la grille est montée sur le porte-objet à température ambiante. Une fois transféré dans le microscope, le porte-objet est refroidi par de l'azote liquide. Les particules sont donc observées à sec et à basse température, posée sur le carbone. Ceci permet de limiter la déformation des particules par chauffage sous l'effet de l'irradiation électronique et d'enregistrer des images plus contrastées puisqu'il n'y a pas de glace environnant des objets. Cette technique n'est applicable que si les particules ne sont pas trop molles et déformables durant le séchage à température ambiante comme c'est le cas du PMMA.

IV.3.7.3 Ultramicrotomie

Les expériences ont été réalisées au Centre Technologique des microstructures (CT μ) de l'université Claude Bernard Lyon 1. Cette technique permet l'obtention d'une lame mince d'épaisseur constante (de 30 à 150 nm) aussi appelée coupe ultrafine. Après séchage de l'échantillon à l'étuve à 110 °C, la poudre ainsi obtenue est incluse dans une résine époxy. Après polymérisation, l'échantillon est coupé en tranches ultrafines par le tranchant d'un couteau de diamant. Les échantillons sont ensuite placés sur une grille en cuivre (grillage 200 avec Formvar) et observés après séchage à l'aide d'un microscope Philips CM 120 à 80 kV.

IV.3.7.4 MET haute résolution (MEHR)

Les échantillons pour les observations en MET dans ses modes conventionnels, haute résolution (MEHR) et analyse chimique (STEM-EDX) sont préparés en mettant en suspension quelques milligrammes de poudre dans de l'éthanol. Cette solution est ensuite plongée dans une cuve à ultrasons afin de désagglomérer les entités constitutives de cette poudre. Quelques gouttes de ce mélange sont alors déposées sur une grille en cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une membrane de carbone qui, par adhésion, retient les particules du matériau à observer. Les grilles sont enfin séchées 15 minutes à l'air.

Les caractérisations par METHR ont été réalisées par E. Duguet à l'ICMCB de Bordeaux à l'aide d'un microscope JEOL 2200 FS équipé d'un canon à émission de champ travaillant à 200 kV pour une résolution ponctuelle de 0,23 nm. Les clichés de MEHR ont été enregistrés à l'aide d'une caméra GATAN Ultrascan CCD 2k x 2k et les traitements post-observation réalisés grâce au logiciel Digital Micrograph®. Les spectres ainsi que les cartographies EDX ont été acquis sur ce même appareil par l'intermédiaire d'un détecteur JEOL.

Afin d'être représentatifs de la globalité du matériau étudié, nous avons multiplié les observations sur plusieurs échantillons et plusieurs zones d'un même échantillon. Nous ne montrerons dans ce manuscrit, par soucis de concision, que les images les plus représentatives de nos expériences.

IV.3.8 Analyse thermogravimétrique différentielle (ATG)

Les mesures ATG ont été réalisées sur une TGA/DSC 1 de Mettler Toledo équipée à la fois d'une microbalance (précision 10^{-7} g) et d'un capteur DSC qui permet de suivre le flux de chaleur. Avant d'effectuer les mesures, les échantillons ont été centrifugés à $15000 \text{ tour}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 1 h afin d'éliminer les particules de CeO_2 libres en suspension (c'est-à-dire l'excès de CeO_2 qui n'a pas participé à la stabilisation des particules de latex). Les échantillons sont portés à 800°C sous flux d'azote avec une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Les différentes pertes de masse observées ont été identifiées et quantifiées pour chacun des échantillons analysés.

IV.3.9 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n), les masses molaires moyennes en masse (M_w) ainsi que les indices de polymolécularité (M_w/M_n) ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF. Les mesures sont réalisées avec un système composé d'une pompe Waters HPLC 515 et d'un passeur d'échantillon, 717 Plus (Waters). Une précolonne (PLgel 5 μm) et trois colonnes ($3 \times$ PLgel 5 μm Mixed C ($300 \times 7,5 \text{ mm}^2$)) thermostatées à 30°C sont utilisées avec comme éluant le THF, avec un débit de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Un réfractomètre Waters 410 est utilisé pour la détection et les masses molaires moyennes obtenues sont issues d'une calibration conventionnelle basée sur un étalonnage réalisé avec des standards de PMMA provenant de Polymer Laboratories. La concentration des échantillons injectés est de $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Enfin, le logiciel utilisé pour le traitement des chromatogrammes est le logiciel OmniSEC de Viscotek.

