



HAL
open science

Organisation de nanoparticules dans des phases ordonnées de copolymères diblocs amphiphiles

Benoit Maxit

► **To cite this version:**

Benoit Maxit. Organisation de nanoparticules dans des phases ordonnées de copolymères diblocs amphiphiles. Matière Condensée [cond-mat]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT: . tel-00581646

HAL Id: tel-00581646

<https://theses.hal.science/tel-00581646>

Submitted on 31 Mar 2011

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

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

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Ecole doctorale des sciences chimiques

par

Benoît Maxit

Pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Organisation de nanoparticules dans des phases ordonnées
de copolymères diblocs amphiphiles**

Soutenue le 13 décembre 2007

Après avis de :

M. Christophe CHASSENIEUX
M. Patrick GUENOUN

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Denis BENDEJACQ
M. Christophe CHASSENIEUX
Mme Corine GERARDIN
M. Patrick GUENOUN
M. Sebastien LECOMMANDOUX
Mme Virginie PONSINET
M. Philippe RICHETTI

Rapporteur
Examinatrice
Rapporteur
Président

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Recherche Paul-Pascal (CRPP) à Bordeaux. En premier lieu, je tiens donc à remercier Philippe Barois et Philippe Richetti, tour à tour directeurs de ce laboratoire, pour m'y avoir accueilli en toute confiance. Ce fut pour moi un grand honneur mais surtout un très grand plaisir que de travailler dans les conditions privilégiées du CRPP. Merci à Philippe Richetti pour avoir également endossé la charge de directeur de cette thèse sans la moindre hésitation. Ce travail a été cofinancé, dans le cadre d'une bourse BDI-E, par la société Rhodia. Je tiens ainsi à remercier vivement Patrick Maestro, son directeur scientifique, pour m'avoir accordé cette opportunité.

Je ne remercierai jamais assez Virginie Ponsinet et Denis Bendejacq qui ont encadré de près mon travail de thèse et ont toujours su faire partager et me communiquer leur savoir avec patience et disponibilité. Leurs qualités, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain, ont été pour moi une chance inestimable. En particulier, merci à vous deux, pour votre soutien constant et votre immense gentillesse. J'espère que se présentera encore de nombreuses occasions de vous retrouver.

J'adresse également de profonds remerciements à Christophe Chassenieux, professeur au laboratoire PCI de l'université du Maine, et Patrick Guenoun, chercheur dans l'équipe LIONS du CEA à Saclay, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de rapporter mon travail de thèse et participer au jury de la soutenance. Je suis, à cet égard, très reconnaissant pour l'attention et l'application avec lesquelles ils ont étudié mon travail, et ce, malgré le peu de temps qui leur a été accordé pour réaliser cette tâche difficile.

Je tiens à remercier chaleureusement Sébastien Lecommandoux, professeur au LCPO à Bordeaux, pour avoir présidé le jury de soutenance. Je n'oublie pas, qu'il fut également mon « professeur de copolymères » à l'ENSCP, puis rapporteur de mon stage de DEA. Nul doute que son expérience dans le domaine des copolymères conjuguée à une grande accessibilité ait influé sur ma formation de chercheur.

Je remercie Corine Gerardin, chargée de recherche à l'institut Charles Gerhardt de Montpellier, pour avoir accepté de juger mon travail en qualité de membre du jury et pour l'intérêt certain qu'elle y a porté.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans le soutien et l'implication directe de nombreuses personnes. Au CRPP, je tiens ainsi à remercier Marie-France Achard pour ses conseils et son aide précieuse au niveau des appareils de diffusion des rayons X. Sans sa pugnacité et la quantité astronomique d'heures qu'elle passa au chevet du capricieux (voir diabolique) Nanostar, qui sait si cet appareil ne serait pas en panne encore aujourd'hui?

Un grand merci également à Olivier Mondain-Monval et Johanna Giermanska pour m'avoir transmis leur art de la cryofracture. Johanna (Baba Yaga du CRPP) s'est particulièrement impliquée dans cette formation avec l'enthousiasme qui la caractérise. Je ne lui dois pas seulement les plus belles illustrations de ma thèse mais également de nombreuses et sympathiques discussions au détour du microscope ou de l'appareil de cryo.

Je remercie Isabelle Ly qui nous a rejoints au cours de route et qui m'a donné un sérieux coup de main pour tous ce qui concerne la microscopie électronique et la cryofracture. D'une redoutable efficacité et d'une grande gentillesse, je crois qu'Isabelle va devenir rapidement indispensable au CRPP (si ce n'est déjà fait).

Je tiens également à remercier particulièrement Stephane Gineste et Olivier Roubeau pour leurs conseils avisés en chimie, Alain Derré pour les tests réalisés en ATG, et Philippe Barboteau pour la fabrication de plusieurs équipements.

Au centre de recherche de Rhodia Aubervilliers, je souhaite remercier Annie Vacher pour m'avoir fait profiter de son très grand talent en microscopie électronique et sur la technique de coupe ultra-fine. Merci également à Jean Yves Chane-Ching et Guillaume Crinière, pour m'avoir fourni les nanoparticules d'oxyde de cérium. Je n'oublie pas non plus François Magnin qui a été d'un grand secours pour ma santé mentale lors de ces mémorables synthèses de copolymères (... sans pale « impeller »).

Au Laboratoire du Futur (LOF) à Bordeaux, je remercie tout d'abord Bernard Roux, Mali Gaudner et Bertrand Pavageau pour m'avoir permis de travailler avec le robot de formulation.

Merci à Jean-Baptiste Salmon (dit « J.B. ») pour son aide en Raman mais aussi, et surtout, pour tous ces bons moments à discuter science ou musique autour d'un verre ou deux (voir plus, dans certains euh... rares cas...).

En revanche, je ne tiens pas à remercier Patrick Moreau pour son aide en microscopie confocale ni pour son expertise en « gimpage » et en lancer de poubelle. Sa grande intelligence perverse couplée à un humour toujours déplacé, laisse envisager un avenir bien sombre pour l'humanité.

Ces trois années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans tous ces excellents moments passés avec vous : Vincent & Cécile, Amélie, Maxime, Jacques, Guillaume, Nicolas, Isabelle, Spider-Gaël, Sébastien, Jeff, Meta-Ashod, Antoine, Lucie, Emilie, Ahmed, Mathieu, Aurélie, Lionel, Elodie, David... et beaucoup d'autres au CRPP... Vraiment merci pour tout !!! Je garde un merci tout spécial pour Pierre, compagnon de thèse, de bar, d'anniversaire, de poker, de concert, de billard, de divx, de festival, de quiz et de mille choses encore...

De plus, je souhaite remercier mes amis proches et les corbeaux Bordelais qui ont contribué, à leur façon, au bon déroulement de cette thèse et en particulier : Will (au grand coeur), Aude, Seb, Audrey, Cedric, Gilles, l'équipe de la Nomenklatur, sans oublier Ian C. et Rozz W.

Du fond du cœur, merci à Marion et à toute sa famille...

Pour finir, mes remerciements sans limite pour Emilie, qui m'a immensément aidé et apporté au cours des heures les plus difficiles de la rédaction (merci aussi pour avoir relu tout mon manuscrit) et, bien sûr, aux premiers responsables de tout ceci, mes parents. Sans leur soutien permanent, rien n'aurait été possible.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Introductions et présentation des techniques utilisées.....	7
I- Définitions.....	9
I-1 Polymères, homopolymères et copolymères	9
I-2 Polyélectrolytes et fraction de charge.....	10
I-3 Nanoparticules.....	11
II- Présentation des phases ordonnées de PS-b-PAA	11
II-1 Thermodynamique des copolymères diblocs à l'état fondu	13
II-1-1 Rappels sur la thermodynamique des mélanges de polymères	13
II-1-2 La microséparation de phase des copolymères diblocs.....	15
II-1-3 Diagramme de phases	15
II-1-4 Régime de ségrégation.....	17
II-1-4-1 Régimes de ségrégation faible et forte.....	17
II-1-4-2 Approche de champ auto-cohérent.....	19
II-1-5 Cas des copolymères PS-b-PAA.....	20
II-2 Dispersion des phases ordonnées de PS-b-PAA dans l'eau	21
II-2-1 Conservation des morphologies de l'état fondu.....	22
II-2-2 Gonflement des structures de PS-b-PAA dans l'eau.....	23
II-2-2-1 Lois de dilution et saturation du gonflement.....	23
II-2-2-2 Comportement des brosses planes de PAA.....	26
a- Régimes de brosses chargées en l'absence d'électrolytes ajoutés	28
b- Brosse dense fortement chargée en présence d'électrolytes.....	29

c- Comparaison avec les phases L de PS-b-PAA et condensation de Manning-Oosawa	30
III- Structuration de particules grâce à l'utilisation de copolymères.....	32
III-1 Etat de l'art.....	32
III-1-1 Les nanocomposites et les mélanges de polymères et de particules	32
III-1-2 La « nanostructuration »	33
III-1-3 Structuration des particules grâce aux copolymères diblocs	35
III-2 Approche envisagée : l'incorporation sélective des particules dans le fondu par l'eau	38
IV- Techniques expérimentales utilisées.....	39
IV-1 Diffusion des rayons X aux petits angles.....	39
IV-2 Diffusion dynamique de la lumière	41
IV-3 Microscopie électronique : ultramicrotomie et cryofracture.....	43
IV-3-1 L'ultramicrotomie.....	43
IV-3-2 La cryofracture	44
Bibliographie.....	45
Chapitre 2 : Synthèses et structures des copolymères PS-b-PAA.....	49
Introduction.....	51
I- Synthèses et analyses chimiques des copolymères.....	51
I-1 Les synthèses.....	52
I-1-1 Synthèses des précurseurs.....	52
I-1-2 L'hydrolyse des précurseurs	54
I-1-3 La dialyse acide des copolymères	54
I-2 Analyses chimiques des copolymères.....	54
I-2-1 Analyses en SEC	55
I-2-2 Analyses en RMN	55
I-2-3 Bilan et discussion des résultats.....	56

II- Préparation et analyse des fondus ordonnés.....	58
II-1 Préparation des fondus ordonnés.....	58
II-2 Analyse en DXPA	58
II-2-1 La phase lamellaire	58
II-2-2 La phase cylindrique hexagonale.....	61
II-2-3 La phase sphérique.....	63
III- Dispersion des phases ordonnées dans l'eau.....	65
III-1 Phase lamellaire	66
III-1-1 Effet de la dilution.....	66
III-1-2 Effet de l'ajout de NaOH	69
III-1-3 Observation par cryofracture	70
III-1-4 Volume des poches d'eau	73
III-1-5 Structure après séchage	76
III-2 Phase cylindrique hexagonale	79
III-2-1 Analyse en DXPA.....	80
III-2-2 Observation en cryofracture.....	81
III-3 Phase sphérique	83
III-3-1 Aspects macroscopiques.....	83
III-3-2 Analyse en DXPA.....	85
III-3-3 Analyse en DDL.....	88
Conclusion.....	90
Bibliographie.....	91

Chapitre 3 : Stabilité des particules inorganiques et interactions avec le PAA	93
Introduction.....	95
I- Cas de la silice colloïdale.....	96
I-1 Présentation.....	96

I-1-1 Données techniques et état de surface des particules	96
I-1-2 Analyse en DXPA.....	97
I-1-3 Stabilité des dispersions en fonction du pH et de la concentration	98
I-2 Interactions des particules avec le PAA.....	101
I-2-1 Comportement des dispersions en présence d'homopolymère de PAA	101
I-2-2 Analyse des mélanges en DXPA.....	104
I-3 Conclusion sur la silice colloïdale	106
II- Cas des dispersions d'oxyde de cérium	107
II-1 Présentation	107
II-1-1 Données techniques et état de surface des particules.....	107
II-1-2 Analyse en DXPA	108
II-1-3 Analyse thermogravimétrique	110
II-1-4 Stabilité des dispersions en fonction du pH et leur analyse en DXPA	111
II-3 Interaction des particules avec le PAA.....	114
II-4 Analyse en DXPA des sols après séchage, avec ou sans PAA.....	115
II-5 Conclusion sur les dispersions d'oxyde de cérium.....	116
Conclusion.....	117
Bibliographie.....	118

Chapitre 4 : Comportement et structure des mélanges de PS-b-PAA avec les particules..... 119

Introduction.....	121
I- Système sphérique.....	122
I-1 Structure des mélanges dans l'eau	123
I-1-1 Cas des mélanges avec les particules de silice.....	123
I-1-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium	126
I-2 Analyses de la structure des systèmes après séchage.....	128
I-2-1 Cas des mélanges avec les particules de silice.....	128
I-2-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium	130

I-2-2-1 Premières caractérisations d'un mélange après séchage	130
I-2-2-2 Etude de la structure du nanocomposite en fonction de sa formulation	132
a- Méthodologie	132
b- Effets de $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ et $\alpha_{B/A}$ sur la taille caractéristique d_0 entre les micelles	133
c- Effets de $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ et $\alpha_{B/A}$ sur la taille caractéristique d_p entre les particules	139
Conclusion sur les systèmes sphériques	142
II- Système lamellaire	144
II-1 L'incorporation des particules dans les domaines de PAA de la phase lamellaire	145
II-1-1 Condition sur le volume des particules	146
II-1-2 Calcul du travail de compression des broches planes	149
II-1-3 Discussion.....	154
II-2 Structure des mélanges dans l'eau.....	156
II-2-1 Préparation et aspect macroscopique des mélanges.....	156
II-2-1-1 Cas des mélanges avec les particules de silice	156
II-2-1-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium.....	157
II-2-2 Analyse des mélanges en DXPA : Etat et distributions des particules dans les phases dispersées.....	159
II-2-2-1 Cas des mélanges avec les particules de silice	159
a- Spectres des échantillons en DXPA	159
b- Principe de l'analyse quantitative des particules par DXPA	160
c- Profils de concentration	162
d- Distribution des particules en fonction du pH.....	164
e- Discussion.....	165
II-2-2-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium.....	168
a- Spectres des échantillons en DXPA	168
b- Distribution des particules en fonction du pH.....	170
II-2-3 Observation des systèmes grâce à la cryofracture.....	172
II-2-3-1 Cas des mélanges avec les particules de silice	172
II-2-3-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium.....	174

II-3 Analyses de la structure des systèmes après séchage	174
II-3-1 Cas des mélanges avec les particules de silice.....	174
II-3-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium	176
Conclusion sur les systèmes lamellaires.....	180
III- Système hexagonal	181
Conclusion	184
Bibliographie.....	185
Chapitre 5 : Optimisation des systèmes de copolymères.....	187
Introduction.....	189
I- Ajout d'homopolymères de PAA	189
I-1 Les mélanges binaires diblocs + homopolymères	189
I-2 Application à l'incorporation des particules.....	191
I-3 Préparation et analyses des fondus modifiés	192
I-4 Discussion	194
II- Dispersion en présence d'un oxydant fort	195
II-1 Chimie du système : pont disulfure ?.....	195
II-2 Effets de l'ajout d'eau oxygénée	197
II-2-1 Cas des dispersions de phases lamellaires.....	197
II-2-2 Cas des dispersions de phases sphériques	201
II-3 Discussion.....	203
Conclusion	204
Bibliographie.....	205
Conclusion générale.....	207

Introduction générale

Un des enjeux scientifiques et industriels actuels consiste en la réalisation de matériaux dits « nanocomposites » ou « nanohybrides organiques-inorganiques », dont l'architecture peut être finement contrôlée. Il s'agit, notamment, de matériaux composés d'une matrice de polymère dans laquelle sont incorporées des nanoparticules inorganiques de façon organisée, ou structurée à l'échelle du nanomètre. La présence d'une telle structure peut, en effet, se répercuter sur les caractéristiques macroscopiques du système en produisant un effet coopératif entre les différents constituants. En plus de pouvoir combiner efficacement les propriétés propres des particules et du polymère, la structure apporte alors des propriétés supplémentaires au matériau. On peut citer, par exemple, les propriétés de types optiques, électriques ou magnétiques qui sont particulièrement sensibles à l'anisotropie ou aux périodicités rencontrées dans le système. C'est dans ce cadre, que l'utilisation des copolymères diblocs pour constituer la matrice organique du nanocomposite se révèle particulièrement intéressante. En effet, ces polymères possèdent naturellement la capacité de s'auto-organiser à l'échelle du nanomètre, via le phénomène de « microséparation de phase », et forment ce que l'on appelle des « phases ordonnées ». On trouve d'ores et déjà dans la littérature, plusieurs méthodes pour organiser des nanoparticules pré-synthétisées au sein d'une matrice structurée de copolymères diblocs. Une des plus usitées, par exemple, est particulièrement simple en principe, puisqu'elle consiste à incorporer des particules directement dans une solution de copolymères diblocs. La surface des particules doit alors être fonctionnalisée de façon à ce que, lorsque l'on sèche le mélange, et que les copolymères réalisent la microséparation de phase, les particules se placent sélectivement dans un des microdomaines cibles de la phase ordonnée. Cette approche possède, néanmoins, un certain nombre de limitations comme la nécessité de modifier la surface des particules ou l'altération rapide de la morphologie du système avec l'augmentation de la concentration en particules.

Dans ce travail de thèse, nous proposons une nouvelle approche visant à incorporer des particules dans des phases ordonnées de copolymères poly(styrène)-b-poly(acide acrylique) (ou PS-b-PAA) et qui permettrait de dépasser ces limitations. Cette méthode repose largement sur les propriétés de gonflement sélectif des phases de copolymères PS-b-PAA dans l'eau. Il a, en effet, été montré que ces phases peuvent être dispersées dans ce solvant tout en conservant l'ordre qu'elles adoptent dans le fondu initial. L'eau étant un solvant sélectif au poly(acide acrylique), celle-ci gonfle alors ces brosses sans affecter les microdomaines de poly(styrène) qui

restent figés à température ambiante. Nous pensons que ce phénomène autoriserait les particules colloïdales à accéder au domaine gonflé de la phase si les conditions au niveau entropique (effets de confinements) et enthalpique (effets des interactions entre les particules et le polymère) sont favorables. Une fois les particules incorporées sélectivement, on pourrait alors sécher le système pour piéger les particules dans ce nanocomposite sec.

Dans cette étude, nous nous attachons à caractériser des mélanges de phases ordonnées de PS-*b*-PAA avec différents systèmes de nanoparticules dans l'eau, afin de déterminer les conditions de réalisation et les limitations qu'implique ce procédé.

Le premier chapitre présente les notions et les techniques auxquelles nous avons fait appel durant notre travail. Après quelques définitions, nous revenons sur les bases de la thermodynamique des copolymères diblocs ainsi que sur le principe et la description du gonflement sélectif des phases ordonnées de PS-*b*-PAA dans l'eau. C'est dans ce chapitre également, que nous introduisons notre stratégie d'incorporation des particules dans les phases. Nous tâchons de l'expliquer en détail et de la situer par rapport aux autres méthodes de structuration qui utilisent des copolymères. Enfin, nous présentons les principales techniques expérimentales dont nous nous sommes servis.

Le deuxième chapitre est consacré aux systèmes de copolymères PS-*b*-PAA utilisés au cours de notre étude. Afin de profiter d'une gamme de structures et de comportements différents dans l'élaboration des matériaux hybrides, nous avons travaillé avec trois phases différentes : une phase sphérique directe, une phase hexagonale directe, et une phase lamellaire. Ce chapitre décrit en détail les synthèses de ces trois types de copolymères ainsi que la vérification et caractérisation de la morphologie des fondus ordonnés. Dans une troisième partie, nous nous intéressons au comportement de ces trois systèmes dans l'eau, en se penchant plus particulièrement, sur le cas de la phase lamellaire. Il s'agit, ici, de vérifier et de caractériser la structure des dispersions à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles, mais nous présentons, également, des observations inédites de ces systèmes à l'aide de la cryofracture.

Dans le troisième chapitre, nous étudions les systèmes de nanoparticules inorganiques que nous désirons incorporer dans les phases ordonnées. Deux types de dispersions colloïdales sont utilisés : des dispersions de nanoparticules de silice et des dispersions de nanoparticules

d'oxyde de cérium. Il s'agit notamment de déterminer leur comportement en fonction du pH. En effet, ce paramètre agit sur l'état de surface de ces particules ce qui a des conséquences, non seulement, sur leur stabilité mais également sur les interactions qu'elles présentent avec le poly(acide acrylique). Ce phénomène doit donc être nécessairement considéré lorsque nous voudrions incorporer les nanoparticules dans les microdomaines gonflés de PAA des phases ordonnées. Il faut remarquer, enfin, que dans tout ce travail nous avons privilégié l'étude des systèmes avec la silice colloïdale, ces particules constituant un système modèle avec des caractéristiques bien définies.

Le quatrième chapitre constitue le cœur de notre étude puisqu'il est consacré aux mélanges des particules avec les phases ordonnées de PS-*b*-PAA. Nous cherchons, tout d'abord, à caractériser la structure de ces systèmes dans l'eau, selon différents paramètres et morphologies, afin de comprendre qu'elles sont les conditions d'entrées des particules dans les phases ordonnées. Nous nous intéressons plus particulièrement aux effets de deux contributions : les contributions enthalpiques, provenant des interactions entre les particules et le polymère, et, les contributions entropiques, issues du confinement des particules dans la phase de copolymère. Dans ce dernier cas, nous proposons une description quantitative de l'incorporation d'une particule dans une brosse plane de PAA qui permettrait d'estimer son coût énergétique. Nous étudions, également, les mélanges après leur séchage. Il s'agit d'identifier la structure finale des matériaux en les analysant grâce à la diffusion de rayons X et à des observations en microscopie électronique en transmission. Ce chapitre est découpé en deux parties principales. L'une est consacrée aux mélanges avec les phases sphériques et l'autre aux mélanges avec les phases lamellaires. Ces deux systèmes présentent, en effet, des comportements relativement différents dans l'eau et nécessitent des stratégies d'étude adaptées en conséquent. Enfin, nous évoquons beaucoup plus rapidement le cas des mélanges de particules avec les phases hexagonales puisque ces systèmes présentent un comportement intermédiaire à celui des deux autres systèmes.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous étudions deux propositions de modification du système de copolymères qui permettraient d'améliorer l'incorporation des particules. La première consiste à ajouter des homopolymères de PAA lors de la préparation du fondu ordonné de copolymère et la deuxième, à utiliser un oxydant fort pour disperser plus efficacement les phases de copolymère dans l'eau. Cette dernière approche repose sur

Introduction générale

l'observation de comportements inattendus des phases mélangées avec des particules d'oxyde de cérium. Nous proposons dans cette partie, une hypothèse pour expliquer ce comportement faisant intervenir la chimie du système.

Chapitre 1 :

Introductions et présentation des techniques utilisées

Chapitre 1 : Introductions et présentation des techniques utilisées

I- Définitions

I-1 Polymères, homopolymères et copolymères

Un polymère est constitué de la répétition d'un motif chimique, ou monomère, chacun étant lié au suivant par une liaison covalente. Lorsque le polymère est constitué de monomères identiques A, on parle d'homopolymère, noté PA. Si les monomères sont de natures chimiques différentes, on parle alors de copolymères. Il existe plusieurs catégories de copolymères ; on distingue par exemple, les copolymères statistiques donc la séquence des monomères obéit à une loi statistique, les copolymères alternés dont les monomères se succèdent immédiatement et les copolymères à blocs qui sont constitués de longues séquences du même monomère, les « blocs ». Il existe une infinité de variation possible des ces structures (copolymères multiblocs, multiblocs à blocs statistiques, copolymères branchés ou greffés, etc...). Dans ce travail nous nous intéressons plus particulièrement aux copolymères diblocs, qui sont, comme leur nom l'indique, constitués de deux types de monomères différents, A et B, assemblés en deux blocs distincts dans le polymère. On peut également considérer le copolymère dibloc comme deux homopolymères PA et PB attachés par une liaison covalente, ou « point de jonction ». On note alors cette entité résultante PA-b-PB.

Les blocs constituant le copolymère sont caractérisés par leur indice de polymérisation N_i qui désigne le nombre de monomères contenus dans un bloc de type i. On parle également de leur masse molaire $M_{n,i}$ qui obéit à la relation $M_{n,i} = N_i \cdot M_i$ où M_i est la masse molaire du monomère considéré. Pour un copolymère dibloc PA-b-PB dont le bloc A contient N_A monomères et le bloc B, N_B , nous noterons ce copolymère $AN_A\text{-b-}BN_B$. De plus nous définissons les fractions massiques W_A et volumiques f_A du dibloc relatives au bloc A de la façon suivante :

Equation 1-1 :

$$W_A = \frac{N_A M_A}{N_A M_A + N_B M_B} \quad f_A = \frac{N_A v_A}{N_A v_A + N_B v_B}$$

où v_i désigne le volume molaire du monomère de type i.

Une synthèse de polymère conduit généralement à la production de macromolécules qui possèdent une distribution $\rho(N)$ de tailles. Pour caractériser cette distribution, on définit un indice de polymolécularité $I_p(N)$ selon la relation suivante :

Equation 1-2 :
$$I_p = \frac{\overline{N_w}}{\overline{N_n}} \quad \text{avec} \quad \overline{N_n} = \frac{\int \rho(N)N dN}{\int \rho(N) dN} \quad \text{et} \quad \overline{N_w} = \frac{\int \rho(N)N^2 dN}{\int \rho(N)N dN}$$

où $\overline{N_w}$ est appelé indice de polymérisation moyen en masse et $\overline{N_n}$, indice de polymérisation moyen en nombre. I_p représente l'écart à une taille moyenne dans la population de tailles d'un polymère donné. Ainsi, dans le cas idéal où toutes les chaînes de même nature chimique ont le même nombre N de monomères, nous avons $I_p = 1$. Plus cet indice devient grand, plus la distribution en taille dans la population de chaînes devient large.

I-2 Polyélectrolytes et fraction de charge

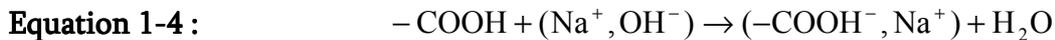
Un polyélectrolyte est un polymère dont les monomères peuvent être chargés dans l'eau. On distingue les polyélectrolytes forts, qui sont complètement dissociés sur l'ensemble de la gamme de pH, et les polyélectrolytes faibles, dont le taux de dissociation dépend du pH. En particulier, le poly(acide acrylique), ou PAA, qui constitue un des blocs des copolymères étudiés dans ce travail, est un polyélectrolyte faible. Nous notons α , le taux de dissociation chimique des chaînes de PAA, qui est défini par l'expression :

Equation 1-3 :
$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

où $[A^-]$ est la concentration en fonction acide acrylique sous sa forme basique chargée, $[AH]$ la concentration en fonction acide acrylique sous sa forme acide protonée, $[H_3O^+]$ la concentration en ions hydronium et K_a la constante d'acidité du PAA (le pKa du PAA est environ égal à 6,4).

En pratique, lorsqu'il s'agira de préparer des dispersions de copolymères dans de l'eau en présence de soude NaOH, nous utiliserons le paramètre $\alpha_{B/A}$ qui désigne le rapport entre le nombre de moles de soude ajoutées sur le nombre de moles d'acide acrylique provenant du

bloc PAA seul. Lorsque $\alpha_{B/A}$ est augmenté, c'est-à-dire, lorsque nous ajoutons de la soude dans ce système, celle-ci va réagir avec l'acide le plus fort en solution à savoir l'acide acrylique selon la réaction prépondérante:



Ainsi le taux de dissociation chimique des chaînes de PAA, α , augmente avec le rapport $\alpha_{B/A}$.

Enfin, il faut également considérer un phénomène physique appelé « condensation de Manning Oosawa » qui limite la création de charges. La valeur réelle de la fraction de charge, appelée fraction de charge effective f est en fait inférieure au taux de dissociation chimique α . Nous reviendrons sur ce comportement dans la partie II-2-2-2-c.

I-3 Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, constituant un objet dont au moins une de ces dimensions possède une taille inférieure à 100 nm. Ces particules suscitent un intérêt croissant au niveau fondamental et appliqué, car leur très petite taille leur procure des propriétés différentes de celles du même matériau macroscopique. Ces systèmes possèdent, en effet, des surfaces spécifiques beaucoup plus importantes qui leur confèrent une réactivité ou une accessibilité aux fonctions fortement accrue. Des propriétés nouvelles, qui dépendent directement de la taille de ces objets, sont également observées, comme des effets de confinement quantique pour des particules semi-conductrices ou de superparamagnétisme pour des particules ferromagnétiques.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à deux systèmes de nanoparticules inorganiques: des nanoparticules de silice et des nanoparticules d'oxyde de cérium qui sont dispersées dans l'eau sous forme de solutions colloïdales. Ces deux systèmes seront présentés plus en détail et caractérisés dans le chapitre 3.

II- Présentation des phases ordonnées de copolymères PS-b-PAA

Dans cette partie, nous abordons la présentation des propriétés du système de copolymères diblocs que nous avons utilisé pour réaliser cette étude, à savoir le poly(styrène)-b-poly(acide acrylique) ou PS-b-PAA. Ces copolymères ont été synthétisés par la technique de

polymérisation radicalaire contrôlée développée par Rhodia et baptisée MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthate)[1,2,3].

Il a été montré lors d'une étude précédente que ces copolymères présentent des propriétés d'auto-organisation à l'échelle nanoscopique dans leur état fondu (en masse, sans solvant)[4]. En effet, l'incompatibilité chimique entre les monomères de styrène et les monomères d'acide acrylique est telle, qu'elle peut conduire à une « microséparation de phases ». La démixtion totale étant impossible du fait de l'existence des liens covalents entre les deux blocs, le système va alors s'organiser en microdomaines riches en l'un des constituants possédant des tailles de l'ordre de celles des blocs des copolymères eux mêmes. Ce phénomène donne ainsi lieu à l'apparition de différentes morphologies, telles que des sphères, des cylindres ou des lamelles, qui formeront des phases appelées phases ordonnées. Ce phénomène de microséparation de phase est désormais bien décrit théoriquement [5,6]. Son étude a notamment profité du développement des techniques de diffusion aux petits angles de rayons X (DXPA) ou de neutrons (DNPA), de la microscopie électronique ainsi que des techniques de polymérisation. Dans le cas des copolymères diblocs, on peut ainsi prédire un diagramme de phase théorique complet qui est en bon accord avec les diagrammes de phases qui ont été déterminés expérimentalement. Un bref rappel sur la physique de la microséparation de phase des copolymères diblocs sera exposé dans la première partie (partie II-1) de cette présentation du système.

Par ailleurs, il a pu être montré, grâce au travail de D. Bendejacq, une propriété plus spécifique des phases ordonnées de copolymères diblocs amphiphiles de PS-b-PAA. Ces phases peuvent, en effet, être dispersées dans de l'eau tout en conservant l'ordre qu'elles adoptent dans le fondu initial [7]. L'eau étant un solvant sélectif au PAA, celle-ci vient gonfler ces brosses de polyélectrolytes hydrophiles sans toutefois affecter les microdomaines de PS qui restent figés. Ainsi, malgré la frustration de la courbure des interfaces liée au gonflement sélectif de la phase ordonnée, l'état vitreux du polystyrène empêche toute transition morphologique et ce quel que soit le degré de dilution. Un phénomène qui conduit à un comportement de ces systèmes en dispersion en cela tout à fait différent de celui des systèmes lyotropes. La description de cette propriété, au cœur de notre approche pour incorporer et structurer des nanoparticules au sein de ces phases ordonnées de PS-bPAA, sera développée dans la deuxième partie (partie II-2) de cette présentation du système.

II-1 Thermodynamique des copolymères diblocs à l'état fondu

La microséparation de phase dans un copolymère dibloc PA-b-PB repose en partie sur la thermodynamique des mélanges binaires de polymères PA et PB. Nous présentons ici un rappel de ces notions [8], avant de nous intéresser à la thermodynamique des copolymères diblocs en exposant brièvement les éléments théoriques décrivant la microséparation de phase. Enfin, dans une dernière partie, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des copolymères diblocs PS-b-PAA en présentant les principaux résultats établis à leur sujet.

II-1-1 Rappels sur la thermodynamique des mélanges de polymères

Dans un mélange binaire de polymères PA et PB, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ mesure le coût énergétique, généralement positif, nécessaire à la création d'un contact entre monomères A-B selon la relation :

Equation 1-5 :
$$k_B T \chi = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$$

Où ϵ_{AA} , ϵ_{BB} et ϵ_{AB} sont respectivement les énergies d'interaction d'un contact A-A, B-B et A-B, k_B la constante de Boltzmann et T la température. La dépendance de χ avec la température est généralement exprimée par la relation :

Equation 1-6 :
$$\chi = \frac{a}{T} + b$$

où a et b sont des constantes qui dépendent des polymères PA et PB considérés.

La thermodynamique du mélange de deux entités est contrôlée par l'énergie libre de mélange ΔG du système. Elle est constituée de deux contributions : la contribution enthalpique ΔH , traduisant le coût énergétique d'un contact entre les deux espèces chimiques, qui est donc relié au paramètre de Flory-Huggins, et la contribution entropique de mélange ΔS , qui exprime le gain énergétique configurationnel lors du mélange pour chacune des deux espèces. Lorsque PA et PB sont des homopolymères de fraction volumique dans le mélange f_A et f_B (on a alors

$f_B=1-f_A$) et de degré de polymérisation N_A et N_B , on écrit alors, grâce au modèle statistique de Flory-Huggins :

Equation 1-7 :
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = k_B T \chi \cdot f_A f_B + k_B T \left(\frac{1}{N_A} f_A \text{Ln} f_A + \frac{1}{N_B} f_B \text{Ln} f_B \right)$$

Lorsque $\Delta G > 0$, l'état stable du système est la séparation de phase. On peut donc noter, grâce à l'expression précédente, que lorsque l'incompatibilité chimique exprimée par le paramètre χ augmente, la séparation de phase est naturellement favorisée. De la même manière, une augmentation de la taille des polymères conduit à une diminution du gain énergétique d'origine entropique et favorise également la séparation de phase. Enfin, on remarque qu'une

élévation de la température augmente le gain énergétique entropique. On peut donc en théorie obtenir un état miscible du système au dessus d'une température critique. Le terme χN , où $N=N_A+N_B$, a été introduit afin de caractériser le pouvoir de ségrégation d'un mélange d'homopolymères. Il est ainsi possible de déterminer le diagramme de phase de ce système en fonction de ce seul paramètre et de la fraction volumique d'une des espèces. L'équation de la courbe binodale qui sépare le domaine monophasique du domaine biphasique est

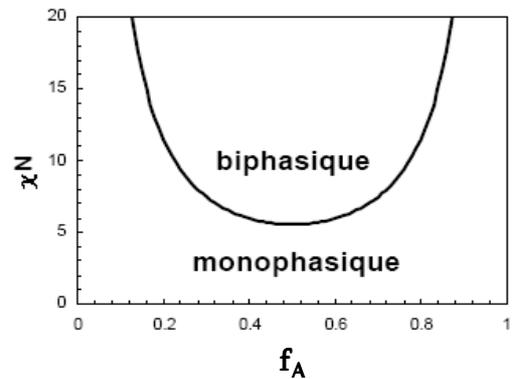


Figure 1-1 : Diagramme de phases d'un mélange de deux homopolymères. La ligne continue indique la frontière binodale entre un système monophasique et un système biphasique.

alors déduite de la condition de minimisation de l'énergie libre. On définit ainsi la force de ségrégation critique $(\chi N)_c$ satisfaisant l'annulation de ΔG et décrivant donc la frontière entre ces deux domaines (figure 1-1). On peut calculer que :

Equation 1-8 :
$$(\chi N)_c = -\frac{1}{f_A(1-f_A)} \text{Ln}[f_A(1-f_A)]$$

lorsque $\chi N > (\chi N)_c$, l'énergie libre du système devient positive, ce qui se traduit par une séparation de phase macroscopique du mélange permettant de minimiser les contacts défavorables entre les deux polymères.

II-1-2 La microséparation de phase des copolymères diblocs

On retrouve un tel comportement dans un système de copolymères diblocs PA-b-PB, les blocs PA et PB incompatibles cherchant, comme pour leur homopolymère respectif, à minimiser leur énergie de contact. On définit ainsi le pouvoir de ségrégation χN entre les deux blocs de la même façon que dans un mélange d'homopolymères. Cependant, une différence importante de comportement résulte de la liaison covalente présente entre les deux blocs du copolymère. En effet, celle-ci interdit aux deux espèces différentes la possibilité de réaliser une séparation de phase macroscopique. La minimisation des contacts entre les blocs PA et PB ne peut alors s'effectuer qu'à l'échelle microscopique et les domaines enrichis en l'un des blocs présentent finalement des tailles de l'ordre de celles des blocs eux mêmes. Il s'agit de la microséparation de phase. Ce phénomène conduit à l'organisation du système de copolymères en une morphologie définie par la structure des microdomaines du bloc PA et du bloc PB. C'est ce que l'on appelle phase ordonnée de copolymères. Plusieurs types de phases ordonnées peuvent être ainsi obtenus. C'est le rapport entre les volumes respectifs de chacun des blocs qui dicte la morphologie du système [6,7]. Ce paramètre peut s'exprimer par la fraction volumique f_A ou f_B de l'un des deux blocs.

II-1-3 Diagramme de phases

Ainsi, l'état d'équilibre du système de copolymères considéré est entièrement déterminé par sa force de ségrégation χN et sa composition f_A . Pour une force de ségrégation forte et des valeurs de f_A moyennes, la condition de séparation de phase $\Delta G > 0$ est vérifiée et nous avons alors la formation d'une structure ordonnée. Pour une force de ségrégation faible, les deux espèces peuvent se mélanger intimement et le système est alors homogène et désordonné. La transition entre ces deux régimes est appelée transition ordre-désordre (voir sur la figure 1-2). Pour une composition de copolymère donnée, cette transition peut être obtenue par un changement de température qui modifie la valeur de χ . La température pour laquelle

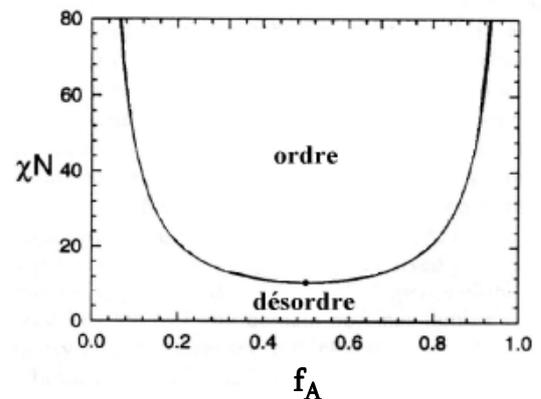
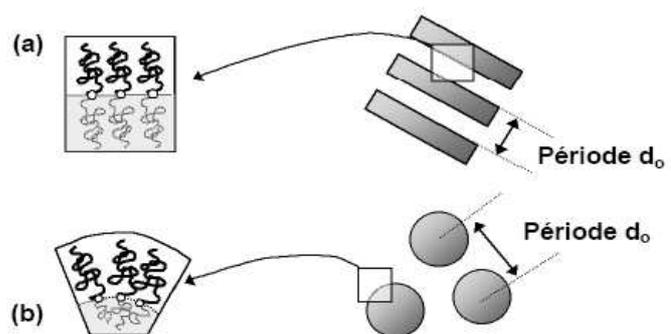


Figure 1-2 : Diagramme de phases d'un copolymère dibloc, indiquant l'existence d'ordre, ou microséparation de phase, pour $\chi N > (\chi N)_{\text{TOD}}$. $(\chi N)_{\text{TOD}}$ est une fonction de la composition f_A du dibloc.

cette transition intervient est appelée température de transition ordre-désordre. D'autre part, à une température et une composition de copolymère données, la transition ordre-désordre peut s'obtenir par l'utilisation d'un copolymère de longueur totale N différente.

Dans la situation de microséparation de phase, c'est la composition du copolymère qui dicte la morphologie adoptée par le système en affectant la courbure spontanée adoptée par l'interface entre les deux blocs. En effet, l'état microségrégré final se traduit par l'équilibre entre les contributions enthalpique et entropique antagoniques qui s'expriment dans l'énergie libre du système : une contribution de tension interfaciale qui tend à minimiser la surface de contact entre les deux blocs et une contribution élastique qui tend, au contraire, à ramener les blocs dans une conformation plus proche de leur conformation gaussienne à l'équilibre. Par exemple, dans le cas d'un dibloc symétrique ($f_A \approx 0,5$), le minimum d'énergie libre s'obtient pour un étirement identique des deux blocs et conduit à la formation d'une interface plane entre les deux espèces (voir sur la figure 1-3 (a)). Les microdomaines A et B vont alors s'organiser en des lamelles successives au sein du système formant ainsi une phase lamellaire (phase L). Dans le cas de copolymères diblocs dissymétriques ($f_A \gg 0,5$ ou $f_A \ll 0,5$), l'interface plane induirait une contrainte entropique trop élevée au niveau du bloc minoritaire. Le système n'a alors d'autre choix que de courber l'interface pour relaxer cette contrainte. Ce phénomène donne lieu à l'apparition des morphologies cylindriques et sphériques (voir sur la figure 1-3 (b)).

Figure 1-3 : Effet de la composition du copolymère dibloc PA-b-PB sur la courbure à l'interface entre les blocs PA et PB dans un dibloc (a) symétrique ($f_A \approx 0,5$) conduisant à une phase lamellaire, et (b) asymétrique ($f_A \gg 0,5$ ou $f_A \ll 0,5$) conduisant à une phase sphérique.



Ces morphologies peuvent elles mêmes présenter un ordre à grande distance comme un ordre cubique dans le cas des sphères (phase BCC) et un ordre hexagonal dans le cas des cylindres (phase C). Il existe également une phase constituée de sphères sans ordre à grande distance notée phase S. Dans chacune de ces phases, une distance moyenne peut être définie entre les objets élémentaires, c'est la période caractéristique de la phase notée d_0 (à l'exception de la phase hexagonale cylindrique pour laquelle la distance centre à centre vaut $d_{c-c}=2d_0/3$). Enfin,

on peut remarquer que d'autres types de phases, dites complexes, ont pu être mises en évidence expérimentalement dans des domaines très spécifiques du diagramme de phase [9,10,11] C'est le cas par exemple de la phase bicontinue gyroïde (phase G) [12,13] (voir sur la figure 1-4).

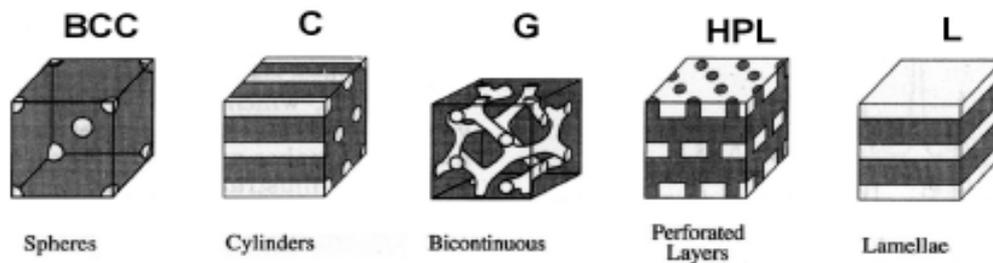


Figure 1-4 : Différentes morphologies des phases ordonnées de copolymères diblocs. BCC : sphères en maille BCC, C : Cylindres en phase hexagonale, G : phase bicontinue gyroïde, HPL : phase lamellaire perforée, L : phase lamellaire.

II-1-4 Régimes de ségrégation

II-1-4-1 Régimes de ségrégations faible et forte

Deux théories différentes ont été développées pour décrire la microséparation de phase selon deux régimes de comportement limite. La première, appelée WSL (Weak Segregation Limit) décrit le comportement du système de copolymère dans un régime de ségrégation faible, c'est-à-dire situé près de la transition ordre-désordre dans le diagramme de phase pour des valeurs faibles de χN (≈ 10). La deuxième, appelée SSL (Strong Segregation Limit), décrit quand à elle la microséparation de phase dans un régime de ségrégation forte pour des valeurs plus importantes de χN (>100). Une des différences fondamentales que présentent ces deux régimes réside dans le profil de composition à l'interface entre les blocs microségrégués : le régime WSL est caractérisé par une épaisseur d'interface e large et un profil de composition quasi-sinusoïdal (voir sur la figure 1-5 (b)) alors que le régime SSL est caractérisé par une épaisseur e faible et un profil de composition carré caractéristique de domaines quasi-purs (voir sur la figure 1-5 (a)).

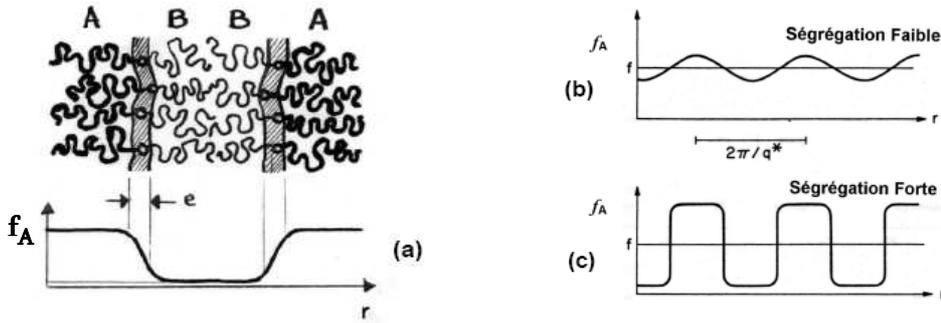


Figure 1-5 : (a) Représentation schématiques des interfaces entre les domaines A et B dans une phase lamellaire de copolymère PA-b-PB, et projection du profil de densité de présence de l'espèce A. (b) et (c) Profil de densité de présence de l'espèce A dans les régimes respectivement faiblement et fortement ségrégués : (b) sinusoïdale et (c) carré.

La description du régime SSL a été développée par Helfand et Wasserman [14,15,16] puis par Semenov [17]. Ces auteurs ont introduit une expression de l'énergie libre du système de copolymère faisant intervenir les composantes enthalpique et entropique introduites dans le paragraphe précédent. Ainsi, dans l'hypothèse où l'épaisseur d'interface e est faible devant d_0 , l'énergie libre d'un système microstructuré s'exprime sous la forme :

Equation 1-9 :

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{d_0^2}{a^2 N} + \frac{Na\chi^{1/2}}{d_0}$$

où a est la taille caractéristique d'un monomère, supposée identique pour les deux espèces. Ce modèle prévoit que, dans le diagramme de phase $\chi N - f_A$, les frontières entre les différentes morphologies sont verticales et que, pour une structure et une composition donnée, la période d_0 du système est dépendante du degré total de polymérisation du dibloc N selon la loi d'échelle $d_0 \propto N^{2/3}$ [18,19]. Cette loi suggère que les blocs constituants sont significativement plus étirés que la configuration gaussienne non perturbée qui serait adoptée à l'état fondu $R_g \propto N^{1/2}$ où R_g est le rayon de giration du polymère. En utilisant des résultats expérimentaux de Hadziannou [20], cette prédiction a été vérifiée par Hashimoto [21] pour des copolymères diblocs PS-b-PI symétriques ou dissymétriques de différentes masses.

Deux théories ont été développées pour décrire le régime de ségrégation faible WSL :

- Une théorie de champ moyen appelée MFT (Mean Field Theory) développée par Leibler [22] qui repose sur un développement de l'énergie libre du système en fonction d'un paramètre d'ordre avec comme hypothèse que près de la transition ordre-désordre, le profil de composition à l'interface entre les blocs est sinusoïdal.
- Une théorie de fluctuation de composition appelée CFT (Composition Fluctuation Theory) développée par Fredrickson [23] et Podneps [24] qui repose sur le même développement de l'énergie libre auquel sont ajoutées des fluctuations de composition.

L'établissement des diagrammes de phases par ces deux approches repose sur une comparaison des énergies libres des différentes phases ordonnées envisagées et de l'énergie libre de l'état désordonné. Au contraire du régime SSL, ces diagrammes de phases présentent des frontières entre les morphologies qui dépendent à la fois de la force de ségrégation χN et de la composition f_A du système ainsi que d'une valeur critique de χN à la transition ordre-désordre qui dépend de la composition f_A (voir sur la figure 1-6). Enfin, dans le régime de ségrégation faible, la minimisation de la surface de contact entre les deux blocs n'induit pas d'étirement des blocs dans leur domaine respectif. Ainsi, la conformation des blocs est proche de celle adoptée par un homopolymère à l'état fondu. Les modèles prévoient une dépendance de la période d avec le degré total de polymérisation du dibloc N selon $d_0 \propto N^{2/3}$.

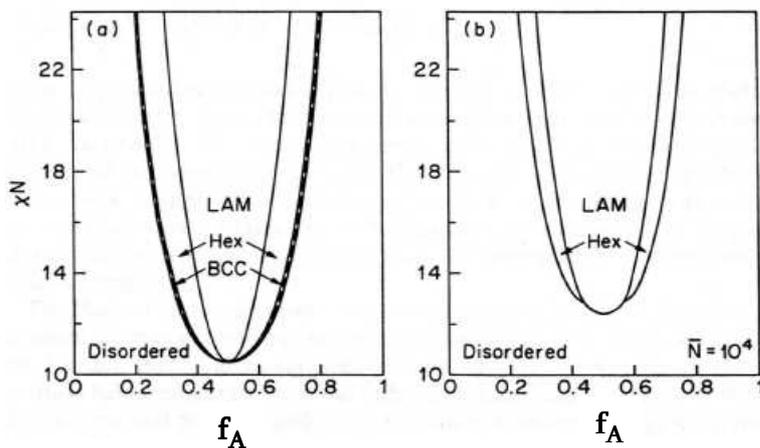


Figure 1-6 : Diagrammes de phases pour des systèmes diblocs copolymères dans le régime de ségrégation faible (WSL) : (a) théorie de champ moyen ; (b) théorie de fluctuation de composition (CFT) avec 10^4 unités monomères dans la chaîne.

II-1-4-2 Approche de champ auto-cohérent

Les deux théories développées pour les régimes de ségrégation faible et forte ont été unifiées par Matsen et al. [19,25] dans l'approche de champ auto-cohérent SCFT (Self Consistent Field Theory). Cette approche consiste en la résolution numérique des équations de

champ auto-cohérent, sans approximation comme celle sur les épaisseurs d'interface e , utilisée dans le cadre de l'approche SSL. Seul le type de morphologie est présupposé. La méthode consiste alors à comparer l'énergie libre de l'état désordonné et celle des différents états ordonnés envisagés, ce qui conduit au diagramme de phase présenté figure 1-7. En accord avec les théories de ségrégations faible et forte, les frontières entre les différentes phases dépendent de la composition f du dibloc uniquement pour des χN proches de la transition ordre-désordre, les frontières devenant indépendantes de f pour des valeurs χN élevées (>100). D'après l'approche SCFT, les phases bicontinues, en particulier la phase gyroïde G , ne sont trouvées stables que dans une gamme de ségrégation χN intermédiaire.

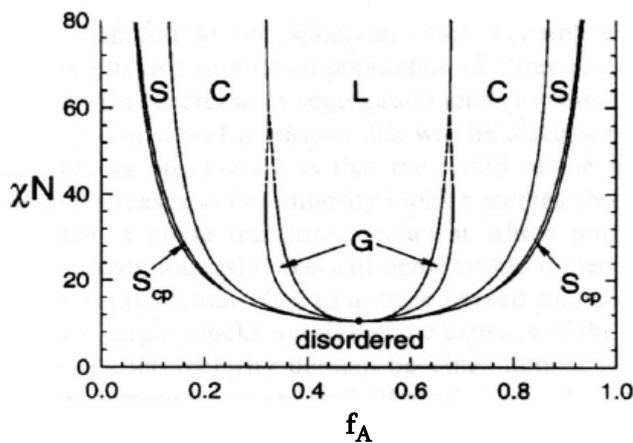


Figure 1-7 : Diagramme de phase calculé pour un système copolymère dibloc sans asymétrie conformationnelle, dans le cadre d'une approche de champ moyen auto-cohérent. Les phases ordonnées sont notées S_{cp} , sphères sans ordre à longue distance ; S , sphères en maille BCC ; C , cylindre en phase hexagonale ; G , phase bicontinue gyroïde et L , phase lamellaire.

II-1-5 Cas des copolymères PS-b-PAA

Dans de son travail de thèse, D. Bendejacq a pu mettre en évidence les propriétés d'organisation des copolymères PS-b-PAA dans leur état fondu [5]. Les différents types de microstructures formées par ces diblocs y ont largement été décrits et un diagramme de phase expérimental, présenté figure 1-8, a pu ainsi être établi. Bien que présentant une asymétrie importante, on peut noter que ce diagramme de phase est en bon accord, en ce qui concerne les phases et leur position, avec les résultats théoriques et expérimentaux connus, et ce, malgré les indices de polymolécularité assez importants qui caractérisent ces systèmes de PS-b-PAA (jusqu'à 2,6). L'auteur suppose néanmoins que la disparition de phase (phase G ou BCC) ainsi que la coexistence de phases (coexistence des phases C et L) pourraient être attribuables à la nature polydisperse de ce système. En supposant les transitions ordre-désordre comme descriptibles par l'approche SCFT, il a également été estimé que le paramètre de Flory-Huggins

entre le styrène et l'acide acrylique possédait une valeur de 0,40 indiquant que la force de ségrégation est forte pour ce copolymère.

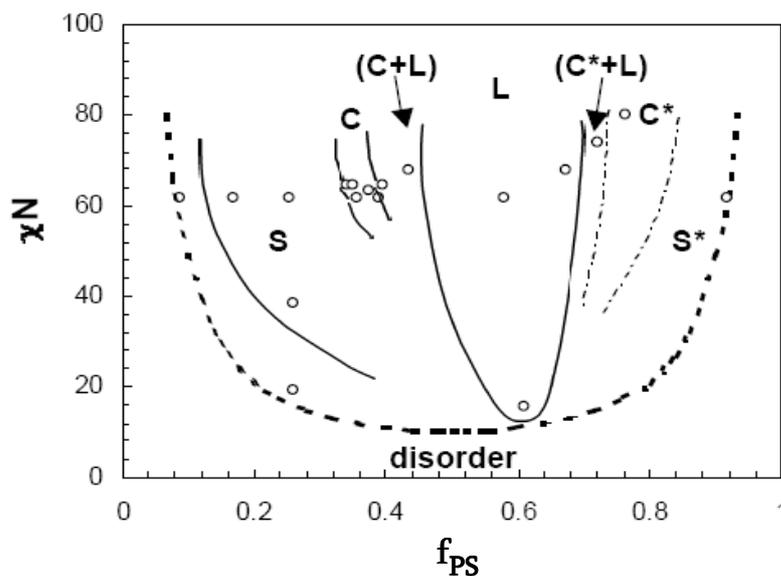


Figure 1-8 : Diagramme de phases des copolymères diblocs PS-b-PAA à l'état fondu, avec la valeur $\chi = 0,40$. Les traits pleins et pointillés sont des frontières servant de guides pour les yeux. La courbe en trait pointillé gras est la frontière de transition ordre-désordre prédite par l'approche SCFT.

Pour réaliser notre étude, nous avons choisi de travailler plus spécifiquement avec trois de ces systèmes de copolymères PS-b-PAA possédant chacun des compositions différentes. Nous avons déterminé ces compositions au moyen du diagramme de phase afin d'obtenir des copolymères pouvant former une phase sphérique directe (dans lesquelles le bloc PS est minoritaire), une phase cylindrique hexagonale directe ou une phase lamellaire dans leur état fondu. Le détail de leur synthèse ainsi que l'analyse de leur structure seront développés dans le chapitre 2 : synthèses et structures des copolymères PS-b-PAA.

II-2 Dispersion des phases ordonnées de PS-b-PAA dans l'eau

Nous avons vu dans la partie précédente que les copolymères diblocs PS-b-PAA pouvaient former à l'état d'équilibre thermodynamique différents types de structures organisées dans leur état fondu. Une autre propriété, plus spécifique de ces systèmes, a également pu être mise en évidence lors de ce même travail de thèse. En effet, de part la nature amphiphile du PS-b-PAA et du caractère vitreux du poly(styrène) à température ambiante, il est possible de disperser ces phases dans de l'eau sans modifier leur morphologie. Dans un premiers temps, nous allons détailler l'origine de ce phénomène avant de décrire, dans une seconde partie, le comportement de ces objets colloïdaux originaux lors du gonflement.

II-2-1 Conservation des morphologies de l'état fondu

Dans la partie du diagramme de phase du PS-b-PAA pour laquelle le poly(styrène) est minoritaire ($f_{PS} < 0,5$), les structures formées lors de la microséparation de phase peuvent être toutes considérées comme composées d'objets de poly(styrène) hydrophobes entourés d'une couronne de poly(acide acrylique) hydrophile formant une matrice continue. Ces objets de polystyrène prennent des formes et des tailles variées selon la composition f_{PS} du dibloc considéré (sphères, cylindres ou lamelles) et peuvent posséder un ordre à grande distance comme vue dans la partie I-1. Le poly(acide acrylique) étant hydrophile, les couronnes de PAA sont donc capables de se gonfler en présence d'eau. Les structures peuvent ainsi être dispersées en milieu aqueux, l'eau envahissant sélectivement les microdomaines de PAA.

La présence d'eau dans la couronne va également modifier le rapport de volume occupé par les deux blocs. Il s'écrit alors $V_{PS}/(V_{PAA} + V_{H_2O})$ ce qui est inférieur au rapport initial que le système présentait dans son état fondu. Il résulte ainsi une frustration de la courbure d'interface induite par ce gonflement sélectif. Dans un système lyotrope, tel qu'un système dynamique de tensioactifs par exemple, cette frustration conduit à une transition morphologique qui va permettre au système de minimiser son énergie libre en soulageant cette contrainte. La morphologie de ce type de phase est ainsi dépendante de son degré de dilution dans l'eau. Dans le cas des phases ordonnées de PS-b-PAA, la situation est différente. En effet, l'état vitreux du poly(styrène) à température ambiante empêche toute réorganisation de ces copolymères. Les objets de poly(styrène) sont ainsi « gelés » dans un état hors équilibre et vont conserver leur forme et leur taille lors de leur dispersion.

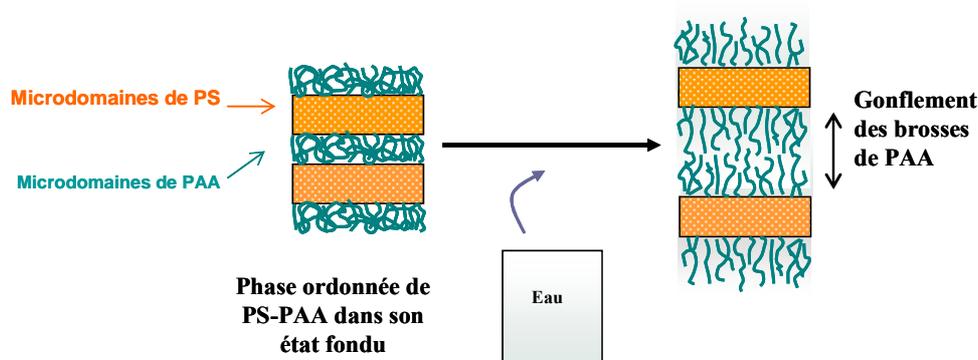


Figure 1-9: Représentation schématique du gonflement des domaines PAA dans une structure lamellaire

Les phases ordonnées de PS-b-PAA dispersées dans l'eau forment ainsi des suspensions d'objets colloïdaux aux cœurs de poly(styrène) de types « nano-sphères », « nano-cylindres » ou « nano-plaquettes ». Le comportement tout à fait spécifique de ces systèmes, et notamment l'évolution de la taille entre les objets lors du gonflement en fonction du pH et de la salinité, s'est révélé être un élément important de notre approche pour structurer des nano-particules. Ce point est développé dans la partie suivante.

II-2-2 Gonflement des structures de PS-b-PAA dans l'eau

Lors de son travail de thèse D. Bendejacq a pu vérifier, par diffusion des neutrons aux petits angles et microscopie à force atomique, que la structure de phases de copolymères PS-b-PAA était bien conservée dans l'eau [8]. Les objets sont non seulement gelés, comme il est expliqué dans la partie précédente, mais conservent également leur ordre à grande distance (dans le cas des phases L et C). Dans ces conditions, seule la distance entre les microdomaines de poly(styrène) augmente au fur et à mesure du gonflement des couronnes de PAA. Ce phénomène se traduit ainsi par une évolution de la période caractéristique d_0 de ces phases avec l'ajout d'eau qui peut être suivie par des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles. D. Bendejacq s'est attaché à étudier ces évolutions en fonction des paramètres du système et de les comparer avec les lois de dilution géométriques. Dans le cas particulier des phases L, il a également pu mettre en évidence la concordance entre le comportement des brosses de PAA gonflées d'eau et les prévisions du modèle thermodynamique de brosses polyélectrolytes à l'équilibre, développé par Pincus [26,27] et Ross et Pincus [28]. Nous rappelons ici ces principaux résultats.

II-2-2-1 Lois de dilution et saturation du gonflement

La loi de dilution nous permet de calculer la taille d_0 entre des objets dispersés à une fraction volumique Φ_{obj} , en utilisant des arguments géométriques simples, exprimée sous la forme générale [29]:

Equation 1-10 :

$$\frac{d_0}{R} = A\Phi_{obj}^{-1/D}$$

où R est la demie taille des objets dispersés (Rayons R_s et R_c dans le cas de sphères ou de cylindres respectivement et demi-épaisseur a dans le cas des lamelles), D la dimensionnalité du gonflement et A est une constante dépendante de la maille adoptée ($D = 3$ et $A = (1/2)(8\pi/3)^{1/3}$ dans le cas d'une phase sphérique BCC, $D = 2$ et $A = (\sqrt{3}\pi/2)^{1/2}$ dans le cas d'une phase C et enfin $D = 1$ et $A = 2$ dans le cas d'une phase L).

Dans le cas des structures de PS-b-PAA, il a pu être montré que les phases S, C et L suivent globalement cette loi de dilution quel que soit le taux d'ionisation des brosse de PAA. Cependant, une saturation de ce gonflement apparaît pour les phases C et L et concorde avec l'apparition d'une séparation de phase macroscopique dans ces systèmes entre une phase riche en copolymère et une phase constituée d'eau uniquement. Cette concentration critique en copolymères, en deçà de laquelle le système devient biphasique, est de l'ordre de 10% en masse pour la phase C et de 30% pour la phase L. Dans ce régime de saturation, la taille entre les objets n'évolue donc plus avec la concentration, néanmoins, deux phénomènes remarquables ont pu être mis en évidence. Premièrement, la valeur du taux d'ionisation des broses de PAA a une incidence notable sur la taille de gonflement à saturation. De manière générale, plus ce taux sera important et plus la période caractéristique à saturation sera grande. Ce phénomène est lié à la force répulsive de compression des broses de polymère qui est modifiée par un changement de la charge du PAA. Son mécanisme sera explicité plus en détail dans le cas des phases lamellaires dans la partie I-2-2-1. Deuxièmement, l'ajout d'électrolytes NaCl jusqu'à une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ne semble pas affecter la période de ces structures dispersées à saturation. Ce résultat démontre l'absence de répulsion électrostatique entre les objets. En effet, comme nous le verrons dans la partie suivante, Pincus [28] a prédit l'existence pour les broses de PAA chargées d'un régime dit « osmotique ». Dans ce régime, la forte densité surfacique conduit au confinement de tous les contre-ions dans le volume de la brosse afin de satisfaire la condition d'électroneutralité locale. Ainsi, vue de l'extérieur, la brosse apparaît comme neutre, et l'objet colloïdal en lui même est donc globalement non chargé.

C'est au travers de ce dernier phénomène que D. Bendejacq propose une explication au phénomène de saturation en gonflement des phases C et L. En effet, en l'absence d'interaction électrostatique répulsive, les objets colloïdaux sont soumis aux seules forces suivantes : l'entropie, les forces attractives de Van der Waals et la force de compression du bloc polymère nulle pour toute distance entre objets supérieure à deux fois la hauteur des broses. Pour les

systemes spheriques ne presentant pas de separation de phase, l'entropie semble suffisante pour assurer une dispersion totale. En revanche, les mesures en AFM ont montre que les systemes C et L presentent une taille laterale (longueur des cylindres et surface des lamelles) beaucoup plus grande que la taille transversale des coeurs de PS. Dans ce cas, les forces de Van der Waals attractives l'emportent face a l'entropie et conduisent les brosses en vis-a-vis a rester au contact l'une de l'autre. Nous verrons dans le dernier chapitre que d'autres contributions, comme celles de pontages covalents entre les objets, pourraient egalement intervenir dans ce phenomene de saturation.

Ainsi, il a ete montre que les couronnes de PAA entourant les coeurs de PS dans les phases C et L restaient toujours en contact lors du gonflement dans l'eau. A saturation, c'est donc la hauteur de brosse L_0 a l'equilibre qui va definir la distance entre les objets. On peut alors ecrire que la periode d_0 des structures dispersees vaut :

Equation 1-11 :
$$d_0 = 2L_0 + 2R$$

Ce resultat va avoir des consequences tres importantes dans notre approche pour incorporer des nanoparticules dans ces systemes. Il va etre, en effet, possible de controler la taille des microdomaines de PAA gonfles d'eau, nous donnant ainsi le moyen de modifier le volume hydrophile accessible aux particules. Neanmoins, ce phenomene va imposer une amplitude maximale a cette possibilite de gonflement. Ces considerations seront exposees en detail dans la partie III-2.

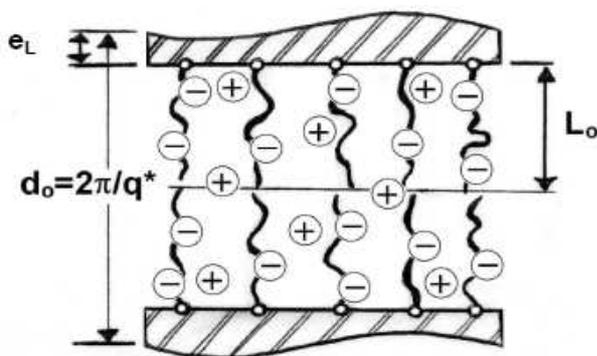


Figure 1-10: Schéma illustrant la phase L gonflée et ses brosses polyelectrolytes planes

II-2-2-2 Comportement des brosses planes de PAA

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, la période caractéristique des phases lamellaires et hexagonales dispersées dans l'eau à saturation est directement reliée à la hauteur à l'équilibre des brosses de PAA en solution. Le comportement des chaînes de PAA dans de telles conditions se révèle être ainsi un aspect essentiel à considérer. D. Bendejacq a pu montrer que le comportement des brosses planes de PAA s'accordait remarquablement avec les prédictions de type champ moyen proposées par Pincus et Ross et Pincus dans le cas de brosses planes de polyélectrolytes forts [7]. Nous rappelons ici brièvement, les notions théoriques à l'origine de cette description.

Cette approche décrit des brosses chargées et denses dans lesquelles les contre-ions sont confinés dans le volume de la brosse afin de satisfaire la condition d'électroneutralité locale. Ce confinement, coûteux au niveau entropique, résulte en une pression osmotique qui tend à étirer les chaînes de la brosse. Cette contribution des contre-ions va s'ajouter à celles que l'on considère classiquement dans le cas des brosses denses de polymères neutres, à savoir, l'interaction de volume exclu entre les monomères [30,31] et la force élastique de rappel des chaînes de polymère. Cette approche champ moyen repose également sur l'hypothèse forte que le profil de densité de la brosse est carré ou en « marche d'escalier » : la concentration locale en monomères est homogène dans l'épaisseur de la brosse, égale à une constante non nulle indépendante de la distance à la surface. Ainsi, Ross et Pincus définissent l'énergie libre de la brosse comme la somme des trois contributions :

Equation 1-12 :

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{F_{FH}}{k_B T} + \frac{F_{ci}}{k_B T} + \frac{F_{elast}}{k_B T}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

- Le terme F_{FH} est l'énergie libre correspondant à l'interaction de volume exclu dans une chaîne polymère neutre et s'exprime par le développement du Viriel [32] :

Equation 1-13 :
$$\frac{F_{FH}}{k_B T} = \frac{1}{2a^3} \tau C_m^2 + \frac{1}{6a^3} \omega C_m^3 + \dots$$

où a est la taille d'un monomère et C_m est la fraction volumique en monomères dans la brosse. Les termes τ et ω sont les coefficients du développement du Viriel qui correspondent aux interactions à deux et à trois corps respectivement. Dans l'hypothèse de concentration homogène dans la brosse, on peut écrire que $C_m = N a^3 / L_0 \xi_0^2$, avec N le nombre de monomères constituant une chaîne, ξ_0 la distance moyenne entre les chaînes et L_0 la hauteur de brosse à l'équilibre.

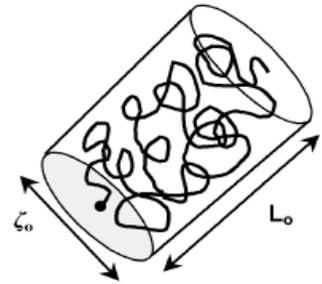


Figure 1-11: Représentation schématique du confinement dans le volume $L_0 \xi_0^2$ des N monomères d'une chaîne neutre ancrée sur une surface plane.

- F_{ci} est l'énergie libre correspondant à l'entropie de mélange des contre-ions confinés dans la brosse. Leur concentration C_{ci} est reliée à celle des monomères de la brosse par la condition d'électroneutralité : $C_{ci} = f C_m / a^3 = N f / L_0 \xi_0^2$ où f est la fraction de charge effective des chaînes de la brosse. On a :

Equation 1-14 :
$$\frac{F_{ci}}{k_B T} = \frac{1}{a^3} f C_m L_0 n c_m$$

- Enfin, F_{elast} est l'énergie associée à la force élastique de rappel des chaînes de polymère.

Equation 1-15 :
$$\frac{F_{elast}}{k_B T} = \frac{L_0}{2 N a^2 \xi_0^2}$$

La hauteur de la brosse L_0 résulte de l'équilibre entre ces différentes contributions. En minimisant cette énergie libre par rapport à cette hauteur de brosse, on peut alors déterminer plusieurs expressions de type loi d'échelle pour L_0 selon les hypothèses de travail adoptées.

a- Régimes de brosses chargées en l'absence d'électrolytes ajoutés

En l'absence d'électrolyte, on peut distinguer deux régimes en fonction de la fraction de charge f de la brosse polyélectrolyte. Premièrement, lorsque cette fraction de charge est forte, les termes du développement du Viriel deviennent négligeables face à l'entropie de mélange des contre-ions. Cette situation correspond au régime osmotique (OsB) de brosse polyélectrolyte. La hauteur de brosse résulte alors de l'équilibre entre la pression osmotique des contre-ions confinés et l'énergie élastique des chaînes de polymères. On peut ainsi déterminer que l'expression de L_0 est indépendante de ξ_0 :

Equation 1-16 :
$$L_{0,OsB} = Na f^{1/2}$$

Lorsque la fraction de charge est faible, l'entropie de mélange devient négligeable face aux termes du Viriel. Cette situation correspond au régime de brosse neutre (NB) [33,34]. La hauteur de brosse résulte alors de l'équilibre entre la répulsion à deux et/ou trois corps et l'énergie élastique des chaînes de polymère. Dans le cas où on néglige l'interaction à 3 corps, on trouve le comportement d'une brosse neutre pour lequel :

Equation 1-17 :
$$L_{0,NB} = Na \left(\frac{\tau}{a\xi_0^2} \right)^{1/3}$$

Si la répulsion à trois corps domine celle à deux corps, la brosse est dans le régime appelé « théta » et sa hauteur s'écrit alors :

Equation 1-18 :
$$L_{0,\theta} = Na \left(\frac{\omega a}{\xi_0^4} \right)^{1/4}$$

b- Brosse dense fortement chargée en présence d'électrolytes

Dans cette situation de brosse fortement chargée on néglige la contribution de l'interaction de volume entre les monomères et la pression osmotique totale est alors dominée par la pression osmotique des contre ions qui s'exprime selon la relation $P_{ci} = k_B T C_{ci}$. En présence d'électrolytes ajoutés en concentration C_s , Pincus et Witten [27] ont exprimé la pression osmotique des contre-ions sous la forme :

Equation 1-19 :

$$P_{osm} = C_{ci} k_B T \left(\frac{\ell_{D,0}}{\ell_D} \right)^2 = k_B T \frac{C_{ci}^2}{C_{ci} + C_s}$$

où $\ell_{D,0} = [4\pi C_{ci} \ell_B]^{-1/2}$ est la longueur de Debye associée aux contre-ions seuls, confinés dans la brosse (avec ℓ_B la longueur de Bjerrum) et $\ell_D = [4\pi(C_{ci} + C_s) \ell_B]^{-1/2}$ est la longueur de Debye associée aux contre-ions en présence d'électrolytes dissouts. On définit également la « pression élastique » d'une chaîne unique confinée dans le volume $L_0 \xi_0^2$ par :

Equation 1-20 :

$$P_{elast} = k_B T L_0^2 / N a^2 L_0 \xi_0^2 = \frac{L_0 k_B T}{N a^2 \xi_0^2}$$

La hauteur de brosse résulte de l'équilibre entre ces deux pressions. Deux régimes sont possibles. Lorsque $C_{ci} > C_s$, la contribution de l'électrolyte est considérée comme négligeable devant celle des contre-ions dans l'expression de la pression osmotique et on se retrouve dans la situation de régime osmotique explicité plus haut avec $L_{0,OsB} = N a f^{1/2}$. Lorsque $C_{ci} < C_s$, le régime est dit salé (SB). La pression osmotique des contre-ions confinés dans la brosse est plus faible que celle exercée sur la brosse par les électrolytes présents dans le réservoir extérieur. La pression osmotique effective est $P_{osm} = C_{ci} T / C_s$, et l'égalité $P_{osm} = P_{elast}$ conduit à l'expression :

Equation 1-21 :

$$L_{0,SB} = N a f^{2/3} (a \xi_0^2 C_s)^{-1/3}$$

Dans ce régime la hauteur de brosse dépend toujours du nombre de segments N et de la fraction de charge f mais avec un exposant différent (2/3) de celui trouvé dans le régime OsB

pour la fraction de charge (1/2). De plus, une dépendance en $C_s^{-1/3}$ apparaît dans l'expression de la hauteur de brosse : plus la quantité d'électrolytes est importante, plus la brosse est effondrée. La position de la concentration seuil C_s^* entre le régime OsB et SB s'exprime comme : $C_s^* = Nf/L_0\xi_0^2$ et est donc dépendante de la fraction de charge.

Les prédictions de Ross et Pincus au sujet du comportement des brosses denses de polymères chargés peuvent se résumer au travers des deux graphes présentés figure 1-12.

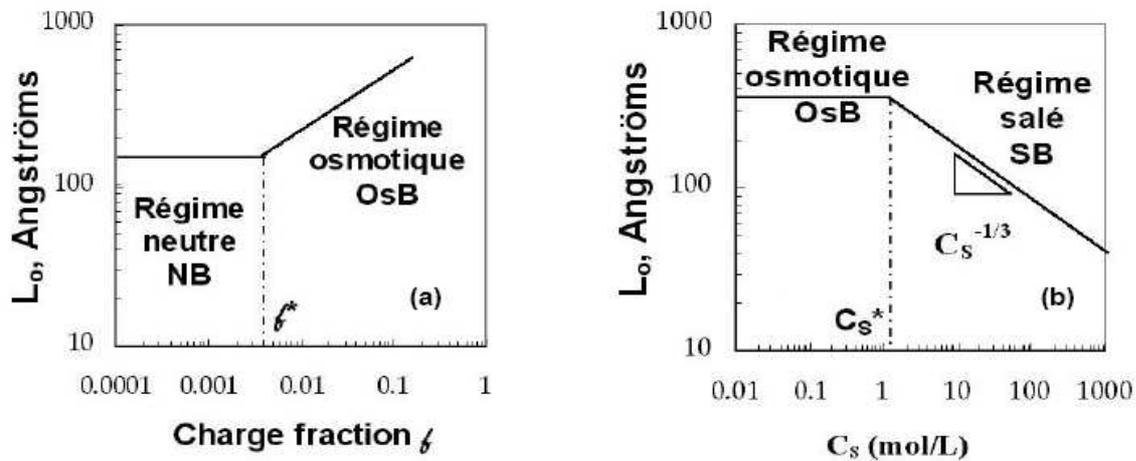


Figure 1-12 : Représentation schématique dans l'approche champ moyen de Ross et Pincus, des profils de hauteur de brosse L_0 en fonction de : (a) la fraction de charge f en l'absence d'électrolytes ajoutés ; (b) la concentration C_s en électrolytes ajouté, à fraction de charge f donnée. La position du seuil C_s^* est prédite à $C_s^* = Nf/L_0\xi_0^2 = C_{ci}$.

c- Comparaison avec les phases L de PS-b-PAA et condensation de Manning-Oosawa

Expérimentalement il a été observé que le comportement de la brosse plane de PAA, gonflée dans l'eau en présence de soude et d'électrolyte, est en très bon accord avec les prédictions du modèle de Pincus, et Ross et Pincus. D. Bendejacq a en effet montré que l'on retrouvait bien les différents régimes exposés dans la partie précédente ainsi que les évolutions attendues de la hauteur de brosse en fonction des paramètres du système. Il a notamment été montré qu'à l'état peu chargé, la brosse de PAA se comporte dans l'eau comme une brosse neutre en solvant thêta et qu'à l'état fortement chargé, elle confine ses contre-ions afin de respecter la condition d'électroneutralité locale. Dans ce régime, la brosse se contracte en présence de sel, et sa hauteur suit la loi : $L_0 \propto \sim C_s^{-1/3}$. On remarque toutefois, dans le régime

OsB, que la loi de puissance entre L_0 et $\alpha_{B/A}$, possède un exposant (0,18) différent de celui de la loi de puissance prédite entre L_0 et la fraction de charge effective f (0,5). L'origine de cet écart est imputée au fait que f n'est pas linéaire avec $\alpha_{B/A}$. En l'occurrence, un des phénomènes qu'il faut considérer lorsque l'on s'intéresse à la description de l'évolution de la fraction de charge effective est la condensation de Manning-Oosawa [35,36].

Ce phénomène a été décrit dans le cas des chaînes de polymère diluées. Elle a pour conséquence d'interdire à deux charges présentes sur une chaîne de polymère de coexister lorsque la distance les séparant est inférieure à la longueur de Bjerrum $l_B = e^2/4\pi\epsilon k_B T$. Ainsi, à faible fraction chimique, la distance entre charge est plus grande que l_B et la fraction chimique effective est égale à la fraction de dissociation chimique. En revanche, pour une plus forte fraction chimique, la distance entre charges devient inférieure à l_B et la charge effective sature en une valeur f_0 qui ne dépend alors plus de la fraction de dissociation chimique. Ce nombre maximal de charges que l'on peut créer sur les chaînes est alors uniquement dépendant de la longueur de Bjerrum du solvant et de la hauteur de la chaîne de polymère selon la relation $f_0 = L_0/Nl_B$. Cette description n'est rigoureusement applicable que dans les systèmes de chaînes de polymère diluées, néanmoins D. Bendejacq a montré que cette description s'accordait qualitativement avec les résultats expérimentaux obtenus sur les brosses denses de PAA des phases L.

Enfin, en étudiant des systèmes lamellaires possédant des brosses planes de densités surfaciques $1/\xi_0^2$ différentes et en sachant que la hauteur de brosse L_0 est solution de l'équation :

Equation 1-22 :
$$\frac{1}{2} \left(\frac{\tau}{a^3} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\omega}{a^3} \right) \cdot \left(\frac{Na^3}{L_0 \xi_0^2} \right) = \left(\frac{a}{\xi_0} \right)^4 / \left(\frac{Na^3}{L_0 \xi_0^2} \right)^3$$

il a pu estimer la valeur des coefficients du développement du Viriel pour ces systèmes :

$$\tau/a^3 = -1,6 \quad \text{et} \quad \omega/a^3 = 3,4$$

III- Structuration de particules grâce à l'utilisation de copolymères

Dans ce travail de thèse, nous étudions une nouvelle approche pour réaliser des matériaux hybrides organique-inorganique en utilisant les propriétés des copolymères PS-b-PAA exposées dans la partie précédente. Il s'agit, plus précisément, de fabriquer des matériaux dits nano-structurés en incorporant des particules inorganiques, de façon organisée à l'échelle nanométrique, dans la matrice de copolymère.

Avant d'exposer en détail, dans la partie II-2, la stratégie que nous avons envisagée, nous expliquons brièvement en quoi consiste un matériau composite nanostructuré et montrons quels en sont les intérêts. Nous présentons également plusieurs études concernant des procédés déjà mis en oeuvre pour organiser des particules grâce à des systèmes ordonnés de copolymères. Cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive mais de mettre en évidence les aspects les plus représentatifs de ces autres méthodes, ceci, pour nous permettre de situer et de justifier les spécificités de notre propre approche.

III-1 Etat de l'art

III-1-1 Les nanocomposites et les mélanges de polymères et de particules

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases chimiquement dissemblables et qu'il combine les avantages en terme de propriétés de chacun de ses constituants tout en minimisant leurs inconvénients [37,38]. En particulier, on parle de composite ou hybride organique/inorganique lorsque ce matériau combine ces deux types de matière. Le terme nanocomposite est, quant à lui utilisé, dans le cas où ce matériau possède au moins une phase présentant une dimension de 1 à 100 nm [39].

Si le terme de nanocomposite est aujourd'hui très en vogue, cela fait toutefois des décennies que ces matériaux sont fabriqués et utilisés. On peut, en particulier, citer un des grands types de nanocomposite employé dans l'industrie : les mélanges de polymères et de nanoparticules. C'est le cas, par exemple, de la bakélite. Cette résine renforcée fut un des premiers composites produits industriellement, et ce, dès le début du vingtième siècle [40]. Plus ancien encore, les renforts dans les pneus automobiles sont préparés en mélangeant des particules de noir de carbone, d'oxyde de zinc et/ou de sulfate de magnésium dans du caoutchouc vulcanisé [41]. C'est dans les années 90, cependant, que les nanocomposites ont

véritablement pris leur essor, lorsque des chercheurs de Toyota ont mis en évidence que l'ajout de mica dans du nylon améliorerait fortement ses propriétés mécaniques [42,43].

L'incorporation de particules dans les polymères peut avoir des intérêts multiples. Ainsi, l'ajout d'un matériau de faible coût dans une matrice de polymère permet de baisser le prix de revient du matériau. C'est le cas de l'utilisation des hydrates d'aluminium dans les peintures à huile ou celle des carbonates de calcium dans les peintures acryliques. On peut également citer les applications de type renfort comme pour l'addition de mica dans le nylon. L'incorporation de particules permet, en effet de modifier les propriétés mécaniques d'un polymère : changement du module Young, résistance aux chocs, résistance à l'usure, etc. Une autre propriété souvent recherchée, est la résistance aux températures élevées. Les particules, en affectant la diffusion de chaleur ou en subissant des transformations endothermiques lors de la montée en température, peuvent notablement améliorer les comportements d'un polymère. La tenue thermique du polyamide 6, par exemple, a pu être améliorée (hausse de la température de déflexion de 87°C) par l'ajout de 4% de montmorillonite [43]. Enfin, l'incorporation peut apporter des propriétés nouvelles au polymère comme des propriétés optiques, électriques ou magnétiques. L'addition de noir de carbone dans un pneu, par exemple, lui confère des propriétés antistatiques.

III-1-2 La « nanostructuration »

Aujourd'hui, un des défis importants de la recherche sur les nanocomposites consiste à contrôler efficacement la dispersion des particules dans la matrice de polymère. Cette condition est nécessaire à une expression optimale des propriétés de chaque composant mais peut s'avérer difficile à obtenir. Les particules de taille nanométrique ont, en effet, tendance à s'agréger très facilement dans le polymère, ce qui supprime les bénéfices liés aux dimensions nanoscopiques [44].

Depuis quelques années, on cherche à aller plus loin encore dans l'élaboration de ces composites en contrôlant finement l'organisation des particules au sein de la matrice de polymère. Cette démarche s'inscrit dans le développement relativement récent des nanotechnologies, témoin de l'intérêt croissant pour les applications inédites que laisse entrevoir ce type de technologie. La présence d'une structure nanométrique dans le matériau peut, en effet, se répercuter sur ses caractéristiques macroscopiques en produisant un effet

coopératif entre les différents constituants. En plus de pouvoir combiner les propriétés des particules et du polymère, cette structure apporte alors des propriétés supplémentaires au matériau. On peut citer, en premier lieu, les propriétés optiques d'un composite qui sont extrêmement sensibles à la position des particules dans la matrice et aux agencements périodiques qui peuvent en découler [45]. On peut ainsi changer un matériau transparent en un matériau opaque par la seule modification de la distance entre particules. Ce concept permet également d'envisager la réalisation de composites possédant des bandes interdites photoniques [42,46,47] ou des propriétés photovoltaïques [48]. De la même manière, le contrôle de l'arrangement spatial et de l'orientation des particules permet d'agir sur les propriétés électriques et magnétiques du système considéré [49,50,51]. Disperser des particules conductrices dans une matrice de polymère de façon périodique et de manière à ce qu'une très fine couche de polymère les isole, permet par exemple, d'accroître très significativement la permittivité diélectrique du composite [52]. On peut citer le résultat d'une autre étude qui montre qu'un tel contrôle de la structure permet d'augmenter la conductivité et la tenue mécanique d'un polymère, un aspect qui peut être intéressant pour la fabrication de nouvelles batteries par exemple [53]. Enfin, mentionnons la possibilité, après l'élaboration du composite nanostructuré, d'éliminer le polymère par calcination ou à l'aide d'un solvant. Ce procédé permet de conserver uniquement la structure inorganique du système. Si besoin est, la tenue mécanique de cette structure peut être renforcée par un traitement chimique ou thermique (frittage) préalable, qui permet de lier les particules entre elles. On obtient alors un matériau inorganique dont l'architecture a été mise en forme lors de la fabrication du composite initial, ce qui constitue une approche intéressante pour la conception de catalyseurs [54,55].

C'est dans ce cadre, que l'utilisation de copolymères diblocs pour constituer la matrice organique du nanocomposite, suscite un intérêt croissant de la part des chercheurs. En effet, ces polymères possèdent d'emblée la capacité de s'auto-organiser à l'échelle du nanomètre. En outre, les types de structure accessibles aux copolymères, ainsi que leurs dimensions, sont maintenant tout à fait contrôlables grâce aux progrès de la polymérisation radicalaire contrôlée (voir la partie II-1). Ces matériaux fournissent, ainsi, des avantages certains pour la conception de nanocomposites structurés et laissent imaginer de nouvelles procédures de fabrication plus simples et polyvalentes. On trouve d'ores et déjà dans la littérature, plusieurs études présentant des méthodes intéressantes pour structurer des nanoparticules grâce aux copolymères diblocs.

III-1-3 Structuration des particules grâce aux copolymères diblocs

On relève principalement deux approches différentes pour organiser des nanoparticules au sein d'une phase ordonnée de copolymère dibloc. La première consiste à synthétiser in-situ des particules métalliques directement dans la phase préformée [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62 et 63]. Un des microdomaines de la phase contenant des précurseurs métalliques (typiquement des sels métalliques de Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Ni^+ , Pb^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) sert ainsi de «nanoréacteur» pour réduire ces précurseurs, et, synthétiser les particules qui seront alors localisées dans le système. Par exemple, Boontongkong et al.[63] produisent des particules d'argent organisées dans une matrice ordonnée de poly(styrène)-b-poly(acide acrylique). Ce type de procédure est facile à mettre en œuvre et peut être appliqué à de nombreuses particules métalliques. Cependant, il reste difficile de contrôler précisément la taille de ces particules ainsi que leur arrangement au sein de la structure périodique [57,63].

Dans cette partie, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à la deuxième approche qui permet d'organiser des particules après leur synthèse. C'est en effet cette méthode qui possède les objectifs les plus proches de celle que nous proposons dans cette thèse, à savoir organiser des particules pré-synthétisées en 3D dans une phase ordonnée de copolymère. Son principe consiste à disperser les particules dans une solution de copolymères diblocs avant la préparation du fondu ordonné (voir figure 1-13).

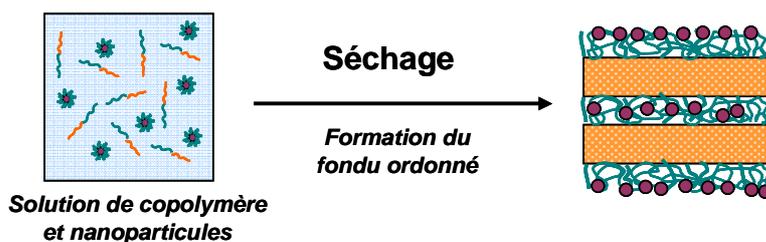
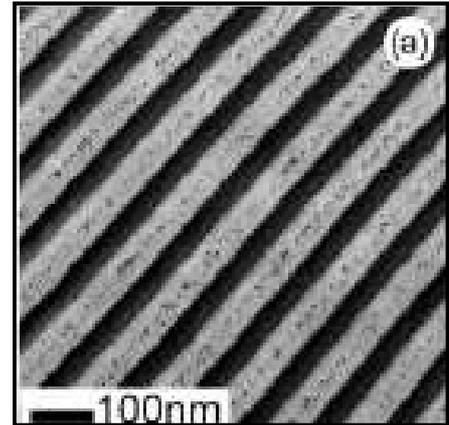


Figure 1-13 : Schéma illustrant le principe de l'incorporation directe des particules fonctionnalisées dans la solution de copolymères.

C'est seulement ensuite, lors du séchage du mélange que va avoir lieu la microséparation de phase du copolymère. Lors de cette étape, les particules sont généralement expulsées du système de copolymère ce qui provoque alors une séparation de phase macroscopique. On peut toutefois éviter ce phénomène grâce à une fonctionnalisation de la surface des particules qui permet d'améliorer leur affinité pour un des microdomaines de la phase. En pratique, on vient greffer à la surface des particules, un homopolymère de même

nature chimique que l'un des deux blocs du copolymère. Les particules peuvent, alors, durant la microséparation de phase, se positionner d'elles-mêmes, dans le microdomaine de la phase correspondant. Une telle réalisation a été reportée pour la première fois en 1996 par Hamdoun et al [64]. Elle avait alors permis d'incorporer des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), recouvertes de polystyrène, dans



le microdomaine de polystyrène d'une phase lamellaire de polystyrène-b-polybutylmethacrylate. Cette technique a, depuis, pu être mise en œuvre avec de multiples particules et différentes morphologies du fondu de copolymères [65,66,67,68,69,70]. La présence de particules lors de la microséparation de phase mène toutefois à des

Figure 1-14 : Cliché réalisé en microscopie électronique en transmission d'une phase ordonnée de PS-b-PVP dans laquelle sont incorporées des particules d'or greffées de PS dans les microdomaines de PS. (photo issue de la référence [69]).

comportements plus complexes que lorsque l'on a affaire à des copolymères seuls. Il a notamment été montré que les particules pouvaient altérer à la fois l'orientation [71,72] et la morphologie des microdomaines [70,73,74,75,76]. En effet, l'association d'une particule à un des blocs du copolymère aura par exemple des conséquences sur le rapport de volume entre les deux entités chimiques en présence. Or ce rapport dicte la morphologie du système (voir la partie I-1). Balazs et al, ont également prédit, grâce à la combinaison de la théorie des champs auto-cohérents et celle de la fonctionnelle de la densité, qu'un effet coopératif pouvait apparaître entre l'auto-organisation des particules et celle des copolymères [77,78]. Une des principales conséquences de cet effet, s'exprimera sur la localisation des particules au sein même des microdomaines. Comme les particules sont solides, elles constituent un obstacle pour le polymère ce qui cause une perte d'entropie de conformation pour le système, une perte d'autant plus importante que les particules sont de taille élevée. Les grosses particules (pour $d/L > 0,3$ où d est le diamètre de la particule et L est la dimension du microdomaine) vont ainsi être expulsées par les chaînes de copolymère et s'aligner préférentiellement au centre du microdomaine considéré. Les petites particules (pour $d/L < 0,2$) vont quant à elle pouvoir rester entre les chaînes de copolymères et se disperser de manière plus homogène dans le microdomaine. Dans le cas d'un régime de ségrégation fort entre les deux blocs du copolymère, il apparaît même que ces petites particules vont venir se placer préférentiellement à l'interface

entre les microdomaines afin de soulager la tension de surface entre les deux blocs. Cette localisation a été mise en évidence expérimentalement par Bockstaller et al. grâce à l'incorporation de deux types de particules fonctionnalisées possédant des tailles différentes dans une phase lamellaire de poly(styrène)-b-poly(éthylène propylène) (PS-b-PEP) [66]. Les auteurs ont montré que les particules les plus grosses, constituées de silice, se plaçaient au centre du domaine de PEP alors que les particules d'or, plus petites, se positionnaient à l'interface entre le PS et le PEP (voir sur la figure 1-15).

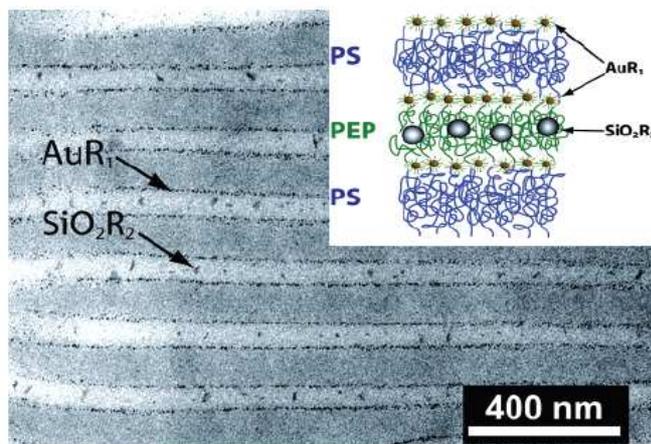


Figure 1-15 : Cliché réalisé en microscopie électronique en transmission d'une phase ordonnée de PS-b-PEP dans laquelle sont incorporées des particules d'or et de silices fonctionnalisées dans les microdomaines de PEP. Les particules de silice se placent au centre du microdomaine et les particules d'or aux interfaces (photo issue de la référence [66]).

Plus récemment, Kramer et al. ont montré qu'il était également possible de contrôler cette localisation en jouant sur la fonctionnalisation de la surface des particules [68]. Cette approche exploite les interactions entre les blocs du copolymère et la surface fonctionnalisée des particules.

Ainsi, cette voie de fabrication de nanohybrides possède des atouts importants. Elle est simple, polyvalente et permet de structurer très finement les particules dans la matrice de polymère grâce à la possibilité de localiser les particules au sein même d'un microdomaine. Cela en fait une méthode particulièrement intéressante pour réaliser des matériaux aux propriétés optiques, électriques ou magnétiques contrôlées. Cependant, nous avons dégagé plusieurs contraintes notables qui s'appliquent à cette procédure. Tout d'abord, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface des particules en y greffant du polymère. De plus, il a été montré que la présence de particules durant la microséparation de phase affectait la structure finale de la phase. Ceci a comme conséquence, d'une part, de réduire le contrôle de la morphologie finale du composite et d'autre part de limiter la quantité de particules incorporable. En effet, l'ajout d'une grande fraction volumique de particule (valeur critique de l'ordre de 25v%)

empêche la formation de la phase désirée de copolymère [64,70,73]. Ceci est une limitation sérieuse pour des applications de types catalyse, renfort d'un matériau ou pour la fabrication de matériaux aux propriétés électriques contrôlées.

Afin de surmonter ces difficultés, nous proposons ici une approche permettant d'incorporer les particules pré-synthétisées après la préparation du fondu ordonné désiré.

III-2 Approche envisagée : l'incorporation sélective des particules dans le fondu par l'eau

Nous avons rapporté dans la partie I-2, qu'il était possible de gonfler sélectivement les microdomaines de PAA d'une phase ordonnée de PS-b-PAA avec de l'eau. Les microdomaines de PS ne sont quant à eux pas affectés par la dispersion car ils restent figés lors de ce processus et la phase conserve alors sa morphologie. C'est cette propriété que nous désirons mettre en oeuvre pour incorporer sélectivement les particules dans la phase de copolymère. Cette procédure, relativement simple, est illustrée sur la figure 1-16.

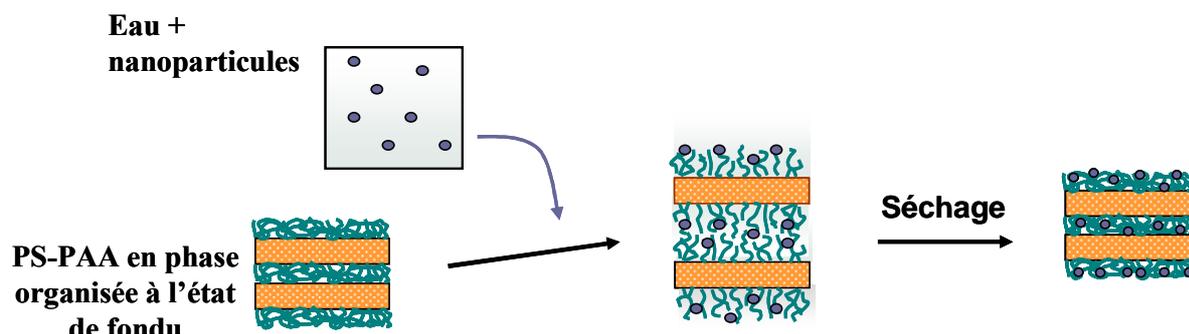


Figure 1-16 : Schéma illustrant le principe de l'incorporation grâce à l'utilisation d'un solvant sélectif. L'eau gonfle les domaines de PAA et vient écarter les structures de PS, ce qui permet aux particules d'accéder aux domaines hydrophiles de la phase. Dans une deuxième étape, on sèche le système pour confiner les particules à l'intérieur du matériau sec.

Après avoir préparé le fondu ordonné de PS-b-PAA avec la morphologie et les dimensions désirées, nous la dispersons dans une solution colloïdale de particules. L'eau gonfle alors le domaine de PAA et vient écarter les structures de PS, ce qui permet aux particules d'accéder aux domaines hydrophiles de la phase, et, seulement à ces domaines. Nous obtenons ainsi une première structure composite et ordonnée qui est dispersée dans l'eau. Dans une deuxième étape nous pouvons éventuellement sécher le système pour piéger définitivement les particules à l'intérieur et obtenir le nanocomposite sec. En ajoutant, de cette manière, les

particules après la formation de la phase ordonnée, elles ne sont alors plus en mesure de perturber la microséparation de phase. La phase de copolymère conserve ainsi sa structure initiale, et ce, quelle que soit la quantité de particules incorporées. De plus, cette incorporation sélective ne nécessite pas de fonctionnaliser la surface des particules avec du polymère, puisque elles n'ont accès qu'au microdomaine de PAA.

La principale difficulté qu'il faut prendre en compte dans cette approche, réside dans le phénomène de saturation en gonflement des phases lamellaires et hexagonales de PS-b-PAA. En effet, le gonflement du domaine hydrophile est limité et, quelle que soit la quantité d'eau ajoutée, la taille de ce domaine à saturation restera égale à deux fois la hauteur de brosse du PAA. Cela signifie que le microdomaine de PAA, même gonflé, présentera toujours une densité importante de polymère. Or la présence de ces chaînes de PAA peut induire une force répulsive, d'origine entropique, sur les particules confinées dans le domaine hydrophile. Ce constat sous-entend qu'une contrepartie attractive pourrait être nécessaire pour que les particules rentrent dans le domaine de PAA (notamment les forces de types électrostatique ou de Van Der Waals). Un des enjeux de ce travail de thèse est ainsi d'évaluer dans quelle mesure l'équilibre entre ces contributions entropiques et enthalpiques influe sur la structure du système.

IV- Techniques expérimentales utilisées

IV-1 Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles, ou DXPA, est une technique permettant d'identifier précisément la structure des phases ordonnées de copolymères et nous donne accès à la période caractéristique de la structure ainsi qu'à la forme et la taille des objets la constituant (sphère, cylindre, lamelle). Nous rappelons ici les notions de base de cette technique [79,80].

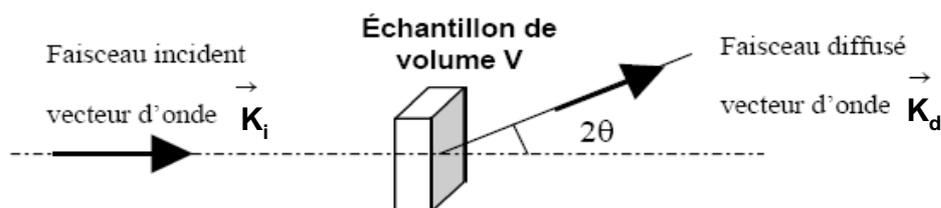


Figure 1-17 : Diffusion d'un faisceau incident par un échantillon de volume V

Lorsqu'un rayonnement incident de vecteur d'onde \vec{k}_i frappe un échantillon, une partie de ce rayonnement est diffusé d'un angle de diffusion 2θ (voir sur la figure 1-17). Dans le cas d'une diffusion élastique n'impliquant pas de transfert d'énergie, seule la direction du rayonnement diffusé est modifiée et son module reste inchangé. Ce dernier vaut donc $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X. On définit également un vecteur de diffusion \vec{q} qui s'exprime comme la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$. Le module du vecteur de diffusion vaut alors :

Equation 1-22 :
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$$

Le rayonnement X interagit avec les nuages électroniques des atomes qu'il rencontre dans la matière. L'amplitude de l'onde diffusée s'exprime alors comme la transformée de Fourier spatiale de la densité électronique du matériau $\rho(\vec{r})$:

Equation 1-22 :
$$A(\vec{q}) = A_0 \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}$$

où \vec{r} est un vecteur définissant la position de l'élément diffusant et A_0 l'amplitude diffusée par un électron. L'intensité qui est mesurée expérimentalement est une moyenne quadratique de l'amplitude :

Equation 1-23 :

$$I(\vec{q}) = \langle A(\vec{q}) A^*(\vec{q}) \rangle = A_0^2 \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} = A_0^2 V \int_V \langle \rho(\vec{r}_0 + \vec{r}) \rho(\vec{r}_0) \rangle e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}$$

Donc $I(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale des fluctuations de la densité. Cette fonction exprime la corrélation entre les densités mesurées en deux points de l'échantillon séparés par un vecteur \vec{r} , dans le volume total de l'échantillon

irradié V. Dans le cas, notamment, d'un ensemble d'objets semblables plongés dans un solvant, il est possible de découpler l'intégrale en deux termes et qui s'écrit alors :

Equation 1-24 :
$$I(q) \propto P(q)S(q)$$

où $P(q)$ est la partie correspondant à l'autocorrélation dans un des objets et $S(q)$, la partie correspondant aux corrélations entre deux objets distincts. $P(q)$ est appelé facteur de forme et $S(q)$, facteur de structure.

Montage expérimental

Dans le cadre de nos expériences de diffusion aux petits angles nous avons utilisé le montage de DXPA « Nanostar » du CRPP conçu par la firme Bruker. Il comporte un tube à anode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 35 mA. Une optique constituée de deux miroirs de Göbels sélectionnent la raie K_{α} ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) du cuivre. Le faisceau est collimaté par trois trous, les « Pinholes ». Un détecteur à fils « HiStar » de Bruker de dimensions 22 x 22 cm est placé à la distance D de l'échantillon et permet d'acquérir un spectre bidimensionnel qui est ensuite intégré. On obtient ainsi l'intensité diffusée $I(q)$ en unités arbitraires en fonction du vecteur de diffusion q . La gamme de vecteurs de diffusion disponible s'étend de 0,0096 à 0,2 \AA^{-1} pour $D = 1 \text{ m}$.

IV-2 Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière, ou DDL, est une technique particulièrement adaptée pour déterminer les tailles des particules en solution. Dans notre travail, nous l'utilisons notamment pour caractériser les dispersions de phases sphériques de PS-b-PAA dans l'eau. Nous donnons ici un bref rappel de son principe [81].

Cette technique mesure les fluctuations temporelles de l'intensité de la lumière diffusée par l'échantillon et qui résulte du mouvement brownien des particules colloïdales. Le signal enregistré par le détecteur est ensuite analysé par un corrélateur de photon qui détermine la corrélation de l'intensité entre un instant t et un instant $t + \tau$. On écrit alors la fonction d'autocorrélation normalisée

Equation 1-25 :
$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q,0)I(q, \tau) \rangle}{\langle I(q) \rangle^2}$$

où $q = 4\pi n_0/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$ est le vecteur de diffusion avec n_0 l'indice de réfraction du liquide. Si le champ diffusé est une variable aléatoire qui obéit à la statistique gaussienne, et si le volume diffusant est suffisamment grand, on peut montrer que la fonction d'autocorrélation temporelle normée du champ électrique diffusé $g_1(q, \tau)$, est reliée à $g_2(q, \tau)$ par la relation :

Equation 1-26 :
$$g_2(q, t) = A(1+B(g_1(q, t))^2)$$

Dans le cas simple de particules monodisperses en régime dilué, la fonction $g_1(t)$ est alors décrite par une simple monoexponentielle :

Equation 1-27 :
$$g_1(q, \tau) = \exp(-\Gamma(q).\tau)$$

où $1/\Gamma$ est le temps de relaxation caractéristique du système. Dans le cas général, on définit un coefficient de diffusion effectif $D_{\text{eff}} = \Gamma(q)/q^2$. Lorsque q tend vers 0, $D_{\text{eff}}(q \rightarrow 0) = D_c$ représente le coefficient de diffusion collectif défini par la loi de Stokes Einstein généralisée. Ce coefficient de diffusion collectif s'exprime au premier ordre par la relation :

Equation 1-28 :
$$D_c = D_0.(1+K_d.C)$$

où C est la concentration en colloïdes, K_d , un coefficient relatif aux interactions entre les objets en solution, et D_0 , le coefficient de diffusion d'une particule isolée qui peut être extrapolé à concentration nulle. C'est ce coefficient D_0 qui nous permet alors de remonter jusqu'au rayon R_h , dit hydrodynamique, des colloïdes en dispersion.

Montage expérimental

Les expériences de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées au CRPP sur un dispositif schématisé sur la figure 10. La source laser multi-raies est de marque Coherent type INOVA 90, et fonctionne au Krypton ionisé. Elle a été utilisée pour fournir une longueur d'onde de 641,7 nm. Les tubes contenant les échantillons sont immergés dans une cuve remplie

de décaline, pour l'accord d'indice, et thermostatée avec un bain Haake. L'angle de diffusion entre le faisceau incident et l'axe du détecteur (photomultiplicateur Philips monté sur un goniomètre Malvern) peut varier entre 20° et 140°, permettant d'accéder à des vecteurs d'onde compris entre $4,79.10^{-6} \text{ m}^{-1}$ et $2,6.10^{-7} \text{ m}^{-1}$. La fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée est construite à l'aide d'un corrélateur Brookhaven à canaux. L'expérience est réalisée dans des conditions de détection homodyne puisque c'est le champ électrique qui est corrélé.