IV.3.10 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les expériences de RMN du proton sont enregistrées à la fréquence de 300 MHz sur un appareil BRUKER AC 300. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une référence externe, le tétraméthylsilane ($\delta = 5,1$ ppm). La RMN en solution dans divers solvants deutérés a été utilisée afin de déterminer la structure des différents composés synthétisés (agents RAFT moléculaires et monomères), la conversion en monomère atteinte lors des polymérisations (rapport des intégrations des pics correspondants aux protons vinyliques et du pic correspondant à la référence interne), la pureté des monomères et macro- agents RAFT synthétisés et la composition des copolymères.

Remarque : les conversions déterminées par de RMN du ^1H correspondent à des conversions molaires. Si les conversions molaires individuelles de chaque monomère sont accessibles, il est alors possible de remonter à la conversion massique globale en utilisant la relation suivante : $x_{wt} = w_{M1} \times x_{M1} + w_{M2} \times x_{M2}$

Avec x_{wt} la conversion massique globale, w_{M1} et w_{M2} , la fraction massique de chacun des monomères dans le mélange initial et x_{M1} et x_{M2} , la conversion individuelle molaire de chacun des monomères.

IV.3.11 Analyse par spectroscopie UV-Visible

Afin de pouvoir tracer la courbe d'isotherme d'adsorption de l'AMA sur la surface des nanoparticules de CeO_2 , nous avons utilisé cette technique pour déterminer la teneur en AMA qui n'a pas été complexée sur la surface des nanoparticules de CeO_2 et qui se trouve dans la phase aqueuse. Les mesures ont été effectuées au laboratoire sur un spectrophotomètre modèle JASCO V-530 dont la résolution est de 2 nm. La teneur en AMA a été déterminée par la méthode de la droite d'étalonnage. Pour se faire, nous avons d'abord mesuré l'absorbance (à la longueur d'onde de 203 nm dans le cas de l'AMA) des solutions contenant des quantités connues et croissantes d'AMA. Ensuite, nous avons tracé la droite d'étalonnage Absorbance = f[AMA] (Figure IV-1). L'absorbance de la solution à la même longueur d'onde de concentration inconnue a été déterminée. Cette valeur, portée sur le graphique, permet de déterminer la concentration de la substance inconnue.

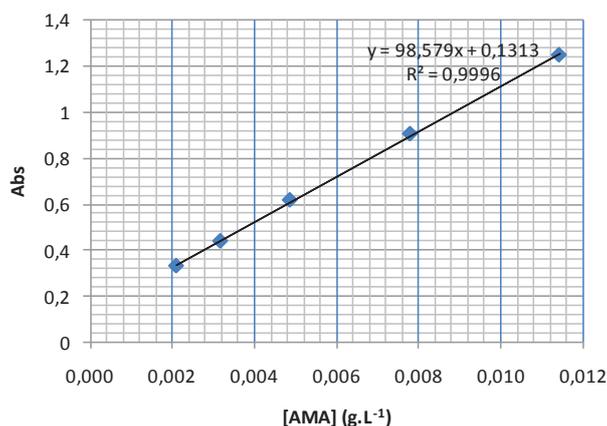


Figure IV-1 : Courbe d'étalonnage Absorbance = f[AMA].