IV-3 Microscopie électronique : ultramicrotomie et cryofracture

Dans ce travail de thèse, nous faisons appel à des observations en microscopie électronique en transmission (MET) pour caractériser la structure nanométrique de nos échantillons, en complément des analyses en DXPA. Cette technique nous permet d'observer directement les systèmes de copolymères avec ou sans particules dans leur état sec. Néanmoins, l'utilisation de la microscopie électronique en transmission nécessite l'obtention de coupes très fines des échantillons. Nous utilisons pour cela, la méthode d'ultramicrotomie qui est décrite dans la partie suivante. Les dispersions des phases ordonnées dans l'eau ne sont, quant à elles, pas directement observables en microscopie électronique, car un vide poussé s'avère indispensable à la réalisation de ces analyses. Nous devons ainsi nous tourner vers la méthode de cryofracture qui permet de visualiser le relief de la fracture d'une dispersion préalablement gelée et qui est directement relié à la structure de l'échantillon. Le principe de cette technique est décrit dans la partie IV-3-2.

IV-3-1 L'ultramicrotomie

L'ultramicrotomie est une technique de préparation d'échantillons couramment utilisée dans le domaine des polymères pour obtenir des sections ultraminces de films polymères, d'une épaisseur comprise entre 40 et 80 nm. Notre méthode consiste, tout d'abord, à enrober les échantillons dans une résine époxy, puis, à découper la partie du « crayon » contenant les inclusions en des sections ultrafines. L'enrobage a été réalisé par A. Vacher du CRTA Rhodia. La résine est constituée d'un mélange d'éther glycidyle (AGAR 100) et d'anhydride méthyle nadique (MNA) qui polymérise par l'ajout de quelques gouttes de Diméthylaminométhyl phénol à 60°C. Les coupes ont été réalisées par A. Vacher chez Rhodia et par I. Ly au CRPP

grâce à un microtome disposant de couteau en diamant de la firme Diatome. Les sections sont ensuite déposées sur des grilles de microscopie pour être observées en MET.

IV-3-2 La cryofracture

La cryofracture est une des seules techniques qui permettent de visualiser dans l'espace direct la structure de phases en solution à l'échelle du nanomètre et est le plus souvent utilisée en biologie. Elle consiste tout d'abord à geler très rapidement un faible volume d'échantillon pris en « sandwich » entre deux plaquettes de cuivre par un plongeon brusque dans un bain de propane liquide. Cette congélation ultrarapide permet en principe de préserver l'organisation interne de l'échantillon en évitant la cristallisation du solvant (de l'eau dans notre cas). L'ensemble plaquettes/échantillon est ensuite introduit dans l'enceinte de l'appareil de cryofracture qui est maintenue à une pression très faible (environ 10^{-6} mBar) et à une température de -200°C . Les deux plaquettes de cuivre sont alors séparées de manière mécanique ce qui provoque la fracture de l'échantillon. En théorie, cette fracture se propage préférentiellement dans les zones de plus faible cohésion de l'échantillon gelé et est déterminée par la structure qu'elle traverse. L'étape suivante consiste alors à réaliser la « réplique » de la fracture. On projette, tout d'abord, un mélange de platine et de carbone atomisé sur la surface de la fracture avec un angle de 45° , ce qui permet d'ombrer son relief. On projette ensuite avec un angle de 90° , une deuxième couche uniforme constituée de carbone, pour renforcer la tenue mécanique de la réplique. C'est cette réplique qui, après nettoyage de l'échantillon, est observée toute seule en microscopie à température ambiante. Grâce à l'ombrage de platine, un métal qui est plus dense électroniquement que le carbone, la réplique nous donne alors l'illusion du relief de la fracture.

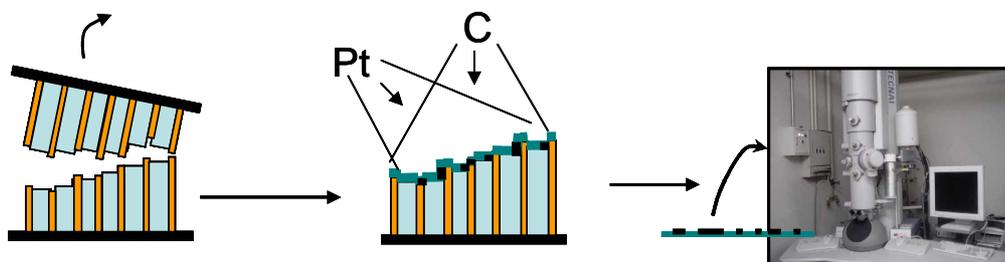


Figure 1-18 : Illustration du principe de la cryofracture. (a) Une goutte d'échantillon confinée entre deux plaquettes de cuivre est refroidie très rapidement dans du propane liquide puis fracturée. (b) Une réplique de la surface fracturée est réalisée grâce à des projections de platine et de carbone. (c) La réplique est enfin nettoyée puis observée en MET

Le nettoyage est une étape essentielle de ce procédé car une réplique est inexploitable lorsqu'une quantité trop importante d'échantillon subsiste à sa surface. Le nettoyage des copolymères de PS-b-PAA s'est, en ce sens, révélé délicat car ces diblocs sont particulièrement tenaces à la surface de la réplique. Pour obtenir des conditions d'observation acceptables, nous plongeons donc, tout d'abord, les répliques dans un bain d'acide sulfochromique pendant une heure, ce qui permet de dissoudre les plaquettes de cuivre. Elles sont ensuite rincées plusieurs fois dans de l'eau à pH basique, puis, plongées dans un bain de dioxane ou de tétrahydrofurane pendant quatre jours. Enfin, les répliques sont de nouveau rincées dans de l'eau avant d'être déposées sur une grille de microscopie. Dans le cas où les dispersions de copolymères étudiées sont mélangées avec des particules de silice, il est également nécessaire d'ajouter le passage par un bain d'acide fluorhydrique qui permet de dissoudre ces objets.

Bibliographie

-
1. D. Charmot; P. Corpart,; H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, G. Bouhadir, *Macromol. Symp.* (2000) **150**, 23.
 2. P. Corpart, D. Charmot, S. Z. Zard, T. Biadatti, D. Michelet, US Patent #6,153,705, Rhodia Chimie. (2000)
 3. M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, S.Z. Zard, *Macromol. Rapid Commun.* (2000), **21**, 1035.
 4. D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot *Macromolecules*, (2002) **35**, 6645-6649.
 5. F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, (1990), **41**, 525.
 6. I.W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers; Oxford University Press*. New York. (1998)
 7. D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, *Eur. Phys. J. E.* (2004), **13**, 3-13.
 8. L. Leibler, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*. Vol. **6**. Mélanges de polymères, 1-26.
 9. S. Förster, A. K. Khandpur, J. Zhao, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, et al. *Macromolecules*, (1994), **27**, 6922.

10. I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* (1993), **26**, 5959.
11. A. K. Khanpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, et al. *Macromolecules* (1995), **28**, 8796.
12. D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, et al. *Macromolecules* (1994), **27**, 4063.
13. M. F. Schultz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Physical Review Letters* (1994), **73**, 86.
14. E. Helfand, *Macromolecules* (1975), **8**, 552.
15. E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* (1976), **9**, 879.
16. E. Helfand, Z. R. Wasserman, dans *Developments in Block and Graft Copolymers-1*, (1982) Goodman, I., Ed.: Applied Science Publishers: New York, p. 99.
17. A. N. Semenov, *Soviet Physics JETP* (1985), **61**, 733.
18. M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* (1996), **29**, 1091.
19. M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* (1996), **29**, 7641.
20. G. Hadziannou, A. Skoulios, *Macromolecules* (1982), **15**, 267.
21. T. Hashimoto, M. Fujimura, H. Kawai, *Macromolecules* (1980), **13**, 1660, et *Macromolecules*, **13**, 1237.
22. L. Leibler, *Macromolecules* (1980), **13**, 1602.
23. G. H. Fredrickson, K. Binder, *Journal of Chemical Physics* (1989), **91**, 7265.
24. V. E. Podneks, I. W. Hamley, *JETP Letters*, (1996), **64**, 617.
25. M. W. Matsen, M. Schick, *Physical Review Letters* (1994), **72**, 2660.
26. P. Pincus, T. Witten *Europhys. Lett.*, (1987), **3**, 315.
27. P. Pincus, *Macromolecules*, (1991), **24**, 2912.
28. R. S. Ross, P. Pincus, *Macromolecules* (1992), **35**, 2177.
29. S. T. Hyde, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1995), **103**, 227.
30. S. Alexander, *Journal de Physique* (1977), **38**, 977.
31. P. G. De Gennes, *Journal de Physique* (1976), **37**, 1443.
32. P. G. De Gennes, *Scaling concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, New York (1979).
33. A. J. Halperin, *J. Phys. (Paris)* (1988), **49**, 547.

34. E. Zhulina, O. Borisov, V. A. Priamitsyn, T. M. Birshtein, *Macromolecules* (1991), **24**, 140.
35. G. S. Manning, *J. Chem. Phys.* (1969), **51**, 934.
36. F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (1971), M. Dekker : New York.
37. A. Kelly *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. New York, (1994)
38. W. D. Callister *Materials Science and engineering an introduction* (2003), chap. 16. Wiley,
39. C. Sanchez *New Journal of Chemistry* (1994), **18**, 1007.
40. L. H. Baekeland, *Sci. Am.* (1909) **68** (suppl.), 322.
41. C. Goodyear, *Dinglers Polytechnishes Journal* (1856) **139**, 376.
42. A. Usuki, M. Kojima, A. Okada, Y. Fukushima, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* (1993) **8**, 1185.
43. M. Kojima et al., *J. Mater. Res.* (1993), **8**, 1185.
44. A.C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell, *Science*, (2006), **314**, 1107-1110.
45. M. R. Bockstaller, E. L. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* (2004), **93**.
46. C. Sanchez, B. Lebeau, *MRS Bull.* (2001), **6**, 377-387.
47. Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, E. L. Thomas, *J. Lightwave Technol.* (1999), **17**, 1963,
48. A. Corma, P. Atienzar, G. Hermenegildo, J.-Y. Chane-Ching, *Nature Materials*, (2004) **3**, 394–397.
49. S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* (1996) **382**, 313–318.
50. T. Thurn-Albrecht, et al. *Science* (2000), **290**, 2126–2129.
51. M. Bockstaller, R. Kolb, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* (2001), **13**, 1783–1786.
52. T.I. Yang, P. Kofinas, *Polymer* (2007), **48**, 791-798.
53. P. P. Soo, et al, *J. Electrochem. Soc.* (1999)**146**, 32-37.
54. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* (1998) **178**, 299-308.
55. T. Tsoncheva, J. Rosenholm, M. Linden, L. Ivanova, C. Minchev *Appl. Catal. A: General* (2007), **318**, 234-243.
56. V. Sankaran, C. C. Cummins, R. R. Schrock, R. E. Cohen, R. J. Silbey, *J. Am. Chem. Soc.* (1990), **112**, 6858-6859.
57. Y. Ng Cheong Chan, R. R. Schrock, R.E. Cohen, *Chem. Mater.* (1992) **4**, 24-27.
58. S.Forster, M. Antonietti, *Adv. Mater*, (1998), **10**, 3, 195-217.
59. C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer* (2003), **44**, 6725-60.

60. E. H. Tadd, J. Bradley, R. Tannenbaum, *Langmuir* (2002), **18**, 6, 2378-2384.
61. Z. Lei, X. Wei, Y. Fan, Y. Liu, S. Bi, *J. Col. Int. Sci* (2006). **304**, 402-407.
62. T. Yang, P. Kofinas, *Polymer* (2007), **48**, 791-798.
63. Y. Boontongkong, R.E. Cohen, *Macromolecules* (2002), **35**, 3647.
64. B. Hamdoun, D. Ausserré, S. Joly, Y. Gallot, V. Cabuil, C. Clinard, *J. Phys. II France* (1996), **6**, 493-501.
65. K. Tsutsumi, Y. Funaki, Y. Hirokawa, T. Hashimoto, *Langmuir* (1999), **15**, No.16, 5200-5203.
66. M. R. Bockstaller, Y. Lapetnikov, S. Margel, E. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, No.18, 5276-5277.
67. Y. Lin, A. Böker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs & T. P. Russell. *Nature* (2005), **434**, 55-59.
68. J. J. Chiu, B. J. Kim, E. J. Kramer, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* (2005), **127**, 14, 5037.
69. S. Yeh, T. and K. Hwa Wei, *Nanotechnology* (2005), **16**, 683-687.
70. B. J. Kim, G.L. Fredrickson, C.J. Hawker, E.J. Kramer, *Langmuir*, **13**, (2007)
71. J. Y. Lee, Z. Shou, A. C. Balazs, *Phys. Rev. Lett.* (2003), **91**, 136103.
72. Y. Lin et al., *Nature* (2005), **434**, 55.
73. J. Y. Lee, R. Thompson, D. Jasnow, A. C. Balazs, *Macromolecules* (2002), **35**, 4855.
74. Y. S. Sun, U. S. Jeng, K. S. Liang, S. W. Yeh, K. H. Wei, *Polym.* (2006), **47**, 1101.
75. B. J. Kim, J. J. Chiu, G. R. Yi, D. J. Pine, E. J. Kramer, *Adv. Mat.* (2005), **17**, 2618.
76. S. W. Yeh, K. H. Wei, Y. S. Sun, U. S. Jeng, K. S. Liang, *Macromolecules* (2005), **38**, 6559.
77. J. Huh, V.V. Ginzburg, A. C. Balazs, *Macromolecules* (2000), **33**, 8085-88096.
78. R. Thompson, V.V. Ginzburg, M. Matsen, A. C. Balazs, *Science* (2001), **292**, 2469.
79. A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays* Eds. Wiley & Sons: New York, (1955)
80. G. Porod, O. Glatter, O. Kratky, *Small-Angle X-ray Scattering* Eds. Academic Press: London, (1982)
81. B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics* (Dover Publication, INC.) (2000)

Chapitre 2 :

Synthèses et structures des copolymères PS-b-PAA

Chapitre 2 : Synthèses et structures des copolymères PS-b-PAA

Introduction

Ce chapitre est consacré aux différents systèmes de copolymères PS-b-PAA utilisés au cours de notre étude. Afin de profiter d'une gamme de structures et de comportements différents lors de l'élaboration des matériaux hybrides organiques-inorganiques, nous avons cherché à travailler avec plusieurs géométries accessibles aux phases de PS-b-PAA. Ainsi, trois de ces phases ont été étudiées : il s'agit d'une phase sphérique directe, d'une phase hexagonale directe et d'une phase lamellaire.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons un descriptif des synthèses utilisées pour obtenir les copolymères ainsi que leurs résultats déterminés par SEC et RMN. La deuxième partie est dédiée aux caractérisations structurales des systèmes dans leur état fondu, par diffusion des rayons X aux petits angles. Il s'agit en effet de vérifier la morphologie des phases formées mais également de préciser la taille des structures et des objets qui les composent. Enfin, dans la troisième partie, nous nous intéressons aux comportements de ces phases lors de leur gonflement dans l'eau. Cette étude consiste tout d'abord à caractériser le gonflement spécifique des structures grâce à des observations macroscopiques et des analyses en DXPA mais nous présenterons également des observations inédites de ces systèmes dispersés en microscopie électronique en transmission grâce à la technique de cryofracture. Dans le cas des phases lamellaires, nous abordons également la question de la structure de ces systèmes après leur séchage.

I- Synthèses et analyses chimiques des copolymères

Pour travailler avec une phase sphérique directe, une phase hexagonale directe et une phase lamellaire dans le cadre de notre thèse, nous avons synthétisé trois copolymères PS-b-PAA possédant des longueurs de blocs différentes. Les compositions de copolymères permettant d'accéder aux morphologies souhaitées ont été déterminées à l'aide du diagramme de phases établi par D.Bendejacq [1] qui est présenté figure 1-8 dans le chapitre précédent. Ces compositions sont présentées dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Masses moléculaires de chaque bloc (g/mol) et morphologies visées lors des synthèses des copolymères

Phases visées	masses moléculaires visées pour chaque bloc	
	<i>Mn (bloc PS)</i>	<i>Mn (bloc PAA)</i>
Sphériques directe	2000	14000
Hexagonale directe	4800	11200
Lamellaire	8000	8000

Notre objectif a donc été de synthétiser des copolymères PS-b-PAA ayant ces compositions.

I-1 Les synthèses

I-1-1 Synthèses des précurseurs

La réalisation des différents systèmes copolymères a débuté par la synthèse des copolymères poly(styrène)-b-poly(acrylate d'éthyle) (ou PS-b-PEA) dit « précurseurs ».

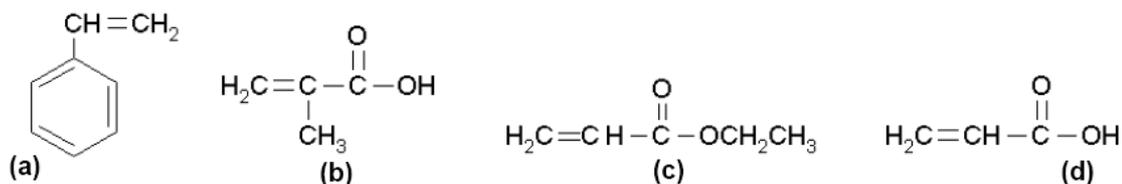


Figure 1-1 : Monomères utilisés dans les synthèses : (a) styrène ; (b) acide méthacrylique ; (c) acrylate d'éthyle, qui après hydrolyse donne l'acide acrylique (d).

Cette opération fut effectuée grâce au procédé MADIX, développé par Rhodia, qui consiste en une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée via un agent de transfert dénommé « xanthate ». Cette synthèse a lieu en émulsion et se déroule en deux étapes : tout d'abord la synthèse du bloc PS, puis la synthèse du bloc PEA. Notons que 2% d'acide méthacrylique ont été polymérisés dans le bloc PEA durant la synthèse pour des questions de stabilité d'émulsion. On peut considérer que cette quantité d'acide méthacrylique est négligeable et qu'elle n'a pas d'effet sur le comportement des copolymères. Nous n'y ferons donc plus référence par la suite. Le protocole expérimental d'une synthèse est détaillé ci-dessous.

Bloc PS : La synthèse s'effectue dans un réacteur en verre hermétique soumis à une atmosphère d'azote et à une agitation continue de 220 rpm/mn grâce à une pale de type « impalère ». Le « pied de cuve » est réalisé par l'ajout de tensioactif (sipon) et de Na_2CO_3 à 500g d'eau à une température de 30°C. Ces éléments sont destinés à servir de milieu réactionnel et permettront d'émulsifier les monomères ajoutés par la suite. On monte ensuite progressivement la température jusqu'à une valeur de 85°C. Lorsque la température atteint 75°C, 10% de la masse totale de styrène est ajoutée dans le réacteur ainsi que le xanthate (Rhodixan A1). A 85°C, l'amorceur de la polymérisation (persulfate NH_4), dispersé à 10% dans de l'eau, est rapidement ajouté à la solution et la température est stabilisée à 85°C. Enfin, le reste de styrène est ajouté goutte à goutte sur une durée d'une heure. Les quantités d'amorceur et de xanthate ajoutées lors de ces opérations sont calculées en fonction de la masse totale et de la composition des copolymères que l'on souhaite synthétiser. En effet, chaque molécule d'amorceur et de xanthate a pour rôle respectivement d'initier et de contrôler la croissance d'une chaîne de polystyrène. C'est véritablement la proportion de ces deux espèces qui permet de contrôler la composition finale des copolymères. A la fin de l'ajout de monomères, le mélange est maintenu à 85°C pendant deux heures. Notons qu'avant le début de la synthèse du deuxième bloc, un prélèvement est effectué pour que le bloc PS seul puisse être analysé en SEC (Analyse présentée dans la partie I-2-1).

Bloc PEA : La synthèse du deuxième bloc des précurseurs s'effectue directement à la suite de la synthèse du premier bloc et dans les mêmes conditions, à la température de 85°C. Après avoir introduit une nouvelle quantité d'amorceur, les monomères d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique sont ajoutés goutte à goutte sur une durée d'une heure. A la fin de l'ajout de monomères, le mélange est maintenu à 85°C pendant deux heures.

Les produits de ces synthèses se présentent sous forme de latex dont les concentrations varient entre 30 et 40% selon les lots. Un prélèvement est réalisé sur chacun d'entre eux, avant l'hydrolyse, pour que les copolymères précurseurs puissent être analysés en SEC. (Analyse présentée dans la partie I-2-1).

I-1-2 L'hydrolyse des précurseurs

Ces produits issus de chaque synthèse sont successivement hydrolysés par de la soude à 95°C. Il s'agit d'hydrolyser les fonctions acrylates d'éthyle contenues dans les copolymères en fonctions acrylates de sodium. 100g de latex sont tout d'abord dilués dans 300 g d'eau portée à 95°C, puis 2 équivalents molaires d'une solution d'hydroxyde de sodium, diluée dans 300 g d'eau, sont ajoutés goutte à goutte pendant une heure environ. Après l'ajout de toute la soude, les échantillons sont maintenus à 95°C sous agitation pendant au moins 4 heures.

I-1-3 La dialyse acide des copolymères

Afin de désioniser les blocs de poly(acrylate de sodium) et les transformer en leur forme acide PAA, de l'acide chlorhydrique à 37% massique est ajouté, sous agitation, aux solutions de latex hydrolysé (25g d'HCl pour 100g de solution). Cette opération a pour effet de précipiter les copolymères. Après avoir laissé reposer les échantillons toute une nuit puis retiré l'eau surnageante, le précipitat est redispersé dans un volume de THF (entre 100 et 200g de THF pour 100g de latex). Cette solution est ensuite dialysée contre de l'eau pure acidifiée à pH = 2,5 grâce à de l'acide chlorhydrique et au travers de membranes cellulose Spectra/pore, de seuil de coupure de 6-8000g.mol⁻¹. La dialyse permet d'éliminer les sels de NaCl et le surfactant utilisé dans la synthèse ainsi que de désioniser complètement les fonctions acrylates. La dernière dialyse est réalisée contre de l'eau pure à pH = 7 afin de retirer les traces résiduelles de HCl. La suspension purifiée est finalement lyophilisée. Des prélèvements de chacun de ces produits purifiés sont analysés en RMN (Analyse présentée dans la partie I-2-2).

I-2 Analyses chimiques des copolymères

Des analyses en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN H¹) ont été effectuées par les laboratoires de Rhodia CRTA sur les trois produits des synthèses (Lot 1, 2 et 3). Leurs résultats sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

I-2-1 Analyses en chromatographie d'exclusion stérique

Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été réalisée sur les blocs de polystyrène des échantillons avant la synthèse du bloc polyacrylate d'éthyle. Cette analyse permet de déterminer leur masse moléculaire moyenne via une calibration par des polystyrènes de longueurs connues. Le THF a été choisi comme éluant à un débit moyen de 1mL/min et la mesure s'est faite grâce à un réfractomètre différentiel. Cette technique de chromatographie nous a également permis d'estimer la masse moléculaire totale des copolymères précurseurs une fois leur synthèse achevée. La calibration par le polystyrène n'est bien évidemment plus adaptée à l'évaluation de la masse des diblocs mais elle nous permet d'en obtenir une approximation raisonnable. Une détermination plus précise de la masse moléculaire réelle du deuxième bloc, effectuée à partir des résultats de RMN, est présentée dans la partie I-2-3. Les résultats de ces analyses en SEC sont détaillés dans le tableau 1-2. Il faut noter que les indices de polymolécularité n'ont pas été calculés pour ces synthèses. Néanmoins, ils sont habituellement forts pour les copolymères PS-b-PAA synthétisés par MADIX [1]. On les estime, ici, à environ 2.

LOT	Masses moléculaires visées pour chaque bloc (g.mol ⁻¹)		Résultat de l'analyse en SEC (g.mol ⁻¹)	
	<i>Mn (bloc PS)</i>	<i>Mn (bloc PAA)</i>	<i>Mn (bloc PS)</i>	<i>Estimation Mn (dibloc-bloc PS)</i>
1	2000	14000	2000	13000
2	4800	11200	5575	16625
3	8000	8000	7890	7810

Tableau 1-2 : Résultats des analyses SEC en g/mol. La dernière colonne indique l'estimation de la masse moléculaire totale du copolymère moins celui du bloc PS ce qui constitue une approximation de la masse moléculaire du bloc PAA.

1-2-2 Analyses en RMN

Des analyses en résonance magnétique nucléaire du proton ont été effectuées sur les copolymères hydrolysés, purifiés et solubilisés dans de la pyridine deutérée. La figure 2-2 présente le spectre obtenu pour le dibloc destiné à former une phase sphérique (lot 1). L'intégration des pics et des massifs relatifs à la résonance des noyaux d'hydrogène du styrène, de l'acide acrylique et de l'acrylate d'éthyle résiduel nous permet de déterminer la fraction

molaire de chacune de ces espèces pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Fractions molaires en monomères calculées à partir des spectres RMN pour chaque copolymère

Lot	Fraction molaire en styène	Fraction molaire en acide acrylique	Fraction molaire en acrylate d'éthyle
1	0,13	0,83	0,04
2	0,25	0,72	0,03
3	0,44	0,53	0,03

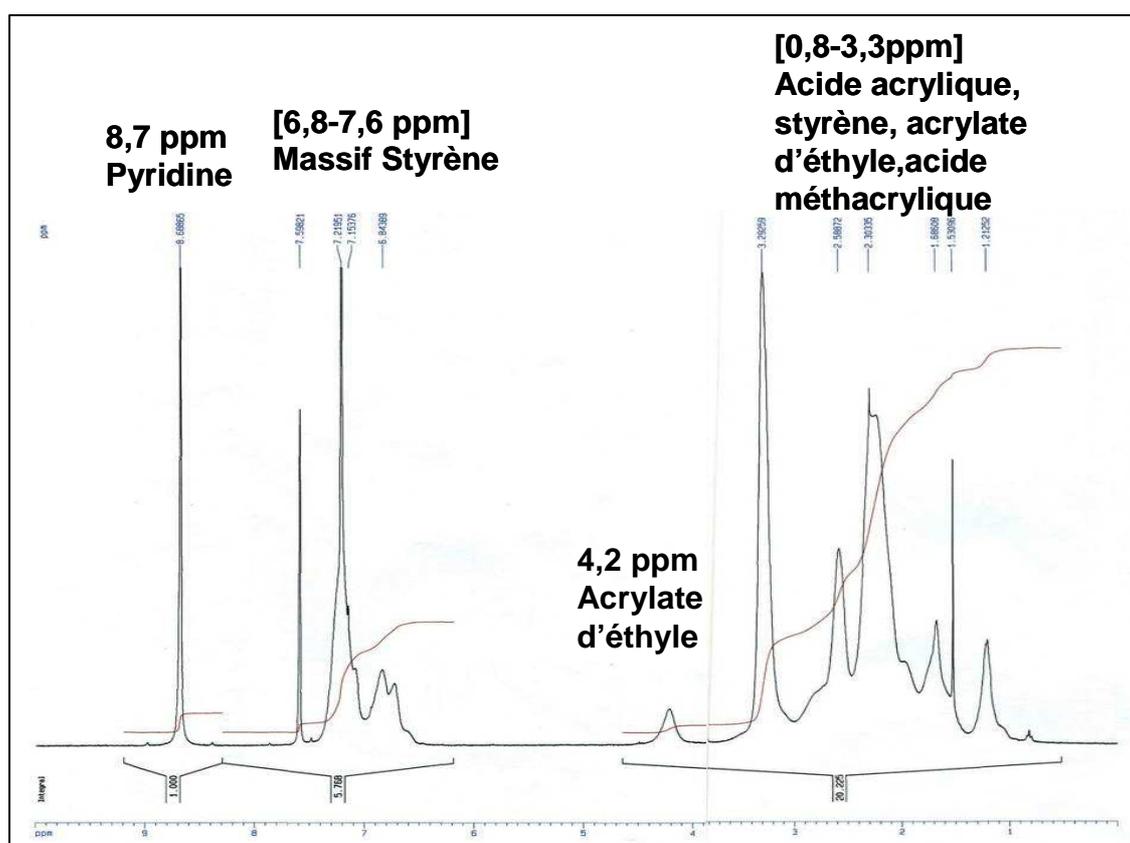


Figure 2-2 : Spectres ¹H RMN du copolymère dibloc PS-b-PAA issu du lot 1 des synthèses après hydrolyse et purification. Le copolymère est solubilisé dans de la pyridine deutérée pour être analysé.

I-2-3 Bilan et discussion des résultats

La masse moléculaire des blocs PAA ne peut pas être mesurée précisément par SEC mais elle est obtenue grâce aux compositions des diblocs, mesurées par RMN, et aux masses moléculaires des blocs de PS mesurées par SEC. Dans le tableau 1-4 est ainsi reporté le récapitulatif des masses moléculaires réelles de chaque bloc. Il y figure également le degré de

polymérisation moyen de chaque bloc et la fraction massique et volumique des blocs PS calculés à partir de ces valeurs et des masses volumiques du PAA et du PS, respectivement égales à 1,47 g.cm⁻¹ et 1,05 g.cm⁻¹ [1,2,3].

Tableau 1-4 : Masses moléculaires, degrés de polymérisation et fractions massiques et volumiques de PS des copolymères calculés à partir des résultats de SEC et de RMN.

Lot	Mn (bloc PS) g.mol ⁻¹	Mn (bloc PAA) g.mol ⁻¹	Degrés de polymérisation	Fraction massique de PS	Fraction volumique de PS
1	2000	9266	S20-b-A129	0,177	0,232
2	5575	11579	S54-b-A161	0,325	0,403
3	7890	6952	S76-b-A97	0,532	0,614

Tableau 1-5 : Morphologies, masse moléculaire de chaque bloc (g/mol) et fractions volumiques en PS visés lors des synthèses des copolymères.

Phase visée	Masse moléculaire visée pour chaque bloc (g/mol)		Fraction volumique de PS visée
	Mn (bloc PS)	Mn (bloc PAA)	
Sphérique directe	2000	14000	0,167
Hexagonale directe	4800	11200	0,375
Lamellaire	8000	8000	0,583

En comparant ces résultats avec les caractéristiques visées lors de la synthèse des copolymères et, en particulier, les fractions volumiques de PS visées présentées dans le tableau 1-5, on peut s'apercevoir que les valeurs de fraction volumique de PS obtenues sont toutes plus grandes que les valeurs souhaitées. Cependant, on peut estimer grâce au diagramme de phase des PS-b-PAA (présenté figure 1-8 dans le chapitre 1) que ces copolymères peuvent toujours former les phases désirées, à savoir une phase sphérique directe pour le lot 1 (obtenue pour f_{PS} comprise entre 0,14 et 0,33), une phase hexagonale directe pour le lot 2 (obtenue pour f_{PS} comprise entre 0,32 et 0,4) et une phase lamellaire pour le lot 3 (obtenue pour f_{PS} comprise entre 0,46 et 0,7), même si, dans le cas du lot 2, la valeur trouvée correspond à la fraction volumique limite estimée avant la transition de la phase hexagonale en phase lamellaire. Enfin, les données présentées dans le tableau 1-3 indiquent que les taux d'acrylate d'éthyle résiduel

restent très faibles pour chaque système, ce qui montre que l'hydrolyse est presque complète. On négligera dans la suite ces quelques fonctions acrylates résiduelles dans les chaînes de PAA.

Les morphologies présupposées de ces copolymères diblocs à l'état fondu ont été vérifiées par diffusion des rayons X aux petits angles. La description de ces analyses est l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

II- Préparation et analyse des fondus ordonnés

II-1 Préparation des fondus ordonnés

La poudre de copolymère obtenue par lyophilisation est solubilisée dans du THF à une concentration en polymère de 15% en masse. Les solutions sont ensuite placées dans des moules en téflon, et le THF est évaporé lentement pendant au moins 6 jours, conduisant à la formation de films d'épaisseur de l'ordre de 500 μm . Ces films sont enfin placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs jours pour retirer tout le THF résiduel.

II-2 Analyse en DXPA

Après leur préparation, les films de copolymères sont analysés en DXPA afin d'identifier et de caractériser les structures obtenues pour chacun des systèmes synthétisés. Ces expériences de DXPA sont réalisées directement sur les films de fondu. Dans chacun des cas, nous mesurons l'intensité de rayonnement X diffusé par l'échantillon en fonction du vecteur d'onde « q ». Dans ces films organisés, les spectres présentent tous un signal résultant du produit de convolution d'un facteur de structure $S(q)$ et d'un facteur de forme $P(q)$ spécifiques à l'organisation et la forme des objets constitutifs de l'échantillon [4]. L'interprétation de ces signaux et de leurs composantes est détaillée, pour chaque type de phase obtenue, dans les trois paragraphes suivants.

II-2-1 La phase lamellaire

Le spectre du fondu préparé à partir des copolymères issus du lot 3 de synthèse (de composition S76-b-A97) et destinés à former la phase lamellaire, est présenté sur la figure 2-3.

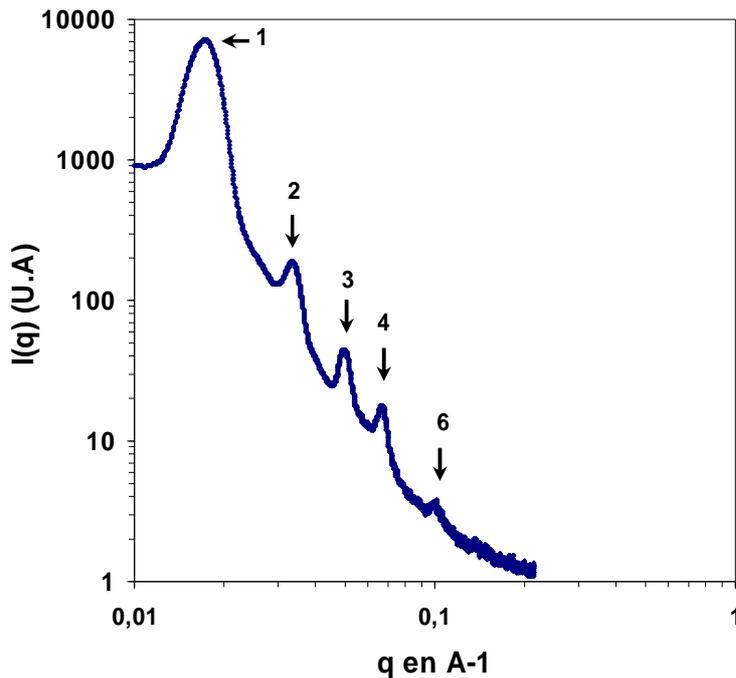


Figure 2-3 : Spectre DXPA du fondu de copolymères S76-*b*-A97. L'intensité $I(q)$ est ici tracée en fonction du vecteur d'onde q et les échelles sont logarithmiques. Les flèches indiquent les pics de corrélation et les chiffres la position relative de ces pics par rapport à la position du premier pic de corrélation.

Ce spectre présente une succession de 5 pics bien définis aux positions respectives 1 :2 :3 :4 :6 par rapport au pic du premier ordre se situant à $q^* = 0,0173 \text{ \AA}^{-1}$. Cette disposition particulière est bien caractéristique d'une phase lamellaire [5]. En calculant la période caractéristique d_0 de la structure à partir de la position q^* du pic primaire de corrélation, selon l'expression $d_0 = 2\pi/q^*$ [6], on trouve une longueur de 36,4 nm.

Dans notre cas, l'épaisseur de la couche de PS obéit à la règle volumique simple : $2e_{PS} = f_{PS} \cdot d_0$ où f_{PS} est la fraction volumique de PS. Elle vaut 0,614 pour ce copolymère. En prenant $d_0 = 36,4 \text{ nm}$, nous obtenons finalement $e_{PS} = 11,2 \text{ nm}$. Ainsi, dans ce système, une lamelle de PS mesure 22,4 nm d'épaisseur et une lamelle de PAA, 14 nm. Bien que lamellaire cette phase n'est donc pas symétrique.

La disparition du pic de corrélation à $5q^*$ s'explique par la proximité d'un minimum du facteur de forme lamellaire. En effet, le facteur de forme théorique d'une lamelle dense monodisperse de rayon R_c et de longueur $L \gg R_c$ s'écrit [6,7]: $P(q) \propto \sin^2(q \cdot e)/q^2$ où e_{PS} est la demi-épaisseur de la couche de PS. Ainsi, lorsque l'on trace ce facteur de forme théorique pour $e_{PS} = 11,2 \text{ nm}$, en le superposant avec le spectre DXPA du film lamellaire (figure 2-4) nous observons que la position attendue du cinquième pic correspond bien à un minimum du facteur de forme.

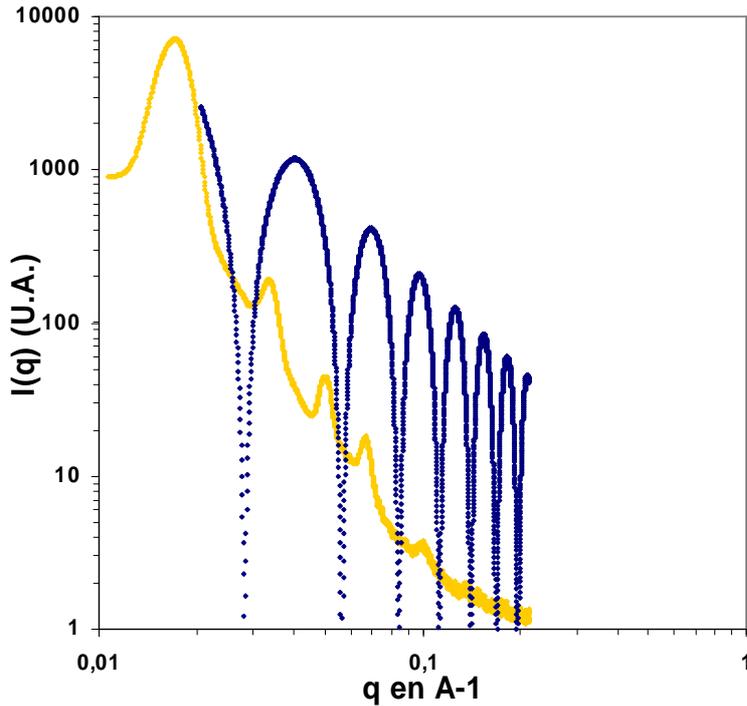


Figure 2-4 : Spectre DXPA du fondu de copolymères S76-*b*-A97 (en gris) superposé avec le facteur de forme théorique d'une lamelle de demi-épaisseur $e = 11,2$ nm (en noir). L'amplitude du facteur de forme théorique a été arbitrairement choisie pour que les positions de ses minimums soient plus facilement comparables avec celles des pics de structures du spectre expérimental.

Dans le cadre des calculs sur les énergies de compression de brosses planes qui seront présentés dans le chapitre 4, une autre caractéristique de cette structure lamellaire doit être déterminée, il s'agit de la densité surfacique de chaînes $\sigma_0 = 1/\xi_0^2$ où ξ_0 est la distance entre les points d'ancrage des chaînes. Nous pouvons ici en calculer une estimation préliminaire qui sera affinée dans la partie III-3-5. Dans le cas d'une phase lamellaire, la densité de chaînes peut se calculer par la formule suivante :

Equation 2-1 :

$$\sigma_0 = \frac{e_{PS}}{N_S \cdot v_S} = \frac{e_{PAA}}{N_{AA} \cdot v_{AA}}$$

où e_{PS} et e_{PAA} sont les demi-épaisseurs de la couche de PS et de PAA, N_S et N_{AA} le nombre de monomères constitutifs des chaînes de PS et de PAA et v_S et v_{AA} les volumes des monomères de styrène et d'acide acrylique, respectivement. Ces derniers volumes peuvent se déterminer à partir des densités volumiques d_{PS} et d_{PAA} du polymère considéré et des masses molaires M_{PS} et M_{AA} de leurs monomères grâce aux relations : $v_S = M_S/d_{PS} \cdot \mathcal{N}_A$ et $v_{AA} = M_{AA}/d_{PAA} \cdot \mathcal{N}_A$. Ils valent $0,165 \text{ nm}^3$ pour le styrène et $0,083 \text{ nm}^3$ pour l'acide acrylique. Après calcul, on trouve que la

densité surfacique de brosse dans ce système est $\sigma_0 = 0,88 (\pm 0,01) \text{ nm}^{-2}$ soit une distance entre points d'encrage des chaînes $\xi_0 = 1,07(\pm 0,01) \text{ nm}$. Il s'agit ainsi de brosses très denses.

II-2-2 La phase cylindrique hexagonale

Le spectre du fondu préparé à partir des copolymères issus du lot 2 de synthèse (de composition S54-b-A161) et destinés à former la phase cylindrique hexagonale, est présenté sur la figure 2-5.

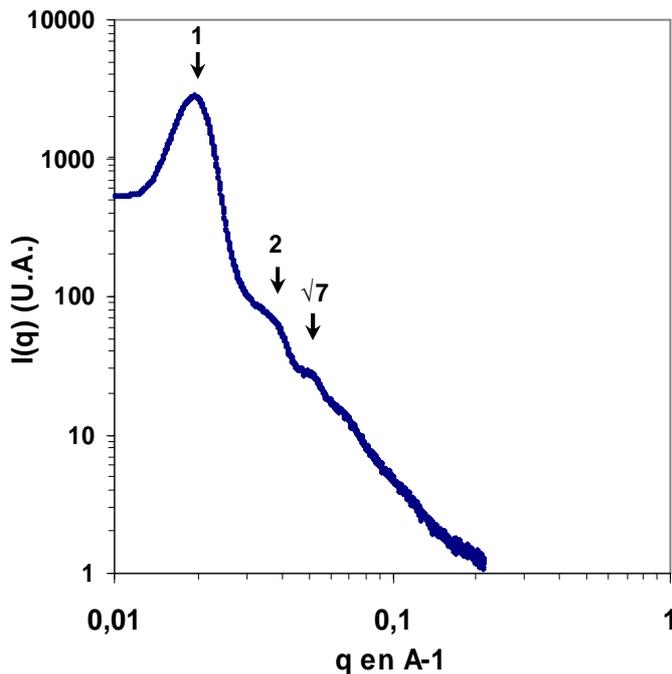


Figure 2-5 : Spectre DXPA du fondu de copolymères S54-b-A161. L'intensité $I(q)$ est ici tracée en fonction du vecteur d'onde q et les échelles sont logarithmiques. Les flèches indiquent les pics de corrélation et les chiffres la position relative de ces pics par rapport à la position du premier pic de corrélation.

Ce spectre présente une succession de 3 pics aux positions respectives 1 : 2 : $\sqrt{7}$ par rapport au pic du premier ordre se situant à $q^* = 0,0195 \text{ \AA}^{-1}$. Cette disposition est bien caractéristique d'une structure de type hexagonale [5]. En calculant la période caractéristique d_0 de la structure à partir de la position q^* du pic primaire de corrélation, selon l'expression $d_0 = 2\pi/q^*$, on trouve une longueur d'environ 32,3 nm. La distance centre à centre entre les cylindres peut se calculer par la relation $d_{c-c} = (2/\sqrt{3})d_0$. Elle est ici de 37 nm. La disparition du pic de corrélation à $\sqrt{3}q^*$ s'explique par la proximité d'un minimum du facteur de forme cylindrique [8]. Le facteur de forme théorique d'un cylindre dense monodisperse de rayon R_c et de longueur $L \gg R_c$ s'écrit [6,9]:

Equation 2-2 :

$$P_c(q) \propto q^{-1} \left(\frac{J_1(qR_c)}{qR_c} \right)^2$$

où $J_1(x)$ est la fonction de Bessel du premier ordre. Il est cependant difficile d'ajuster directement ce facteur de forme théorique sur le spectre car les oscillations du facteur de forme sont ici moins visibles que sur celui de la phase sphérique. Dans notre cas, le rayon des cylindres de PS obéit toutefois à la règle volumique :

Equation 2-3 :

$$R_c = \left(\frac{2f_{PS}}{\pi\sqrt{3}} \right)^{1/2} d_0$$

où f_{PS} est la fraction volumique de PS. Elle vaut 0,403 pour ce copolymère. En prenant $d_0 = 32,3$ nm, nous pouvons donc déduire que le rayon des cylindres de polystyrène vaut $R_c = 12,4$ nm.

Lorsque l'on trace le facteur de forme théorique de cylindre de rayon 12,4 nm en le superposant avec le spectre DXPA du film cylindrique hexagonal (figure 2-6) nous vérifions que le premier minimum du facteur de forme correspond bien à la position du pic de corrélation attendu à $\sqrt{3}q^*$, ce qui explique sa disparition.

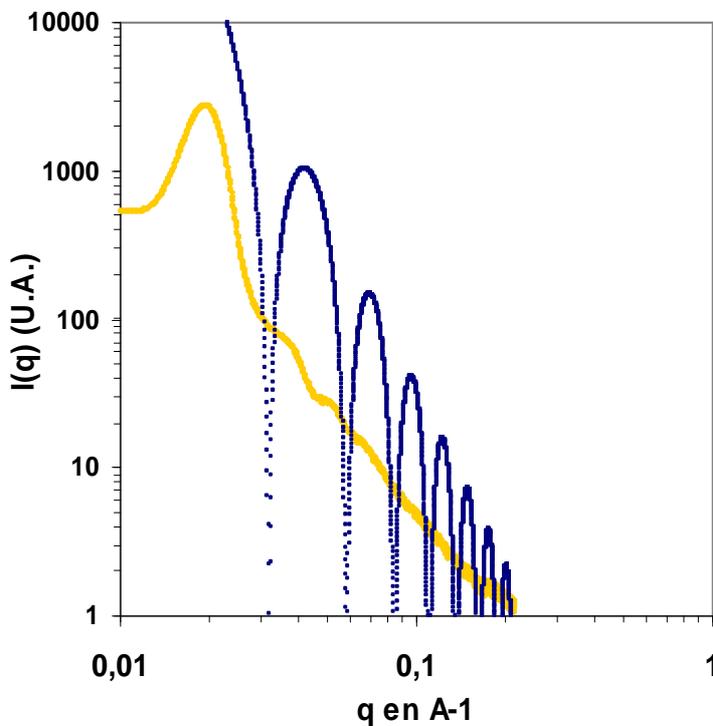


Figure 2-6 : Spectre DXPA du fondu de copolymères S54-b-A161 (en gris) superposé avec le facteur de forme théorique d'un cylindre de rayon $R_c = 12,4$ nm (en noir). L'amplitude du facteur de forme théorique a été arbitrairement choisie pour que les positions de ses minimums soient plus facilement comparables avec celles des pics de structures du spectre expérimental.

II-2-3 La phase sphérique

Le spectre du fondu préparé à partir des copolymères issus du lot 1 de synthèse (de composition S20-b-A129) et destinés à former la phase sphérique, est présenté sur la figure 2-7.

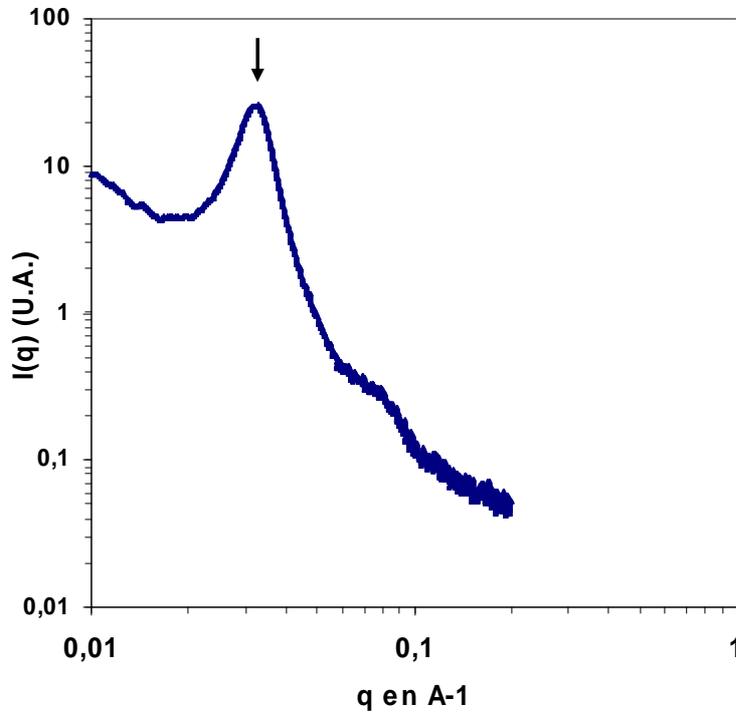


Figure 2-7 : Spectre DXPA du fondu de copolymères S20-b-A129. L'intensité $I(q)$ est ici tracée en fonction du vecteur d'onde q et les échelles sont logarithmiques. La flèche indique le pic de corrélation.

Ce spectre présente un seul pic de corrélation à la position $q^* = 0,0326 \text{ \AA}^{-1}$ suivi de plusieurs oscillations à q plus important. On distingue notamment un maximum clairement visible à la position $q = 0,077 \text{ \AA}^{-1}$. Ce type de signal est bien caractéristique d'un ensemble d'objets sphériques sans ordre à grande distance, les oscillations observées du signal étant attribuées à la modulation produite par un facteur de forme de sphère $P(q)$. En calculant la période caractéristique d_0 de la structure à partir de la position q^* du pic primaire de corrélation, selon l'expression $d_0 = 2\pi/q^*$, on trouve une longueur de 19,3 nm. Cette période correspond à la distance moyenne centre à centre entre les sphères de polystyrène.

Le rayon des cœurs sphériques est déterminé en faisant coïncider les oscillations observées en DXPA avec les oscillations d'un facteur de forme de sphère dense homogène monodisperse de rayon R_s obéissant à la formule suivante [4,6] (figure 2-8 (a)):

Equation 2-4 :

$$P_{\text{mono}}(q, R_s) \propto \left(\frac{\sin(qR_s) - qR_s \cdot \cos(qR_s)}{q^3 R_s^3} \right)^2$$

Cette analyse par un facteur de forme sphérique monodisperse est une approximation qui nous permet d'estimer la valeur de 7,3 nm pour les rayons des cœurs sphériques de PS.

On peut également évaluer, de manière plus précise, la taille de ces objets ainsi que leur polydispersité en utilisant un facteur de forme de sphère dense polydisperse $P_{\text{poly}}(q, R_s, \sigma)$, relié au facteur de forme monodisperse au travers l'expression :

Equation 2-5 :
$$P_{\text{poly}}(q, R_s, \sigma) = D(R_s, \sigma) \otimes P_{\text{mono}}(q, R_s)$$

où \otimes désigne le produit de convolution, σ l'écart type, R_s le rayon moyen et la fonction $D(R_s, \sigma)$ une distribution normalisée des rayons des cœurs de PS. En choisissant une distribution de type gaussienne normale:

Equation 2-6 :
$$D(R_s, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(R - R_s)^2}{2\sigma^2}}$$

il a pu être déterminé par Denis Bendejacq (Rhodia, 2005) une expression analytique simple de $P_{\text{poly}}(q, R_s, \sigma)$:

Equation 2-7 :
$$P_{\text{poly}}(q, R_s, \sigma) = \frac{\alpha - (\beta \cos 2qR_s + \gamma \sin 2qR_s) \cdot e^{-2q^2\sigma^2}}{2q^6}$$

Où :

$$\begin{cases} \alpha = 1 + q^2(\sigma^2 + R_s^2) \\ \beta = 1 - q^2(\sigma^2 + R_s^2) + 4q^2\sigma^2(1 + q^2\sigma^2) \\ \gamma = (1 + 2q^2\sigma^2)2qR_s \end{cases}$$

En faisant coïncider les oscillations observées en DXPA avec les oscillations de ce facteur de forme (figure 2-8 (b)), nous pouvons estimer le rayon moyen des sphères de PS à 7,4 nm pour un écart type de 1,25 nm. La fonction de distribution de ces tailles est également représentée figure 2-8 (c).

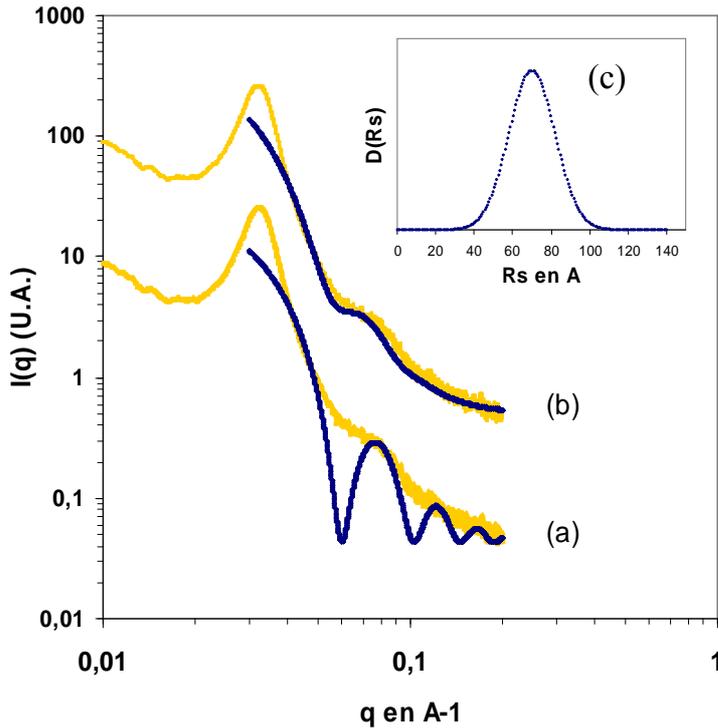


Figure 2-8 : Spectre DXPA du fondu de copolymères S20-b-A129 (en gris) ajusté par un facteur de forme de sphère monodisperse (a) avec $R_s = 7,3$ nm et par un facteur de forme de sphère polydisperse (b) en adoptant une distribution normale montrée en (c) qui est centré sur $R_s = 7,4$ nm avec un écart type $\sigma = 1,25$ nm.

Ce rayon, déterminé expérimentalement grâce au facteur de forme de sphère, est par ailleurs très proche de la valeur qui peut être calculée à partir de la fraction volumique en PS de ce copolymère donnée dans le tableau 1-4 et obtenue par une mesure RMN ($f_{(PS)} = 0,232$). En supposant que le pic observé à la position $q^* = 0,0326 \text{ \AA}^{-1}$ correspond à la réflexion (100) d'une maille cubique simple, ce qui est une approximation, puisque les échantillons ne présentent pas d'ordre à longue distance, nous avons alors :

Equation 2-8 :

$$R_{S,calc}^3 = \frac{3}{4\pi} f_{(PS)} \left(\frac{2\pi}{q^*} \right)^3$$

Ce qui nous donne un rayon calculé de 7,4 nm.

III- Dispersion des phases ordonnées dans l'eau

Des études précédentes, effectuées par D.Bendejacq et présentées dans le chapitre 1 (partie II-2) ont montré que les phases de PS-b-PAA pouvaient gonfler dans l'eau tout en conservant l'ordre adopté dans leur état fondu [10]. En effet, malgré la frustration de la

courbure des interfaces, liée au gonflement des brosses polyélectrolytes de PAA, l'état vitreux du PS empêche toute transition morphologique et ce quel que soit le degré de dilution. Dans cette partie, nous nous proposons de caractériser les dispersions dans l'eau de nos trois systèmes en étudiant notamment leur comportement en fonction du pH. Nous exprimons, ici, le pH au travers du paramètre $\alpha_{B/A}$, qui est le rapport entre le nombre de moles de base ajoutées sur le nombre de moles de fonctions acides provenant du bloc PAA (voir dans la partie I-2 du chapitre 1). Dans un premier temps, nous nous attardons plus particulièrement sur le cas de la phase lamellaire qui constitue notre système d'étude privilégié dans le cadre des mélanges avec les nanoparticules (travail présenté dans le chapitre 4). Il s'agit notamment de détailler son comportement en fonction du degré de dilution et de la quantité de soude ajoutée ainsi que de déterminer le volume des poches d'eau occupant les défauts de cette phase gonflée. Cette étude est réalisée, dans un premier temps, par des observations « macroscopiques » des échantillons, puis, par des analyses en diffusion des rayons X. Par ailleurs, nous présentons dans cette partie les premières observations de ces phases hexagonales et lamellaires dispersées en microscopie électronique en transmission grâce à la technique de cryofracture. Enfin, nous nous intéressons, dans le cas de la phase lamellaire, à la structure du système après son séchage.

III-1 Phase lamellaire

Afin de préparer les dispersions de phase lamellaire de PS-b-PAA, les films de fondu sont tout d'abord réduits en poudre fine dans un mortier en verre. Cette poudre est ensuite dispersée dans de l'eau désionisée (eau milli-Q) à la concentration massique de C_{dib} , sous agitation et à température ambiante. Le degré d'ionisation des brosses de PAA de la phase lamellaire considérée est modifié par l'ajout de soude NaOH à un rapport connu $\alpha_{B/A}$. Enfin, l'agitation des échantillons est prolongée pendant toute une nuit.

III-1-1 Effet de la dilution

Pour une concentration C_{dib} supérieure à une concentration critique C_{dib}^* , tous les échantillons présentent une seule phase blanche opaque et très visqueuse. Lorsque l'ajout d'eau est plus important et que C_{dib} devient inférieure à C_{dib}^* , les systèmes présentent alors une séparation de phase en une phase inférieure blanche et visqueuse et une phase supérieure

transparente liquide (voir sur la figure 2-9). Cette concentration critique varie selon le taux $\alpha_{B/A}$ de la dispersion, elle est de l'ordre de 70% en masse pour $\alpha_{B/A} = 0$ et descend jusqu'à 40% lorsque $\alpha_{B/A} = 1$.

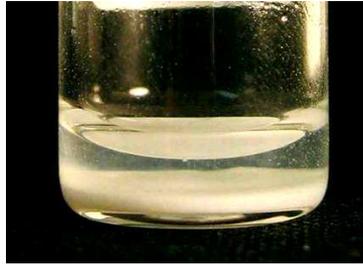


Figure 2-9 : Clichés montrant une dispersion de phase lamellaire de PS-b-PAA à 5% en masse dans l'eau pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Dans cette situation nous avons $C_{dib} < C_{dib}^*$, l'échantillon présente alors une séparation de phase.

Dans le cas des dispersions biphasiques, seule la phase inférieure diffuse un signal en DXPA. Cette observation suggère que la phase supérieure transparente est riche en eau alors que la phase inférieure blanche contient l'essentiel du copolymère. La figure 2-10 présente des spectres DXPA typiques obtenus sur des dispersions monophasiques pour $\alpha_{B/A} = 0,2$ et $C_{dib} = 80, 60$ et 40% en masse et biphasique (phase inférieure) pour $\alpha_{B/A} = 0,2$ et $C_{dib} = 5 \%$.

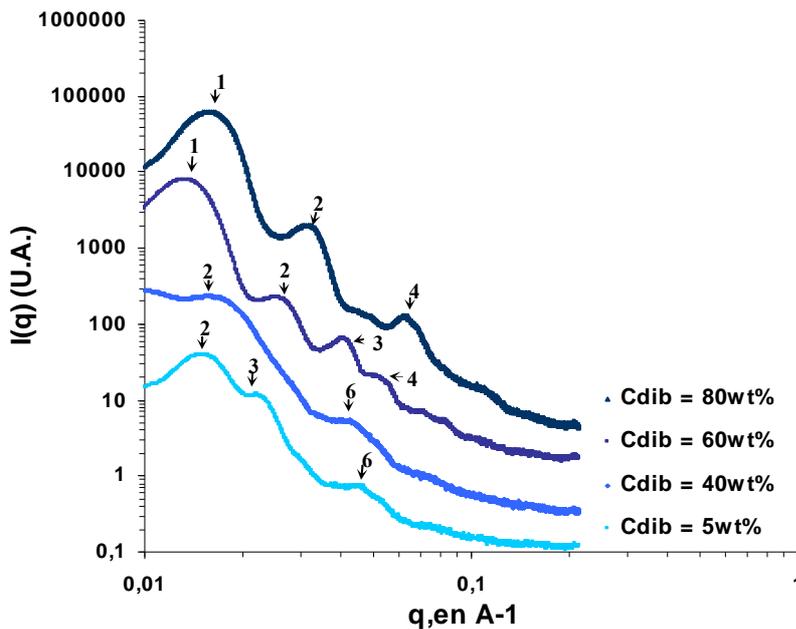


Figure 2-10 : Spectres DXPA obtenus sur des dispersions de fondu lamellaire de copolymères S76-b-A97 dans l'eau pour des concentrations en copolymères de 80, 60, 40 et 5% en masse. Dans le cas de la dispersion à 5% c'est le spectre de la phase inférieure riche en copolymère qui est présenté. Les spectres sont arbitrairement décalés en intensité par soucis de lisibilité.

On remarque que, quelle que soit la concentration en copolymères, les spectres présentent des pics de corrélation aux positions $q = q^*.n$ où q^* est la position du pic primaire et n un entier, révélant ainsi l'existence d'un ordre lamellaire dans ces phases dispersées. On conserve donc bien l'ordre initial du fondu. Lorsque la concentration en copolymère diminue on voit les pics se déplacer vers les petits angles et dans le cas des spectres des systèmes

préparés à 40% et à 5% en dibloc, le pic primaire n'apparaît plus dans la fenêtre d'acquisition. Cette disparition s'explique par une augmentation importante de la période caractéristique de ces phases lamellaires. La position q^* du premier pic de structure étant inversement proportionnelle à cette taille ($q^* = 2\pi/d_0$), cela se traduit par une position q^* inférieure au vecteur d'onde minimal accessible à l'appareil de DXPA (cette valeur minimale est de l'ordre de $0,01 \text{ \AA}^{-1}$). En revanche, le pic de deuxième ordre reste clairement visible sur les spectres ce qui nous permet de déterminer les périodes caractéristiques de tous les systèmes. Sur la figure 2-11 est tracée l'évolution de $\log(2\pi / q^* e_{PS})$ en fonction de $\log(1/\Phi_{PS})$, où e_{PS} est la demi épaisseur de la couche de PS et Φ_{PS} la fraction volumique de PS. Cette évolution observée sur ce système à $\alpha_{B/A} = 0,2$ est qualitativement représentative de ce que l'on observe à toutes les autres valeurs de $\alpha_{B/A}$. On remarque tout d'abord une augmentation de la période caractéristique lors de l'ajout d'eau dans la phase traduisant le gonflement du domaine de PAA hydrophile. Par ailleurs, jusqu'à une concentration en dibloc d'environ 40%, ce gonflement suit relativement la loi de dilution théorique prédite pour une structure gelée de dimensionnalité 1 (ligne noire représentée figure 2-11) [11]:

Equation 2-9 :

$$\frac{d_0}{e_{PS}} = 2\Phi_{PS}^{-1}$$

Dans ce domaine de concentration, la déviation observée entre les points expérimentaux et la courbe théorique est attribuée à une sous estimation de la fraction volumique en PS lors de la préparation des échantillons. En effet, pour des concentrations en dibloc supérieures à C_{dib}^* (domaine monophasique), le système est constitué de grains

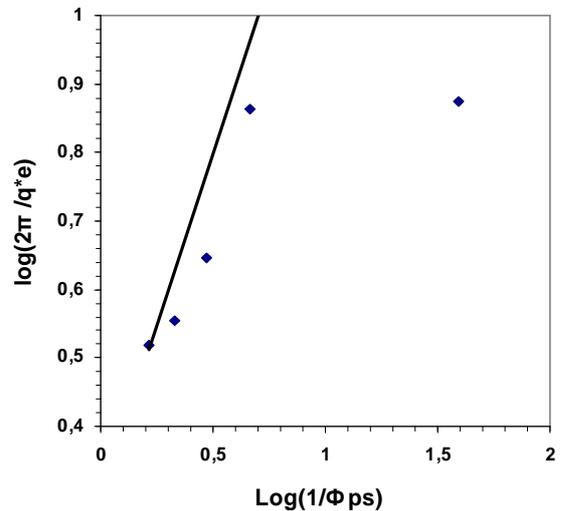


Figure 2-11 : Les points présentent l'évolution de $\log(2\pi / q^* e_{PS})$ pour une phase lamellaire dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,2$, en fonction de $\log(1/\Phi_{PS})$ où e_{PS} est la demi-épaisseur de la couche de PS et Φ_{PS} la fraction volumique de PS. La ligne noire est la loi de dilution théorique prédite pour une structure gelée de dimensionnalité 1, i.e. $2\Phi_{PS}^{-1}$.

lamellaires très visqueux et difficiles à disperser de manière parfaitement homogène. Une faible quantité d'eau reste ainsi à l'extérieur de la phase. Pour des concentrations plus faibles en copolymère, on observe également une saturation de ce gonflement à peu près au même moment qu'apparaît la séparation de phase macroscopique. Ici, pour des systèmes préparés à $\alpha_{B/A} = 0,2$, la saturation apparaît lorsque la période de la phase atteint 82,5 nm pour une concentration en dibloc de l'ordre de 40%. Cependant, cette longueur dépend du taux d'ionisation des brosses de PAA, contrôlé par le taux $\alpha_{B/A}$, comme cela est présenté dans le paragraphe suivant.

III-1-2 Effet de l'ajout de NaOH

Sur la figure 2-12 (a) est présentée la période caractéristique de la phase lamellaire dispersée à saturation en fonction de $\alpha_{B/A}$. Comme prédit par la description théorique présentée dans la partie II-2-2-1 du chapitre 1, on peut observer que cette période varie avec l'ajout de soude [12,13]. En effet, la présence de base forte dans le système a pour conséquence d'accroître la fraction de charge effective des brosses de PAA et, ainsi, d'augmenter la concentration en contre-ions pour satisfaire à la règle d'électroneutralité. C'est la pression osmotique exercée par ces contre-ions, confinés dans la brosse de PAA, qui pousse cette dernière à s'étirer. Dans notre cas, on mesure que la période de la phase lamellaire dispersée augmente de 54 nm pour $\alpha_{B/A} = 0$, jusqu'à près de 95 nm lorsque $\alpha_{B/A}$ est monté à 0,8.

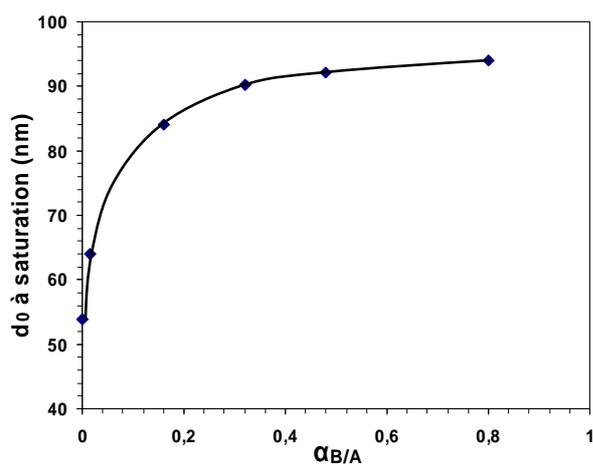


Figure 2-12 (a): Période d_0 de la phase lamellaire (en nm) dispersée à saturation dans l'eau pour différentes valeurs de $\alpha_{B/A}$. La courbe noire est un guide pour les yeux.

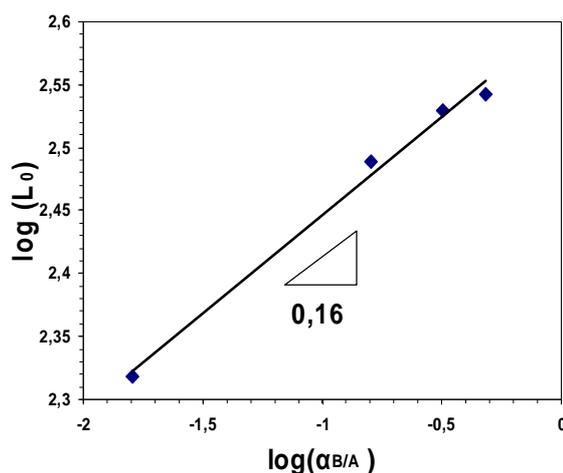


Figure 2-12 (b): Evolution du logarithme de la hauteur de brosse L_0 en fonction de $\log(\alpha_{B/A})$. La ligne noire est une corrélation linéaire de pente 0,16.

La hauteur de brosse L_0 se déduit de la période caractéristique par la relation $2L_0 = d_0 - 2e_{PS}$. En traçant le logarithme de L_0 en fonction de $\log(\alpha_{B/A})$ sur la figure 2-12 (b), on peut noter que ce régime de gonflement est caractérisé par une loi de puissance $L_0 = N\alpha_{B/A}^{0,16}$. La valeur 0,16 de l'exposant est cohérente avec celle qu'avait déterminé D. Bendejacq (0,18) durant son travail de thèse sur un autre système lamellaire de PS-b-PAA. L'écart entre cette valeur et celle de la loi de puissance reliant L_0 et la fraction de charge effective f du PAA prédite par le modèle de Pincus (0,5) avait alors été attribué au fait que f n'est pas linéaire avec $\alpha_{B/A}$ (voir dans le chapitre 1, partie II-2-2-1).

III-1-3 Observation par cryofracture

Afin de renforcer et de prolonger les analyses de la phase lamellaire dispersée obtenues par DXPA, nous avons cherché à observer plus directement leur structure nanométrique. Les dispersions dans l'eau ne sont cependant pas observables directement en microscopie électronique en transmission, de part le vide poussé nécessaire à cette technique. Nous nous sommes ainsi tournés vers la méthode de cryofracture.

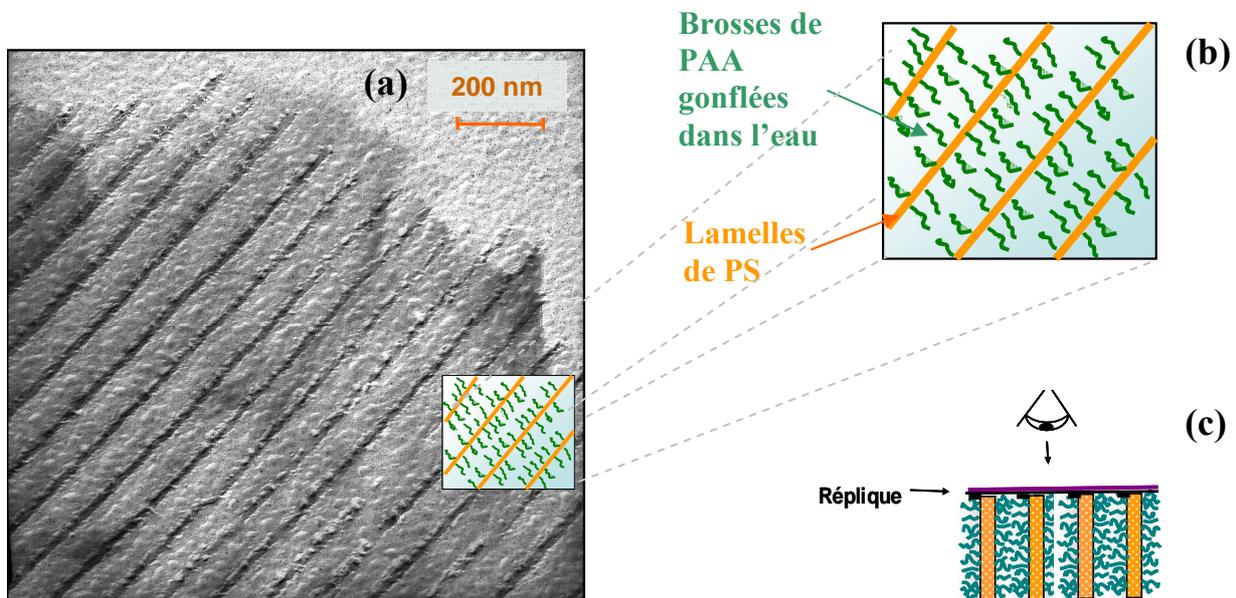


Figure 2-13 : (a) : Cliché MET d'une réplique de phase lamellaire qui a été dispersée dans l'eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Les lignes sombres sont les empreintes des microdomaines de PS et les zones plus claires entre ces lignes sont les empreintes des microdomaines de PAA gonflés d'eau. Cela est schématisé en (b). (c) : La réplique montrée en (a) a été obtenue grâce à une fracture perpendiculaire au plan des lamelles de PS.

Cette technique est décrite en détail dans la partie III-3 du chapitre 1. Elle consiste à réaliser une réplique de la surface d'un échantillon fracturé que l'on a préalablement gelé. Cette réplique est constituée d'un ombrage de platine soutenu par un film très fin de carbone. Observée en MET, elle nous donne une image du relief de la fracture, elle-même représentative de la structure de l'échantillon considéré.

La figure 2-13 (a) est le cliché d'une réplique de phase lamellaire qui a été dispersée dans l'eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Les lignes droites noires sont les empreintes des microdomaines de PS et les zones plus claires entre ces lignes, les empreintes des microdomaines de PAA gonflés d'eau (schéma figure 2-13 (b)). Ce cliché témoigne ainsi de la très bonne conservation de l'ordre lamellaire lors de la dispersion de la phase dans l'eau. Par ailleurs, on observe que la période caractéristique de la structure est d'environ 100 nm et la demi-épaisseur des microdomaines de PS de 10 nm ce qui est en bon accord avec les mesures effectuées en DXPA. On note également que la zone proche du coin supérieur droit de l'image ne présente pas de lignes noires. Cette texture est interprétée comme la conséquence de la présence d'une poche d'eau à cet emplacement, ce qui constitue un défaut dans la structure lamellaire. Ce type de texture sur une réplique s'obtient lorsque la fracture se propage de façon quasi perpendiculaire aux plans des lamelles de PS et de PAA, comme cela est montré sur le schéma figure 2-13 (c). Cependant, nous avons fréquemment rencontré une autre situation qui est illustrée sur la figure 2-14 (a).

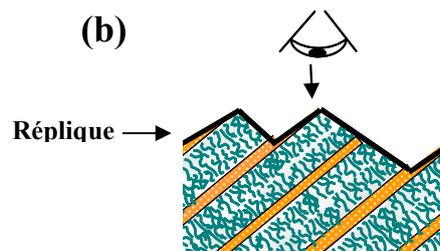
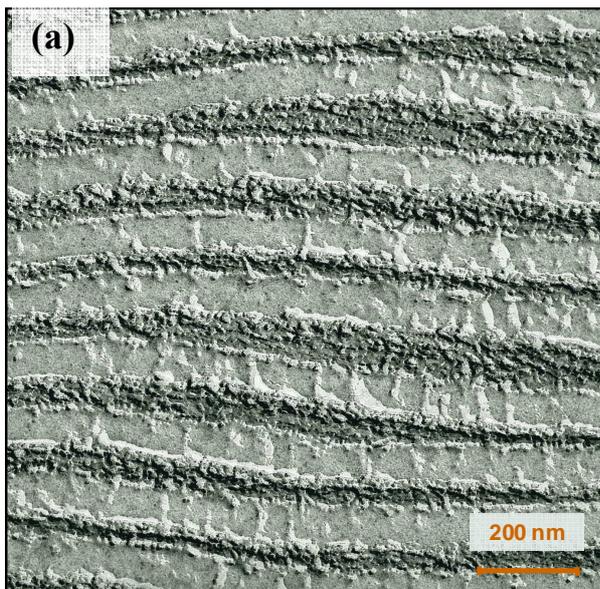


Figure 2-14: (a) : Cliché MET d'une réplique de phase lamellaire qui a été dispersée dans l'eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Les lignes sombres sont les empreintes des microdomaines de PS et les zones plus claires, entre ces lignes, sont les empreintes des microdomaines de PAA gonflés d'eau. (b) : la réplique montrée en (a) a été obtenue par une fracture en « escalier » qui s'est propagée préférentiellement dans les domaines de PS.

Comme sur le cliché précédent, les empreintes des microdomaines de PS apparaissent toujours plus sombres que celles des microdomaines de PAA, cependant, on peut remarquer cette fois-ci, que ces lamelles de PS semblent s'élargir à certains endroits. Ce phénomène s'explique, en réalité, par un artefact causé lors de la fracture de l'échantillon. En effet, la fracture s'est ici propagée tel un « escalier », en effectuant un « trajet » plus long dans les domaines de PS (illustration présentée figure 2-14 (b)). Cette propagation préférentielle dans le PS donne ainsi l'illusion d'un élargissement de ces domaines sur la réplique. Par ailleurs, ce phénomène est observé sur une grande majorité des clichés obtenus en cryofracture, ce qui nous indique que, malgré une densité en polymère plus faible dans les microdomaines de PAA gonflés d'eau, les domaines de PS se révèlent être plus faciles à fracturer. Un des aspects suggérés derrière ce constat est que l'interface entre les deux « brosses » de PS constituant une lamelle pourrait être peu enchevêtrée (figure 2-15).

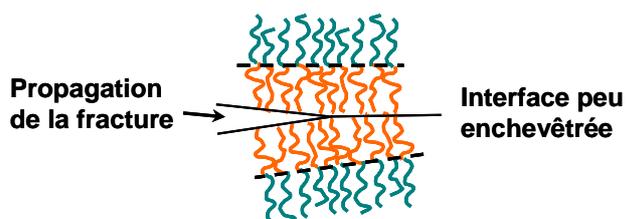


Figure 2-15 : Schéma de la propagation de la fracture dans le microdomaine de PS (en orange) pour une interface entre les brosses de PS peu enchevêtrée.

Un autre élément représentatif des observations réalisées en cryofracture est visible sur ce cliché : les empreintes du PS fracturé apparaissent très accidentées. Cette texture particulière, presque « granuleuse » à certains endroits, est caractéristique des empreintes de PS sur toutes les phases ordonnées que nous avons observées en cryofracture. Elle révèle la grande densité en chaînes de polymère qui empêche une cassure nette de cette zone du matériau. En revanche, un aspect plus lisse des microdomaines de PAA est systématiquement observé. Ce contraste s'explique par la plus faible densité en PAA gonflé dans l'eau, mais il est possible que le fait que la fracture se propage, dans ce microdomaine, de manière perpendiculaire au plan de la lamelle (et donc parallèlement à l'axe des chaînes de PAA) joue également un rôle.

Enfin, sur la figure 2-16, est présentée une réplique de phase lamellaire dispersée et dans laquelle l'eau a accidentellement cristallisée lors de la cryofracture (ce phénomène intervient lorsque le refroidissement n'est pas suffisamment rapide). Les cristaux, de forme rectangulaire arrondie, sont nettement visibles dans les domaines de PAA. On peut remarquer

ainsi que, dans cette phase lamellaire, la cristallisation de l'eau n'a pas détruit la structure du système, contrairement à ce qui apparaît fréquemment dans des systèmes dynamiques de surfactants. Plus encore, les cristaux d'eau se sont trouvés conscrits dans les domaines hydrophiles de PAA. Ce phénomène illustre la grande robustesse des phases dispersées de PS-*b*-PAA.

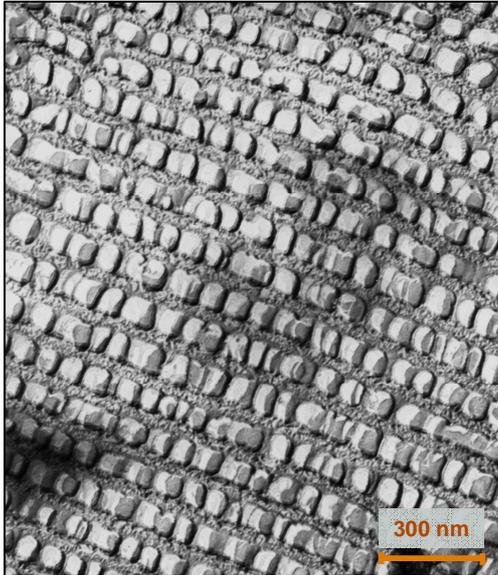


Figure 2-16 : Cliché MET d'une réplique de phase lamellaire qui a été dispersée dans l'eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Dans cet échantillon, l'eau a cristallisé durant le refroidissement. Les lignes les plus fines sont les empreintes des microdomaines de PS et les zones plus larges, entre ces lignes, sont les empreintes des microdomaines de PAA dans lesquels l'eau a cristallisé.

III-1-4 Volume des poches d'eau

Lors de la préparation des dispersions de phase lamellaire dans l'eau, nous réduisons en poudre le fondu ordonné initial afin d'optimiser son gonflement. Le système dispersé final n'est donc pas constitué d'un seul domaine lamellaire continu mais doit être perçu comme une multitude de grains ordonnés entourés d'eau (la taille des grains lamellaires est de l'ordre de quelques micromètres). Cette structure est schématisée sur la figure 2-17.

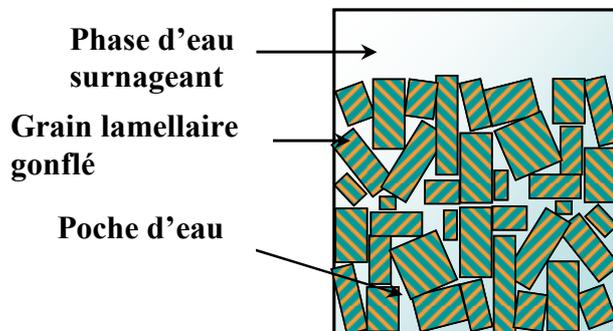


Figure 2-17 : Schéma illustrant la structure microscopique de la dispersion de phase lamellaire.

La phase d'eau constitue ainsi des défauts dans la phase lamellaire dispersée et peut occuper un volume très important dans ce système. On peut d'ailleurs observer un tel défaut sur le cliché présenté précédemment, figure 2-13. Cet élément doit être pris en considération dans le cadre des mélanges avec les nanoparticules puisque ces joints de grains peuvent dès lors former des poches d'eau accessibles à ces objets. Pour réduire ce volume d'eau, nous centrifugeons les échantillons à une vitesse de 3000 rpm pendant plusieurs heures, mais malgré tout, ce volume reste important. Nous présentons ici une estimation de l'espace occupé par ces poches d'eau dans les dispersions de phase lamellaire à saturation.

Pour ce faire, nous considérons que le volume total de l'eau incorporée dans la phase dispersée V_{eau}^T se divise en deux sous-ensembles : le volume d'eau gonflant les brosses de PAA V_{eau}^G et le volume d'eau occupant les défauts de la phase V_{eau}^P . Nous avons donc :

Equation 2-10 :
$$V_{\text{eau}}^P = V_{\text{eau}}^T - V_{\text{eau}}^G$$

Par ailleurs, le volume théorique d'une phase gonflée sans défaut V_L^G peut se calculer à partir de son volume initial à l'état sec V_L^S grâce à la relation : $V_L^G = d_0^G / d_0^S \cdot V_L^S$ où d_0^S et d_0^G sont les périodes caractéristiques de la phase respectivement sèche et gonflée, déterminées expérimentalement par DXPA. Le volume d'eau qui gonfle les brosses de PAA V_{eau}^G s'obtient donc facilement en effectuant la différence :

Equation 2-11 :
$$V_{\text{eau}}^G = V_L^G - V_L^S = V_L^S \left(\frac{d_0^G}{d_0^S} - 1 \right)$$

Grâce à l'équation 1-X nous pouvons donc écrire que le volume des poches d'eau :

Equation 2-12 :
$$V_{\text{eau}}^P = V_{\text{eau}}^T - V_L^S \left(\frac{d_0^G}{d_0^S} - 1 \right)$$

Enfin, nous avons $V_{\text{eau}}^T = m_{\text{eau}}^T / d_{\text{eau}}$ et $V_L^S = m_L^S / d_L$ avec m_{eau}^T et m_L^S les masses respectives de l'eau totale et de la phase lamellaire sèche et d_{eau} et d_L leur densité. La densité d_L de la phase lamellaire peut être calculée à partir des densités respectives du PAA et du PS, d_{PAA} et d_{PS} et grâce à la fraction massique en PS $f_{(\text{ps})}^m$ selon la relation :

Equation 2-13 :

$$d_L = \left(\frac{f_{(\text{ps})}^m}{d_{\text{PS}}} + \frac{1 - f_{(\text{ps})}^m}{d_{\text{PAA}}} \right)^{-1}$$

On trouve $d_L = 1,212 \text{ g/cm}^3$. Nous pouvons donc déduire le volume des poches d'eau dans une dispersion saturée en connaissant la masse initiale de copolymère et en déterminant la masse d'eau totale de la phase inférieure riche en polymère.

La détermination de ces deux masses est réalisée expérimentalement (figure 2-18) : Après la préparation et la centrifugation d'un échantillon, nous retirons l'excédent d'eau constituant la phase supérieure transparente. Nous pesons alors une première fois l'échantillon avant de le faire sécher complètement. La phase lamellaire est ainsi placée dans une étuve à vide pendant plusieurs jours afin de retirer toute l'eau résiduelle. Une fois totalement sec, l'échantillon est de nouveau pesé. Le résultat de cette dernière pesée nous donne alors m_L^S et la différence entre la première et la deuxième pesée m_{eau}^T .

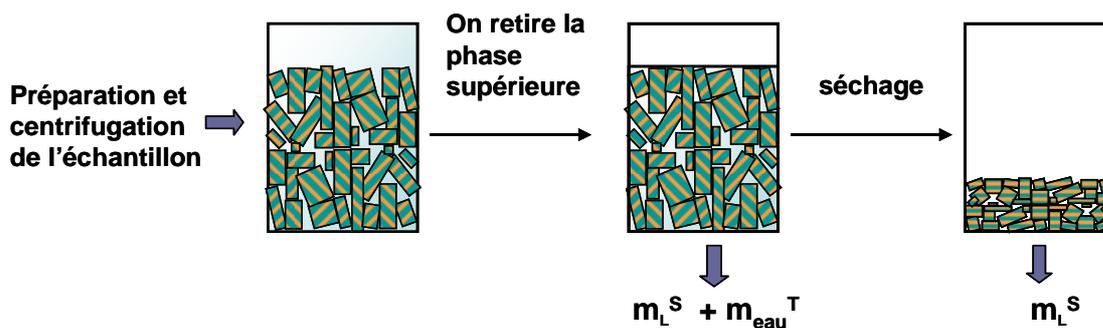


Figure 2-18 : Schéma illustrant le protocole employé pour déterminer les masses de copolymère et d'eau totale présentes dans la phase inférieure de l'échantillon.

Cette étude est effectuée sur des échantillons préparés à $\alpha_{B/A} = 0 ; 0,02 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ et 1. Dans chacune de ces conditions, l'expérience est répétée plusieurs fois. Les résultats obtenus s'avèrent être très reproductibles et on remarque ainsi, qu'à l'exception de celui

préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, tous les échantillons présentent le même volume de poche d'eau, à savoir 70 ± 2 % du volume total de l'échantillon. Pour $\alpha_{B/A} = 0$, le volume calculé est un peu plus grand, il est de 75 ± 1 %. Ainsi, il apparaît que, malgré la centrifugation, ce volume de poche d'eau dans la phase lamellaire, réduite en poudre puis dispersée, est très important.

III-1-5 Structure après séchage

Afin d'étudier la structure des dispersions de phases lamellaires après séchage, différents échantillons sont préparés à $\alpha_{B/A} = 0 ; 0,02 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8$. On dépose ensuite une goutte de chaque dispersion sur un substrat en téflon que l'on laisse pendant vingt-quatre heures à l'air libre. Les films formés lors de ce séchage sont ensuite placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs heures pour retirer les dernières traces d'eau.

Les figures 2-19 (a) et 2-19 (b) présentent deux clichés réalisés en microscopie électronique en transmission sur des coupes microtomes de ces films séchés. Le cliché (a) est réalisé sur le film préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, et le cliché (b) sur le film préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$.

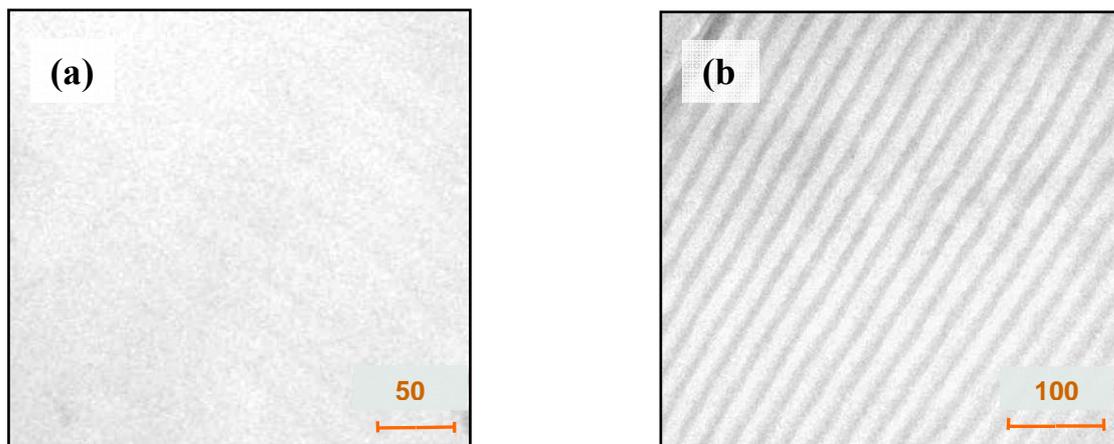


Figure 2-19 : Clichés de microscopie électronique à transmission réalisés sur des coupes microtomes de films lamellaires séchés. Le cliché (a) est réalisé sur un film préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, et le cliché (b) sur un film préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$. Les bandes les plus sombres sont les microdomaines de PAA tandis que les bandes blanches sont les microdomaines de PS.

On observe bien dans ces deux échantillons, la succession de bandes relatives à une structure lamellaire. Les microdomaines de PAA, plus denses électroniquement que le PS, forment les bandes les plus sombres sur les clichés, tandis que les microdomaines de PS forment les bandes blanches. Toutefois, on peut noter que le contraste entre ces deux domaines n'est pas très élevé, et il est plus particulièrement faible sur le film préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ (figure 2-

19 (a)). Cela s'explique par le fait que les densités électroniques du PS et du PAA restent relativement proches ($d_{e,PAA} = 460 \text{ e}^- \cdot \text{nm}^{-3}$ et $d_{e,PS} = 340 \text{ e}^- \cdot \text{nm}^{-3}$). On remarque également que les bandes de PAA sont notablement plus sombres sur le cliché (b) que sur le cliché (a). Ce phénomène trouve son origine dans la présence des contre-ions Na^+ , confinés dans la brosse de PAA des échantillons préparés à fort $\alpha_{B/A}$. Ces contre-ions sont très denses électroniquement et viennent ainsi doper le contraste de la phase lamellaire en microscopie électronique en transmission.

Sur la figure 2-20 sont présentés, les spectres DXPA des films séchés.

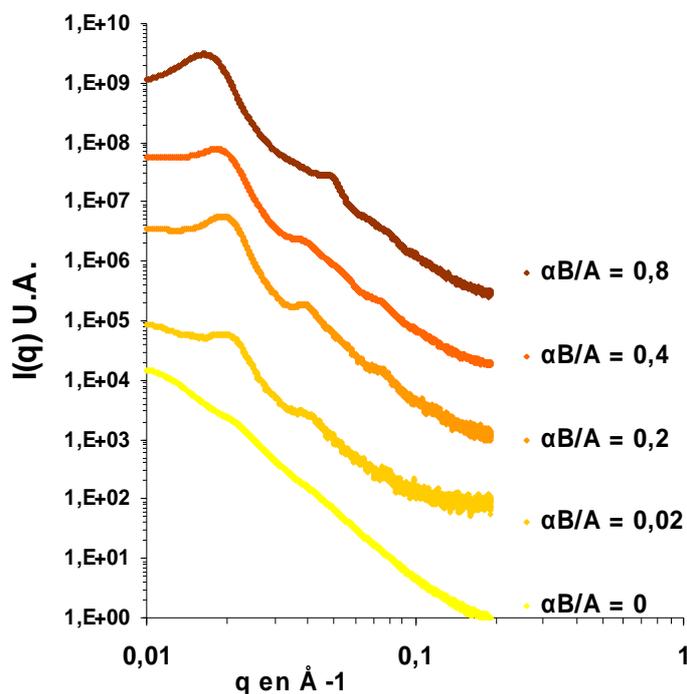


Figure 2-20 : Spectre DXPA des dispersions de phase lamellaire après leur séchage et pour différents pH. Les spectres sont arbitrairement décalés en intensité par soucis de lisibilité.

On remarque tout d'abord que les spectres présentent tous des pics de corrélation aux positions $q = q^* \cdot n$ où q^* est la position du pic primaire et n un entier, révélant ainsi l'ordre lamellaire de ces systèmes après séchage. Conformément à ce qui est observé en MET, les spectres indiquent donc bien que l'on conserve l'ordre initial du fondu après un gonflement dans l'eau puis un séchage. Les pics de structure de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, restent néanmoins très peu visibles. Ceci est à rapprocher des observations en MET de ce même échantillon (figure 2-19 (a)). En effet, le contraste réduit entre les densités électroniques du PS et du PAA non chargé est également à l'origine de la faible intensité du signal en DXPA. De manière plus générale, il apparaît également que tous les spectres possèdent des pics plus larges

que ceux du fondu ordonné initial (figure 2-3). Ceci peut être attribué à l'apparition de fluctuations au niveau de la période caractéristique des phases lamellaires lorsque celles-ci sont dispersées dans l'eau puis re-séchées, mais également à un effet de mosaïcité des échantillons puisque les fondus ont été réduits en poudre avant leur dispersion. Toutefois, les pics de structure et notamment ceux du premier et du deuxième ordre, restent bien définis pour les échantillons préparés à $\alpha_{B/A} > 0$ ce qui nous permet, grâce à leur position, de déterminer les périodes caractéristiques moyennes de chaque phase. Ces périodes sont tracées en fonction de $\alpha_{B/A}$ sur le graphe présenté figure 2-21.

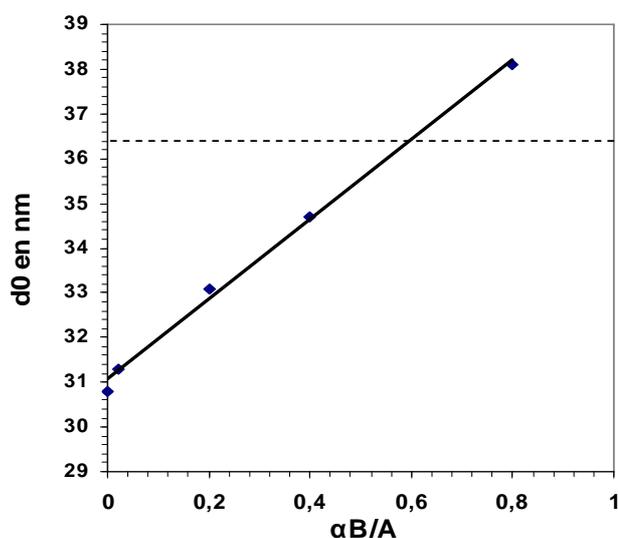


Figure 2-21 : Evolution de la période caractéristique de la phase lamellaire après sa dispersion dans l'eau puis son séchage, en fonction $\alpha_{B/A}$. La ligne en pointillée donne la période caractéristique du fondu initial et la ligne noire continue est la droite de corrélation linéaire des points expérimentaux.

On observe, tout d'abord, que les périodes ont diminué par rapport aux valeurs mesurées lors du gonflement à saturation (de 54 nm pour $\alpha_{B/A} = 0$, jusqu'à 95 nm lorsque $\alpha_{B/A}$ vaut 0,8) montrant ainsi que les domaines de PAA se sont bien « rétractés » lors de l'évaporation de l'eau. Cependant, on remarque que ces tailles sont plus courtes que celles mesurées pour la phase lamellaire dans son état fondu initial (36,4 nm) pour les films de faibles $\alpha_{B/A}$. L'observation des clichés MET de ces systèmes indique que ce sont les tailles des microdomaines de PAA qui ont été affectées lors du processus, la taille des microdomaines de PS restant inchangée par rapport à leur taille dans le fondu. Ce phénomène suggère que le fait de gonfler les domaines de PAA avec de l'eau puis de les sécher à nouveau, permet aux brosses de PAA de se rétracter avec une plus grande compacité. Il se pourrait également que, lors de la préparation du fondu de copolymère, tout le THF ne soit pas retiré lors du séchage. Un ajout d'eau dans ces systèmes aurait comme conséquence de retirer les dernières traces de ce solvant

permettant lors du séchage d'atteindre des périodes caractéristiques plus courtes entre les lamelles. Ce constat implique nécessairement que la proportion de PAA dans le système est en réalité beaucoup moins importante que ce qui avait été initialement mesuré lors de l'analyse du fondu dans la partie II-2-1. En particulier, notre calcul préliminaire de la distance entre points d'ancrage des chaînes, ξ_0 , n'est pas exact puisqu'il prend en compte ce volume inoccupé par les chaînes de PAA dans le fondu lamellaire. On peut toutefois s'affranchir de ce problème pour déterminer la valeur réelle de ξ_0 , en considérant dans notre calcul la demi-épaisseur e^0_{PAA} de la couche de PAA, mesurée après que la phase ait été gonflée puis séchée sans ajout de soude. Dans cette situation, nous mesurons une période de 30,8 nm, ce qui indique que e^0_{PAA} vaut 4,3 nm. En utilisant l'équation 1-1, nous pouvons donc calculer que $\sigma_0 = 0,53(\pm 0,01) \text{ nm}^{-2}$ et donc finalement, que $\xi_0 = 1,37(\pm 0,01) \text{ nm}$.

Enfin, on peut remarquer que la période de la phase lamellaire séchée augmente linéairement avec $\alpha_{\text{B/A}}$. En effet, lorsque l'on charge les brosses de PAA, on y confine une quantité plus importante d'ions Na^+ . Ces ions, piégés lors du séchage, apportent un volume supplémentaire au domaine de PAA et augmentent ainsi sa taille.

III-2 Phase cylindrique hexagonale

Afin de préparer les dispersions de phase hexagonale de PS-b-PAA, les films de fondu sont tout d'abord réduits en poudre fine dans un mortier en verre. Cette poudre est ensuite dispersée dans de l'eau désionisée (eau milli-Q) à la concentration massique de C_{dib} , sous agitation et à température ambiante. Le degré d'ionisation des brosses de PAA de la phase hexagonale considérée est modifié par l'ajout de soude NaOH à un rapport connu. Enfin, l'agitation des échantillons est prolongée pendant toute une nuit.

Le comportement de la phase hexagonale est très proche de celui de la phase lamellaire. En effet, nous observons que, quelle que soit la valeur de $\alpha_{\text{B/A}}$, le gonflement du système sature à partir d'un certain ajout d'eau. Ainsi, lorsque la concentration en copolymères C_{dib} devient inférieure à la concentration critique C_{dib}^* , l'échantillon présente une séparation de phase en une phase inférieure visqueuse riche en système hexagonal gonflé et une phase supérieure fluide d'eau surnageante (voir sur la figure 2-22). Néanmoins, les quantités d'eau absorbée par les domaines de PAA de la phase ordonnée sont beaucoup plus importantes que dans le cas

lamellaire et notamment lorsque $\alpha_{B/A}$ est supérieur à 0,3. On mesure, ainsi, que C_{dib}^* est de l'ordre de 5 à 10 % en masse pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. De plus, sur cette gamme de $\alpha_{B/A}$, la phase riche en copolymère est sensiblement plus transparente, bien qu'encore turbide (voir sur la figure 2-22 (b)). Lorsque $\alpha_{B/A}$ est inférieur à 0,3, le gonflement de la phase hexagonale est notablement moins important. Pour $\alpha_{B/A} = 0$, on mesure que C_{dib}^* est de l'ordre de 40 à 60 % en masse et la phase inférieure riche en copolymère est blanche et opaque (voir sur la figure 2-22(a)).

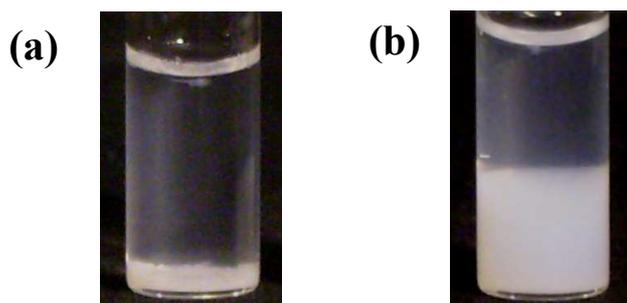


Figure 2-27 : Clichés montrant deux dispersions de phases hexagonales de PS-b-PAA à 1% en masse dans l'eau, pour $\alpha_{B/A} = 0$ (a) et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$ (b)

III-2-1 Analyse en DXPA

Sur la figure 2-23 est présenté le spectre de DXPA de la phase riche en copolymère d'un échantillon biphasique préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$. Il est qualitativement représentatif de ce que l'on obtient aux autres valeurs de $\alpha_{B/A}$. Ce spectre apparaît assez bruité, cependant, nous observons très distinctivement une bosse centrée sur la position $q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Nous interprétons ce signal comme étant un des pics du facteur de structure, indiquant que la phase de copolymère est restée ordonnée après sa dispersion dans l'eau. Il est difficile d'attribuer un ordre à ce pic du facteur de structure car nous n'observons pas d'autres signaux du même type. Nous pensons, néanmoins, qu'il s'agit du pic d'ordre $\sqrt{7}$ grâce aux observations réalisées en cryofracture et que nous exposerons dans la partie suivante. La période caractéristique de la phase

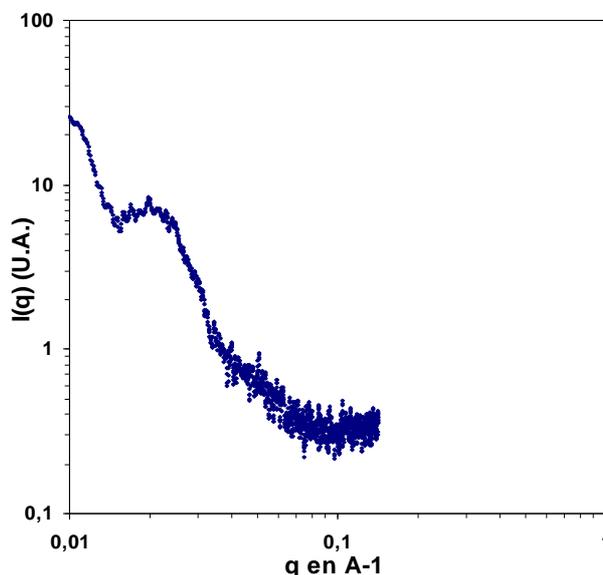


Figure 2-23 : Spectre DXPA obtenu sur une dispersion de fondu hexagonal de copolymères S54-b-A161 dans l'eau à une concentration de 5% en masse. C'est le spectre de la phase inférieure riche en copolymère qui est présenté. L'intensité $I(q)$ est ici tracée en fonction du vecteur d'onde q et les échelles sont logarithmiques.

correspondante s'élève alors à $d_0 = 83,8\text{nm}$.

III-2-2 observation en cryofracture

Comme dans le cas de la phase lamellaire, nous avons cherché à observer plus directement la structure nanométrique des dispersions de phase hexagonale en microscopie électronique grâce à la technique de cryofracture. La figure 2-24 (a) est le cliché représentatif d'une réplique de phase hexagonale qui a été dispersée dans l'eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Nous voyons sur l'image, une assemblée d'empreintes d'environ 12,5 nm de rayon qui sont agencées dans un réseau hexagonal. Nous pensons, ainsi, qu'il s'agit des empreintes des cylindres de polystyrène coupés quasi-perpendiculairement à leur axe par la fracture (comme schématisé sur la figure 2-24 (b)). On remarque, toutefois, que le plan de la coupe est légèrement oblique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe des cylindres, ce qui provoque une déformation apparente du réseau hexagonal sur la réplique de cryofracture.

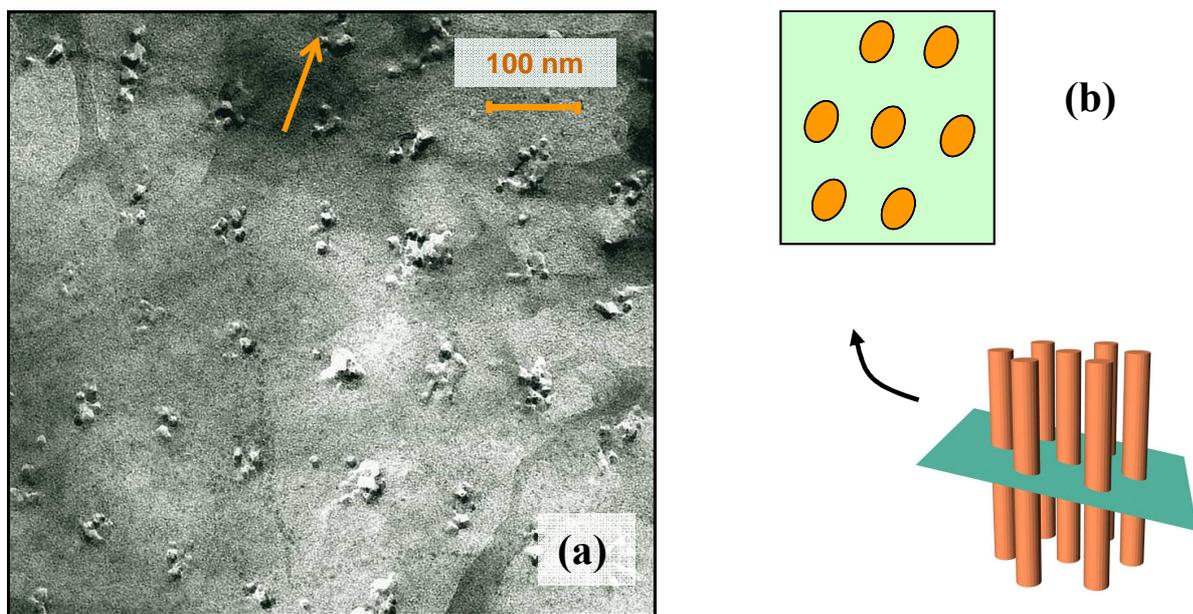


Figure 2-24 : (a) Cliché MET d'une réplique de phase hexagonale qui a été dispersée dans l'eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Les marques en reliefs sont les empreintes des cylindres de PS coupés quasi-parallèlement à leur axe et les zones plus lisses entre ces lignes sont les empreintes des microdomaines de PAA gonflés d'eau. La flèche indique le sens de l'allongement apparent du réseau. (b) : La réplique montrée en (a) a été obtenue grâce à une fracture légèrement oblique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe des cylindres de PS.

Il apparaît en effet, une sorte « d’allongement » des périodes du réseau le long d’un axe presque vertical de l’image (indiqué par une flèche sur le cliché). En haut à gauche du cliché, nous observons même une partie d’un cylindre de PS coupé de manière quasi-longitudinale. En mesurant les périodes les plus courtes observées à l’image nous pouvons estimer la période caractéristique de la phase hexagonale gonflée à environ 83,2 nm. Cette période correspondrait donc bien en DXPA à un positionnement du pic d’ordre $\sqrt{7}$ près de $q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. On remarque également que l’empreinte des cylindres de PS présente un relief très accidenté qui avait déjà été observé sur les répliques de phase lamellaire. Cette texture « granuleuse » est donc caractéristique du PS fracturé dans toutes les phases ordonnées que nous avons étudiées. Les brosses de PAA gonflées d’eau qui ceinturent les cylindres de PS apparaissent, en revanche, beaucoup plus lisses sur les répliques. Nous attribuons cette différence de relief, au fait que la densité en chaîne de polymère est bien plus faible dans le microdomaine hydrophile que dans les cylindres de PS. Ainsi, cette étude réalisée en cryofracture montre que la morphologie hexagonale de la phase de PS-*b*-PAA est bien conservée durant la dispersion dans l’eau.