IV.3.12 Autres appareils expérimentaux

Instrument	Modèle	Fabricant
Centrifugeuse	Allegra [®] 64R Centrifuge	Beckman Coulter
Untracentrifugeuse	Optima Max-XP	Beckman Coulter
Bain à ultrasons	Bransonic [®] 5510	Branson
Etuve	UNB/UFB Basic	Memmert
Balance	AB204	Mettler Toledo
pH-mètre	LPH330T	Tacussel
Electrode pH	HA405-DXK-S8/120	Mettler Toledo
Analyse élémentaire	Analyseur CHNS/O Thermo Electron Flash Série EA 1112	Fisons
ICP-MS	Hewlett Packard 4500 series	Hewlett Packard

Références bibliographiques

- [1] Negrete-Herrera, N., Putaux, J.L., David, L., Bourgeat-Lami, E., *Macromolecules* **2006**, *39*, 9177-9184.
- [2] Dubochet, J., Adrian, M., Chang, J.-J., Homo, J. C., Lepault, J., McDowall, A. W., Schultz, P. Q. , *Rev. Biophys.* **1988**, *21*, 129.



Elaboration de particules de latex composites à base d'oxyde de cérium par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé

Résumé : Nous décrivons dans ce travail l'élaboration de latex nanocomposites à base d'oxyde de cérium en vue d'applications dans le domaine des revêtements. Deux procédés originaux ont été développés afin de contrôler la morphologie des particules.

Dans un premier temps, nous avons tiré parti de la forte densité de charges des nanoparticules d'oxyde de cérium pour stabiliser des particules de latex obtenues par polymérisation en émulsion ou en miniémulsion « de Pickering ». Dans les deux cas, la réaction est conduite en présence des particules inorganiques et d'un agent complexant à caractère acide, l'acide méthacrylique, en l'absence de tout tensioactif. Des particules de latex, décorées en surface par les nanoparticules d'oxyde de cérium ont été ainsi synthétisées.

Par la suite, une stratégie qui consiste à utiliser des chaînes de polymères hydrophiles, réactivables (macro-agent RAFT) et préalablement adsorbées à la surface des nanoparticules d'oxyde de cérium a été envisagée. Ces chaînes polymères comportant à la fois des fonctions carboxyliques et un groupe trithiocarbonate terminal sont capables de stabiliser la suspension colloïdale des nanoparticules et de réamorcer la polymérisation en mode semi-continu permettant ainsi l'encapsulation de l'oxyde de cérium. Une optimisation visant à utiliser un procédé batch a également été évaluée. Quelle que soit la stratégie employée, une attention toute particulière a été portée à la stabilité colloïdale du milieu ainsi qu'à la cinétique de la réaction. La morphologie des particules composites a été caractérisée par MET et cryo-MET et reliée aux conditions de modification de surface et de polymérisation.

Mots clés : Nanoparticules d'oxyde de cérium, polymérisation en émulsion, polymérisation en miniémulsion, stabilisation de Pickering, agent complexant, polymérisation RAFT, macro-agent RAFT, semi-continu, batch, latex nanocomposites.

Synthesis of cerium oxide nanocomposite latexes through radical polymerization in aqueous dispersed media

Abstract: This work describes the elaboration of nanocomposite latexes containing cerium dioxide nanoparticles for coating applications. Two original approaches have been developed to control the particle morphology. First, we took advantage of the high charge density of cerium dioxide nanoparticles to stabilize latex particles obtained via emulsion or "Pickering" miniemulsion polymerization. In both cases the reaction was conducted in the presence of the inorganic particles and methacrylic acid as a complexing agent, in the absence of any added surfactant. Armored latex particles covered with cerium dioxide nanoparticles were obtained by this method. Subsequently, another approach based on the use of living hydrophilic polymer chains (macroRAFT agents) previously adsorbed on the surface of the cerium dioxide nanoparticles was considered. These copolymers both containing carboxylic acid groups and carrying a thiocarbonylthio end group led to stable aqueous dispersion of the nanoparticles and could chain extend to form an encapsulating polymer shell under starved feed emulsion polymerization conditions. An optimization using a batch process was also evaluated. For both approaches, particular attention was paid to the colloidal stability of the medium and to the kinetics of the reaction. The morphology of the nanocomposite latex particles was characterized by TEM and cryo-TEM and correlated with the surface modification and the experimental conditions.

Keywords: Nanoparticles of cerium dioxide, emulsion polymerization, miniemulsion polymerization, Pickering stabilization, complexing agent, RAFT polymerization, nanocomposite latexes, macro-RAFT agent, starved feed, batch.