Lorsque l’eau cristallise accidentellement au cours d’une expérience de cryofracture, nous observons une texture insolite sur les répliques, visible sur le cliché de la figure 2-25.

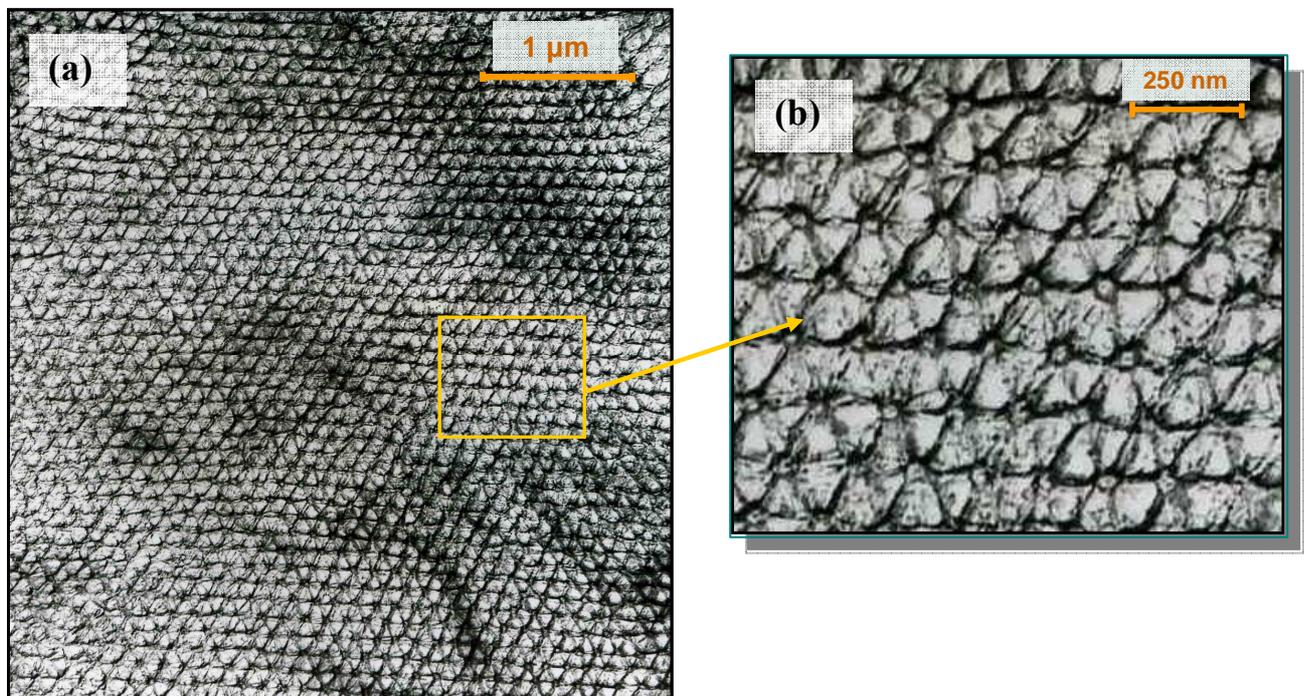
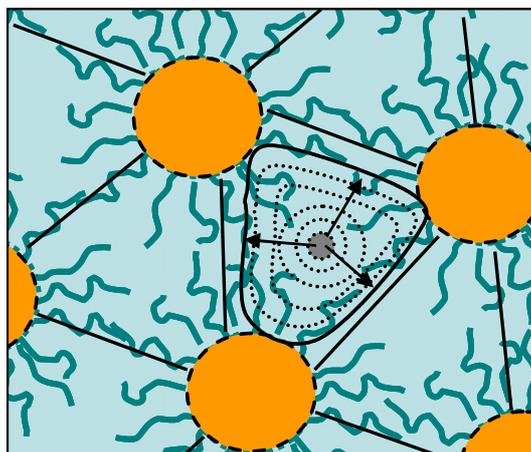


Figure 2-25 : (a) et (b) Cliché MET d’une réplique de phase hexagonale qui a été dispersée dans l’eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Dans cet échantillon, l’eau a cristallisé durant le refroidissement. Les points ronds sont les empreintes des cylindres de PS et, intercalés entre, des cristaux d’eau en forme de triangle.

Sur le zoom de la figure 2-25 (b), on retrouve l’empreinte des cylindres des PS coupés perpendiculairement à leur axe. Il s’agit des petits cercles disposés selon le réseau hexagonal. Cependant, nous observons ici des lignes noires qui relient chacun des cylindres et dessinent littéralement le réseau hexagonal du système. Nous attribuons cet aspect à la formation, dans la structure, de cristaux d’eau qui posséderaient une géométrie de prisme droit à base triangulaire. Nous pensons, en effet, que la germination des cristaux d’eau débute au centre des « triangles » délimités par les cylindres de PS, qui est, en l’occurrence, la zone la moins concentrée en chaîne de PAA. Les cristaux croissent ensuite dans le domaine hydrophile jusqu’à toucher les cristaux adjacents comme cela est représenté sur le schéma de la figure 2-26. Nous envisageons également que les chaînes de PAA peuvent être poussées lors de cette croissance et se trouvent finalement confinées à l’interface entre les cristaux.

Figure 2-26 : Schéma illustrant la croissance des cristaux d’eau dans la phase hexagonale. La germination des cristaux débute dans la zone la moins concentrée en PAA puis ils croissent jusqu’à toucher les cristaux adjacents.



On remarque ainsi que, comme dans le cas lamellaire, la cristallisation de l’eau ne détruit pas la structure du système. Plus encore, il apparaît que la forme même des cristaux, conscrits dans les domaines hydrophiles de PAA, est alors modelée par la structure du système. Ce phénomène illustre la qualité de l’ordre ainsi que la grande robustesse des phases dispersées de PS-*b*-PAA, des propriétés qui peuvent se révéler particulièrement utiles pour organiser d’autres objets, comme des systèmes de nanoparticules. Par ailleurs, la structuration des cristaux d’eau dans la phase laisse envisager des applications potentielles avec d’autres matériaux. On peut, par exemple, imaginer disperser la phase de copolymère dans un mélange d’eau et de tétraéthoxysilane (ou TEOS), puis, via une réaction de condensation, minéraliser le système de silice. Ce procédé est déjà mis en œuvre dans des phases lyotropes de copolymères

amphiphiles mais l'utilisation, ici, de phases plus robustes permettrait un contrôle plus important des structures inorganiques et de la forme des objets colloïdaux fabriqués [14].

III-3 Phase sphérique

Les dispersions de phase sphérique de PS-b-PAA sont toutes préparées comme il suit : les films de fondu sont tout d'abord réduits en poudre fine dans un mortier en verre. Cette poudre est ensuite dispersée de l'eau désionisée (eau milli-Q) à la concentration de 1% en masse, sous agitation et à température ambiante. Le degré d'ionisation des brosses de PAA de la phase sphérique considérée peut être ensuite modifié par l'ajout de soude NaOH à un rapport connu $\alpha_{B/A}$. Enfin, l'agitation des échantillons est prolongée pendant toute une nuit.

III-3-1 Aspects macroscopiques

Les dispersions de phase sphérique dans l'eau présentent deux aspects différents selon la quantité de soude ajoutée lors de leur préparation (voir figure 2-27).

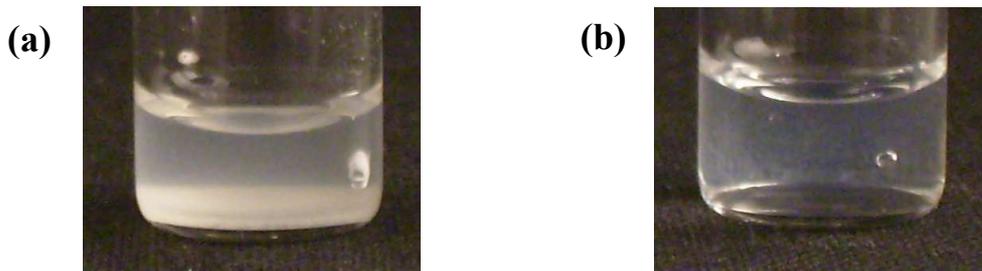


Figure 2-27 : Clichés montrant deux dispersions de phases sphériques de PS-b-PAA à 1% en masse dans l'eau, pour $\alpha_{B/A} = 0$ (a) et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$ (b)

Pour $\alpha_{B/A} \geq 0,3$, les échantillons apparaissent tous sous forme d'un liquide visqueux qui est homogène, transparent bien que très légèrement turbide. Ce comportement correspond bien à ce que l'on attend de la part de micelles de PS-b-PAA dispersées dans l'eau et dont la couronne de PAA serait chargée. Dans ces conditions, en effet, les micelles se dispersent de manière homogène dans tout le volume de l'échantillon. En faisant l'approximation, comme dans la partie II-2-3, que les sphères de polystyrène sont agencées dans une maille de type cubique simple, on détermine que la loi de dilution théorique d'objets sphériques de rayon R_s , dispersés à une fraction volumique Φ_{sph} , s'écrit:

Equation 2-14 :
$$\frac{d_0}{R_s} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \Phi_{\text{sph}}^{-1/3}$$

On peut alors calculer que la distance moyenne entre des micelles de PS-b-PAA à 1 % en masse dans l'eau est de l'ordre de 90 nm.

Pour $\alpha_{B/A} < 0,3$, les échantillons apparaissent démixés. Dans ces conditions, en effet, on observe qu'une phase visqueuse et très turbide sédimente au fond du flacon. Cette phase riche en polymère coexiste alors avec une phase d'eau surnageante, fluide et transparente. Il semble ainsi, que des micelles de PS-b-PAA faiblement chargées ne soient pas en mesure de se disperser dans tout le volume. À ces faibles pH, les forces de Van der Waals attractives l'emportent donc face à l'entropie et conduisent les micelles à rester au contact les unes aux autres. Il faut également considérer le fait que le PAA est moins bien solvatoé dans l'eau lorsqu'il est faiblement chargé.

III-3-2 Analyse en DXPA

La figure 2-28 présente un spectre DXPA typique obtenu pour une dispersion homogène de phase sphérique à 1%, lorsque $\alpha_{B/A} = 0,8$.

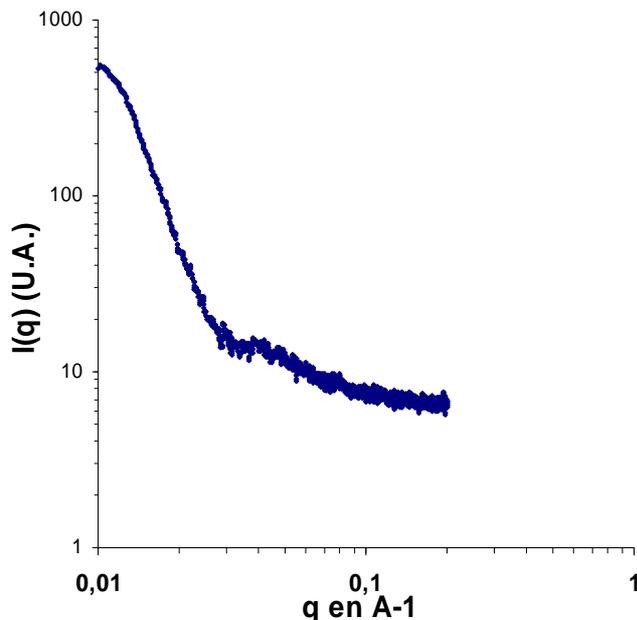
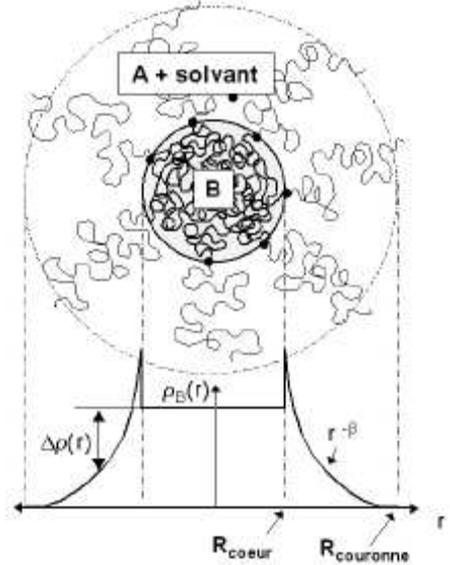


Figure 2-28 : Spectre DXPA obtenu sur une dispersion de fondu sphérique de copolymères S20-b-A129 dans l'eau à une concentration de 5% en masse. L'intensité $I(q)$ est tracée en fonction du vecteur d'onde q et les échelles sont logarithmiques.

Pour ce régime de concentration, la distance entre les micelles de PS-*b*-PAA est trop importante pour que le pic de structure soit visible dans la fenêtre de vecteur d'onde. En revanche, nous distinguons des oscillations du facteur de forme des micelles. Ces oscillations ne sont pas les mêmes que celles observées sur le spectre du fondu de phase sphérique (figure 2-7). En effet, dans cette situation le facteur de forme des objets ne se réduit plus à la seule contribution des cœurs de PS, comme c'est le cas dans le fondu ordonné. Il faut ici tenir compte du contraste des densités électroniques entre les brosses de PAA et l'eau, qui est détectable en diffusion des rayons X. Dans ce régime de brosses chargées, les copolymères de PS-*b*-PAA forment des objets de type « cœur effondré - couronne gonflée » illustré sur la figure 2-29.

Figure 2-29 : Profil de densité d'une structure « cœur effondré-brosse gonflée » formée par une micelle sphérique de copolymère dans un solvant sélectif.



Le profil de densité électronique de l'objet $\Delta\rho(r)$ ne peut alors plus être décrit comme une fonction créneau et doit tenir compte de la décroissance de la densité des chaînes de PAA avec la distance r . Dans le cas d'une brosse de symétrie sphérique, il est prédit que cette décroissance suivait une loi de type $\Delta\rho(r) \propto r^{-\beta}$ [15].

Le facteur de forme de la micelle dans l'eau est ainsi beaucoup plus complexe que celui de l'objet dense. Il peut néanmoins être calculé par une somme de quatre contributions [16] : Le terme d'auto-corrélation du cœur dense $P_c(q)$, le terme d'auto-corrélation d'une chaîne de la brosse $P_b(q)$, le terme de corrélation croisée entre le cœur et les chaînes $S_{c-b}(q)$ et enfin, le terme de corrélation croisée entre des chaînes différentes de la brosse $S_{b-b}(q)$. Le facteur de forme total de la micelle s'écrit alors :

Equation 2-15 :

$$P_{mic}(q) = N_{ag}^2 \beta_c^2 P_c(q) + N_{ag} \beta_B^2 P_b(q) + 2N_{ag}^2 \beta_c \beta_b S_{c-b}(q) + N_{ag} (N_{ag} - 1) \beta_b^2 S_{b-b}(q)$$

où N_{ag} est le nombre d'agrégation des micelles, β_c et β_b , les densités de longueur de diffusion totales pour un bloc du cœur et un bloc de la brosse, respectivement. Ces densités sont définies par les relations : $\beta_c = V_c(\rho_c - \rho_{solv})$ et $\beta_b = V_b(\rho_b - \rho_{solv})$ où V_c et V_b sont les volumes occupés par un bloc du cœur et un bloc de la brosse, respectivement, et ρ_c et ρ_b leur densité électronique respective. ρ_{solv} , enfin est la densité électronique du solvant dans lequel est dispersée la micelle. Dans notre cas, nous pouvons calculer que le volume d'un bloc de PS est égal à $V_c = N_{SUS} = 3,3 \text{ nm}^3$ et le volume d'un bloc de PAA est égal à $V_b = N_{AAUAA} = 10,7 \text{ nm}^3$. Nous avons également déterminé dans la partie II-2-3, que $R_s = 7,4 \text{ nm}$ et $\sigma = 1,25 \text{ nm}$. Le nombre d'agrégation des micelles se calcule alors par la relation :

Equation 2-16 :

$$N_{ag} = \frac{4\pi R_s}{3 V_c}$$

Nous trouvons ainsi que $N_{ag} = 514$.

En régime chargé, il a été montré que les chaînes sont étirées perpendiculairement à la surface et peuvent alors être assimilées à des cylindres (ou rod-like) [17]. Nous avons alors $\Delta\rho(r) \propto r^{-2}$ et le terme d'auto-corrélation d'une chaîne de la brosse $P_b(q)$ peut être pris égal au facteur de forme d'une chaîne rod-like, permettant ainsi, de simplifier notablement l'expression du facteur de forme total de la micelle [18]. Néanmoins, cette conformation implique, au travers de $P_b(q)$, une évolution du facteur de forme de type $P_{mic}(q) \propto q^{-1}$ au niveau des plus grandes valeurs de vecteur d'onde. Or ce comportement n'est pas observé sur le spectre présenté sur la figure 2-28. Cette constatation peut, tout d'abord, s'expliquer par le nombre d'agrégation important que présentent les micelles étudiées. En effet, les termes dans l'expression de $P_{mic}(q)$ qui possèdent un préfacteur N_{ag} , comme $P_b(q)$, deviennent alors négligeables devant les termes qui possèdent un préfacteur N_{ag}^2 . Cependant, nous pensons, dans notre cas, qu'un autre phénomène pourrait perturber le facteur de forme réel des micelles. Nous soupçonnons, en effet, la présence d'agrégats au sein de la dispersion. Cette supposition est étayée dans la partie suivante, grâce à des analyses en diffusion dynamique de la lumière.

III-3-3 Analyse en DDL

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure des micelles de PS-b-PAA en solution, des analyses en diffusion dynamique de la lumière sont effectuées. L'échantillon étudié est préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$ et pour une concentration de 0,01% en masse de copolymère. Ce régime très dilué en micelles nous permet de négliger les interactions entre objets, nous considérons alors que le coefficient de diffusion hydrodynamique mesuré est très proche du coefficient de diffusion hydrodynamique d'un seul objet D_0 .

La dispersion est analysée en DDL à des angles de 40°, 60°, 80°, 90°, 100° et 120°, chacun, pendant 30 minutes environ. On mesure alors une courbe de corrélation décrivant la fonction :

Equation 2-17 :
$$g_2(q, t) = A(1+B(g_1(q, t))^2)$$

Sur la figure 2-30, est présentée la courbe obtenue à 90° (les croix). Elle est qualitativement représentative des résultats obtenus aux autres angles.

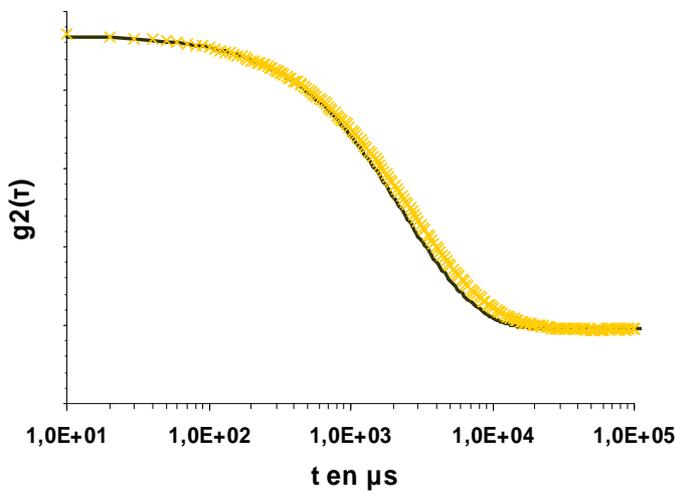


Figure 2-30 : Mesure par DDL de la fonction $g_2(q, t)$ à 90° d'une dispersion de micelles sphériques de PS-b-PAA (les croix grises). L'échantillon est à la concentration 0,01% en masse et à la fraction $\alpha_{B/A} = 0,8$. Ces points sont ajustés par une courbe théorique f_{th} pour $\Gamma = 4750 \text{ s}^{-1}$ (courbe noire).

En nous considérant en régime dilué, nous modélisons ces points expérimentaux par une fonction monoexponentielle (courbe noire sur la figure 2-30) dont l'équation est de la forme :

Equation 2-18 :
$$f_{th}(q, t) = A(1+B(\exp(-\Gamma(q).t))^2)$$

où A et B sont des paramètres d'ajustement en amplitude de la fonction. Pour chaque angle, $\Gamma(q)$ est déterminé en faisant correspondre cette courbe théorique avec les points expérimentaux. Ces valeurs sont ensuite reportées graphiquement en fonction de q^2 puis ajustées par une droite passant par 0 (voir sur la figure 2-31). Selon la loi $D_{\text{eff}} = \Gamma(q)/q^2$, le coefficient directeur de cette droite nous permet de remonter au coefficient de diffusion hydrodynamique de système qui est très proche du coefficient de diffusion hydrodynamique d'un seul objet D_0 .

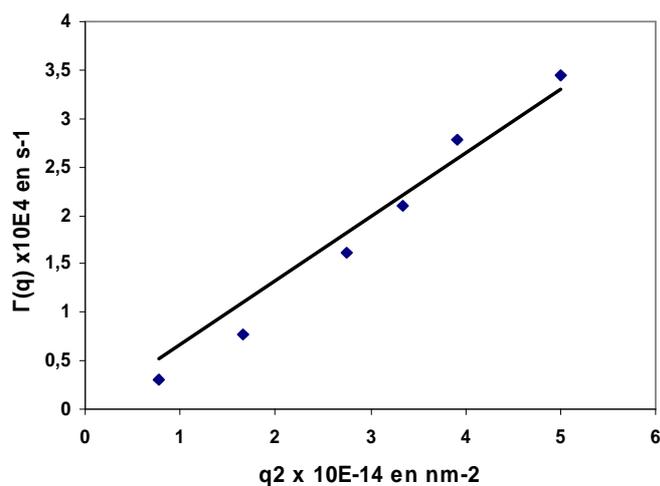


Figure 2-31 : Valeurs de Γ déterminées expérimentalement pour une dispersion de concentration 0,01% en micelles de PS-b-PAA pour une fraction $\alpha_{B/A} = 0,8$ et tracées en fonction de q^2 . Ces points sont ajustés par une droite passant par 0 et correspondant à un coefficient de diffusion $D_e = 6,6 \cdot 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$

Nous trouvons ici que ce coefficient vaut $6,6 \cdot 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$. On déduit alors le rayon hydrodynamique R_h par la relation de Stokes- Einstein : $D_0 = kT/6\pi\eta R_h$ où η est la viscosité du système qu'on peut approcher ici par la viscosité de l'eau. Ainsi dans notre cas, R_h est finalement évalué à 324 nm.

Cette taille mesurée est très importante et s'avère être bien supérieure à celle qui est attendue pour ces micelles de PS-b-PAA. Même en considérant les brosses étirées au maximum, c'est-à-dire possédant une longueur $L_0^{\text{max}} = a \cdot N_{AA} \approx 32,2$ nm, nous pouvons calculer un rayon maximal des micelles égal à $R_s + L_0^{\text{max}} = 39,6$ nm, ce qui est presque un ordre de grandeur en dessous du rayon hydrodynamique mesuré ici. La polymolécularité des copolymères PS-b-PAA, synthétisés par la méthode de polymérisation MADIX, est importante (de l'ordre de 2) [19] et doit, donc, notablement affecter R_h en diffusion dynamique de la lumière. Néanmoins, elle s'avère insuffisante pour expliquer la mesure d'une taille si importante. Ainsi, nous pensons que ce phénomène est provoqué par la présence d'agrégats de

micelles dans l'échantillon. Cette explication est, en outre, cohérente avec l'aspect très légèrement turbide que présentent ces dispersions de phases micellaires.

L'hypothèse que nous avançons pour expliquer l'existence de ces agrégats, bien que les couronnes de PAA soient chargées à $\alpha_{B/A} = 0,8$, est qu'il existerait des pontages covalents entre certains bouts de chaînes de PAA. Ce phénomène serait également un des facteurs intervenant dans la saturation en gonflement des phases lamellaires et des phases hexagonales. Nous reviendrons en détail sur cette hypothèse dans la partie 2 du chapitre 5.

Conclusion

Nous synthétisons trois systèmes de copolymères diblocs PS-b-PAA grâce à l'utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée MADIX. Les compositions de chacun de ces copolymères sont choisies grâce au diagramme de phase des diblocs PS-b-PAA, de façon à pouvoir former trois phases ordonnées différentes : une phase sphérique directe, une phase hexagonale cylindrique directe et une phase lamellaire.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous montrons que ces trois systèmes de copolymères forment bien les phases ordonnées désirées à l'état solide. Nous effectuons pour cela des analyses en diffusion de rayons X aux petits angles sur les fondus de copolymères. Cette technique nous permet également de déterminer les caractéristiques structurales des phases grâce à l'étude du facteur de forme et du facteur de structure que l'on identifie dans les spectres.

Le domaine de PAA des phases ordonnées gonfle lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau. Les microdomaines de PS, étant hydrophobes et gelés à température ambiante, conservent quant à eux leur forme adoptée dans le fondu. Ces systèmes peuvent alors se disperser dans l'eau sans perdre leur morphologie initiale. Dans le cas des phases lamellaires et hexagonales, nous vérifions ce comportement par des analyses en DXPA et par des observations en microscopie électronique en transmission à l'aide de la cryofracture. On observe également pour ces deux systèmes le phénomène de saturation en gonflement qui interdit aux objets figés de PS de s'écarter plus de deux fois la hauteur des brosses de PAA. Dans ce régime, la période caractéristique des phases dispersées est alors dépendante de la fraction de charge du PAA. Pour la phase lamellaire nous mesurons notamment que cette période augmente de 54 à 95 nm

lorsque le rapport $\alpha_{B/A}$ est monté de 0 à 0,8 par ajout de soude. On remarque également en cryofracture que lorsque l'eau cristallise dans la phase, la structure du système est suffisamment robuste pour ne pas être détruite. Nous observons même un phénomène de structuration des cristaux d'eau selon une morphologie imposée par la phase. Ces phases ordonnées de PS-b-PAA forment ainsi dans l'eau des systèmes ayant une structure précise et robuste, et dont la période peut être modulée sur une échelle relativement large de tailles par le jeu du pH. En ce sens, ces phases lamellaires et hexagonales sont de bons candidats pour imprimer un motif à des nanoparticules ou à une phase inorganique en croissance.

Les micelles sphériques de PS-b-PAA se dispersent dans tout le volume d'eau lorsque $\alpha_{B/A} \geq 0,3$, sans apparition de saturation. Nous obtenons alors des dispersions homogènes, visqueuses et transparentes bien que très légèrement turbides. Cette turbidité, ainsi que des mesures en diffusion dynamique de la lumière indiquant la présence de gros objets dans la dispersion, révèlent néanmoins l'existence d'agrégats de micelles.

Bibliographie

1. D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, Y.-L. Loo, R. A. Register, *Macromolecules*, (2002), **35**, 6645-6649.
2. K. Hiraoka, T. Yokoyama, *J. Polym. Sci. part B: Polym. Phys.* (1986), **24**, 769
3. D.Schrader, *Polymer Handbook*, 4th Ed.; J. Brandrup, E.H. Immergut, E.H. Grulke, Eds.; John Wiley & Sons: New York, page V-91. (1999)
4. G. Porod, *Small-Angle X-ray Scattering* (1982), O. Glatter, O. Kratky, Eds; Academic Press: London.
5. Ian W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers* (Oxford Science Publications) (1998)
6. Guinier et Fournet, *Small-angle Scattering of X-rays* (Wiley & Sons :New York) (1955)
7. Russel, T.P. (1991) *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol.3, Brown, G.S., Moncton, D.E., Eds; North-Holland : New-York

8. Chu, J.H.; Rangarajan, P.; Adams, J.L.; Register, R.A. *Polymer* (1995), **36**, 1569.
9. T. Neugebauer, *Ann. Phys. (Leipzig)* (1943) **42**, 509.
10. D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, *Eur. Phys. J. E.* (2004), **13**, 3-13
11. Hyde, S.T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (1995) **103**, 227.
12. P. Pincus, *Macromolecules*, (1991), **24**, 2912.
- 13 R. S. Ross, P. Pincus, *Macromolecules* (1992), **35**, 2177.
- 14 R. J. Spontak, P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, (1999), **4**, 140-146.
15. M. Daoud, J.P. Cotton, *Journal de Physique*, (1982), **43**, 531.
16. Pedersen, J.S.; Gerstenberg, M.C. *Macromolecules*, (1996) **29**, 1363.
17. P.Guenoun, F. Muller, M. Delsanti, L. Auvrey, Y.J. Chen, J.W. Mays, M. Tirrell, *Phys. Rev. Lett*, (1998), **81**, 3872- 3875.
18. Muller, F.; Delsanti, M.; Auvray, L.; Yang, J.; Chen, Y.J.; Mays, J.W.; Demé, B.; Tirrell, M.; Guenoun, P. *Eur. Phys. J. E*, (2000) **3**, 45.
19. D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot. *Macromolecules*, (2002) **35**, 6645-6649.

Chapitre 3 :

Stabilité des particules inorganiques et interactions avec
le PAA

Chapitre 3 : Stabilité des particules inorganiques et interactions avec le PAA

Introduction

Ce chapitre est consacré aux systèmes de nanoparticules que nous avons utilisés dans le cadre de notre étude. Dans notre approche pour réaliser des matériaux hybrides organiques-inorganiques grâce aux copolymères diblocs (présentée dans la partie III-2 du chapitre1), nous avons choisi d'incorporer des nanoparticules pré-synthétisées dans la matrice organisée de copolymères. Cette incorporation sélective dans les domaines hydrophiles de la phase ordonnée s'effectue par l'intermédiaire de l'eau, solvant qui constitue ainsi le vecteur des particules inorganiques. Il s'est donc avéré plus pertinent de travailler avec des nanoparticules hydrophiles préalablement dispersées dans l'eau sous forme de solutions colloïdales. Ainsi, deux systèmes ont été étudiés : le premier est une silice colloïdale nommée Ludox LS-30, et commercialisée par Aldrich. Ces particules sphériques, de 16 nm de diamètre, présentent le double intérêt d'offrir un système modèle aux caractéristiques bien définies et la possibilité de modifier leur état de surface aisément. Nous avons également cherché à travailler avec des particules de plus petites tailles. Notre choix s'est ainsi porté sur des dispersions d'oxydes de cérium élaborées par Rhodia. Ces particules possèdent une taille d'environ 4-8 nm de diamètre et sont stabilisées en milieu aqueux par des ligands adsorbés à leur surface. Par ailleurs, les oxydes de cérium sont utilisés dans l'industrie pour leur pouvoir catalytique et on les utilise, en particulier, dans la fabrication de pots catalytiques. Il peut ainsi se révéler potentiellement intéressant de structurer ce type de matériaux à l'échelle nanométrique pour contrôler leurs surfaces de contact avec le milieu réactionnel. Ceci permettrait, en effet, d'optimiser leurs propriétés catalytiques.

Ce chapitre s'articule autour de deux parties, consacrées successivement, aux particules de silice puis aux particules d'oxyde de cérium. Chacune des deux parties aborde les points suivants : tout d'abord, la présentation des caractéristiques et des propriétés principales des particules considérées, puis une étude de la stabilité de leur dispersion en fonction du pH et de la concentration. Enfin nous nous intéressons à leurs interactions avec le PAA. Néanmoins,

remarquons que cette étude est plus approfondie dans le cas des particules de silice qui constituent notre système modèle dans ce travail de thèse.

I- Cas de la silice colloïdale

I-1 Présentation

I-1-1 Données techniques et état de surface des particules

La silice colloïdale LUDOX LS-30 est commercialisée par Aldrich. Ces dispersions aqueuses sont constituées de particules de silice sphériques pleines qui sont présentées comme possédant un rayon d'environ 8 nm. Ces particules sont dispersées dans de l'eau à pH 8,2, un pH basique qui engendre des charges négatives à leur surface. Ce sont ces charges négatives qui permettent à la dispersion de rester stable sans ajouter pour cela de stabilisant. L'électroneutralité de la dispersion est, quant à elle, assurée par des contre-ions Na^+ . Il est toutefois possible de changer la charge de surface en jouant sur le pH de la dispersion. Les fonctions silanols disposées à la surface de la silice sont neutres à un pH voisin de 2 (le point de charge nulle) et peuvent être majoritairement déprotonées, et donc chargées négativement, par une montée en pH et à l'inverse, majoritairement protonées et chargées positivement à des pH plus acides (voir sur la figure 3-1).



Figure 3-1 : Schéma présentant l'état de surface de particules de silice en fonction du pH. Le point de charge nulle s'obtient à un pH de 2 environ. Au dessus, les fonctions silanols Si-OH sont majoritairement déprotonées et la surface de la particule devient chargée négativement. En dessous, ces fonctions sont majoritairement protonées et la particule devient chargée positivement.

Cette silice colloïdale est fournie à une concentration initiale de 30% en masse, ce qui correspond à une surface spécifique de 215 m²/g. Les spécifications techniques de ce produit indiquent également la présence d'une faible quantité d'impuretés comme des sels de NaCl (0,003%) et Na₂SO₄ (0,003%). Par précautions, nous dialysons les dispersions, avant de les

utiliser, contre de l'eau désionisée (eau milli-Q) au travers de membranes cellulose Spectra/pore, de seuil de coupure de 6-8000 g.mol⁻¹. L'eau de dialyse est changée trois fois après 2, 12 et 24 heures environ.

I-1-2 Analyse en DXPA

Afin de vérifier et d'approfondir les données concernant cette silice colloïdale, des analyses en DXPA sont réalisées sur les dispersions. Cette technique est, en effet particulièrement adaptée à la caractérisation structurale fine de ces systèmes colloïdaux.

Le graphe, présenté sur la figure 3-2, montre le spectre DXPA typique d'une dispersion de silice à 30 % en masse pour laquelle le pH n'a pas été modifié (pH = 8,7). Ce spectre présente le signal caractéristique d'un ensemble d'objets sphériques sans ordre à grande distance. On note, ainsi, la présence d'un pic de structure à la position $q = 0,0296 \text{ \AA}^{-1}$ et une modulation du signal, aux plus grands angles, par des oscillations du facteur de forme des objets sphériques.

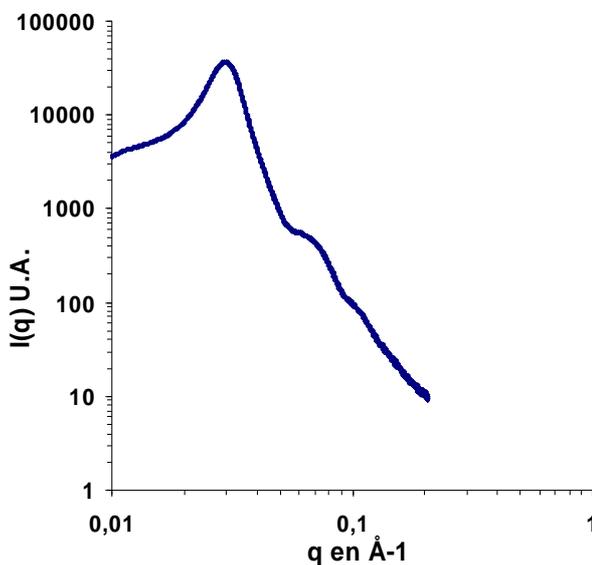


Figure 3-2 : Spectre DXPA d'une dispersion de silice à 30% en masse et préparée à pH = 8,7.

La position du pic de structure nous permet de déterminer la distance centre à centre moyenne entre les particules de silice dans cette dispersion. Celle-ci s'élève à $d_0 = 2\pi/q^* = 21,2 \text{ nm}$. Il est également possible d'évaluer le rayon des particules par l'étude du facteur de forme que l'on observe sur le spectre. Cette analyse est réalisée sur le spectre d'une

dispersion moins concentrée en silice afin de minimiser les effets du facteur de structure. Ainsi, le graphe, présenté sur la figure 3-3, montre le spectre DXPA d'une dispersion de silice à 3% en masse pour laquelle le pH n'a pas été modifié (pH = 8,7). Pour ce degré de dilution, on observe que le pic de structure est encore perceptible aux plus petits angles ($q = 0,0134 \text{ \AA}^{-1}$) à la limite du champ détecté par l'appareil de DXPA. Cependant, il est cette fois-ci suffisamment éloigné de la première oscillation du facteur de forme pour nous permettre de la caractériser convenablement. Le rayon des particules de silice de cet échantillon est alors déterminé en faisant coïncider les oscillations observées avec les oscillations d'un facteur de forme de sphère polydisperse présenté dans le chapitre 2 partie II-2-3 (a). La correspondance optimale entre les deux courbes s'obtient pour un rayon moyen de 7,7 nm avec un écart type de 1,2 nm. Ces valeurs sont en bon accord avec les données commerciales sur la silice Ludox LS-30.

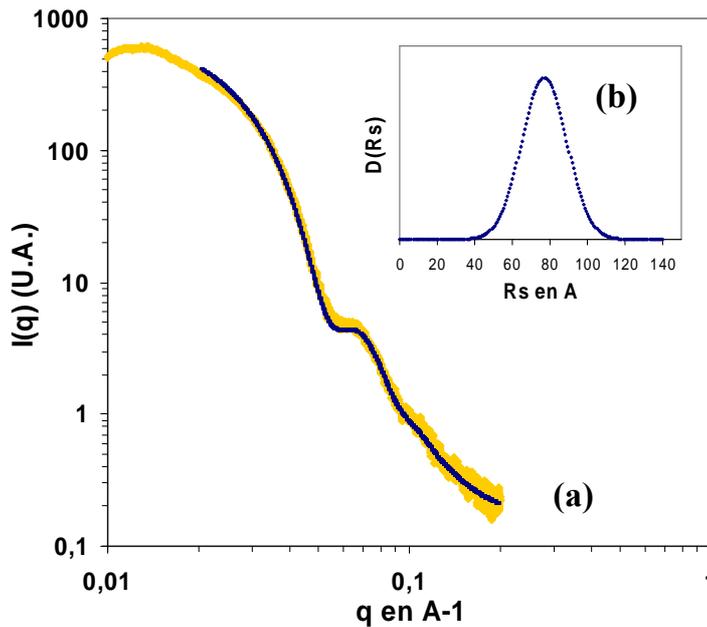


Figure 3-3 : (a) : Spectre DXPA d'une dispersion de silice à 3 % et à pH = 8,7 (en gris) ajusté par un facteur de forme de sphère polydisperse (en noire) en adoptant une distribution normale montrée en (b) qui est centrée sur $R_s = 7,7 \text{ nm}$ avec un écart type $\sigma = 1,2 \text{ nm}$.

I-1-3 Stabilité des dispersions en fonction du pH et de la concentration

Afin de caractériser les mélanges de particules de silice et de phases ordonnées de PS-b-PAA et d'établir les conditions optimales à l'incorporation, il convient préalablement de déterminer le comportement de ces dispersions selon différents facteurs. Il s'avère, en effet, que ces sols peuvent présenter une gélification, dans des domaines donnés de pH, de

concentration et de force ionique, via une réaction de condensation [1]. Les domaines d'instabilité de nos systèmes doivent donc être identifiés car ce phénomène de gélification pourrait avoir des conséquences sur la structure des mélanges avec polymères.

Une modification du pH de la dispersion de silice a comme conséquence directe de modifier les fonctions chimiques et les charges présentes à la surface de ses particules (voir figure 3-1). Ainsi, l'ajout d'une base ou d'un acide à ces sols provoque des modifications, d'une part, au niveau des interactions coulombiennes entre les particules dispersées dans l'eau, et d'autre part, au niveau des possibilités d'interactions chimiques entre celles-ci (réaction de condensation). Afin d'évaluer l'ampleur de ces phénomènes sur nos systèmes, nous avons préparé plusieurs séries en pH de silice colloïdale « LS-30 » aux concentrations de 30% et 3% en masse puis nous avons mesuré leur temps avant gélification ou/et avant déstabilisation sur une durée de six mois. Le pH est modifié dans chaque échantillon par l'ajout, goutte à goutte, d'une solution de soude NaOH à 0,8 mol/L ou d'acide chlorhydrique à 1 mol/L et sous une agitation forte.

La figure 3-4 présente les temps de stabilité des dispersions à 30% en silice en fonction de leur pH. Ces temps sont également mis en parallèle, sur le même graphe, avec l'état de surface des particules, avec notamment leur charge de surface, en fonction du pH.

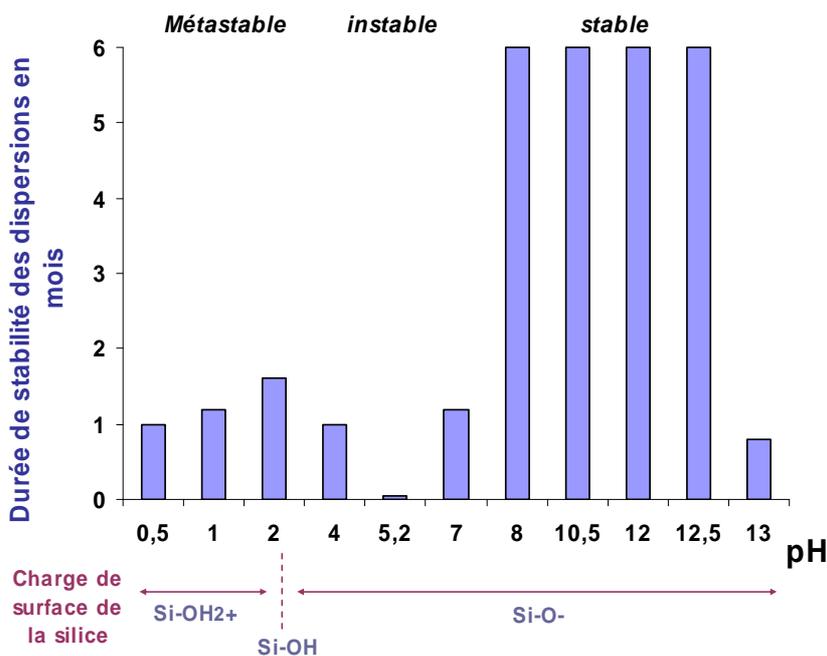


Figure 3-4 : Mesure, en fonction du pH, du temps de stabilité des dispersions de silice à 30 % en masse avant gélification ou floculation. En dessous du graphe est également présenté les fonctions majoritaires à la surface des particules en fonction du pH.

Les dispersions préparées à la concentration de 3% en silice, ne présentent quant à elles, aucun signe visible de gélification sur une durée de six mois, et ce, quelle que soit la valeur de leur pH.

Ces expériences témoignent, d'une part, de la dépendance de la stabilité des dispersions avec le pH. On observe, ainsi, que les dispersions à 30% en silice gélifient toutes en dessous du pH = 8 alors qu'elles restent stables pour un pH supérieur, à l'exception près, de l'échantillon possédant un pH = 13. On remarque un minimum du temps de stabilité avant gélification (24 heures) pour la dispersion préparée à pH = 5,2. En dessous de ce pH, cette période de stabilité remonte à un mois ou plus. On observe dans ce régime, que l'on peut caractériser de métastable, que la valeur maximale (un mois et vingt jours) est obtenue à pH = 2. D'autre part, on s'aperçoit que pour une concentration 10 fois plus faible en silice, les échantillons ne gélifient plus. Les vitesses de gélification sont donc d'autant plus faibles que la concentration en silice est faible, c'est-à-dire que les particules sont éloignées les unes des autres dans une dispersion.

Le phénomène de gélification des dispersions de silice est le résultat des réactions de condensation entre les fonctions silanols présentes à la surface des particules et qui donnent lieu à la formation de pont siloxane entre ces dernières [1]. C'est cette réaction qui explique la déstabilisation observée pour les dispersions de pH inférieur à 7. En outre, ce phénomène est d'autant plus rapide que la concentration en ions OH⁻ est grande. Ainsi, nous observons une baisse du temps de stabilité lorsque le pH est monté de 2 à 5. Cependant, au-delà d'un pH de 5-6, les particules de silices deviennent suffisamment chargées négativement pour que les interactions répulsives qui en découlent, viennent perturber la gélification en empêchant les particules de s'approcher. On observe ainsi une augmentation des temps de gélification pour les pH supérieur à 5. Pour des pH très basiques (pH > 12,6) la déstabilisation observée sur les échantillons pourrait être attribuée à l'ajout important de Na⁺ accompagnant l'ajout de soude nécessaire pour monter à de tels pH. Ces contre ions viennent alors réduire les effets de répulsion électrostatique entre particules. Il s'avère, également, qu'à ces valeurs élevées de pH, la silice voit sa solubilité fortement accrue dans l'eau. Or les silicates alcalins dissous dans le système agissent comme les autres sels et peuvent déstabiliser la silice colloïdale restante.

I-2 Interactions des particules avec le PAA

Si l'état de surface des particules de silice a un effet sur la stabilité de leur dispersion, elle a également des conséquences importantes sur les interactions entre les particules et le PAA. Dans la mesure où nous voulons incorporer la silice dans les brosses de PAA des phases ordonnées gonflées d'eau, il est ainsi nécessaire d'identifier les différents régimes d'interactions que peuvent exprimer ces deux entités. Le pH est un paramètre essentiel à considérer puisqu'il contribue, ici, doublement au comportement du système. Il agit, d'une part, sur l'état de surface de la silice mais également sur le taux d'ionisation des chaînes de PAA. Les fonctions acides carboxyliques de ce polymère sont, en effet, majoritairement protonées pour des valeurs de pH inférieures à son pKa (6,4) mais sont progressivement ionisées lorsque le pH est monté à des valeurs supérieures. Ceci implique que ces deux constituants sont chargés négativement à haut pH alors qu'ils seront neutres, voir, chargés positivement, à faible pH.

Par ailleurs, il s'avère que, selon que les interactions soient attractives ou répulsives, les conséquences seront différentes sur la stabilité d'une dispersion de silice. Les régimes d'interactions peuvent être ainsi mis en évidence expérimentalement par l'étude du diagramme de phase de mélanges de silice colloïdale et d'homopolymères de PAA. Ces observations sont, ici, complétées par des analyses en DXPA.

I-2-1 Comportement des dispersions en présence d'homopolymère de PAA

Nous réalisons le diagramme de phase du mélange de silice colloïdale avec de l'homopolymère de PAA de faible masse ($M_{PAA} = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) en faisant varier la concentration en polymère et le pH des dispersions par ajout de soude. En tout, quatre-vingt-huit échantillons de compositions différentes sont préparés à l'aide d'un robot de formulation du laboratoire L.O.F. (Unité mixte Rhodia/CNRS - UMR 5258). La concentration en silice dans ces mélanges est fixée à 1% en masse, une valeur pour laquelle la cinétique de gélification de la silice seule est très lente (durée de stabilité supérieure à six mois, quel que soit le pH). Ceci nous permet de considérer exclusivement les effets de la présence du PAA sur la stabilité des dispersions lors des premières semaines suivant la préparation des échantillons. Le rapport

entre la masse de PAA et la masse de silice varie, quant à lui, de $r_{PAA/Si} = 0,05$ à 5. Les ajouts de soude sont enfin effectués tels que $\alpha_{B/A}$ évolue de 0 à 0,85 (Ici $\alpha_{B/A} = n_{NaOH}/n_{AA}$, où n_{NaOH} est le nombre de moles de soude ajoutées et n_{AA} le nombre de moles des fonctions acides provenant des homopolymères de PAA).

On observe que la présence de PAA a comme conséquence de faire flocculer certaines des dispersions de silice colloïdale. Ce phénomène apparaît très rapidement pour les échantillons préparés à pH basique avec beaucoup de PAA, puis, l'état des dispersions se stabilise après environ trois jours. On remarque, cependant, que d'autres mélanges vont se déstabiliser par la suite mais avec une cinétique beaucoup plus lente. Sur la figure 3-5 (a), est montrée une photographie des échantillons prise en transparence, deux semaines après leur préparation. Nous estimons qu'après cette période, l'essentiel des dispersions de silice, dont la stabilité est fortement affectée par le polymère, a présenté ce phénomène de floculation. La déstabilisation se traduit par l'augmentation de la turbidité des échantillons. Sur la figure 3-5 (b), la transparence des échantillons qui apparaissent sur le cliché est transposée graphiquement en terme de niveaux de gris. Plus l'échantillon est turbide, plus ce niveau est faible. Ainsi, les mélanges transparents présentent un niveau de gris compris entre 600 et 700, alors ceux complètement opaques présentent une valeur nulle.

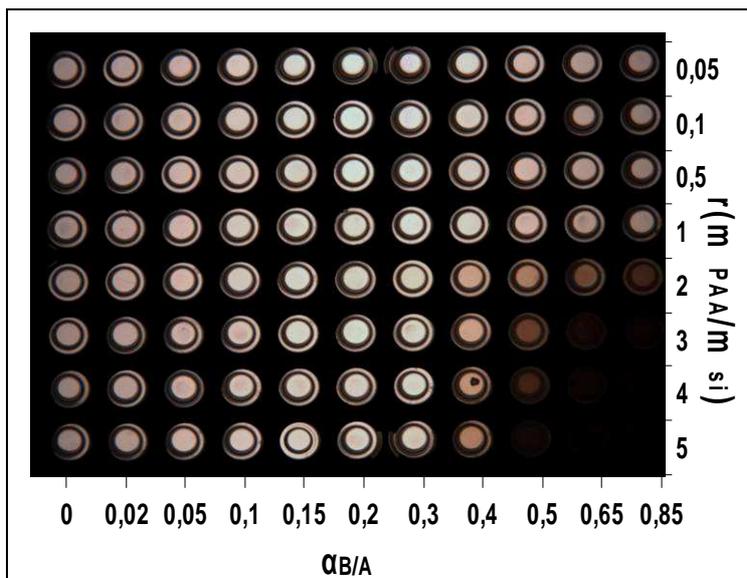


Figure 3-5 (a): Photographie des mélanges de silice colloïdale et de PAA. Le cliché est pris au dessus des échantillons éclairés en transparence. Ces échantillons sont constitués de silice colloïdale à 1 % en masse mélangée avec du PAA de 2000g/mol selon différents rapports $r_{PAA/Si}$ et pour plusieurs taux $\alpha_{B/A}$. Les dispersions qui se déstabilisent présentent une augmentation de leur turbidité qui se traduit sur l'image par un assombrissement.

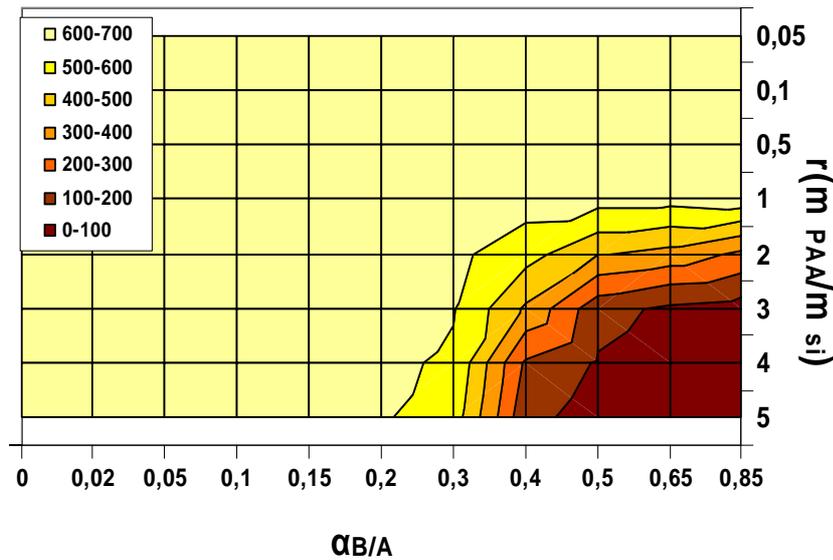


Figure 3-5 (b) : Niveaux de gris traduisant la transparence des échantillons montrés sur la figure 3-5 (a) en fonction du rapport $r_{PAA/Si}$ et du taux $\alpha_{B/A}$. Plus l'échantillon est turbide, plus ce niveau est faible. Les mélanges transparents présentent un niveau de gris compris entre 600 et 700, alors que ceux complètement opaques présentent une valeur nulle.

Nous remarquons que les échantillons suivent deux régimes différents en fonction des paramètres : ceux préparés à $\alpha_{B/A}$ inférieur à 0,2 restent stables sur une durée d'au moins deux semaines. En revanche, ceux préparés à $\alpha_{B/A}$ supérieur à 0,2 se déstabilisent au terme de cette période lorsque leur rapport $r_{PAA/Si}$ est strictement supérieur à 1. Cette valeur seuil de $\alpha_{B/A}$ correspond à un pH d'environ 5 dans les dispersions.

La floculation des particules de silice dans ces mélanges s'explique par des forces de déplétions induites par les polymères de PAA. En effet, pour des valeurs pH supérieures à 5, la surface des particules ainsi que les chaînes de PAA sont chargées négativement. Les forces d'interaction entre ces deux constituants sont donc répulsives et les polymères sont alors libres en solution sous forme de pelote statistique. Or, le rayon de giration de ces pelotes de polymère est plus petit que le rayon des particules de silice. On peut en obtenir une estimation grâce à la relation $R_g = a N^{3/5}$ qui exprime le rayon de giration d'une pelote d'homopolymère en bon solvant en fonction de a et N , respectivement la taille et le nombre de monomères qui constituent les chaînes de PAA. En prenant, ici, $a = 0,25$ nm et $N = 28$, nous obtenons un rayon de giration de l'ordre de 1,85 nm. Ainsi, la présence d'une concentration suffisante de PAA en solution (ici $\geq 3\%$ en masse de polymères) couplée à cette différence de taille avec les particules de silice est à l'origine de force de déplétion [2] : Lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre à une distance comparable à la taille du polymère en solution, ces macromolécules sont expulsées de l'espace entre les particules. Une variation de concentration apparaît alors entre

cet espace, pauvre en polymère, et le reste de la solution, plus riche en polymère. Ceci provoque une variation de pression osmotique et les molécules de solvant vont se déplacer de l'espace entre les particules vers la solution extérieure pour compenser cette variation. Ce mouvement induit alors le rapprochement des particules et donc une floculation.

Pour des pH inférieurs à 5, on observe, à l'inverse, que les dispersions restent stables même en présence d'une quantité importante de PAA. Cette observation indique que le polymère n'est, cette fois ci, plus en mesure d'induire des forces de déplétion sur la silice. Dans cette situation, en effet, le polymère et les particules sont, d'une part, moins chargés qu'aux pH plus élevés, ce qui réduit les interactions coulombiennes répulsives entre ces deux entités. D'autre part, ce pH implique que les fonctions silanols à la surface des particules et les fonctions acides carboxyliques du PAA sont ici majoritairement protonées. Le PAA s'adsorbe ainsi sur la surface des particules par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes entre ces deux fonctions [3]. Le polymère adsorbé n'induit plus de déplétion sur les particules et la dispersion reste alors stable.

Ces observations mettent ainsi en évidence l'existence de deux régimes d'interactions différents entre le PAA et les particules de silice. Ces interactions sont attractives pour des pH inférieurs à 5 et répulsives pour des pH supérieurs.

I-2-2 Analyse des mélanges en DXPA

Les régimes d'interactions du PAA avec la silice ont un impact direct sur la structure des solutions colloïdales. Ils peuvent donc être caractérisés par diffusion des rayons X aux petits angles. Nous avons ainsi analysé des dispersions de silice à 3% en masse contenant du PAA dans les proportions $r_{\text{PAA/Si}} = 3$ et pour différents pH. La série de spectres obtenue est présentée sur la figure 3-6. Il faut noter que l'intensité de chaque spectre a été arbitrairement ajustée sur ce graphe par souci de lisibilité.

On observe, tout d'abord, que les spectres des dispersions préparées à pH acide (pH = 1,3; 2,3; 4,3) ne présentent aucune différence significative avec le spectre de la dispersion de silice à 3% et préparée sans ajout de PAA, montrée sur la figure 3-3. Le signal est essentiellement modulé par les oscillations du facteur de forme des sphères de silice. Ce type de

signal est ainsi caractéristique des dispersions de silice qui restent stables sur une longue période de temps. Pour des pH supérieurs, cependant, dans le cas des solutions qui se déstabiliseront quelques jours plus tard (et dont les signes macroscopiques de déstabilisation ne sont pas encore visibles), on observe que les spectres présentent des changements notables. Il apparaît, en effet, un pic, d'autant plus intense que le pH est élevé, autour de la position $q^* = 0,039 \text{ \AA}^{-1}$ et que l'intensité du signal présente une forte remontée aux petits angles. Ces deux aspects sont caractéristiques de la présence d'agrégats de particules dans la dispersion : le pic est relatif à la distance centre à centre entre les particules, une distance qui s'élève ici à $d_0 = 2\pi/q^* = 16,1 \text{ nm}$, soit presque exactement deux fois le rayon d'une particule. Ceci indique que des particules de silice sont en contact, agrégées dans la dispersion. La remontée aux petits angles est provoquée par la présence d'objets diffusants de taille plus élevée au sein de la dispersion. Il s'agit là du signal engendré par ces agrégats de silice. On peut noter au passage, que cette partie du spectre aux petits angles peut être ajustée par une fonction de type $f(q) = q^{-1,9}$, ce qui est caractéristique d'un ordre fractal dans la structure de l'agrégat de particules [4,5].

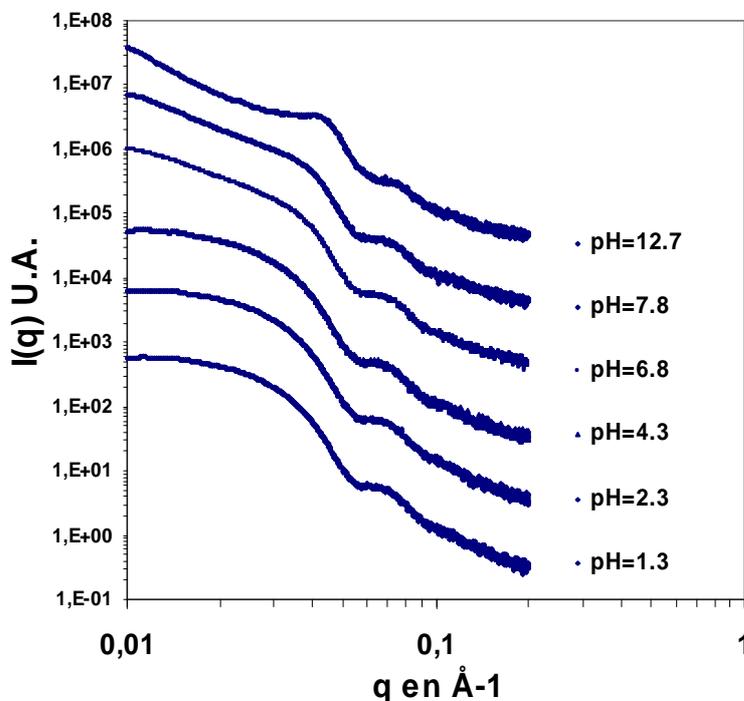


Figure 3-6 : Spectre DXPA des dispersions de silice à 3% en masse contenant du PAA dans les proportions $r_{PAA/Si} = 3$ et pour différents pH. L'intensité de chaque spectre a été arbitrairement ajustée pour les décaler verticalement dans un souci de lisibilité.

L'analyse en diffusion de rayons X peut ainsi nous permettre d'obtenir des indices significatifs sur l'état de stabilité d'une dispersion de silice. Ceci est d'autant plus utile pour

l'étude des systèmes avec de la silice et des copolymères, qu'à l'œil nu, cet état est difficilement appréciable dans de nombreuses situations.

I-3 Conclusion sur la silice colloïdale

La silice colloïdale LUDOX est constituée de particules de silice sphériques denses et relativement monodisperses en taille. L'analyse de leur spectre en DXPA grâce à un facteur de forme théorique nous indique que ces particules possèdent un rayon de moyen de 7,7nm avec un écart type de 1,2 nm.

L'étude du comportement des dispersions de silice nous permet tout d'abord de mettre en évidence le lien entre leur stabilité et le pH. En effet, le degré de la charge surfacique des particules et la présence d'ions OH⁻ conditionnent un phénomène de gélification de la silice par des réactions de condensation. Trois régimes sont observés : c'est entre un pH de 5 et 6 qu'est mesurée la plus grande vitesse de gélification. En dessous de ces pH, les systèmes sont métastables et ne gélifient pas avant un mois pour des dispersions à 30 % en silice. Pour des pH supérieurs, la stabilité de ces dispersions est conservée pendant, au moins, plus de six mois. A noter, néanmoins, que pour des pH supérieurs à 12, on observe une floculation des échantillons attribuée à la présence d'une importante quantité de sel. Par ailleurs, la dilution des dispersions permet d'augmenter leur stabilité. Les échantillons préparés à 3 % en silice n'ont ainsi pas gelé ou floculé six mois après leur préparation.

L'état de surface des particules a également un effet sur les interactions avec du PAA. Grâce à l'étude de mélanges de silice colloïdale et d'homopolymères de PAA, nous pouvons observer qu'apparaissent deux régimes d'interaction entre les particules et le polymère en fonction du pH. Ces interactions sont, en effet, attractives pour des pH inférieurs à 5 et répulsives pour des pH supérieurs. Dans ce dernier cas, ces interactions provoquent indirectement la floculation de la silice colloïdale par des effets de déplétion alors que cette dernière reste stable à des pH inférieurs.

Enfin, il s'avère que l'analyse en diffusion des rayons X aux petits angles nous permet de caractériser la structure des dispersions de silice ce qui nous donne notamment accès à leur état de stabilité.

II- Cas des dispersions d'oxyde de cérium

II-1 Présentation

II-1-1 Données techniques et état de surface des particules

Les dispersions colloïdales d'oxyde de cérium CeO_2 sont préparées et fournies par J.Y Chane-Ching du centre de recherche Rhodia CRTA. Les particules d'oxyde de cérium sont obtenues par la précipitation de sel de $\text{Ce}^{4+}(\text{NO}_3^-)_4$ à pH acide par une procédure de thermohydrolyse [6]. Pour des pH très acides, compris entre 0,5 et 2,5, les produits de la synthèse se redispersent spontanément dans l'eau sous forme de solution colloïdale. Ces sols sont alors stabilisés par des répulsions électrostatiques induites par les charges présentes à la surface des particules [7]. La taille des particules est évaluée à environ 6 nm de diamètre en moyenne, cependant, contrairement à la silice colloïdale présentée précédemment, ces particules ne sont pas sphériques mais sont composées d'un assemblage de plusieurs cristallites d'une taille d'environ 2 nm chacun [2,8] (voir sur la figure 3-7).

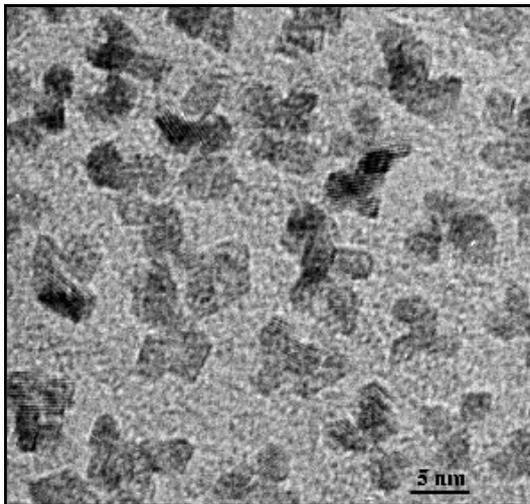


Figure 3-7 : Cliché de particules d'oxyde de cérium pris en microscopie électronique à transmission haute résolution. Image de Rhodia CRTA.

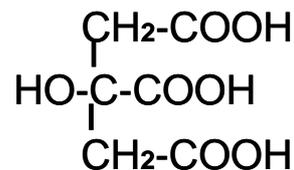


Figure 3-8 : Formule semi développée du citrate.

Lorsque leur pH est monté au dessus de 2,5, les dispersions d'oxyde de cérium se déstabilisent très rapidement. On peut remarquer que ce phénomène, causé par la réduction des charges de surfaces, apparaît à un pH très inférieur à celui correspondant au point de charge nulle, qui vaut 7,9 [2]. L'intervalle de stabilité de ces sols d'oxyde de cérium nus étant

trop petit pour permettre de réaliser des mélanges stables avec du PAA, nous avons choisi de travailler avec des sols stabilisés par des molécules de citrate ou acide citrique (système également fourni par les laboratoires de Rhodia) (voir sur la figure 3-8). Dans ces systèmes, les fonctions acides carboxyliques du citrate forme un complexe avec les fonctions hydroxyles présent à la surface du nanocrystal [3]. Ces ligands ainsi adsorbés à la surface des particules et chargés négativement à plus haut pH (le citrate possède trois pKa : $pK_{a1} = 3,1$; $pK_{a2} = 4,8$; $pK_{a3} = 6,4$) créent alors une force de répulsion électrostatique qui permet de stabiliser la dispersion dans des conditions basiques. La dispersion colloïdale est ainsi fournie à pH initial de 9,1 pour une concentration initiale de 17 % en masse. Outre l'excès de citrate en solution, le sol contient également des ions NO_3^- (H^+) provenant de l'acide nitrique utilisé pour synthétiser les particules. Nous dialysons donc les dispersions avant de les utiliser contre de l'eau désionisée (eau milli-Q) au travers de membranes en cellulose Spectra/pore, de seuil de coupure de $3500g.mol^{-1}$. L'eau de dialyse est changée trois fois après 2, 12 et 24 heures environ.

II-1-2 Analyse en DXPA

Afin de préciser la structure de la dispersion d'oxyde de cérium, nous réalisons des analyses en DXPA. Le graphe, présenté sur la figure 3-9, montre le spectre DXPA typique d'une dispersion d'oxyde de cérium à 12% en masse pour laquelle le pH n'a pas été modifié (pH= 9,1).

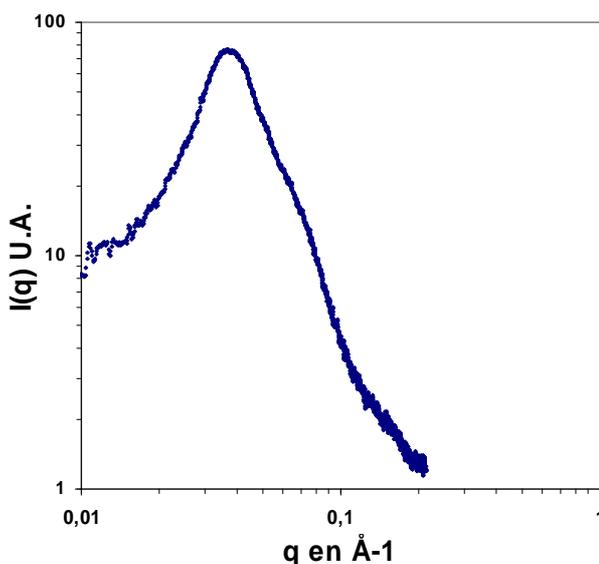


Figure 3-9 : Spectre DXPA d'une dispersion d'oxyde de cérium à 12% en masse et à pH = 9,1.

On observe sur le spectre la présence d'un pic de structure à la position $q = 0,0365 \text{ \AA}^{-1}$ et une modulation du signal, aux plus grands angles, par des oscillations du facteur de forme des particules. La position du pic de structure nous permet de déterminer la distance centre à centre moyenne entre les particules dans cette dispersion. Celle-ci s'élève à $d_0 = 2\pi/q^* = 17,2 \text{ nm}$. On remarque également que les oscillations du facteur de forme sont beaucoup moins prononcées que sur le spectre des particules sphériques de silice (voir sur la figure 3-2). Ceci peut être attribué à la nature polydisperse des particules d'oxyde de cérium, en forme et en taille puisque ces particules sont composées de plusieurs cristallites assemblées. On peut cependant obtenir une estimation moyenne raisonnable du rayon des particules en analysant ces oscillations par d'un facteur de forme de sphère polydisperse présenté dans le chapitre 2 partie II-2-3 (a). Cette analyse est réalisée sur le spectre d'une dispersion moins concentrée en oxyde de cérium afin de minimiser les effets du facteur de structure. Le graphe, présenté sur la figure 3-10, montre le spectre DXPA d'une dispersion d'oxyde de cérium à 0,3% en masse pour laquelle le pH n'a pas été modifié (pH = 9,1).

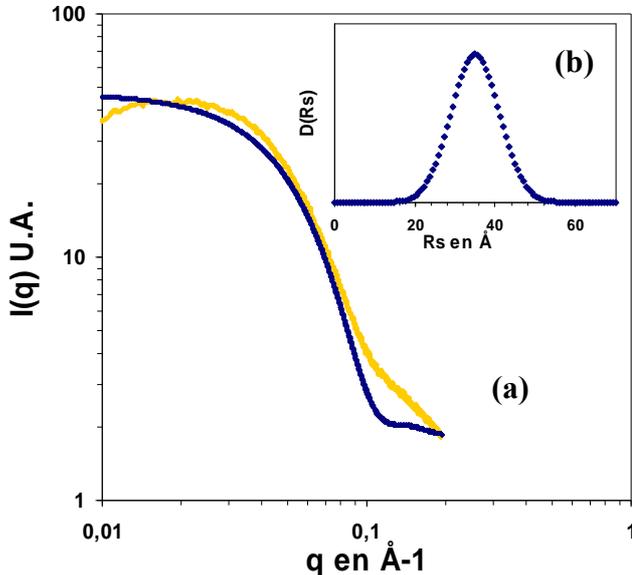


Figure 3-10 : (a) Spectre DXPA d'une dispersion d'oxyde de cérium à 0,3 % en masse et à pH = 9,1 (en gris) ajusté par un facteur de forme de sphère polydisperse (en noir) et en adoptant une distribution normale montrée en (b) qui est centrée sur $R_s = 3,5 \text{ nm}$ avec un écart type $\sigma = 0,8 \text{ nm}$.

Il est difficile de faire coïncider le facteur de forme théorique avec les oscillations observées sur le spectre. Une correspondance acceptable entre les deux courbes peut toutefois s'obtenir en se basant sur la position du premier « creux » du facteur de forme. Cette correspondance s'obtient pour un rayon moyen de 3,5 nm. Sur le graphe de la figure 3-10 est

ainsi tracé en noir le facteur de forme théorique correspondant à des sphère de rayon 3,5 nm avec un écart type de 0,8 nm. Bien que le facteur de forme théorique ne soit pas parfaitement adapté à la forme des particules, la valeur trouvée s'accorde tout de même assez bien avec les données connues (rayon d'environ 3 nm). Dans la suite de se travail, nous considérerons donc ce rayon égal à 3 nm en moyenne avec une incertitude large de 0,6 nm.

II-1-3 Analyse thermogravimétrique

La stabilité des dispersions d'oxyde de cérium est assurée par la présence de citrate à la surface des particules. Après avoir retiré l'excédent de citrate en solution par des dialyses successives, nous désirons déterminer quelle quantité de ligand subsiste à la surface des particules en nous aidant de l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique permet de mesurer les variations très fines de masse d'un échantillon en fonction de la température qu'on lui impose. Une expérience ATG est ainsi réalisée sur 50 mg de sols préalablement séchés à l'air libre pendant une nuit. Nous réalisons une montée de la température jusqu'à une valeur 600°C à la vitesse de 0,1°C.s⁻¹ sous flux d'air et mesurons en parallèle la perte de masse de cet échantillon.

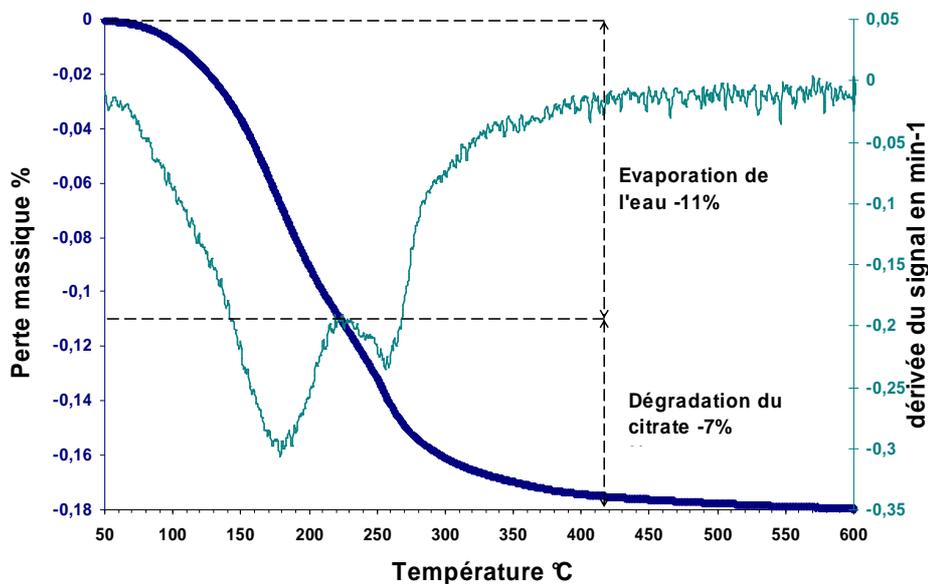


Figure 3-11 : Analyse thermogravimétrique de 50 mg de sols d'oxyde de cérium séchés. L'échantillon subit ici une montée en température jusqu'à la valeur 600°C à la vitesse de 0,1°C/s et sous flux d'air. La courbe noire décrit la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. La courbe grise est sa dérivée en fonction du temps.

La courbe d'ATG correspondante est présentée en trait épais noir sur la figure 3-11 et indique une perte de masse totale de 18%. La courbe grise montre, quant à elle, la dérivée de la variation de masse en fonction du temps. On remarque tout d'abord, que la courbe noire possède deux points d'inflexion repérés par les deux minimas de sa dérivée. Le premier apparaît vers 175°C et le second vers 250°C. Cette observation s'explique par le fait qu'au moins deux constituants sont éliminés lors de la montée en température. Nous attribuons la première perte de masse, observée entre 100 et 200°C et qui s'élève à près de 11%, à l'évaporation de l'eau résiduelle. On peut s'étonner de la quantité importante d'eau restant dans l'échantillon après son séchage. Il faut toutefois considérer les quantités de surface très importantes que présente un tel système de particules nanométriques. Des surfaces sur lesquelles, les molécules d'eau adsorbées peuvent « résister » à un séchage modéré de l'échantillon. La deuxième perte de masse, qui s'observe à partir de 250°C, est attribuée majoritairement à la calcination des molécules de citrate [9]. Ainsi nous pouvons considérer que l'échantillon est composé à environ 7% en masse de citrate. Ce résultat nous permet d'estimer le nombre de ligand n_{ci} à la surface d'une particule d'oxyde de cérium, en faisant l'approximation que les particules sont sphériques, grâce à l'équation 2-1 :

Equation 2-1 :

$$n_{ci} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A M_{v(Ce)} R_s^3}{M_{(ci)}} \left(\frac{1}{C_{ci}} - 1 \right)^{-1}$$

où $M_{v(ce)}$ est la masse volumique de l'oxyde de cérium (7,13 g/cm³), $M_{(ci)}$, la masse molaire du citrate (192 g/mol), R_s le rayon d'une particule de cérium (on choisi ici 3 nm), C_{ci} la concentration massique en citrate (7%) et enfin N_A , le nombre d'avogadro. Nous obtenons que le nombre de ligands citrates adsorbés à la surface d'une particule est environ $n_{ci} = 190$ soit une densité surfacique de 1,68 nm⁻².

II-1-4 Stabilité des dispersions en fonction du pH et leur analyse en DXPA

La stabilité de ce sol d'oxyde de cérium est liée aux effets de répulsions électrostatiques que génère la couche de citrate adsorbée à la surface des particules. Cependant, un changement

de pH peut entraîner une diminution de la charge de ces ligands ainsi que leur désorption. Afin d'identifier, comme dans le cas de la silice colloïdale, les domaines d'instabilité des particules d'oxyde de cérium, nous préparons plusieurs échantillons à des pH différents et mesurons leur temps de stabilité.

Les dispersions étudiées sont constituées de particules d'oxydes de cérium à 3,2% en masse et leur pH est modifié par des ajouts de soude NaOH ou d'acide chlorhydrique HCl. La situation s'avère être ici beaucoup plus tranchée que dans le cas de la silice colloïdale puisque dans leurs domaines d'instabilité les particules flocculent beaucoup plus rapidement, alors qu'elles conservent une bonne stabilité, sur plusieurs semaines, dans les autres cas. Ainsi, on observe que les sols se déstabilisent en quelques secondes pour deux régimes de pH : tout d'abord à pH très acide, lorsque celui-ci est descendu sous une valeur de 3, mais également à pH très basique, pour des valeurs supérieures à 12,5.

Le phénomène de floculation observé à pH acide est attribué à la baisse de la charge des citrates qui recouvrent les particules. Nous nous plaçons en effet dans un domaine de pH qui est inférieur au plus petit pKa de ce ligand ($pK_{a1} = 3,1$), ce qui signifie que l'équilibre, présenté équation 2-2, de toutes les fonctions acides de la molécule est déplacé vers la gauche, vers la forme protonée de ces fonctions.



La déstabilisation observée à pH basique est quant à elle attribuée à la désorption des citrates de la surface des particules. Pour des pH supérieurs à 12,5 nous nous plaçons en effet bien au dessus du plus grand pKa de la molécule ($pK_{a3} = 6,4$) et l'équilibre, présenté équation 2-2, de toutes les fonctions acides de la molécule est déplacé vers la droite. Le citrate est ainsi totalement chargé négativement ce qui réduit d'une part les interactions attractives avec l'oxyde de cérium et d'autre part la possibilité de formation de liaisons hydrogènes [10]. On peut toutefois remarquer le domaine de stabilité de ce sol d'oxyde de cérium s'étend en pH bien au dessus du pK_{a3} du citrate. Ceci témoigne de l'adhésion particulièrement robuste entre

ces ligands et la surface des particules. Ce phénomène, lié aux liaisons hydrogènes des fonctions acides carboxyliques, est également relevé dans le cas des polymères de PAA [8].

Suite à ces observations, nous avons analysé les dispersions d'oxyde de cérium en DXPA pour différents pH. La série de spectres obtenue est présentée sur la figure 3-12. A noter que l'intensité de chaque spectre a été arbitrairement ajustée sur ce graphe par souci de lisibilité.

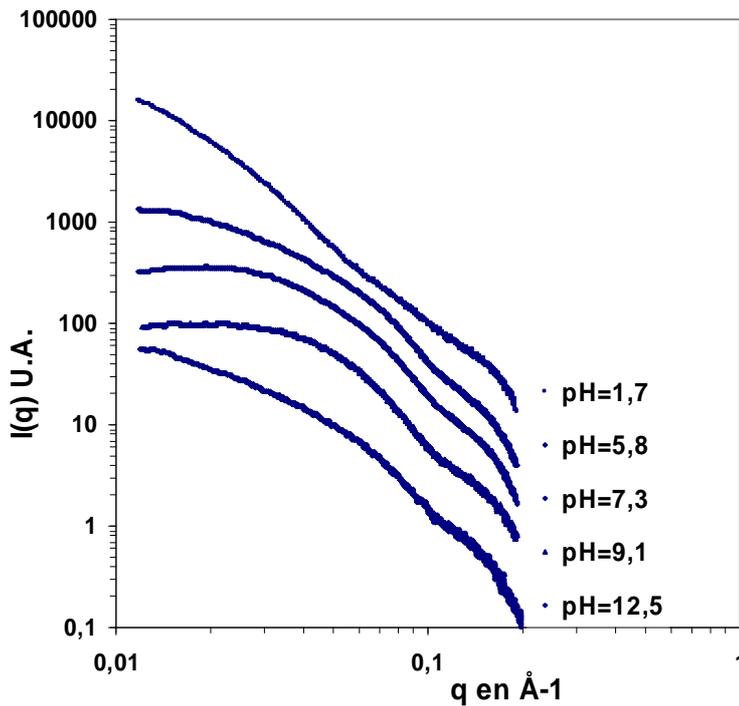


Figure 3-12 : Spectre DXPA des dispersions d'oxyde de cérium à 3,2% en masse et pour différents pH. Les spectres sont arbitrairement décalés en intensité par souci de lisibilité

On remarque tout d'abord que le spectre de l'échantillon préparé à pH 7,3 est identique à celui de la dispersion référence à pH 9,1 qui a été décrite dans la partie II-1-2. Sur ces spectres, caractéristiques de sols stables, le signal est modulé par le seul facteur de forme des particules. On observe, cependant, sur le spectre des échantillons qui ont flocculé après leur préparation (à pH=1,7 et 12,5), une forte remontée du signal aux petits angles indiquant la présence d'objets diffusants de taille élevée dans le système. Il s'agit ici des agrégats de particules d'oxyde de cérium. Par ailleurs, on remarque que le spectre de l'échantillon préparé à pH = 12,5 ne possède pas le même facteur de forme que les autres spectres. Ceci laisse entendre que les particules composant le sol initial ne sont plus distinguables, en tant que

telles, dans cet état d'agrégation. Enfin, on note que le spectre de l'échantillon préparé à pH = 5,8 présente également une légère remontée du signal aux petits angles alors qu'aucun indice de déstabilisation n'est pourtant visible à l'oeil nu. Contrairement aux premières observations réalisées au niveau macroscopique, l'analyse en DXPA nous permet ainsi de déceler la présence des forces attractives déstabilisatrices entre les particules pour des pH supérieurs à 3 et jusqu'à une valeur comprise entre 5,8 et 7,3. En outre, ce constat indique que les dispersions préparées à ces pH finiront probablement par flocculer sur une plus longue période de temps.

II-3 Interaction des particules avec le PAA

Nous constatons que l'ajout d'homopolymères de PAA de faible masse ($M_{PAA} = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) dans les sols d'oxyde de cérium n'a pas d'effet direct sur leur stabilité. Même dans le cas où le PAA s'avèrerait libre en solution, les particules d'oxyde de cérium sont trop petites pour subir des forces de déplétion. Le rayon des particules ($\approx 3 \text{ nm}$) est, en effet, de l'ordre de celui des pelotes de PAA ($\approx 1,8 \text{ nm}$). En présence d'une quantité importante de PAA (jusqu'à un rapport massique $r_{PAA/Ce} = 7$) les sols restent ainsi stables sur un intervalle de pH compris entre 3 et 12,5.

Nous pensons toutefois, que comme dans le cas de la silice, il existe entre l'oxyde de cérium et le PAA, des interactions répulsives d'origine électrostatique aux pH basiques et des interactions attractives aux pH acides. Une étude, en particulier, montre que le PAA s'adsorbe irréversiblement à la surface de particules d'oxyde de cérium à des pH très acide [8]. Son auteur attribue ce phénomène à la formation de complexes entre les fonctions acides du PAA et les groupes hydroxyles présents à la surface des particules. Dans notre cas cependant, les particules sont couvertes de ligands citrates ce qui peut, en pratique, restreindre ce type d'interactions directes en leur surface et les chaînes de PAA. Malgré cela, nous pensons qu'en l'absence de charges électrostatiques, la « couverture » de citrate augmente l'affinité des particules pour le PAA puisque ces deux éléments possèdent une nature chimique similaire.

II-4 Analyse en DXPA des sols après séchage, avec ou sans PAA

Quelques grammes d'un sol d'oxyde de cérium sont séchés à l'air libre sur un substrat en téflon. Nous séchons de même, un mélange de particules et d'homopolymère de PAA dans un rapport massique $r_{PAA/Ce} = 1$. Les films formés lors de ce séchage sont ensuite placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs heures pour en retirer les dernières traces d'eau. Sur la figure 3-13, sont montrés les spectres DXPA de ces deux matériaux secs.

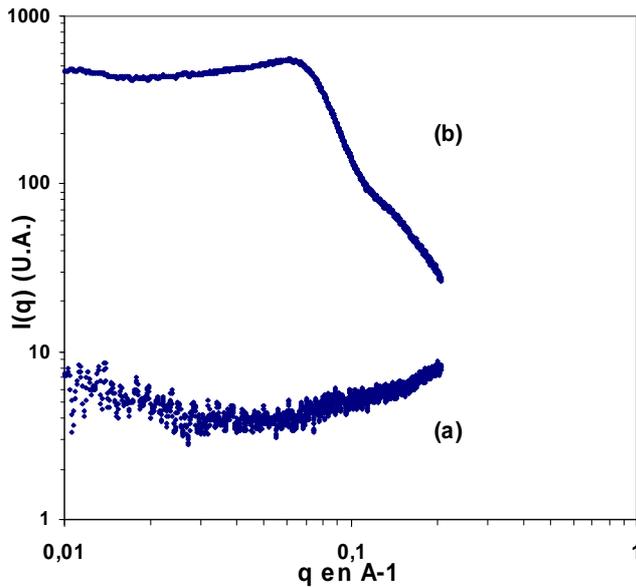


Figure 3-13 : Spectres DXPA d'une dispersion d'oxyde de cérium séchée (a) et d'une dispersion d'oxyde de cérium mélangée avec des homopolymères de PAA (2000 g.mol⁻¹) puis séchée (b). Le PAA est ajouté dans les proportions $r_{PAA/Ce} = 1$ et dans les deux cas le pH n'est pas modifié.

Le spectre de l'échantillon sec sans PAA (a) s'avère être peu intense et très bruité. En outre, nous n'observons aucun signal significatif dans la fenêtre de vecteurs d'onde étudiée. Pourtant, si l'on considère que les particules sont côte à côte dans le matériau, nous devrions noter un pic de corrélation relatif à la distance centre à centre entre les particules, soit, un pic à la position $q = 2\pi/2Rs = 0,1 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Pour expliquer ce phénomène nous pensons que les particules se rapprochent lors du séchage avec une très grande compacité. Le profil de densité électronique de cet assemblage de particule devient alors quasi-uniforme, c'est-à-dire sans contraste pour révéler les particules. Ces objets deviennent ainsi invisibles en DXPA.

En revanche, lorsque des homopolymères de PAA sont ajoutées au sol, nous voyons très clairement apparaître un pic de structure sur le spectre du mélange séché, ainsi que le facteur de forme des particules (voir sur la figure 3-13 (b)). Dans cette situation, le mélange sèche de manière homogène et les chaînes de polymère se trouvent insérées entre les particules d'oxyde

de cérium. Cet agencement implique un contraste de densité électronique entre ces particules et la matrice de PAA, ce qui révèle alors les oxydes de cérium. Dans notre cas, nous remarquons que le pic de structure se positionne en $q = 0,062 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui correspond à une distance moyenne entre le centre des particules d'environ 10 nm. Cette distance est plus grande que deux fois le rayon de ces objets ce qui indique qu'ils ne sont pas en contact. Il s'agit d'une autre conséquence de l'insertion des chaînes de PAA entre les particules.

II-5 Conclusion sur les dispersions d'oxyde de cérium

Les particules d'oxyde de cérium sont composées d'un assemblage de plusieurs cristallites d'une taille d'environ 2 nm. L'utilisation d'un facteur de forme théorique d'objets sphériques pour modéliser complètement leur spectre en DXPA n'est donc pas parfaitement adaptée. Néanmoins, nous estimons que ces objets peuvent être assimilés à des sphères d'environ $3 \pm 0,6$ nm de rayon. Ces particules sont également recouvertes de ligands citrates à leur surface. Après dialyse d'un sol, nous mesurons en ATG une densité de ligands à la surface de $1,68 \text{ nm}^{-2}$.

La présence de ces ligands à la surface des particules stabilise les dispersions sur une large échelle de pH. En observant leur comportement, nous remarquons, en effet, que ces sols sont stables pendant plusieurs semaines pour un pH strictement compris entre 3 et 12,5. Toutefois, les analyses en DXPA nous permettent d'affiner ces observations et nous montrons que des interactions attractives existent entre les particules jusqu'à un pH compris entre 5,8 et 7,3.

L'absence de force de déplétion entre ces particules lorsque sont ajoutés des homopolymères de PAA, ne nous permet pas de mettre directement en évidence les différents régimes d'interactions comme dans le cas des particules de silice. Nous pensons, néanmoins, que les interactions entre les particules et le PAA sont répulsives à pH basiques, puisque ces deux éléments sont alors chargés négativement, et, quelles sont attractives à pH acide, de part la formation de complexes entre les particules et le PAA et de la nature chimique similaire du citrate et du PAA.

Enfin, nous remarquons que les sols séchés d'oxyde de cérium ne présentent pas signaux en DXPA dans la fenêtre de vecteurs de diffusion étudiée. Nous attribuons ce phénomène à l'absence de contraste de densité électronique dans le matériau. En revanche, lorsque ce système est mélangé à des homopolymères de PAA, les particules sont révélées par la matrice de polymère et redeviennent visibles en diffusion des rayons X.

Conclusion

La silice colloïdale LUDOX est constituée de particules de silice sphériques denses et relativement monodisperses en taille. L'analyse de leur spectre en DXPA grâce à un facteur de forme théorique nous indique que ces particules possèdent un rayon de $7,7 \pm 1,2$ nm. En outre, leur charge de surface peut être modifiée par un changement de pH. Ce phénomène a des conséquences sur la stabilité de ces dispersions, mais également sur les interactions entre les particules et le PAA. Grâce à la réalisation d'un diagramme de stabilité du mélange de particules et d'homopolymères de PAA de faible masse, nous observons que les interactions entre ces deux éléments sont attractives pour des pH inférieurs à 5 et répulsives pour des pH supérieurs. Cette propriété nous offre la possibilité de moduler les interactions entre ces particules et les brosses de PAA des phases ordonnées de PS-b-PAA, ce qui s'avère utile pour comprendre les effets de ces interactions sur l'incorporation. Ces particules constituent notre système modèle pour étudier la structure des mélanges avec les phases ordonnées dans l'eau.

Les particules d'oxyde de cérium étudiées sont composées d'un assemblage de plusieurs cristallites et sont stabilisées en dispersion par des ligands citrates sur une large échelle de pH. Nous estimons leur rayon à $3 \pm 0,6$ nm. Bien que recouvertes de citrate, ces particules se comportent en présence de PAA qualitativement de la même manière que les particules de silice. Nos observations nous amènent à proposer, en effet, l'existence d'interactions attractives à pH acide et répulsives à pH basique entre ces objets et le polymère. Ces particules offrent l'avantage d'être plus petites que les particules de silice, ce qui nous permet d'étudier les effets de la taille sur l'incorporation.

Bibliographie

1. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press) (1990)
2. A. J. Milling, B. Vincent, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1997), **93** (17), 3179-3183
3. S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2006), **121**, 77–110
4. D. W. Schaefer, J. E. Martin, P. Wiltzius, D. S. Cannell, *Physical Review Letters*, (1984), **52** (26), 2371-2374
5. A. Hasmy, M. Foret, E. Anglaret, J. Pelous, R. Vacher, R. Jullien, *J. Non-Crystalline Solids* (1995), **186**, 118-130
6. J.-Y. Chane-Ching U.S. Patent 5344588, (1994)
7. M. Nabavi, O. Spalla, B. Cabane, *J. Colloid Interface Sci.* (1993), **160**, 459-471
8. A. Sehgal, Y. Lalatonne, J.-F. Berret, M. Morvan, *Langmuir* (2005), **21**, 9359-9364
9. M. Rajendran and M.S. Rao, *J. Solid State Chem.* (1994) **113**, 239–247
10. S. Biggs, P.J. Scales, Y.-K, Leong, T.W. Healy. *J. Chem. Soc, Faraday Trans.* (1997), **91**, 2921-2928

Chapitre 4 :

*Comportement et structure des mélanges de PS-b-PAA
avec les particules*

Chapitre 4 : Comportement et structure des mélanges de PS-b-PAA avec les particules

Introduction

Dans ce travail de thèse, nous cherchons à incorporer des nanoparticules dans les phases ordonnées de PS-b-PAA, de manière sélective grâce à l'eau. Ainsi, après avoir présenté et caractérisé nos systèmes de copolymères et de particules indépendamment dans les chapitres précédents, nous nous intéressons ici aux résultats de leurs mélanges.

Comme introduit dans la partie III-2 du chapitre 1, notre approche consiste en deux étapes : tout d'abord, nous dispersons le fondu de copolymères dans la solution colloïdale. L'eau gonfle alors les domaines de PAA ce qui doit permettre aux particules d'y accéder. Enfin, dans une seconde étape, nous séchons le système de copolymères en y piégeant les particules. L'objectif de notre étude est donc, dans un premier temps, d'identifier les conditions dans lesquelles les particules sont capables de rentrer dans le domaine hydrophile de la phase gonflée dans l'eau. Il s'agit en particulier d'évaluer le rôle des contributions entropiques (gêne stérique des brosses de PAA) et des contributions enthalpiques (interactions entre les particules et le PAA) dans la structure du mélange dans l'eau. Pour ce faire, nous complétons nos observations de ces systèmes en utilisant les techniques de DXPA et de cryofracture. Dans un second temps, nous nous intéressons à la structure finale du matériau, c'est-à-dire à l'état des mélanges après leur séchage. Dans le cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium, nous donnerons notamment des premiers éléments reliant cette structure à la formulation des dispersions. Cette étude est réalisée grâce à des analyses en DXPA mais également des observations en microscopie électronique sur des sections ultrafines d'échantillons.

Ce chapitre est divisé en trois parties consacrées, chacune, à une des phases ordonnées étudiées. Nous commençons par aborder séparément le cas de la phase sphérique puis celui de la phase lamellaire car ces deux systèmes se comportent de manière tout à fait différente. En effet, le fondu sphérique de PS-b-PAA peut se disperser complètement dans l'eau alors que le fondu lamellaire présente une saturation en gonflement. Cette différence de comportement a des conséquences, tout d'abord, au niveau de la gêne stérique provoquée par les brosses de PAA sur l'incorporation. Alors que celle-ci est réduite dans le cas de micelles sphériques de PS-b-PAA très éloignées dans l'eau, elle doit être nécessairement prise en considération lorsque les

particules sont confinées dans le microdomaine hydrophile de la phase lamellaire. Ce domaine est, en effet, dense en PAA quel que soit le degré de dilution. D'autre part, une différence au niveau de l'aspect macroscopique est observée. Contrairement à la phase sphérique dispersée, la phase lamellaire apparaît toujours blanche opaque et même démixée pour des concentrations inférieures à la concentration de saturation. Ceci en fait un système plus complexe à caractériser et qui demande des analyses plus approfondies. C'est d'ailleurs, dans le cadre de cette étude, que l'appui des techniques de DXPA et de cryofracture s'est révélé plus particulièrement utile. Le cas des mélanges avec le système hexagonal sera, quant à lui, abordé plus brièvement à la fin du chapitre puisqu'il se comporte de manière intermédiaire par rapport à celui des deux autres phases.

Enfin, dans chacune des parties, nous abordons en parallèle le comportement des mélanges avec particules de silice et avec particules d'oxyde de cérium. Toutefois, dans le cas des systèmes dispersés dans l'eau, nous développons plus particulièrement les études mettant en jeu la silice colloïdale, car c'est elle qui a constitué notre système modèle pour ce travail. En revanche, après l'étape de séchage, ce sont les systèmes contenant des particules d'oxydes de cérium qui se sont révélés plus intéressants à approfondir.

I- Système sphérique

Le fondu de PS-b-PAA en phase sphérique est le plus facile à disperser et à manipuler dans l'eau. Cependant, nous avons montré dans le chapitre 2, partie III-3-1 que le comportement de la dispersion reste largement dépendant du taux d'ionisation des brosses de PAA. Ainsi pour un ajout de soude, tel que $\alpha_{B/A}$ soit supérieur ou égal à 0,3 qui correspond à un pH de 5,1, les micelles sphériques sont suffisamment chargées pour se disperser complètement dans le volume d'eau et nous obtenons des échantillons transparents et homogènes. En revanche, pour une valeur de $\alpha_{B/A}$ inférieure ou égale à 0,2 (pH = 4,9), les micelles restent « en contact » et sédimentent au fond de l'échantillon, formant alors une phase turbide et visqueuse. Par ailleurs, nous avons montré, dans le chapitre 3, que les interactions entre les particules varient également avec le pH. L'objectif de la partie I-1 est donc d'identifier les différentes situations que ces phénomènes entraînent en fonction du pH, en nous aidant pour cela d'observations macroscopiques des échantillons. Nous complétons ces observations par des analyses en DXPA afin de caractériser plus finement la structure des mélanges et notamment

déterminer l'état des particules. Enfin, la deuxième partie est consacrée à l'étude de la structure des mélanges après leur séchage, effectuée grâce à des observations en microscopie électronique et des analyses DXPA.

I-1 Structure des mélanges dans l'eau

I-1-1 Cas des mélanges avec les particules de silice

Nous avons préparé dans l'eau plusieurs mélanges contenant 1% en masse de copolymère et 0,45 % en masse de silice en faisant varier $\alpha_{B/A}$ de 0 à 1 par des ajouts de soude. Dans chaque cas, nous commençons par réduire le fondu ordonné en poudre avant de le disperser dans l'eau contenant la soude. Nous ajoutons ensuite le sol de silice. Enfin, les échantillons sont maintenus sous agitation mécanique pendant une nuit avant d'être observés.

L'aspect macroscopique final des mélanges apparaît être très similaire à celui des dispersions de phase sphérique sans particule. On observe, en effet que les échantillons sont homogènes et transparents pour des rapports $\alpha_{B/A}$ supérieurs ou égaux à 0,3 et démixés et turbides pour des rapports $\alpha_{B/A}$ strictement inférieurs à 0,3. Dans ces situations, il faut toutefois considérer que le sol de silice ajouté est lui-même basique. On apporte, ainsi, en plus de l'ajout initial de soude, une quantité de base supplémentaire qui n'est pas pris en compte par le paramètre $\alpha_{B/A}$ (rapport entre le nombre de mol de soude ajoutée sur le nombre de mol de fonction acide du bloc PAA). Le pH se révèle donc être un paramètre plus approprié pour comparer les dispersions avec ou sans particules. Ainsi, on mesure que le pH du mélange turbide préparé à $\alpha_{B/A} = 0,2$ s'élève à 5,3 contre un pH de 4,9 pour le même système sans particule et que le pH du mélange préparé à $\alpha_{B/A} = 0,3$ s'élève à 5,7 au lieu de 5,1. Or, nous avons observé qu'une dispersion de micelles sphériques de copolymère seules est encore transparente pour un pH de 5,1. Ceci nous permet donc d'affirmer que la présence de particules dans la dispersion induit l'apparition de la turbidité en dessous d'un pH légèrement plus élevé (entre 5,3 et 5,6) que dans le cas du copolymère seul (entre 4,9 et 5).

Nous attribuons ce phénomène aux effets des interactions entre le PAA et la silice. Comme rapporté dans la partie I-3-1 du chapitre 3, nous observons, en effet, que des interactions attractives entre ces deux entités apparaissent pour des pH inférieurs à 5 environ, dans un domaine de pH qui est donc très proche de celui considéré. Alors que dans le cas des mélanges de particules de silice avec des homopolymères de PAA de faible masse, l'adsorption

du polymère entraînée par ces interactions stabilise le sol, elle a ici un effet inverse. En effet, si les couronnes de PAA des micelles sphériques de copolymère s'adsorbent à la surface des particules, cela crée du pontage et a comme conséquence de faire flocculer le système. Ce phénomène est illustré sur le schéma de la figure 4-1 (a). Pour des pH supérieurs à 5,7 en revanche, les interactions entre le PAA et la silice sont répulsives et les micelles de copolymère et les particules de silice sont alors toutes dispersées dans le volume de l'échantillon, sans agrégation ni séparation de phase (voir sur la figure 4-1 (b)). On peut noter que, dans cette situation, n'est pas observé de phénomène de déplétion car le rayon des particules et celui des micelles sont du même ordre de grandeur.

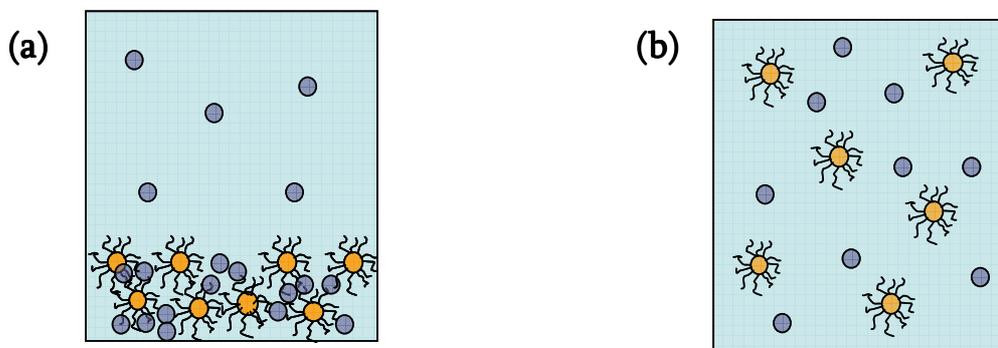


Figure 4-1 : Schémas illustrant l'état des mélanges de micelles sphériques de PS-*b*-PAA avec les particules de silice lorsque le pH est inférieur à 5 (a) et lorsque le pH est supérieur à 5,7 (b)

Ces interprétations sont confirmées par des analyses en DXPA des échantillons, dans chacune des situations observées. Sur la figure 4-2 (a) est présenté le spectre de la phase sédimentée riche en copolymère d'un échantillon démixé préparé à un pH de 4, en (b), le spectre de son surnageant et en (c), le spectre d'une référence sans silice. Sur la figure 4-3 est présenté le spectre d'un échantillon homogène préparé à un pH de 7,8 (a) et sa référence sans silice (b).

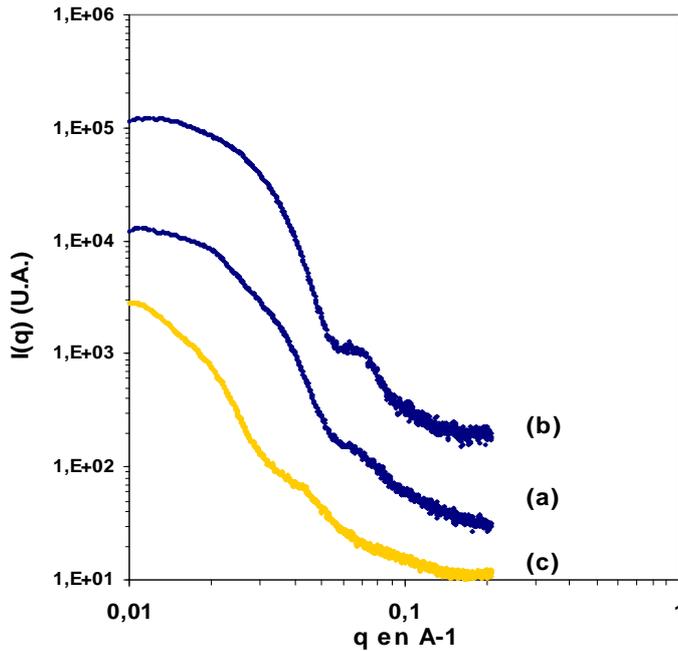


Figure 4-2 : (a) et (b) : Spectres DXPA obtenus sur un mélange diphasique de phases sphériques et de particules de silice dispersée dans l'eau à un pH de 4. en (a) est présenté le spectre de la phase sédimentée et en (b) le spectre du surnageant. (c) spectre d'une dispersion de phase sphérique à un pH de 4 sans particules.

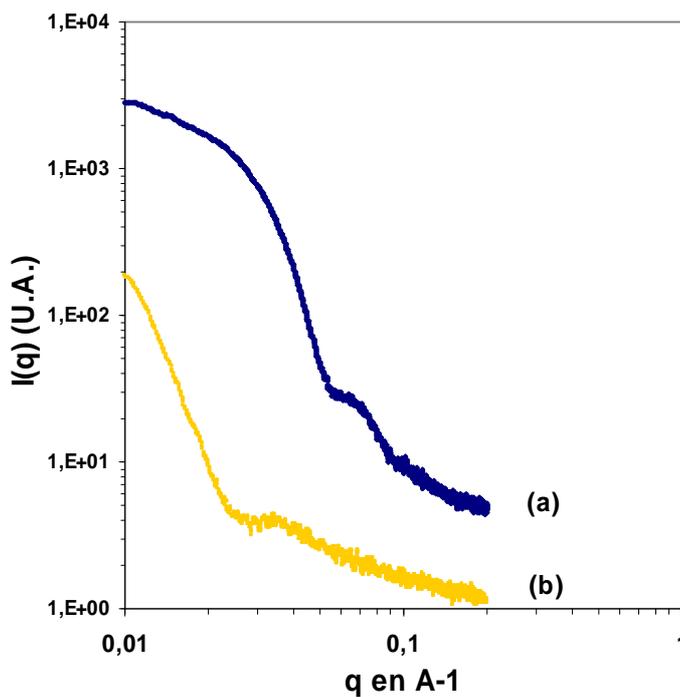


Figure 4-3 : (a) : Spectre DXPA obtenu sur un mélange homogène de phases sphériques et de particules de silice dispersée dans l'eau à un pH de 7,8. (b) spectre d'une dispersion de phase sphérique à un pH de 7,8 sans particules.

On observe, tout d'abord, que sur chacun des spectres c'est le signal de la silice qui domine largement. Ainsi, le spectre présenté figure 4-3 (a) est en tout point superposable avec le spectre d'un sol de silice stable (comme sur la figure 3-3 dans le chapitre 3). Dans ce régime d'interactions répulsives entre la silice et le PAA, on remarque également qu'aucun pic ni aucune remontée du signal aux petits angles relatif à l'agrégation des particules ou des micelles de copolymère n'est perceptible. Cette analyse confirme donc ce que laissaient entendre les

observations au niveau macroscopique, à savoir que les micelles de copolymère et les particules de silice sont bien dispersées dans le volume de l'échantillon. Bien que lui aussi dominé par le signal de la silice, le spectre de la phase sédimentée d'un échantillon préparé à un pH de 4 présente, en revanche, deux épaulements n'apparaissant pas sur le spectre décrit précédemment. Le premier épaulement est observé autour de la position $q = 0,0205 \text{ \AA}^{-1}$. Cet épaulement est également sur le spectre de micelles sphériques de PS-b-PAA dispersées dans l'eau à un tel pH (figure 4-2 (c)). Il est donc relatif à la structure des micelles qui sont partiellement agrégées à ces pH acides. L'épaulement observé aux alentours de $q = 0,0499 \text{ \AA}^{-1}$ est, quant à lui, à rapprocher du pic de structure qui apparaît sur le signal des dispersions instables de silice colloïdale. En effet, cet angle correspond à une période de $d_0 = 2\pi/q^* = 15,7 \text{ nm}$, soit presque deux fois le rayon d'une particule de silice, ce qui indique la présence de particules agrégées dans le mélange. Ainsi, l'analyse en DXPA montre que la phase turbide qui sédimente dans l'échantillon préparé à pH 4 est constituée de micelles de copolymères et de particules qui se sont ségréguées. Enfin, le spectre de la phase surnageante présente le signal de particules de silice stables, ce qui indique que toutes les particules n'ont pas flocculé avec le copolymère dans la phase sédimentée et qu'il subsiste des particules dans cette phase supérieure.

I-1-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium

Nous avons préparé dans l'eau plusieurs mélanges contenant 1% en masse de copolymère et 4% en masse d'oxyde de cérium en faisant varier $\alpha_{B/A}$ de 0 à 1 par des ajouts de soude. Dans chaque cas, nous commençons par réduire le fondu ordonné en poudre avant de le disperser dans l'eau contenant la soude. Nous ajoutons ensuite le sol d'oxyde de cérium. Enfin, les échantillons sont maintenus sous agitation mécanique pendant une nuit avant d'être étudiés.

Lorsque $\alpha_{B/A}$ varie de 0 à 1, le pH des échantillons varie de 5 à 10,8. Nous observons alors deux situations différentes. Pour des pH inférieurs à 6 environ, les échantillons démixent en deux phases : la phase supérieure est une phase jaune (la couleur du sol d'oxyde de cérium) et riche en particules. La phase inférieure est une phase transparente mais turbide et assez visqueuse, riche en copolymère et légèrement jaune (voir sur la figure 4-4 (a)). Pour des pH supérieurs à 6, nous obtenons, en revanche, des échantillons qui sont jaunes, homogènes et

transparents (voir sur la figure 4-4 (b)). Les séparations de phases observées apparaissent pour des pH qui correspondent aux domaines d'instabilité acide des sols de cérium. Ce comportement lié à une réduction des charges de surface des particules est donc très probablement la cause de la démixion. De plus, la nature instable des particules s'ajoute, à pH acide, au phénomène de floculation des micelles de copolymères que l'on observe même sans particule.

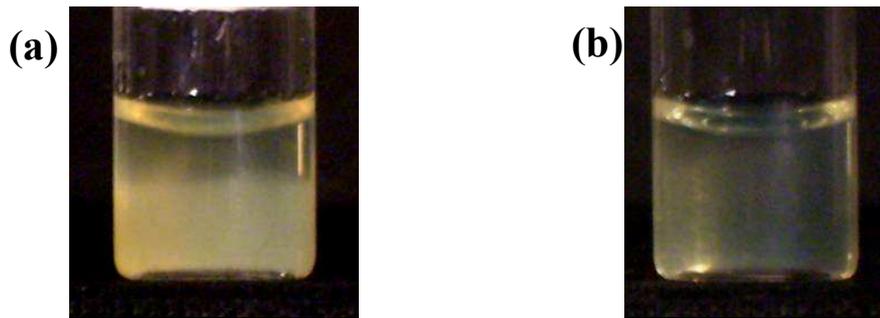


Figure 4-4 : Clichés montrant deux mélanges de phases sphériques (1%) et de particules d'oxyde de cérium (4%) à pH = 5 en (a) et à pH = 6,7 en (b).

La légère couleur jaune de la phase inférieure riche en polymère à ces pH acides, indique qu'une quantité d'oxyde de cérium y est présente. Cette observation est attribuée à la présence d'interactions attractives entre les particules et le PAA que l'on soupçonne dans ce domaine de pH.

Pour des pH supérieurs à 6, les mélanges sont homogènes et transparents après leur préparation. Cependant, il s'avère que ces échantillons démixeront quelques semaines après et ce phénomène est d'autant plus rapide que le pH est élevé. Ainsi, la séparation de phase apparaîtra après quatre mois pour les échantillons de pH compris entre 6 et 7 alors qu'elle n'apparaîtra qu'après un mois pour les échantillons de pH égal à 10,8. Nous attribuons cette déstabilisation à un phénomène de déplétion très lent provoqué par les particules d'oxyde de cérium sur les micelles de PS-b-PAA. Ces particules ont, en effet, un rayon bien plus petit que celui des micelles de copolymère. On remarque toutefois, que lorsque l'on agite à nouveau ces échantillons, on peut mélanger à nouveau le système en une seule phase homogène et transparente.

I-2 Analyse de la structure des systèmes après séchage

I-2-1 Cas des mélanges avec les particules de silice

Quelques milligrammes de chacun des mélanges, décrits dans la partie I-1-1, sont déposés sur un substrat en téflon pour être séchés pendant 24 heures à l'air libre. Les films formés lors de ce séchage sont ensuite placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs heures afin de retirer les dernières traces d'eau.

Nous obtenons des films d'environ 400 μm d'épaisseur qui sont homogènes, transparent et légèrement turbides lorsque $\alpha_{B/A}$ est supérieur à 0,3 et inhomogènes avec des zones très blanchâtres et cassantes lorsque $\alpha_{B/A}$ est inférieur à 0,3. L'inhomogénéité de ces derniers échantillons est imputable à la séparation de phase que présentaient déjà les dispersions avant leur séchage. Les zones blanches que l'on observe sur ces films correspondent ainsi à des zones riches en particules de silice et qui résultent du séchage de la phase supérieure de l'échantillon pauvre en copolymère.

Des coupes ultrafines de deux des films sont observées en microscopie électronique en transmission. La première est réalisée sur un échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ et la deuxième sur un échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$. Bien que ces mélanges aient été préparés dans des conditions différentes d'homogénéité, nous observons en microscopie qu'ils possèdent globalement les mêmes aspects. Le cliché de l'échantillon à $\alpha_{B/A} = 0,8$, présenté sur la figure 4-5, est ainsi représentatif de nos observations en microscopie des mélanges de silice colloïdale et de phase sphérique de PS-b-PAA après séchage.

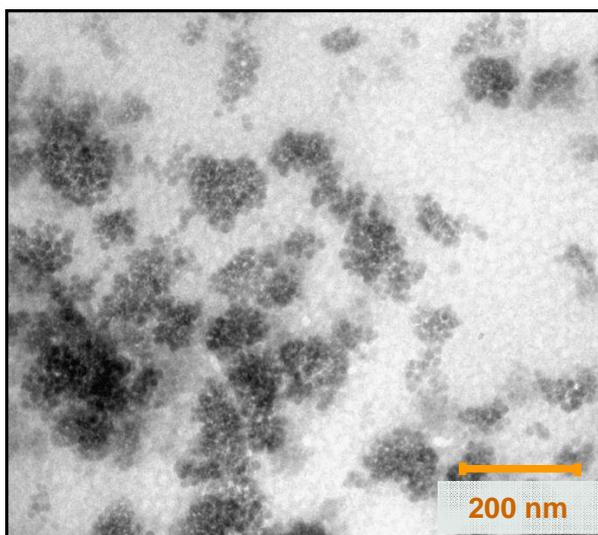


Figure 4-5 : Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur une coupe ultrafine du mélange de silice colloïdale et de phase sphérique après séchage. Cet échantillon a été préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$.

Sur cette image, les objets ronds très noirs sont les particules de silice alors que le fond continu est constitué par la matrice de copolymère en phase sphérique. Malgré le faible contraste, on distingue les cœurs très clairs de polystyrène entourés par de fines couronnes de PAA qui apparaissent un peu plus sombres. On remarque principalement sur ce cliché que les particules de silice forment des agrégats dans la matrice de PS-b-PAA. Ainsi, malgré l'homogénéité de la dispersion de départ, préparée à $\alpha_{B/A} = 0,8$, les particules de silice sont « expulsées » du domaine hydrophile lors du rapprochement des micelles de PAA engendré par le séchage. Ceci provoque alors une ségrégation des particules. Ce phénomène est également observé à pH acide, dans des conditions pour lesquelles existent pourtant des interactions attractives entre la silice et le PAA.

Ces observations en microscopie sont confirmées quantitativement par des analyses en DXPA. Sur la figure 4-6 est présenté le spectre DXPA du mélange séché préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ (a) ainsi que le spectre d'une référence ne contenant que la phase sphérique de copolymère dispersée puis séchée (b). Ce spectre est représentatif de toutes les analyses effectuées sur les échantillons séchés.

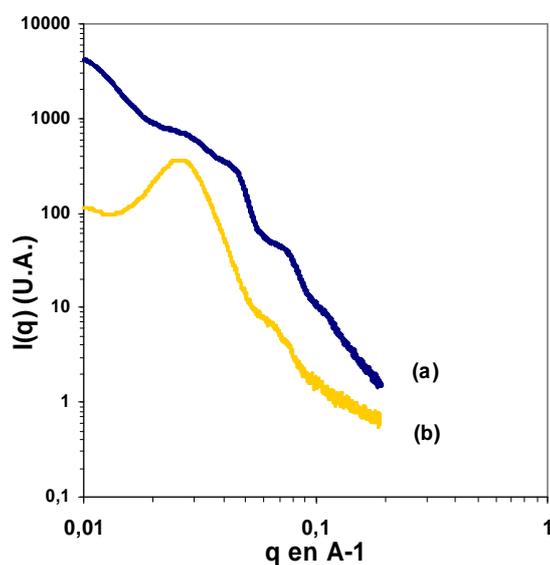


Figure 4-6 : (a) : Spectre DXPA obtenu sur un mélange de phases sphériques et de particules de silice dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0$, puis séché. (b) spectre d'une dispersion de phase sphérique à $\alpha_{B/A} = 0$ qui a été séché sans particules.

On remarque tout d'abord que le spectre est une combinaison du signal des particules de silice avec celui des micelles sphériques de copolymère. Comme dans le cas des mélanges dans l'eau, c'est le signal de la silice qui domine globalement le spectre. On distingue ainsi très clairement les oscillations du facteur de forme des particules pour les valeurs du vecteur d'onde supérieures à $0,06 \text{ \AA}^{-1}$. Le pic de structure visible à $q = 0,041 \text{ \AA}^{-1}$ et la forte remontée du signal

aux petits angles sont des signes typiques de l'état d'agrégation de la silice. Comme expliqué dans le chapitre 3, partie I-3-2, le pic de structure révèle qu'un nombre significatif de particules sont en contact les unes avec les autres, et la remontée du signal aux petits angles que de gros agrégats de silice sont présents dans l'échantillon analysé. Par ailleurs, on observe une bosse centrée sur la position $q = 0,027 \text{ \AA}^{-1}$. Il s'agit ici de la contribution au spectre du pic de structure de la phase sphérique, un pic qui apparaît alors être exactement à la même position que sur le spectre des références sans silice. L'absence de déplacement du pic de structure relatif à la distance entre les cœurs des micelles de copolymères indique également que l'échantillon présente une séparation de phase. En effet, si les particules de silice étaient insérées de façon homogène dans le domaine hydrophile de la phase ordonnée, l'incorporation provoquerait une augmentation du volume de ce domaine et donc, nécessairement, un écartement des cœurs de PS.

I-2-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium

I-2-2-1 Premières caractérisations d'un mélange après séchage

Quelques milligrammes d'un mélange homogène de sol d'oxyde de cérium avec une phase sphérique de PS-*b*-PAA dispersée à $\alpha_{B/A} = 0,5$ (pH = 7) sont déposés sur un substrat en téflon pour être séchés pendant 24 heures à l'air libre. Le film formé lors de ce séchage est ensuite placé dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs heures afin de retirer les dernières traces d'eau. Nous obtenons un film d'environ 400 μm d'épaisseur qui est homogène, transparent et coloré en jaune.

Des coupes ultrafines de ce film sont observées en microscopie électronique en transmission. Sur la figure 4-7 est présenté un cliché qui est représentatif de ces observations. On remarque, tout d'abord, que la situation est bien différente que dans le cas des mélanges avec la silice. On retrouve, en très claire sur l'image, les micelles de PS-*b*-PAA mais, cette fois, elles sont toutes entourées d'une couronne de particules

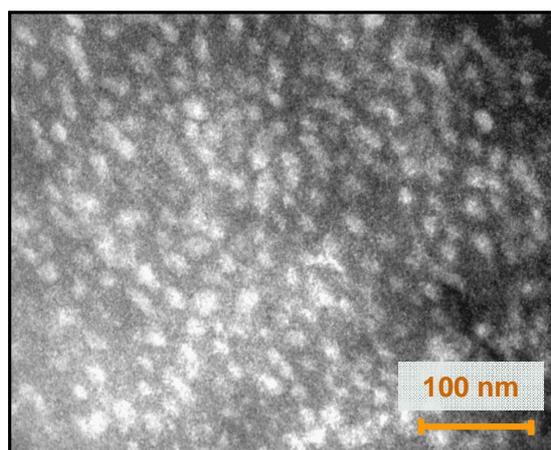


Figure 4-7 : Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur une coupe ultrafine du mélange de sol d'oxyde de cérium et de phase sphérique après séchage. Cet échantillon a été préparé à $\alpha_{B/A} = 0,5$.

d'oxyde de cérium qui apparaissent très noires car elles sont très denses électroniquement. Nous ne voyons pas de séparation de phase et l'échantillon semble être très homogène.

Ces observations sont quantitativement confirmées par une analyse de l'échantillon en DXPA. Sur la figure 4-8 est présenté le spectre DXPA du mélange séché (a) ainsi que le spectre d'une référence ne contenant que la phase sphérique de copolymère dispersée à même pH puis séchée (b).

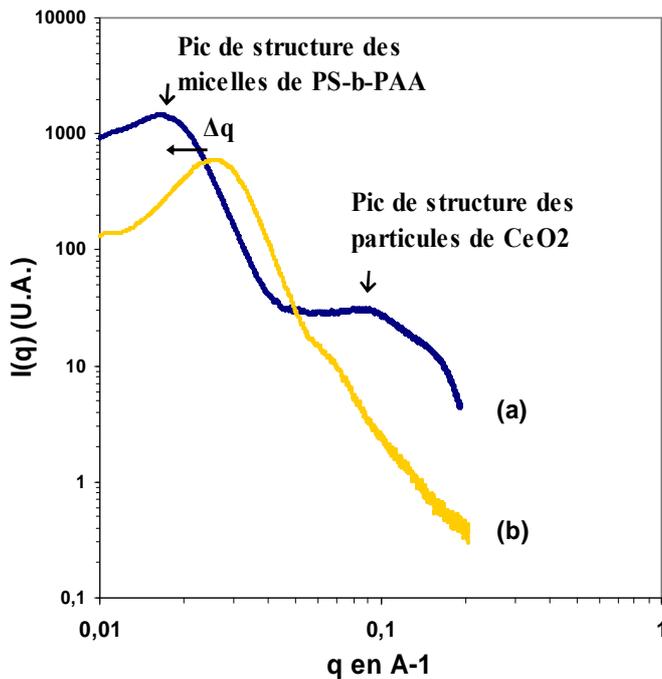


Figure 4-8 : (a) : Spectre DXPA obtenu sur un mélange de phases sphériques et de particules d'oxyde de cérium dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,5$ puis séché. (b) spectre d'une dispersion de phase sphérique à $\alpha_{B/A} = 0,5$ qui a été séché sans particules.

On observe tout d'abord que le pic de structure du mélange relatif aux micelles de copolymère s'est « déplacé » vers la position $q = 0,016 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui signifie que la distance moyenne entre les cœurs des micelles est de 39,3 nm contre 23,3 nm pour la référence sans particules. Cet écart de 16 nm confirme, non seulement, que les particules sont restées entre les micelles de PS-b-PAA lors du séchage mais également que l'épaisseur de ces « parois » de particules est homogène dans l'échantillon. On observe également aux plus grands angles sur le spectre du mélange, un autre pic plus large à la position $q = 0,091 \text{ \AA}^{-1}$. Ce signal est attribué à l'existence d'une période caractéristique entre, cette fois, les particules d'oxyde de cérium. Cette observation est intéressante car, comme cela est montré dans le chapitre 3, partie II-4, lorsqu'un sol de particules d'oxyde de cérium similaires est séché tel quel, son spectre en DXPA ne présente pas de tel pic de structure. En effet, le contraste de densité électronique entre les particules placées côte à côte n'est pas suffisant pour générer un signal. En revanche, nous avons observé que lorsque le sol est mélangé avec du PAA avant d'être séché, les particules

sont alors révélées par le polymère qui les entoure. Ce phénomène suggère, ainsi, que dans le cas du mélange des particules avec les micelles de PS-b-PAA, les particules sont enserrées dans les brosses de PAA (illustration présentée sur la figure 4-9).

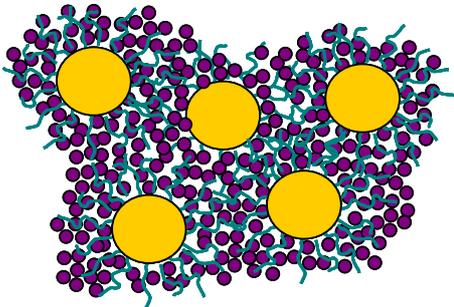


Figure 4-9 : Schéma illustrant l'insertion des particules d'oxyde de cérium dans les couronnes de PAA des micelles sphériques après le séchage du mélange.

Nous pouvons donc, via le gonflement sélectif d'une phase de PS-b-PAA dans l'eau, incorporer de manière sélective des particules d'oxyde de cérium dans les brosses de PAA d'une phase sphérique. Dans le but d'approfondir cette approche, nous avons voulu savoir dans quelle mesure nous pouvions modifier la structure du matériau hybride final en jouant sur la formulation du système. Cette étude est l'objet de la partie suivante.

I-2-2-2 Etude de la structure du nanocomposite en fonction de sa formulation

a- Méthodologie

Nous nous intéressons plus particulièrement aux effets de deux paramètres sur la structure finale des composites composés d'oxyde de cérium dans la phase sphérique : d'une part, la quantité de soude que l'on ajoute à la dispersion et que l'on exprime au travers du rapport $\alpha_{B/A}$ et, d'autre part, la concentration en particules que l'on exprime au travers de la fraction volumique de particules dans le PAA : $\Phi_{PAA}(CeO_2)$. Une série d'échantillons, dans lesquelles nous faisons varier $\alpha_{B/A}$ de 0 à 1 et $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ de 0 à 0,47, est rapidement préparée grâce à l'utilisation d'un robot de formulation du laboratoire L.O.F. (Unité mixte Rhodia/CNRS - UMR 5258). Après avoir laissé les échantillons sous agitation pendant 24 heures, nous déposons, grâce à ce même robot, une centaine de milligrammes de chacune des dispersions sur une feuille de Kapton (cliché sur la figure 4-10 (a)). Ces dépôts sont ensuite séchés à l'air libre pendant 24 heures avant d'être placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs heures pour en retirer les dernières traces d'eau. Le Kapton est un film de polyimide qui a comme propriété d'être peu diffusant aux rayons X sur la gamme de vecteur d'onde qui

nous intéresse. Ainsi, après avoir fait fabriquer un cadre métallique destiné à soutenir ce film (visible également sur le cliché de la figure 4-10 (a)), nous pouvons passer directement et rapidement en DXPA tous les dépôts secs avec leur support grâce aux déplacements motorisés du montage (cliché sur la figure 4-10 (b)).



Figure 4-10 : (a) Photo montrant le dépôt, sur une feuille de Kapton, des mélanges préparés par un robot de formulation. A chaque goutte correspond une formulation différente. (b) Cliché du montage de diffusion des rayons X dans lequel sont directement analysés les dépôts sur la feuille de Kapton.

Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, la technique de DXPA est ici particulièrement adaptée à la caractérisation de la structure des nanocomposites. En effet, grâce à la position des deux pics de structure, nous avons accès à toutes les grandeurs caractéristiques du système, à savoir, la distance moyenne d_0 entre le centre des micelles sphériques de PS-b-PAA et la distance moyenne d_p entre les particules d'oxyde de cérium. Dans la partie suivante, nous décrivons les effets de la concentration en particule et des ajouts de soude sur la période d_0 , avant d'aborder dans une deuxième partie les effets de ces deux paramètres sur la taille caractéristique d_p . Nous complétons également les analyses en DXPA par des observations en microscopie électronique en transmission.

b- Effets de $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ et $\alpha_{B/A}$ sur la taille caractéristique d_0 entre les micelles

Les échantillons obtenus, après séchage, sont jaunes, transparents et macroscopiquement homogènes pour toutes les valeurs de $\alpha_{B/A}$ à l'exception de celles strictement inférieures à 0,3, des valeurs pour lesquelles les dépôts sont inhomogènes et présentent des zones turbides. Cet aspect s'explique simplement par le fait que les dispersions initiales sont déjà démixées avant séchage pour $\alpha_{B/A} < 0,3$ (voir dans la partie I-1-1 de ce

chapitre). Dans la suite de ce travail nous ne considérons que les échantillons macroscopiquement homogènes, c'est-à-dire, préparés à $\alpha_{B/A} \geq 0,3$.

Sur la figure 4-11, sont présentés les spectres, obtenus en DXPA, d'une série d'échantillons préparés à $\alpha_{B/A} = 0,3$ ($\text{pH} = 6 \pm 0,5$) pour différentes valeurs de la fraction en particule $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$. L'intensité de chaque spectre a été arbitrairement ajustée sur ce graphe par souci de lisibilité. On remarque que le changement de $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ lors de la préparation des échantillons a des conséquences au niveau des deux pics de structure visibles sur les spectres. Ce phénomène est observé pour toutes les valeurs de $\alpha_{B/A}$ et présente, dans chaque cas, qualitativement les mêmes comportements lors de l'évolution de $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$.

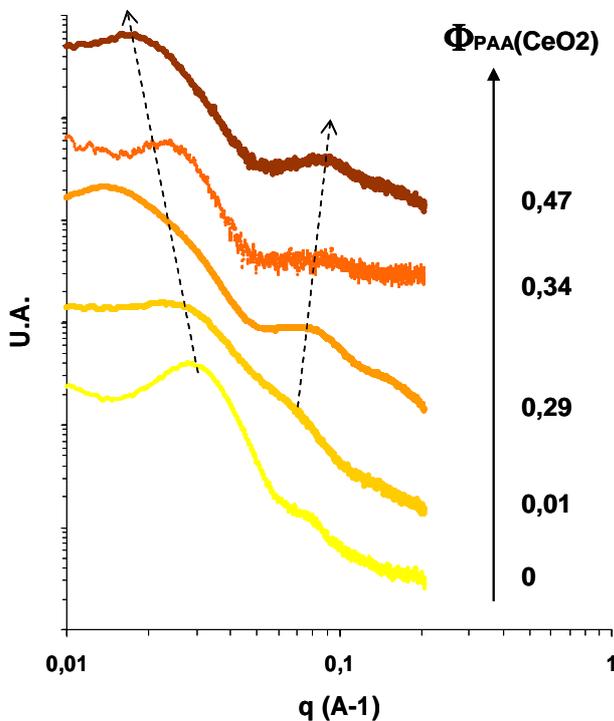


Figure 4-11 : Spectres obtenus en DXPA d'une série de mélanges de phase sphérique et de particules d'oxyde de cérium préparés à $\alpha_{B/A} = 0,3$ pour différentes valeurs de la fraction en particule $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$. Les flèches en pointillées indiquent l'évolution de la position des pics de structure lorsque $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ est augmenté. Les spectres sont arbitrairement décalés en intensité par soucis de lisibilité.

Tout d'abord, nous observons que l'augmentation du volume en particule provoque, globalement, un déplacement du pic de structure relatif aux micelles de copolymères vers les petits angles. Ainsi, la position du pic, initialement à $q = 0,028 \text{ \AA}^{-1}$ lorsque $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0$, descend jusqu'à $q = 0,017 \text{ \AA}^{-1}$ pour $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0,47$. Ce déplacement du pic avec $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ correspond à une augmentation de la distance entre les centres des micelles. En effet, comme les particules ne peuvent, dans la phase, se placer qu'entre les cœurs de polystyrène des micelles, ceux-ci doivent alors impérativement s'écarter pour que le système puisse accepter le volume supplémentaire. Plus l'ajout de particules est important et plus l'écart sera grand.

Lorsque nous incorporons une quantité de particules dans la phase telle que $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0,47$, nous mesurons ainsi une période d_0 de 36,5 nm entre les micelles de copolymère, contre 22,4 nm sans particules.

Ce phénomène est confirmé par des observations en microscopie électronique en transmission sur des sections ultrafines de ces matériaux. Sur la figure 4-12 (a), est présenté le cliché d'un échantillon préparé à $\alpha_{\text{B/A}} = 0,3$ et $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0,05$ et sur la figure 4-12 (b), d'un échantillon préparé à même rapport $\alpha_{\text{B/A}}$ mais pour une quantité plus importante de particules avec $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0,47$. Sur ces clichés, le contraste entre le PS et le PAA est très faible et on ne distingue pas l'interface entre ces deux blocs. Cependant, les particules d'oxyde de cérium qui sont les objets très noirs sur l'image, font ressortir les cœurs sphériques de polystyrène en venant s'insérer dans les couronnes de PAA. Dans l'échantillon préparé à $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0,05$ (figure 4-12 (a)), nous voyons que seule une quasi-monocouche de particules entoure les sphères de PS et on mesure d_0 entre 26 et 28 nm. Sur le deuxième cliché (figure 4-12 (b)), c'est à dire pour une concentration supérieure en oxyde de cérium, on remarque que la quantité de particule entre les sphères de PS est bien plus importante et nous mesurons que d_0 vaut, alors, environ 36 nm.

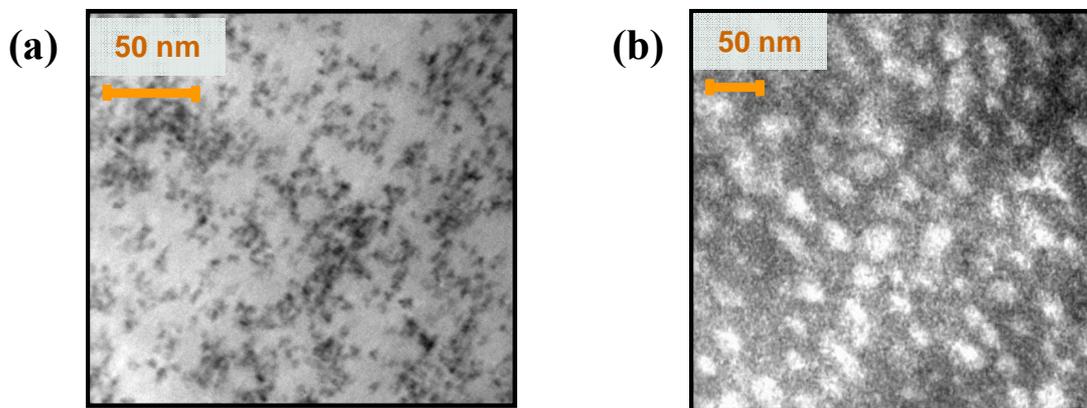


Figure 4-12 : Clichés de microscopie électronique en transmission réalisés sur des coupes ultrafines de deux mélanges de sol d'oxyde de cérium et de phase sphérique après séchage. En (a) La fraction volumique de particule est de 0,05 et en (b) de 0,47.

L'approche visant à incorporer sélectivement les particules par l'eau dans une phase de PS-*b*-PAA, permet ainsi pour ces systèmes, de modifier la taille des « parois » inorganiques du nanocomposite final sur une large échelle, et ce, de manière simple, en jouant sur la concentration en particule lors de la préparation.

Enfin, notons tout de même, que l'évolution de la distance d_0 en fonction de la fraction $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ est inattendue. Ces tailles, mesurées en DXPA, sont reportées sur le graphe de la figure 4-13 en parallèle avec l'évolution de d_0 prévue par la loi théorique de gonflement :

Equation 4-1 :
$$\frac{d_0}{R_{PS}} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \Phi_{PS}^{-1/3}$$

où R_{PS} est le rayon des sphères de PS et Φ_{PS} et la fraction volumique de PS dans le système. Même en tenant compte de l'approximation faite avec cette loi théorique, puisque nous considérons alors que les sphères de PS sont placées dans un réseau cubique simple, la différence avec les mesures expérimentales reste très importante. Cette différence est plus particulièrement marquée aux faibles concentrations en particules, puis s'atténue lorsque $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ devient supérieures à 0,34.

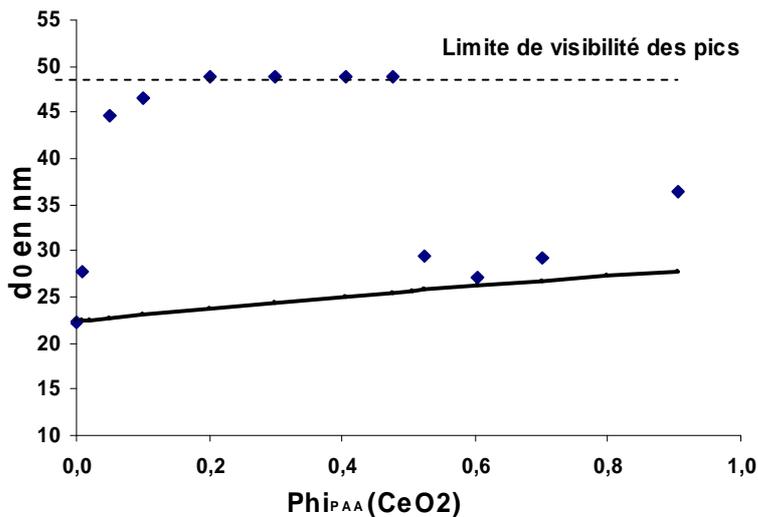


Figure 4-13 : Mesure de la distance d_0 en fonction de la fraction volumique $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ en particules pour des échantillons préparés à $\alpha_{B/A} = 0,3$. La ligne continue noire correspond à la loi théorique de gonflement. La ligne en pointillé correspond à la distance pour laquelle les pics de structures sortent de la fenêtre.

On observe, en effet, que dès les premiers ajouts de particules, la distance entre micelles augmente bien plus rapidement que ne le prévoit le modèle. Ainsi, pour un échantillon préparé à $\Phi_{PAA}(CeO_2) = 0,01$, nous mesurons une période de 27,8 nm, là où la loi de puissance prévoyait une période de 22,4 nm. A partir de $\Phi_{PAA}(CeO_2) = 0,05$ et jusqu'à 0,32 nous remarquons également que le pic de structure relatif aux micelles devient beaucoup plus difficile à repérer car il semble alors très proche de la borne inférieure en vecteur d'onde accessible en DXPA. C'est le cas, par exemple, du spectre de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,3$ et $\Phi_{PAA}(CeO_2) = 0,29$ visible sur la figure 4-11 et pour lequel la position du pic est relevé à $q = 0,014 \text{ \AA}^{-1}$. Pour la

plupart de ces concentrations en particules, cependant, nous perdons même tout signal de structure. Ce phénomène s'observe ainsi sur le spectre de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,3$ et $\Phi_{PAA}(CeO_2) = 0,09$ sur la figure 4-11. Si, dans ces situations, le pic de structure n'est plus visible parce que sorti de la fenêtre d'acquisition de ces expériences de DXPA, cela indiquerait alors que la période d_0 de ces systèmes est supérieure à 49,5 nm. Enfin, pour des fractions volumiques en particule $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ supérieures à 0,34 nous retrouvons, sur les spectres, un pic relatif à la structure des micelles bien défini. De plus, sur ce domaine de concentration en particules, les périodes d_0 déduites de la position des pics semblent, globalement, se rapprocher des valeurs prédites par la loi théorique de gonflement, même si les valeurs mesurées pour $\Phi_{PAA}(CeO_2) = 0,44$ et 0,47 en sont encore significativement éloignées.

L'anomalie concernant la distance mesurée entre les micelles est donc essentiellement observée à $\alpha_{B/A} = 0,3$ pour des valeurs de $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ comprises entre 0,05 et 0,32. Nous remarquons cependant, que ce phénomène est d'autant plus marqué que la valeur de $\alpha_{B/A}$ est importante. Sur la figure 4-14, sont présentés par exemple, les spectres obtenus en DXPA d'une série d'échantillons préparés à $\alpha_{B/A} = 1$ pour différentes valeurs de la fraction en particule $\Phi_{PAA}(CeO_2)$. L'intensité de chaque spectre a été arbitrairement ajustée sur ce graphe par souci de lisibilité. On remarque que dans ces conditions de $\alpha_{B/A}$, seuls les spectres de l'échantillon sans particule et de celui possédant une fraction $\Phi_{PAA}(CeO_2)$ de 0,01, présentent un pic de structure relatif aux micelles clairement identifiable. Même pour les plus fortes concentrations en particules nous ne retrouvons pas ce signal contrairement à ce que l'on observait pour $\alpha_{B/A} = 0,3$. De plus, on note qu'une plus forte remontée du

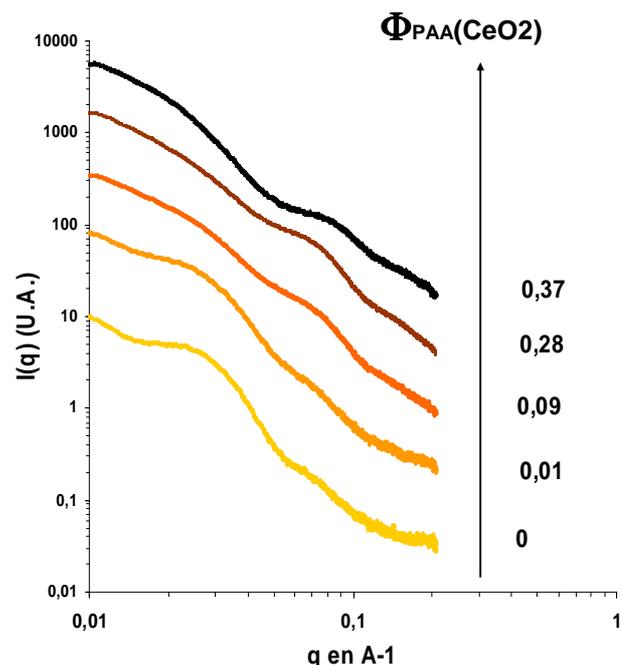


Figure 4-14 : Spectres obtenus en DXPA d'une série de mélanges de phase sphérique et de particules d'oxyde de cérium préparés à $\alpha_{B/A} = 1$ pour différentes valeurs de la fraction en particule $\Phi_{PAA}(CeO_2)$. Les spectres sont arbitrairement décalés en intensité par soucis de lisibilité.

signal apparaît aux petits angles et sur tous les spectres, témoignant ainsi de la présence d'une diffusion centrale.

Nous envisageons deux hypothèses pour expliquer ce comportement. La première est que les échantillons présenteraient des inhomogénéités structurelles suffisantes pour que cela ait des conséquences sur le résultat des analyses en DXPA. En effet, comme exposé dans la partie III-3-3 du chapitre 2, nous soupçonnons l'existence d'agrégats de micelles dans les dispersions de phase sphérique de PS-b-PAA pour toutes les valeurs de $\alpha_{B/A}$. Or si ces agrégats sont suffisamment importants, ils peuvent, premièrement, être directement à l'origine d'inhomogénéités de la période d_0 entre les micelles. Deuxièmement, ils peuvent provoquer en DXPA une diffusion centrale intense aux petits angles pouvant « noyer » le pic relatif à la structure entre les micelles et, enfin, fausser la fraction volumique locale en particules d'oxyde de cérium. En effet, si les domaines de PAA des agrégats sont moins accessibles aux particules, cela conduit nécessairement à une augmentation de la concentration locale en oxyde de cérium dans les autres parties de l'échantillon. Ces zones présenteront, alors, des périodes d_0 plus grandes que celles qui sont attendues. Nous le voyons donc, ces agrégats peuvent avoir un triple effet sur la définition et la position du pic de structure que nous considérons. Par ailleurs, les expériences décrites précédemment, nous indiquent que cette perturbation est moins intense pour les plus fortes concentrations en oxyde de cérium étudiées et aux faibles valeurs de $\alpha_{B/A}$. Nous attribuons ce phénomène à un pouvoir de « destruction » des agrégats de micelles de PS-b-PAA que semblent justement présenter ces particules à faible pH. Cette propriété sera développée et expliquée en détail plus loin dans ce rapport de thèse puisqu'elle est l'objet de la deuxième partie du dernier chapitre.

Devant l'ampleur de la différence entre les périodes d_0 mesurées dans les matériaux et celles qui étaient espérées, nous envisageons également une deuxième hypothèse faisant intervenir un artefact de la DXPA. Comme nous le montrons dans la partie suivante, nous soupçonnons, en effet, que les particules sont non seulement incorporées sélectivement dans les microdomaines de PAA de la phase de PS-b-PAA mais sont également localisées au sein même de ce microdomaine, à l'interface entre le PS et le PAA. Nous aurions ainsi affaire à des matériaux dont la structure serait doublement hiérarchisée. Dans ces conditions, et, en considérant les tailles nanométriques qui sont ici mises en jeu, il est tout à fait possible que

l'allure du spectre soit alors plus complexe que relevant d'une « simple addition » entre les signaux respectifs des particules et des micelles de copolymères. La structuration des particules dans la phase pourrait ainsi être à l'origine d'un effet sur le facteur de forme des micelles et fausser notre interprétation du pic de structure [1]. En effet, nous ne pouvons plus considérer ce facteur de forme comme relevant de simples sphères homogènes (les cœurs de PS dans la matrice de PAA). Il faut tenir compte de la couche de particules, qui recouvrent le cœur de PS et qui sont électriquement très denses. Par ailleurs, on peut intuitivement comprendre qu'une augmentation de la concentration en particules pourrait faire perdre le bénéfice d'une localisation de celles-ci, puisque nous aurions alors des microdomaines de PAA entièrement occupés par l'oxyde de cérium. Ce comportement expliquerait pourquoi l'on retrouve un pic de structure relatif aux micelles bien défini aux plus fortes fractions $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$. En revanche, ceci ne nous permet pas de comprendre les effets du pH, en l'état actuel de nos travaux. Pour valider ou exclure cette hypothèse, il serait intéressant, par exemple, de réfléchir à une modélisation plus précise du facteur de forme de sphère de PS recouverte de particules.

c- Effets de $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ et $\alpha_{\text{B/A}}$ sur la taille caractéristique d_p entre les particules

On observe sur les spectres DXPA de la figure 4-12, qu'un changement de $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ affecte également la position du deuxième pic de structure. Ce signal est clairement visible sur les spectres pour des valeurs de vecteur d'onde comprises entre $q = 0,06$ et $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ lorsque $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ est supérieure ou égale à 0,09 et nous l'attribuons à une organisation des particules d'oxyde de cérium révélées par le PAA. Pour les valeurs de $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ inférieures à 0,09, ce signal est peu intense et devient difficilement dissociable de la bosse issue du facteur de forme des micelles de PS-b-PAA que l'on discerne très bien sur le spectre de l'échantillon sans particule à la position $q = 0,08 \text{ \AA}^{-1}$. Lorsque la concentration en particules est augmentée, il apparaît que ce pic « se déplace » vers les grands angles ce qui signifie que la distance d_p qui sépare les particules dans le matériau diminue avec la fraction $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$. Sur la figure 4-15, est tracée l'évolution de d_p , mesurée à l'aide de la DXPA, en fonction de fraction volumique en particules dans le PAA, $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ (carrés). Sur ce graphe, sont également représentées les mesures de cette même distance mais dans un film constitué uniquement d'homopolymère de PAA (2000 g/mol) et de particules (croix) et l'évolution théorique prédite par une loi de puissance d'exposant $-1/3$ (trait continu). Tout d'abord, on remarque que cette distance d_p

évolue très significativement dans le composite constitué de copolymères puisque la taille mesurée varie de 9,7 à 6,6 nm lorsque la valeur de $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ est montée de 0,09 à 0,47. Ce phénomène peut être également observé sur les clichés de la figure 4-13. La densité en particules apparaît, effectivement, plus grande dans l'échantillon préparé à $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0,47$ (cliché (b)) que dans celui préparé à 0,05 (cliché (a)). Par ailleurs, on remarque que lorsque la concentration en particules est augmentée, la distance d_p tend vers une valeur minimale comprise entre 4 et 6 nm qui correspond bien à la situation dans laquelle les particules sont en contact.

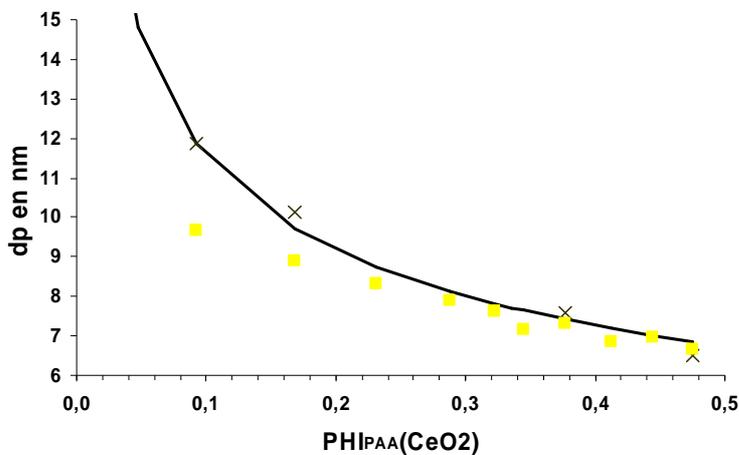


Figure 4-15 : Mesure de la distance d_p en fonction de la fraction volumique $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ dans des mélanges à $\alpha_{\text{B/A}} = 0,3$ de particules et de micelles sphériques de PS-*b*-PAA (carrés) et de particules et d'homopolymères (croix). La ligne continue noire correspond à l'évolution théorique prédite par une loi de puissance en $-1/3$ analogue à celle présentée dans l'équation 4-1 en prenant le rayon des particules $R_{\text{Ce}} = 3$ nm.

Si le fait de rapprocher les particules, en augmentant leur concentration dans les domaines de PAA du matériau, est un comportement attendu, on remarque toutefois que l'évolution de d_p en fonction de $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ n'est pas la même que celle observée dans une matrice d'homopolymère de PAA. On note, ainsi, que cette évolution ne suit pas une loi de puissance d'exposant $-1/3$ décrivant les variations de la distance entre des objets placés dans un système de dimensionnalité 3, comme c'est effectivement le cas pour des particules dispersées dans la matrice d'homopolymère de PAA. On observe, en effet, que pour une même fraction $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$, la distance entre particules dans la phase sphérique est inférieure à celle mesurée dans la matrice d'homopolymère de PAA. Cet écart est d'autant plus prononcé que $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2)$ est faible. Ainsi pour une fraction volumique de particules dans le PAA de 0,09, par exemple, la différence s'élève à 2,2 nm, ce qui est tout à fait significatif.

Nous attribuons ce comportement à un phénomène de localisation des particules au sein du microdomaine de PAA de la phase sphérique, une localisation qui induirait un rapprochement des particules dans le système. Plusieurs types de localisation peuvent être

envisagés mais deux situations semblent être plus particulièrement vraisemblables : un positionnement privilégié des particules au centre du microdomaine de PAA, c'est-à-dire, entre les deux brosses de PAA, ou un positionnement à l'interface entre le PS et le PAA. Ces

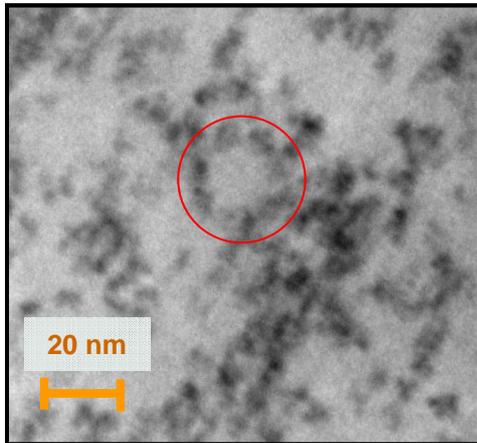


Figure 4-16 : Zoom sur le cliché de microscopie électronique montré dans la figure 4-12 (a). Le cercle délimite une « couronne » de particule autour d'un cœur sphérique de PS.

deux types de localisation ont, par ailleurs, déjà été observés dans des mélanges de copolymère et de particules préparés avec d'autres approches (voir dans le chapitre 1, partie II-1-3). Ce sont les observations en microscopie électronique en transmission qui nous permettent de confirmer ce phénomène et de départager ces deux scénarios. Sur le cliché de la figure 4-12 (a), l'interface entre le PS et le PAA n'est pas visible du fait du manque de contraste en densité électronique entre ces deux composés, cependant, on observe que les particules d'oxyde de cérium forment des « couronnes » bien circulaires à certains endroits (mis en évidence sur la figure 4-16), des cercles qui possèdent, en outre, un rayon de 7,8 nm très proche du rayon du cœur sphérique de polystyrène des micelles de PS-*b*-PAA (7,3 nm). Il s'avère donc que les particules se localisent préférentiellement à l'interface entre le PS et le PAA. Nous verrons dans les parties suivantes de ce chapitre, que ce phénomène est encore plus visible, sur les clichés de microscopie électronique en transmission, lorsque les particules d'oxyde de cérium sont incorporées dans la phase lamellaire.

En ce qui concerne les conséquences d'un changement pH sur la structure du système, nous n'observons pas d'effets significatifs du paramètre $\alpha_{B/A}$ sur la position du pic lié à cette organisation des particules de cérium. En revanche, nous pouvons observer sur les spectres des échantillons préparés à $\alpha_{B/A} = 1$ présentés sur la figure 4-14, que ce signal forme alors une bosse beaucoup plus large. Pour $\Phi_{PAA}(CeO_2) = 0,47$, le signal n'est même plus indentifiable. Cette observation est à rapprocher des effets de $\alpha_{B/A}$ sur l'aspect du premier pic relatif à la structure des micelles de copolymère. Nous avons montré dans la partie précédente que ce pic n'est plus discernable sur un intervalle d'autant plus grand que $\alpha_{B/A}$ est élevé. Une des interprétations envisagées est l'apparition, favorisée à pH basique, d'inhomogénéités dans le matériau. Un tel

phénomène pourrait également expliquer que la distribution des distances entre les particules d'oxyde de cérium soit plus large.

La localisation des particules indique, qu'à l'instar des nanocomposites préparés directement en mélangeant des particules fonctionnalisées dans une solution de copolymère [2], les particules suffisamment petites pour se glisser entre les chaînes de polymère, viennent se placer préférentiellement à l'interface entre les microdomaines afin de soulager les tensions de surface entre les blocs PS et les domaines hydrophiles. Nous pensons qu'il s'agit ici d'une clef pour comprendre pourquoi les mélanges avec les particules de silice démixent lors du séchage alors que ceux contenant des particules d'oxydes de cérium restent macroscopiquement homogènes. En effet, ces particules de silice apparaissent être trop grosses pour s'insérer profondément entre les chaînes de PAA, ainsi, lorsque l'on sèche le système, elles se retrouvent confinées entre les brosses de PAA des micelles ce qui va provoquer des contraintes fortes sur le polymère. Cette perte au niveau de l'entropie de conformation du système, n'est, dans ce cas là, pas compensée par les interactions attractives éventuelles entre la silice et le PAA, et ce, même à pH acide. Le système ne peut alors minimiser son énergie libre qu'au travers une agrégation des particules et/ou leur expulsion [3]. En revanche, les particules d'oxyde de cérium, plus petites, affectent beaucoup moins l'entropie du système et viennent même soulager les tensions de surface entre les deux microdomaines. Le confinement de ces particules au sein de la brosse de PAA devient donc, globalement, favorable énergétiquement. Ce phénomène sera discuté plus en détail à l'issue de la partie consacrée à l'étude des systèmes lamellaires avec oxyde de cérium (partie II-1). Il fera notamment l'objet d'un calcul de coût énergétique de compression de brosse de PAA gonflée dans le cas d'une configuration planaire.

Conclusion sur les systèmes sphériques

Dans cette partie nous montrons que la structure des mélanges de particules avec la phase sphérique de PS-b-PAA dispersée dans l'eau dépend essentiellement des interactions entre les différents objets. Le rôle du pH est ici primordial puisque ce paramètre définit à la fois l'état de surface des particules et le degré d'ionisation des brosses de PAA, qui dictent la nature de ces interactions. Ainsi, pour des pH acides, nous observons globalement des forces attractives entre les particules et entre les micelles elles-mêmes mais également la formation de

liaisons hydrogènes entre ces deux éléments. Cette situation provoque alors une floculation des colloïdes et conduit finalement le système à démixer. Quel que soit le type de particules utilisées toutefois, nous pouvons obtenir des dispersions homogènes et transparentes lorsque le rapport $\alpha_{B/A}$ est monté, par l'ajout de soude, à une valeur supérieure à 0,3. Dans le régime de concentration étudié, cette valeur de $\alpha_{B/A}$ correspond à un pH de l'ordre de 5,7 dans les mélanges avec la silice et 6 avec l'oxyde de cérium. Au-delà de ces valeurs de pH, les charges négatives présentes sur la surface des particules et sur le PAA sont suffisantes pour induire des forces coulombiennes répulsives qui vont stabiliser le mélange.

Bien qu'il soit possible d'obtenir des dispersions homogènes avec les deux types de particules, nous observons que ces systèmes ne se comportent pas de la même façon lors du séchage. En effet, dans les conditions très concentrées qui résultent de l'évaporation de l'eau, l'entropie conformationnelle du système tient un rôle prédominant sur l'agencement final du matériau. Ainsi, la frustration des chaînes de PAA est d'autant plus importante que les particules sont grosses. Ce phénomène, couplée à une affinité insuffisante des particules de silice pour le PAA, provoque une séparation de phase des dispersions de phase sphérique mélangée avec ces particules lors du séchage. En revanche, les particules d'oxyde de cérium, qui sont plus petites, restent confinées au sein des brosses de PAA après évaporation totale de l'eau.

Ce résultat obtenu avec ces particules d'oxyde de cérium démontre qu'il est possible d'incorporer de manière sélective des particules dans les brosses de PAA d'une phase sphérique via son gonflement dans l'eau. On peut noter, également que nous pouvons incorporer une grande quantité de particules dans la phase (nous sommes montée jusqu'à $\Phi_{PAA}(CeO_2) = 0,47$ soit une fraction volumique totale en oxyde de cérium de 41%) sans pour autant affecter la forme et le rayon des sphères de PS. Par ailleurs, nous montrons, à l'aide d'analyses en DXPA et en microscopie électronique, que dans ces conditions, les particules se localisent préférentiellement à l'interface entre le PS et le PAA. Nous attribuons ce phénomène à une minimisation des tensions interfaciales qu'engendre cette situation. Un autre aspect intéressant de cette approche, est qu'il est possible de modifier la taille des domaines constitués du PAA et des particules d'oxyde de cérium du nanocomposite final, en jouant simplement sur la concentration de particules introduites dans le système. Nous mesurons des tailles caractéristiques entre les centres des sphères de PS allant de 22,4 nm, sans particules, jusqu'à

36,5 nm pour $\Phi_{\text{PAA}}(\text{CeO}_2) = 0,47$. Enfin, nous observons que sur un intervalle de concentration en particules, les tailles caractéristiques entre les centres des sphères de PS mesurées en DXPA semblent bien plus élevées que celles prédites théoriquement. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le pH est important. Nous attribuons ce comportement, ainsi que l'aspect plus général des spectres obtenus en DXPA, à la présence d'agrégats de micelles dans le matériau. Ces agrégats seraient détruits par une forte concentration en oxyde de cérium à pH acide. Nous n'excluons pas non plus la possibilité que ce phénomène résulte d'un « artefact » lié à l'analyse DXPA. En effet, la localisation poussée des particules autour des cœurs sphériques de PS pourrait engendrer un facteur de forme des micelles plus complexe.

II- Système lamellaire

La phase lamellaire de PS-b-PAA dans l'eau présente un comportement bien différent de celui de la phase sphérique. Nous avons, en effet, observé que, quel que soit le pH, le gonflement de cette phase sature à partir d'un certain ajout d'eau. Ce phénomène peut avoir des conséquences notables au niveau de l'incorporation des particules puisque contrairement au système sphérique, le domaine hydrophile a ici une taille limitée et une densité relativement importante en PAA.

Dans la première partie, nous nous intéressons aux contraintes nouvelles qu'entraîne ce surcroît de confinement. Pour ce faire, nous proposons une description quantitative de l'incorporation des particules dans le domaine gonflé de PAA en nous appuyant, principalement, sur le modèle thermodynamique de brosses polyélectrolytes à l'équilibre, présenté dans le premier chapitre.

La deuxième partie est consacrée à la préparation et à l'analyse des dispersions de phase lamellaire mélangées aux particules dans l'eau. La phase lamellaire étant blanche et opaque dans l'eau, les seules observations au niveau macroscopique se révèlent moins intéressantes que dans le cas des systèmes sphériques et nous devons alors les approfondir par des analyses plus fines en DXPA. Des analyses quantitatives des spectres des échantillons nous permettent, notamment, de déterminer l'évolution des concentrations en particules dans les différentes phases du système en fonction du pH. Nous complétons également ces analyses par des observations en microscopie électronique grâce à la technique de cryofracture.

Enfin, dans la troisième partie nous étudions la structure des mélanges après leur séchage grâce à des observations en microscopie électronique et des analyses en DXPA.

II-1 L'incorporation des particules dans les domaines de PAA de la phase lamellaire

Dans cette partie nous cherchons à évaluer la possibilité pour une particule d'être incorporée dans le domaine hydrophile de la phase lamellaire dispersée dans l'eau. Dans la partie III-1-1 du chapitre 2, nous avons vu que le gonflement de la phase lamellaire étudiée sature dans l'eau en dessous d'une concentration C_{dib}^* en copolymère qui dépend du paramètre $\alpha_{B/A}$. En effet, il a été observé que les brosses planes de PAA restent en contact quel que soit leur degré de gonflement. Dans le régime saturé, la taille du domaine constitué du PAA gonflé d'eau prend alors sa valeur maximale qui est égale à deux fois la hauteur de ces brosses à l'équilibre (schéma présenté sur la figure 4-17). Cette hauteur des brosses L_0 peut être décrite théoriquement par le modèle thermodynamique de brosses polyélectrolytes à l'équilibre que nous avons introduit dans la partie II-2 du chapitre présentation des systèmes [4,5]. Ce modèle décrit la hauteur de brosse comme résultant de l'équilibre entre trois composantes : la pression osmotique des monomères P_m , la force élastique de rappel des chaînes de polymère P_{elast} et enfin la pression osmotique des contre-ions confinés dans la brosse P_{osm} . C'est en s'appuyant sur ce concept que nous élaborons une description quantitative de l'incorporation des particules.

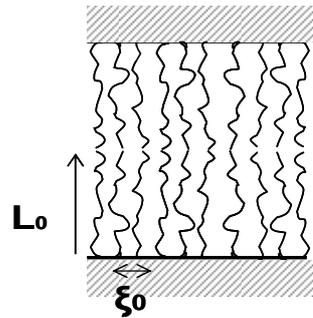


Figure 4-17 : Phase lamellaire gonflée à saturation. La taille du domaine de PAA vaut alors deux fois la hauteur de brosses à l'équilibre L_0 .

Un des effets importants de la saturation en gonflement est que le domaine hydrophile, destiné à accueillir les particules, est toujours relativement dense en chaînes de PAA. Le polymère peut alors induire une force répulsive d'origine stérique sur les particules et gêner leur entrée dans la phase. Nous considérons ainsi que, pour se placer dans le microdomaine de PAA gonflé d'eau, les particules doivent compresser les brosses de PAA comme schématisé sur la figure 4-18. Dans notre approche nous faisons également l'approximation que la période caractéristique de la phase lamellaire ne varie pas lors de ce

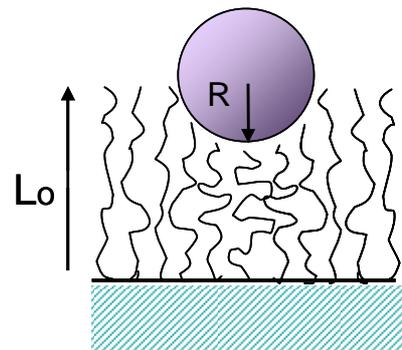


Figure 4-18: Schéma illustrant la compression d'une brosse plane de polymère initialement à l'équilibre, par une particule de rayon R .

processus. Une condition qui sera justifiée expérimentalement dans le cas de particules de silice (partie II-2-2-1). La profondeur de pénétration de la particule dans la brosse est donc égale à son rayon R et les chaînes de PAA sont alors comprimées jusqu'à une hauteur minimale $L_0 - R$. Deux conséquences résultent de cette situation : premièrement, elle impose une limite de taille aux objets incorporables dans la phase. Deuxièmement, les particules doivent fournir un travail pour pousser les chaînes de PAA hors de leur position d'équilibre. Ces deux aspects sont développés et discutés dans les parties suivantes.

II-1-1 Condition sur le volume des particules

Le fait que les brosses de PAA ne puissent pas s'écarter au-delà d'une taille $2L_0$ lors du gonflement, interdit complètement l'entrée des particules qui possèdent une taille trop importante. On comprend aisément, en effet, qu'un objet ne peut être incorporé qu'à la condition que son volume total soit inférieur au volume accessible dans la brosse. Le volume maximal V_{\max} que peut occuper une particule de rayon R dépend non seulement de l'écartement entre deux lamelles mais également du volume propre des segments de PAA. On peut ainsi écrire que :

Equation 4-2 :

$$V_{\max} = \pi R^2 \left(L_0 - \frac{Na^3}{\xi_0^2} \right)$$

avec N le nombre total de monomères d'une chaîne de PAA, a^3 le volume d'un monomère et ξ_0 la distance moyenne entre les chaînes. La condition volumique d'entrée des particules dans le système se traduit ainsi par l'inégalité :

Equation 4-3 :

$$\frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi R^3 \leq \pi R^2 \left(L_0 - \frac{Na^3}{\xi_0^2} \right)$$

Après simplification nous obtenons finalement :

Equation 4-4 :

$$R \leq \frac{3}{2} \left(L_0 - \frac{Na^3}{\xi_0^2} \right)$$

Nous avons vu, par ailleurs, qu'un des paramètres qui nous permet de modifier la hauteur de brosse L_0 est sa fraction de charge f . On peut prédire la condition d'entrée des particules sur R en fonction de f sur l'intervalle $[0,1 ; 1]$, en remplaçant L_0 dans l'inégalité précédente par son expression dans le régime osmotique (OsB) de brosse polyelectrolyte sans sel :

Equation 4-5 :
$$L_{0,OsB} = Na f^{1/2}$$

Ce qui nous permet de déterminer l'inégalité :

Equation 4-6 :
$$R \leq \frac{3}{2} Na \left(f^{1/2} - \frac{a^2}{\xi_0^2} \right)$$

Sur la figure 4-19, est tracée l'évolution du rayon limite R_L des particules incorporables en fonction de f et en prenant $a = 0,43$ nm, $N = 97$ et $\xi_0 = 1,37$ nm (Ces deux dernières valeurs étant déterminées expérimentalement dans le chapitre 2). Pour un rayon R inférieur au rayon limite R_L , une particule a théoriquement suffisamment d'espace dans le domaine de PAA de la phase pour pouvoir y entrer alors que pour un rayon strictement supérieur à R_L , cet espace devient trop restreint. Il faut noter que cette condition d'accessibilité est nécessaire à l'incorporation des particules mais, comme nous le verrons dans la partie suivante, n'est pas suffisante.

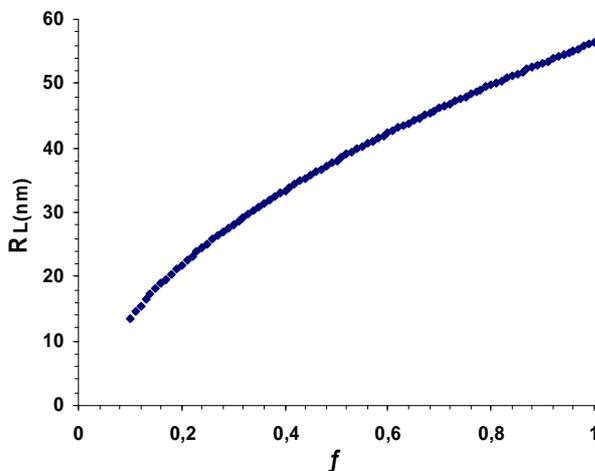


Figure 4-19: Evolution du rayon limite R_L en fonction de la fraction de charge des chaînes de PAA pour une phase lamellaire avec $a = 0,43$ nm, $N = 97$ et $\xi_0 = 1,37$ nm. A une fraction de charge f donnée, si une particule présente un rayon R supérieur à R_L , elle est alors trop grande pour entrer dans le domaine de PAA de la phase lamellaire.

Nous pouvons observer sur le graphe que ce rayon limite s'élève à 13,6 nm pour $f = 0,1$ et monte jusqu'à 56,4 nm pour $f = 1$. On remarque, ainsi, qu'un changement de fraction de charge des brosses de PAA peut avoir des répercussions très importantes sur l'accessibilité des particules dans ce système. En outre, ces calculs indiquent que, quelles que soient les valeurs de f comprises entre 0,1 et 1, aucune particule d'un rayon supérieur à 56,4 nm ne peut entrer dans la phase. Elle est en revanche accessible à toutes les particules d'un rayon inférieur à 13,6 nm.

Expérimentalement, cependant, nous n'avons pas directement accès à l'évolution de la hauteur de brosse à l'équilibre en fonction de f . En revanche, nous avons déterminé dans la partie III-1-2 du chapitre 2, que pour le système lamellaire étudié, L_0 suit avec $\alpha_{B/A}$ une loi de puissance d'exposant 0,16. De plus, nous avons déterminé une hauteur de brosse de 15,8 nm pour $\alpha_{B/A} = 0$ (déduite de la période d_0 de la phase valant 54 nm). En se référant à ces valeurs expérimentales, nous pouvons tracer une évolution de R_L en fonction de $\alpha_{B/A}$ qui correspond plus précisément au cas des mélanges sur lesquels nous travaillons. Cette courbe est présentée sur la figure 4-20. Les lignes en pointillés indiquent les rayons moyens des particules de silice et d'oxyde de cérium. Nous pouvons observer que les deux catégories de particules disposent d'un rayon suffisamment petit pour pouvoir être incorporées dans le microdomaine gonflé de PAA, quelle que soit la valeur de $\alpha_{B/A}$.

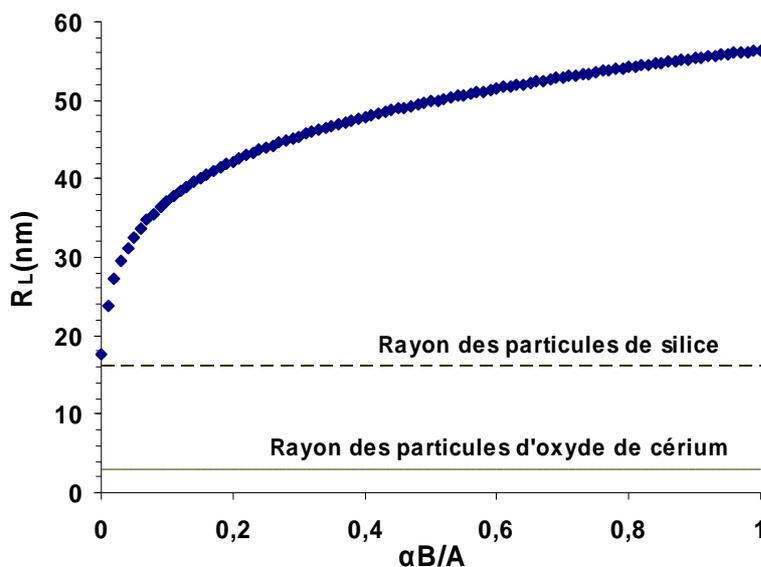


Figure 4-20: Evolution du rayon limite R_L en fonction de la fraction chimique $\alpha_{B/A}$ pour une phase lamellaire avec $a = 0,43$ nm, $N = 97$ et $\xi_0 = 1,37$ nm. A une fraction $\alpha_{B/A}$ donnée, si une particule présente un rayon R supérieur à R_L , elle est alors trop grande pour entrer dans le domaine de PAA de la phase lamellaire. Les lignes en pointillés indiquent les rayons moyens des particules de silice et d'oxyde de cérium.

II-1-2 Calcul du travail de compression des brosses planes

Avoir suffisamment d'espace dans la phase n'est pas la seule condition nécessaire à l'incorporation d'une particule. Une certaine énergie doit également être fournie au système pour que l'objet puisse compresser les brosses de PAA et se positionner dans le microdomaine, comme illustré sur le schéma 3-18 (b). Dans cette partie, nous souhaitons déterminer l'ordre de grandeur de ce coût énergétique de compression des brosses pour une particule en fonction de son rayon et de la fraction de charge du PAA. Cette donnée nous permettra de juger de la vraisemblance d'un tel phénomène dans nos systèmes.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la hauteur de brosse à l'équilibre L_0 d'une brosse de PAA sans particule est telle qu'elle permet au système de satisfaire à l'équilibre des pressions osmotiques : $P_m(L_0) + P_{elast}(L_0) + P_{osm}(L_0) = 0$. Lorsque les brosses sont compressées par l'entrée d'une particule, leur hauteur L devient inférieure à L_0 ce qui a pour conséquence de briser l'équilibre entre ces trois composantes. Cette situation n'est donc thermodynamiquement acceptable que si nous introduisons une quatrième pression P_{comp} pour compenser ce déplacement. Nous avons, alors, pour L strictement inférieure à L_0 :

Equation 4-7 :
$$P_m(L) + P_{elast}(L) + P_{osm}(L) = P_{comp}(L) \neq 0$$

En intégrant la pression osmotique P_{comp} sur le volume « déplacé » par la particule dans la brosse, jusqu'à sa position finale dans le système, nous pouvons calculer le travail total qui est effectué pour compresser les chaînes de PAA (voir sur la figure 4-21). On peut alors écrire que :

Equation 4-8 :
$$W_{comp} = \iiint_V P_{comp} dV = \iiint_V P_m dV + \iiint_V P_{elst} dV + \iiint_V P_{osm} dV$$

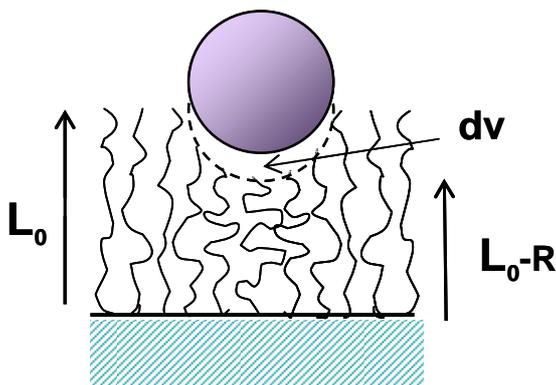


Figure 4-21: Déplacement d'une particule de rayon R compressant la brosse de PAA initialement à l'équilibre. Lorsque la particule pénètre une longueur dL de brosse, elle « déplace » un volume dv .

Dans le cas d'une particule sphérique, la hauteur L de compression des brosses dépend de la position r par rapport à l'axe perpendiculaire au plan de la lamelle et passant par le centre de la particule. Dans le but de simplifier les calculs, nous assimilons désormais la particule à un cube d'arête de longueur $2R$ (illustration sur la figure 4-22). Le volume du cube étant plus important que celui de la sphère qui y est inscrite, le travail de compression d'un cube d'arête $2R$ sera légèrement surévalué par rapport à celui d'une sphère de rayon R . Cependant, cette approximation nous permet d'alléger significativement les calculs nécessaires à la résolution des intégrales sans modifier, pour autant, l'ordre de grandeur des résultats. Remarquons également que si les particules de silice que nous étudions sont bien sphériques, ce n'est pas le cas de celles d'oxyde de cérium, constituées d'un assemblage de cristallites. Dans ce dernier cas, faire l'approximation que les particules sont de forme cubique semble ainsi tout aussi justifié que de les considérer comme sphériques.

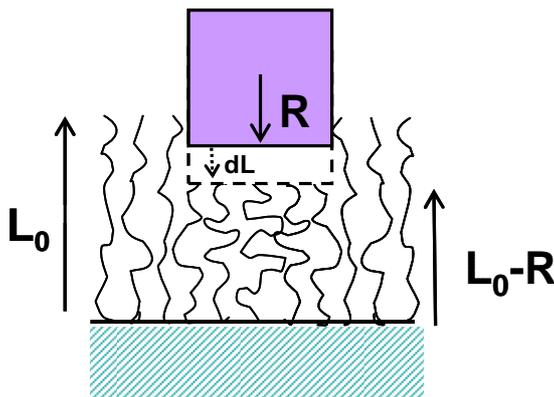


Figure 4-22: Schéma illustrant la compression d'une brosse plane de polymère initialement à l'équilibre, par un cube d'arête $2R$.

En considérant la particule cubique, la brosse de PAA est alors comprimée depuis sa position d'équilibre jusqu'à une hauteur $L_0 - R$ constante sur la surface $(2R)^2$. On peut donc simplifier les intégrales des pressions osmotiques de la manière suivante :

Equation 4-9 :

$$\iiint_V PdV = (2R)^2 \int_{L_0 - R}^{L_0} P(L)dL$$

Nous pouvons calculer chaque intégrale grâce aux expressions connues des différentes pressions osmotiques du système :

- **Contribution élastique :**

La pression élastique s'exprime comme :

Equation 4-10 :
$$P_{\text{elast}} = -k_B T \frac{L}{Na^2 \xi_0^2}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. En intégrant cette expression par rapport à la hauteur parcourue lors de la compression, nous pouvons calculer la contribution élastique au travail de compression notée W_{elast} :

Equation 4-11 :
$$W_{\text{elast}} = (2R)^2 \int_{L_0-R}^{L_0} P_{\text{elast}}(L) dL = k_B T \frac{2R^3}{Na^2 \xi_0^2} (R - 2L_0)$$

On note que W_{elast} est négatif puisque $2L_0 > R$. Ce signe traduit le fait que la force de rappel élastique favorise la compression des brosses de PAA.

- **Contribution de la pression osmotique des monomères :**

La pression osmotique des monomères s'exprime par un développement du Viriel aux coefficients d'interactions à deux et à trois corps, τ et ω respectivement :

Equation 4-12 :
$$P_m = k_B T \left(\frac{\tau}{2a^3} \left(\frac{Na^3}{L\xi_0^2} \right)^2 + \frac{\omega}{3a^3} \left(\frac{Na^3}{L\xi_0^2} \right)^3 \right)$$

Nous posons $b = Na^3/\xi_0^2$. Après intégration, nous obtenons la contribution de la pression osmotique des monomères W_m :

Equation 4-12 :

$$W_m = (2R)^2 \int_{L_0-R}^{L_0} P_m(L) dL$$

$$W_m = k_B T 4R^3 \left[\frac{\tau}{2a^3} b^2 \left(\frac{1}{L_0(L_0-R)} \right) - \frac{\omega}{6a^3} b^3 \left(\frac{R-2L_0}{L_0^2(L_0-R)^2} \right) \right]$$

• **Contribution de la pression osmotique des contre-ions sans électrolyte :**

En l'absence d'électrolyte, la pression osmotique des contre-ions est directement proportionnelle à leur concentration C_{ci} qui, elle-même, dépend de la fraction de charge effective f :

Equation 4-13 :

$$P_{osm} = k_B T C_{ci} = k_B T \frac{Nf}{(L\xi_0^2 - Na^3)}$$

Pour tenir compte de la condensation de Manning-Oosawa et relier f à la fraction de dissociation chimique α , nous considérons ici que, comme dans un système dilué en polymères, deux charges présentes sur les chaînes de PAA ne peuvent coexister lorsque la distance théorique $L/N\alpha$ les séparant est inférieure à la longueur de Bjerrum $l_B = e^2/4\pi\epsilon k_B T$. Ainsi, lorsque $L/N\alpha \geq l_B$, nous avons simplement $f = \alpha$. En revanche, lorsque $L/N\alpha \leq l_B$, f dépend de L et vaut $f = L/Nl_B$. Ce phénomène nous conduit à distinguer trois cas pour l'intégration de P_{osm} :

- Si $L_0 - R \geq l_B N\alpha$, alors, le phénomène de condensation des contre-ions n'apparaît pas lors de la compression et nous aurons :

Equation 4-14 :

$$W_{osm} = (2R)^2 \int_{L_0 - R}^{L_0} k_B T \frac{N\alpha}{(L\xi_0^2 - Na^3)} dL$$

$$W_{osm} = k_B T (2R)^2 \frac{N\alpha}{\xi_0^2} \ln \left(\frac{L_0 - b}{L_0 - R - b} \right)$$

- Si $l_B N\alpha \geq L_0$, alors, les brosses de PAA sont affectées par le phénomène de condensation du début à la fin de la compression et nous pouvons donc écrire que :

Equation 4-15:

$$W_{osm} = (2R)^2 \int_{L_0 - R}^{L_0} k_B T \frac{L}{l_B (L\xi_0^2 - Na^3)} dL$$

$$W_{osm} = k_B T (2R)^2 \frac{1}{l_B \xi_0^2} \left(R - b \ln \left(1 + \frac{R}{L_0 - b} \right) \right)$$

- Enfin, si $L_0 \geq l_B N \alpha \geq L_0 - R$, les deux régimes sont rencontrés lors de la compression. Lorsque L est compris entre L_0 et $l_B N \alpha$, nous nous plaçons dans la situation pour laquelle $f = \alpha$ et lorsque L est compris entre $l_B N \alpha$ et $L_0 - R$, le phénomène de condensation impose $f = L/Nl_B$. Par conséquent, l'intégrale doit tenir compte de ces deux intervalles et nous avons alors :

Equation 4-16:

$$W_{osm} = (2R)^2 \int_{L_0 - R}^{l_B N \alpha} k_B T \frac{L}{l_B (L \xi_0^2 - N a^3)} dL + (2R)^2 \int_{l_B N \alpha}^{L_0} k_B T \frac{N \alpha}{(L \xi_0^2 - N a^3)} dL$$

$$W_{osm} = k_B T (2R)^2 \left(\frac{1}{l_B \xi_0^2} \left(b \ln \left(\frac{l_B N \alpha - b}{L_0 - R - b} \right) - L_0 + R + l_B N \alpha \right) + \frac{N \alpha}{\xi_0^2} \ln \left(\frac{L_0 - b}{l_B N \alpha - b} \right) \right)$$

Au final, nous calculons le travail total de compression d'une brosse de PAA par l'objet cubique en additionnant les trois contributions : $W_{comp} = W_m + W_{elast} + W_{osm}$. En prenant les valeurs théoriques de L_0 , telles que $P_m(L_0) + P_{elast}(L_0) + P_{osm}(L_0) = 0$, nous pouvons alors déterminer W_{comp} en fonction de R et en fonction de α . Sur la figure 4-23, est tracée l'évolution de $W_{comp}/k_B T$ en fonction de R pour $\alpha = 0$; $\alpha = 0,4$ et $\alpha = 1$. Notons que sur ce graphe, l'échelle pour $W_{comp}/k_B T$ est logarithmique alors que l'échelle pour R est linéaire.

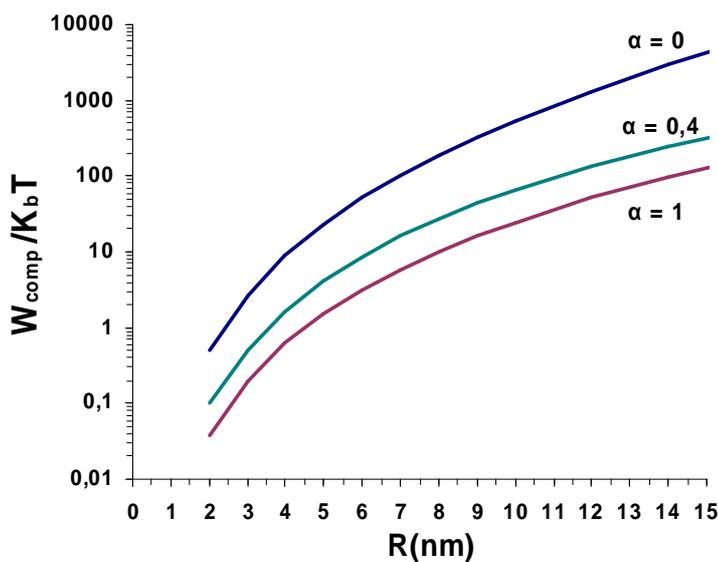


Figure 4-23 : Evolution du travail de compression d'une brosse plane $W_{comp}/k_B T$ par une particule cubique, en fonction de sa demi-arrête R et pour $\alpha = 0$; $\alpha = 0,4$ et $\alpha = 1$.

On observe, tout d'abord, que le travail de compression des brosses augmente très rapidement avec le rayon de l'objet, et ce, quelle que soit la fraction de dissociation chimique. Nous voyons, pour $\alpha = 0$ par exemple, que le coût énergétique pour une particule de rayon R égal à 2 nm est de 0,5 k_BT alors qu'il s'élève à une valeur considérable de 1400 k_BT pour une particule de rayon $R = 15$ nm. La taille des particules s'avère donc être bien un paramètre essentiel à considérer pour réaliser leur incorporation dans une phase lamellaire de PS-b-PAA gonflée à saturation dans l'eau. Ce constat fait ainsi apparaître une différence importante avec le cas de la phase sphérique qui ne présente pas de limite à son gonflement. On remarque également que la fraction de dissociation chimique a un effet sur le travail de compression. Ces calculs indiquent notamment que ce coût énergétique est d'autant plus faible que la brosse de PAA est chargée. Pour $R = 10$ nm, par exemple, nous voyons que le travail diminue de 538 à 25 k_BT lorsque α est monté de 0 à 1. Ceci traduit le fait qu'il est plus « facile » de compresser ces brosses lorsqu'elles sont très étendues, à forte fraction de charge. En outre on peut observer que cet effet de la charge est d'autant plus important que le rayon de la particule est grand.

II-1-3 Discussion

Ces considérations théoriques sur l'incorporation des particules dans une phase lamellaire gonflée font apparaître deux éléments importants. Le phénomène de saturation du gonflement de la phase impose, d'une part, que les particules soient suffisamment petites pour pouvoir s'insérer entre les lamelles de PS et, d'autre part, qu'elles puissent compresser les brosses de PAA. Dans ce dernier cas, nous avons estimé que le coût énergétique d'une telle compression, pouvait se révéler non négligeable pour les plus grosses particules. Les particules de silice que nous étudions sont particulièrement concernées par ces limitations. En effet, ces objets colloïdaux présentent un rayon de 7,7 nm qui est relativement grand par rapport à la taille du microdomaine hydrophile de la phase. On peut ainsi remarquer sur la figure 4-23, que l'incorporation d'une particule de silice nécessiterait d'appliquer un travail de l'ordre de 10 à 190 k_BT sur une brosse de PAA selon sa fraction de charge. Même s'il s'agit là d'une approximation, ces valeurs sont trop importantes pour autoriser une insertion de la silice dans le PAA gonflé sans contrepartie énergétique. Dans le chapitre 3, nous avons vu qu'il existait une interaction attractive entre silice et PAA pour des pH inférieur à environ 5. Nous les attribuons essentiellement à la formation de liaisons hydrogènes entre les fonctions silanols

présentes à la surface des particules et les fonctions acides carboxyliques du polymère. Dans la littérature, il est très difficile de trouver des valeurs précises concernant l'énergie d'une liaison hydrogènes entre une surface de silice et du PAA. Néanmoins, dans le cas de l'adsorption de l'acide éthanoïque, qui présente une seule fonction acide carboxylique, sur une particule de silice, il a pu être mesuré une énergie libre d'adsorption de l'ordre de $1,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui équivaut à $0,785 \text{ k}_B\text{T}$ par liaison [6]. En utilisant cette valeur et en supposant que toutes les fonctions silanols d'une particule peuvent interagir avec le PAA, nous pouvons estimer l'apport énergétique global des interactions à très bas pH (proche du point isoélectrique de la silice à $\text{pH} = 2$). Il a en effet été déterminé que la densité surfacique des silanols à la surface d'une particule de silice amorphe était en moyenne de $4,6 \text{ fonction/nm}^2$ au point isoélectrique [7]. Dans notre cas, les particules possèdent un rayon de $7,7 \text{ nm}$ soit une surface de 745 nm^2 . On peut donc estimer à 3427 le nombre de fonctions présentes à la surface de la particule c'est à dire à 1713 sur la demie sphère de silice en contact avec une des brosses de PAA. Cette estimation n'est néanmoins valable qu'à un pH acide de 2. Lorsque le pH est monté, les fonctions silanols sont rapidement déprotonées par les ions OH^- que l'on ajoute en solution. On peut, alors évaluer le gain énergétique total permis par l'adsorption des chaînes de PAA d'une brosse sur la particule à $1343 \text{ k}_B\text{T}$. Ces calculs nous indiquent donc que les interactions attractives entre la silice et le PAA pourraient vraisemblablement permettre aux particules de compenser le coût de compression des brosses aux faibles pH. En revanche, pour des pH supérieurs à 5, c'est-à-dire lorsque nous nous plaçons dans le régime d'interactions répulsives entre ces deux éléments, il paraît improbable que les particules puissent rentrer dans le système lamellaire.

Dans le cas des particules d'oxyde de cérium, la probabilité d'incorporation semble beaucoup plus grande quel que soit le pH. En effet, nous observons sur la figure 4-22 que le coût énergétique de compression d'une brosse par une particule de rayon égal à 3 nm s'élève entre $0,2$ à $3 \text{ k}_B\text{T}$ en fonction du pH. Cela suggère donc que ces particules pourront plus facilement s'introduire dans la phase et, en particulier, à pH acide pour lequel nous envisageons également la formation de liaisons hydrogènes avec le PAA.

Bien que le phénomène de saturation en gonflement de la phase lamellaire impose des contraintes notables en ce qui concerne l'incorporation des particules, nous estimons donc que celle-ci reste tout à fait réalisable avec les systèmes que nous étudions. Dans les parties

suivantes, consacrées à l'étude expérimentale de ces mélanges, nous tacherons d'identifier dans quelle mesure les structures des systèmes suivent ces prédictions.

II-2 Structure des mélanges dans l'eau

II-2-1 Préparation et aspect macroscopique des mélanges

II-2-1-1 Cas des mélanges avec les particules de silice

Nous préparons dans l'eau plusieurs mélanges contenant 5% en masse de copolymère et 0,5% en masse de silice pour différentes valeurs de $\alpha_{B/A}$. Cinq échantillons sont préparés à $\alpha_{B/A} = 0,02 ; 0,2 ; 0,6 ; 0,8$ et 1 grâce à des ajouts de soude. Nous préparons également un échantillon à $\alpha_{B/A} = 0$ dans lequel le pH est descendu jusqu'à 1,2 par un ajout d'acide chlorhydrique. Pour ce régime de concentrations en copolymère nous nous plaçons en dessous de C_{dib}^* , la concentration de saturation en gonflement, ce qui signifie qu'une partie de l'eau du système ne pourra pas s'introduire dans le domaine hydrophile de la phase et formera alors une phase surnageante. Dans chaque cas, nous commençons par réduire le fondu ordonné en poudre avant de le disperser dans l'eau contenant la soude ou l'acide chlorhydrique. Nous ajoutons ensuite le sol de silice. Enfin, les échantillons sont maintenus sous agitation mécanique pendant une nuit avant d'être observés.

L'aspect macroscopique final des mélanges est identique à celui des dispersions de phase lamellaire sans particule. On observe, en effet, que les systèmes sont démixés en une phase inférieure blanche et visqueuse, riche en copolymère, et une phase supérieure transparente liquide, riche en eau. De plus, leur aspect ne varie que très peu avec le pH. On remarque toutefois, que le volume de la phase blanche, riche en copolymère, est plus important dans les échantillons préparés à $\alpha_{B/A}$ supérieur ou égal à 0,2 que pour ceux préparés à $\alpha_{B/A}$ égal à 0 ou 0,02. Ce phénomène est une conséquence de la variation du degré de gonflement des brosses de PAA avec leur taux d'ionisation. Comme décrit dans le chapitre 2 partie III-1-2, le gonflement des brosses de PAA dans le régime saturé en eau est, en effet, croissant avec la charge du polymère que l'on modifie par les ajouts de soude. Ce comportement n'est donc pas affecté par la présence des particules de silice.

L'observation de l'aspect macroscopique des échantillons ne nous permet donc pas, ici, de caractériser directement l'état et la situation des particules de silice dans le système. Pour ce

faire, il est nécessaire de s'appuyer sur des analyses en DXPA, qui seront présentées dans la partie II-3.

II-2-1-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium

Nous préparons dans l'eau des mélanges contenant 1% en masse de copolymère et 3,5% en masse d'oxyde de cérium pour quatre valeurs de $\alpha_{B/A}$: 0 ; 0,2 ; 0,6 et 0,8. Dans chacun de ces échantillons le paramètre $\alpha_{B/A}$ est ajusté par des ajouts de soude. Comme dans le cas des mélanges avec les particules de silice, la concentration en copolymère est ici inférieure à la concentration de saturation C_{dib}^* , ce qui signifie que nous nous plaçons dans le régime saturé en eau. Dans chaque cas, nous commençons par réduire le fondu ordonné en poudre avant de le disperser dans l'eau contenant la soude. Nous ajoutons ensuite le sol d'oxyde de cérium. Enfin, les échantillons sont maintenus sous agitation mécanique pendant une nuit avant d'être observés.

L'aspect macroscopique des échantillons est également très proche de celui des dispersions de phase lamellaire sans particule (voir sur la figure 4-24). Cependant, on observe ici deux différences notables. La première est que toutes les dispersions sont colorées en jaune. Cette coloration est induite par la présence des particules d'oxyde de cérium qui sont naturellement jaunes. Ce qui est particulièrement remarquable, ici, est que les deux phases de chaque échantillon présentent cette coloration. Ceci indique ainsi que les particules sont à la fois présentes dans la phase riche en eau et dans la phase riche en copolymère de toutes les dispersions.



Figure 4-24 : Clichés montrant deux mélanges de phases lamellaire (1%) et de particules d'oxyde de cérium (3,5%) à $\alpha_{B/A} = 0$ en (a) ; à $\alpha_{B/A} = 0,2$ en (b) ; $\alpha_{B/A} = 0,6$ en (c).

On remarque néanmoins que la coloration jaune de la phase riche en copolymère est d'autant plus marquée que le rapport $\alpha_{B/A}$ est faible. Ce phénomène suggère que la concentration en particule est ainsi plus importante dans ces phases pour les échantillons

préparés à $\alpha_{B/A} = 0$ et 0,2 que pour ceux préparés à $\alpha_{B/A} = 0,6$ et 0,8. Cette observation est vérifiée quantitativement par des analyses en DXPA qui seront exposées dans la partie suivante.

Le deuxième aspect notable concernant ces dispersions, est que le volume de la phase riche en copolymère de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,2$ est, non seulement beaucoup plus important que celui de sa référence sans particule mais également beaucoup plus important que celui des mélanges préparés à des valeurs de $\alpha_{B/A}$ supérieures. Ce comportement est tout à fait inattendu puisqu'il va à l'encontre de l'évolution connue du gonflement des brosses de PAA en fonction de $\alpha_{B/A}$. En effet, comme on peut observer dans le cas des références sans particules ou celui des mélanges avec particules de silice, ce sont les phases riches copolymère des échantillons préparés à $\alpha_{B/A} = 0,6$ et 0,8 qui devraient présenter le volume le plus important puisque ce sont dans ces situations que les brosses de PAA sont les plus chargées, et, par conséquent, les plus gonflées. Il semble ainsi que les particules d'oxyde de cérium aient la faculté de favoriser la dispersion des phases lamellaires de PS-b-PAA pour certaines valeurs de $\alpha_{B/A}$. On peut remarquer qu'un tel phénomène est également pressenti dans le cas des mélanges avec des phases sphériques de ce copolymère. Des analyses en DXPA exposées dans la partie I-2-2-2, nous ont effectivement suggéré que la présence d'oxyde de cérium dans les mélanges pour des valeurs de $\alpha_{B/A}$ comparables permettait de réduire le nombre d'agrégats de micelles de PS-b-PAA. Pour expliquer ce phénomène, nous pensons que ces particules sont capables à pH acide d'empêcher la saturation du gonflement de phases ordonnées dans l'eau. Cette propriété pourrait être liée au caractère oxydant de l'oxyde de cérium à pH acide et sera discutée plus en détail dans la partie II du dernier chapitre.

Enfin, en observant l'aspect des échantillons sur une durée d'un mois, nous avons noté que toutes les dispersions restaient stables à l'exception de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ dont les particules flocculent au bout de trois semaines environ. En effet, pour $\alpha_{B/A} = 0$, le pH de l'échantillon est mesuré à 4,9, ce qui nous place dans le domaine d'instabilité des sols d'oxyde de cérium. Néanmoins une durée de stabilité de trois semaines est suffisante pour nous permettre de caractériser cet échantillon et en réaliser des séchages.

II-2-2 Analyse des mélanges en DXPA : Etat et distributions des particules dans les phases dispersées

II-2-2-1 Cas des mélanges avec les particules de silice

a- Spectres des échantillons en DXPA

Pour pouvoir être analysés en DXPA, les échantillons, présentés dans la partie II-2-1-1, sont introduits dans des capillaires en verre possédant un diamètre de 1,5 mm et une longueur d'une dizaine de centimètres. Ils sont ensuite centrifugés à une vitesse de 2000 tours par minute pendant une heure afin de bien séparer les deux phases que nous désirons étudier. Ces capillaires sont enfin laissés au repos pendant une semaine avant d'être analysés. Sur la figure 4-25, sont présentés les spectres de la phase supérieure, riche en eau, (en a), et de la phase inférieure, riche en copolymère (en b), de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,2$. Ces résultats sont représentatifs de ceux obtenus pour tous les autres échantillons. Sur la figure 4-25, est également montré, en guise de référence, le spectre d'une dispersion de phase lamellaire sans particule à $\alpha_{B/A} = 0,2$ (en c).

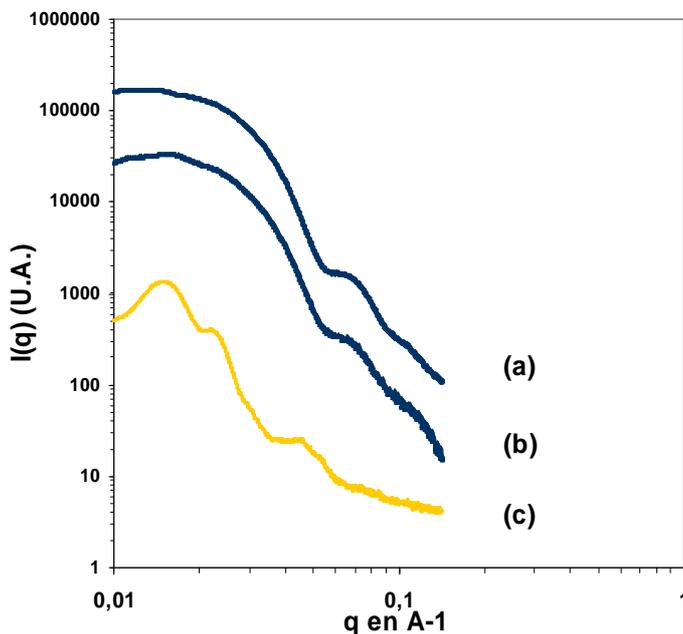


Figure 4-25 : (a) et (b) : Spectres DXPA obtenus sur un mélange diphasique de phases lamellaire et de particules de silice dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,2$. en (b) est présenté le spectre de la phase sédimentée riche en copolymère et en (a) le spectre du surnageant. (c) spectre d'une dispersion de phase lamellaire à $\alpha_{B/A} = 0,2$ sans particules.). Les spectres sont arbitrairement décalés en intensité par soucis de lisibilité.

On observe, tout d'abord, que dans chacune des deux phases, c'est le signal de la silice qui domine largement le spectre. Ainsi, le spectre de la phase supérieure (figure 4-25 (a)) est en tout point superposable avec le spectre d'un sol de silice stable (comme celui présenté sur la figure 3-3 dans le chapitre 3). C'est également le cas du spectre de la phase riche en polymère pour toutes les valeurs de vecteur d'onde q supérieures à $0,02 \text{ \AA}^{-1}$. On remarque néanmoins

qu'il apparaît une bosse autour de $q = 0,016 \text{ \AA}^{-1}$. Il s'agit ici de la contribution du pic de structure du deuxième ordre de la phase lamellaire gonflée. On note que la position de ce pic est exactement la même que celle mesurée pour la référence sans silice ce qui indique que la période de la phase et, par conséquent, la taille du domaine de PAA ne sont pas modifiées par l'ajout de particule. Ce premier niveau d'analyse des spectres nous permet donc d'affirmer que les particules sont présentes dans les deux phases des dispersions et, en particulier, dans celle contenant le copolymère, dans tous les échantillons étudiés. Pour approfondir cette caractérisation et, en particulier, déterminer les effets du paramètre $\alpha_{B/A}$ sur la situation des particules dans le système, nous entreprenons une étude quantitative en DXPA présentée dans la partie suivante.

b- Principe de l'analyse quantitative des particules par DXPA

La technique de diffusion des rayons X nous permet de déterminer la concentration en particules de silice dans un échantillon. En effet, en faisant l'approximation qu'à ce degré de dilution nous sommes en présence d'objets sphériques sans interactions, on peut écrire que [8 ;9] :

$$\text{Equation 4-17:} \quad I(q) = nV^2(\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Si}})^2 P(q)$$

Où n est la densité en nombre d'objet diffusant, V leur volume, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ et ρ_{Si} les densités électroniques respectives de l'eau et de la silice et $P(q)$ le facteur de forme des particules. De plus, nous avons observé, qu'aux concentrations étudiées, le signal des particules de silice domine les spectres dans chacune des deux phases des échantillons. En particulier, dans la phase contenant le copolymère, il existe un intervalle de vecteur d'onde, entre $q = 0,02$ et $0,05 \text{ \AA}^{-1}$, pour lequel l'intensité du signal relatif aux particules est de deux ordres de grandeur supérieur à celui relatif à la phase lamellaire. Sur cet intervalle nous pouvons donc raisonnablement négliger la contribution du copolymère à l'intensité totale du spectre. La détermination de l'intensité $I(q)$ pour un vecteur d'onde compris entre $0,02$ et $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ nous permet ainsi d'évaluer la concentration en particules de silice dans la phase contenant le système lamellaire. Expérimentalement, il convient de s'affranchir des termes d'absorption du

faisceau X par un échantillon et des effets de l'appareillage pour déterminer la valeur absolue de $I(q)$.

Pour ce faire, un étalonnage est tout d'abord réalisé afin de relier l'intensité d'un spectre d'une dispersion de silice à sa concentration. Cette étape est effectuée par l'analyse de quatre dispersions de concentrations connues, à savoir 0,1 %, 0,5 %, 1 % et 3 % en masse. Ces spectres ramenés à la concentration, à la transmission et à l'épaisseur des échantillons ainsi qu'au temps d'acquisition sont représentés sur la figure 4-26 * [10]. On peut remarquer que ces quatre spectres sont parfaitement confondus pour des valeurs de vecteurs d'onde situées entre 0,03 et 0,08 Å⁻¹ soulignant ainsi la linéarité de l'évolution de l'intensité du spectre avec la concentration d'une dispersion de silice sur cet intervalle. La superposition des spectres est moins bonne aux petits angles en raison de la position du pic de structure qui est modifiée par la dilution. Au-delà de $q = 0,08$ Å⁻¹ c'est le bruit de mesure qui devient suffisamment important pour affecter la précision de l'étalonnage. L'étalonnage de l'intensité est donc finalement effectué pour un vecteur d'onde compris entre 0,03 et 0,05 Å⁻¹.

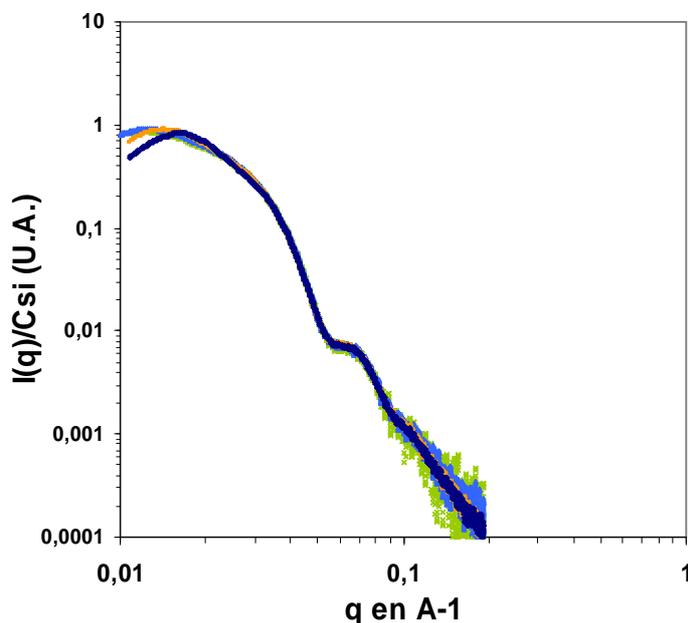


Figure 4-26 : Spectres DXPA de quatre dispersions de silice aux concentrations massiques 0,1 %, 0,5 %, 1 % et 3 %. Ces spectres sont ramenés à la concentration, à la transmission et à l'épaisseur des échantillons ainsi qu'au temps d'acquisition.

* Expérimentalement, il convient de s'affranchir des effets de l'appareillage et d'absorption du faisceau X par un échantillon pour mettre les spectres à l'échelle absolue. L'intensité mesurée s'exprime selon la relation $I_{mes}(q) = Tr.e.t.I(q)$ où Tr est le terme de transmission, e l'épaisseur de l'échantillon et t le temps d'acquisition. En outre, nous corrigeons préalablement les spectres étudiés en soustrayant l'intensité de diffusion d'un témoin. Dans notre cas, le témoin consiste en un capillaire rempli d'eau.

Sur la figure 4-27 est tracée l'intensité du spectre en $q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ en fonction de la concentration massique en particules. Les points mesurés sont disposés sur une droite passant par zéro et de coefficient 0,0696. En confrontant les intensités corrigées et relevées en $q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ lors de l'analyse des dispersions de silice et de phase lamellaire, à cette droite d'étalonnage, nous pouvons finalement déterminer la concentration correspondante en particules.

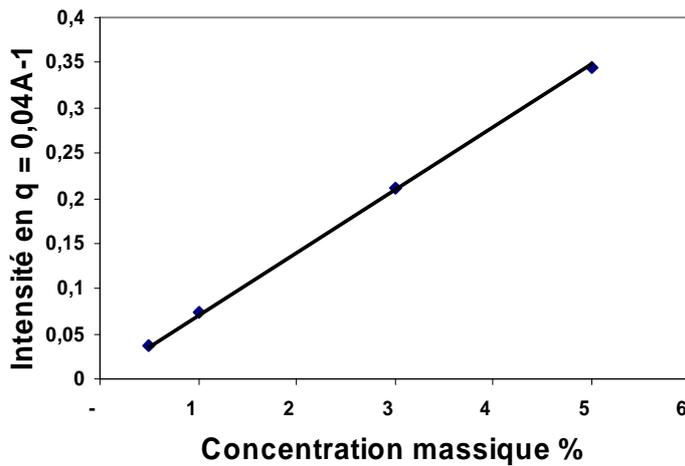
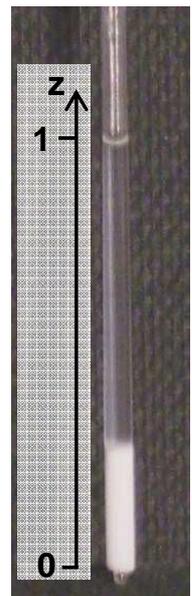


Figure 4-27 : Intensités en $q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ des spectres des dispersions d'étalonnages représentées en fonction de leur concentration. Ces points sont ajustés par une droite d'étalonnage passant par 0 de coefficient directeur 0,0696

c- Profils de concentration

Avant de s'intéresser aux effets du paramètre $\alpha_{B/A}$ sur la concentration des particules, nous avons tout d'abord voulu savoir comment celles-ci se distribuaient au sein même d'un échantillon. Il s'agit notamment de déterminer si la concentration mesurée est bien homogène dans chacune des deux phases étudiées. Comme décrit dans la partie II-3-2-1, les échantillons sont introduits dans un capillaire en verre pour être étudiés en DXPA. Nous effectuons ainsi plusieurs analyses des échantillons en « se déplaçant » le long des capillaires (sur la figure 4-28 suivant l'axe z). Sur la figure 4-29 est présentée la mesure des concentrations en particules en fonction de la position normalisée dans le capillaire pour l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$. La

Figure 4-28 : Capillaire de verre contenant un mélange de phase lamellaire dispersée dans l'eau avec des particules de silice. Ce capillaire a été centrifugé de façon à ce que la phase riche en copolymère sédimente au fond de l'échantillon (en blanc). La position $z = 0$ correspond au bas du capillaire alors que la position $z = 1$, au sommet de la phase supérieure, riche en eau.



position $z = 0$ correspond au bas du capillaire alors que la position $z = 1$, au sommet de la phase supérieure, riche en eau. Les quatre premiers points de positions $z = 0 ; 0,1 ; 0,2$ et $0,3$ sont alors situés dans la phase inférieure, riche en copolymère et les tous les points suivants dans la phase supérieure, riche en eau. La forme de ce graphe est qualitativement représentative de ce que l'on obtient pour les autres échantillons.

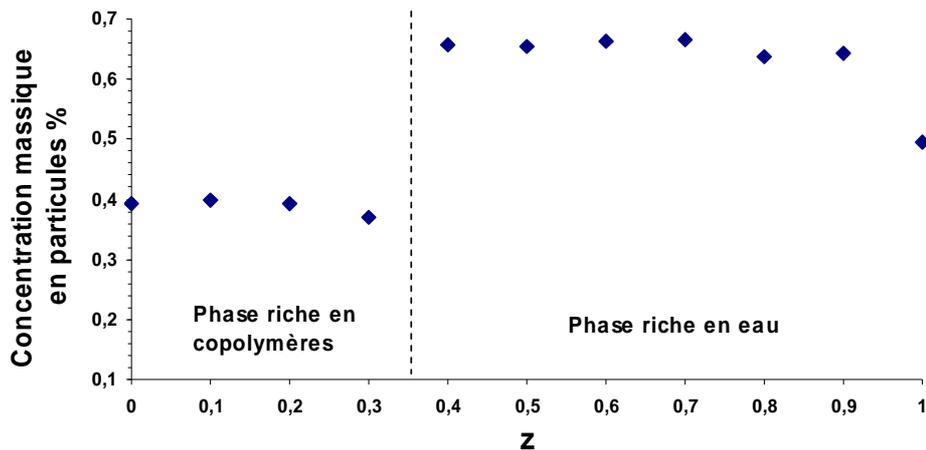


Figure 4-29 : Profil de concentration massique en silice dans un capillaire en verre contenant un mélange de phase lamellaire dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,8$ avec des particules de silice. La position $z = 0$ correspond au bas du capillaire alors que la position $z = 1$, au sommet de la phase supérieure, riche en eau.

On remarque tout d'abord que la concentration en particules de silice est relativement constante dans chacune des deux phases. Les concentrations massiques moyennes sont de $0,39 \pm 0,02\%$ dans la phase riche en copolymère et de $0,65 \pm 0,02\%$ dans la phase riche en eau. On peut cependant remarquer que la concentration mesurée à la position $z = 1$ est significativement plus basse que dans le reste de la phase. Cette observation s'explique par le fait qu'à cette position nous nous situons très près de l'interface entre l'eau et l'air, au niveau du ménisque concave formé par la surface de l'eau dans le capillaire. Dans cette partie de l'échantillon, le rayon X incident traverse donc une quantité plus faible d'eau contenant des particules ce qui fausse la mesure effectuée. Nous ne tiendrons ainsi pas compte de ce point dans la suite de cette étude. Nous mesurons donc des concentrations en particules homogènes dans toutes les situations considérées. Ceci justifie alors la démarche d'associer une unique concentration à chacune des phases étudiées, qui est, plus simplement, la concentration moyenne mesurée dans cette phase. Nous appelons C_{Si}^{inf} la concentration massique moyenne en

particules dans la phase inférieure et C_{Si}^{sup} la concentration massique moyenne en particules dans la phase supérieure. On remarque également, sur la figure 4-29, que la concentration en particules est plus faible dans la phase contenant le système lamellaire que dans la phase d'eau surnageante. Ce phénomène s'explique, premièrement, par le fait qu'une partie du volume total de la phase est occupée par le copolymère et est donc exclue aux particules. Nous pensons, également, que l'affinité des particules pour les brosses de PAA joue un rôle important dans la distribution des particules entre les deux phases puisque nous observons que ces concentrations varient avec le pH. Ce phénomène est décrit dans la partie suivante.

d- Distribution des particules en fonction du pH

Nous mesurons des différences importantes de concentration C_{Si}^{inf} et C_{Si}^{sup} dans les échantillons selon la valeur du paramètre $\alpha_{B/A}$. Sur la figure 4-30 est présentée $\overline{C_{Si}^{inf}}$, la concentration moyenne mesurée dans la phase riche en copolymère et normalisée à la concentration moyenne totale de l'échantillon, en fonction du pH et de la fraction $\alpha_{B/A}$ correspondante. La concentration moyenne totale de l'échantillon est déterminée expérimentalement par intégration du profil total de concentration. Lorsque $\overline{C_{Si}^{inf}} = 1$, cela signifie que la concentration moyenne en particules est exactement la même dans la phase riche en copolymère que dans la phase d'eau surnageante. Les valeurs inférieurs indiquent que, comme dans le cas de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$ présenté dans la partie précédente, la concentration moyenne en particules est plus faible dans la phase riche en copolymère que dans la phase d'eau surnageante.

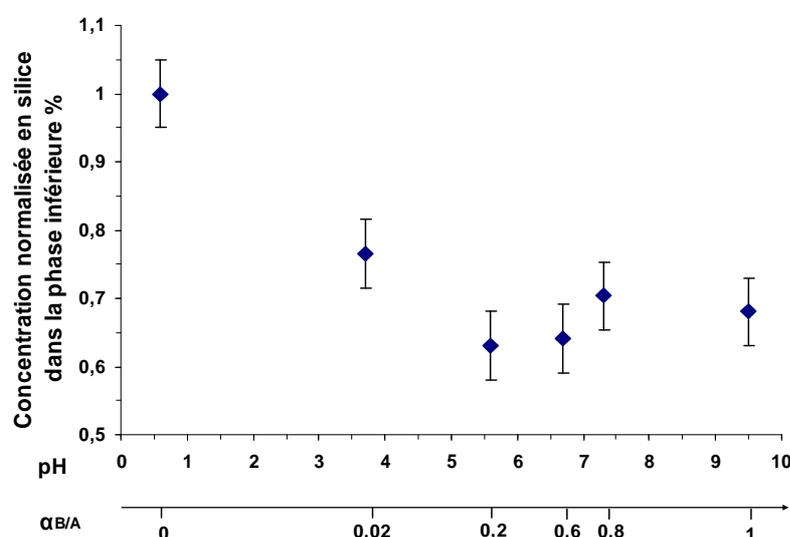


Figure 4-30 : Concentration moyenne en silice mesurée dans la phase riche en copolymère et normalisée à la concentration moyenne totale de l'échantillon. Ces résultats sont présentés en fonction du pH et de la fraction $\alpha_{B/A}$ correspondant.

Nous observons que la concentration en particules dans la phase riche en copolymère diminue notablement avec les ajouts de soude. Dans les conditions très acides de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, nous mesurons en effet que $\overline{C_{Si}^{inf}} = 1$, alors que pour des pH supérieurs à 5, $\overline{C_{Si}^{inf}}$ se mesure entre 0,63 et 0,7. D'après la détermination des volumes de poches d'eau effectuée dans la partie III-1-4 du chapitre 2, nous savons par ailleurs que la proportion de système lamellaire gonflé évolue très peu dans la phase inférieure. Elle est d'environ 25 ± 2 % en volume pour $\alpha_{B/A} = 0$ et 30 ± 1 % dans les autres cas. Ainsi, nous attribuons l'évolution de la concentration en particules en fonction du pH, essentiellement, aux interactions entre la silice et le PAA. Comme nous l'avons observé dans le cas des mélanges avec des homopolymères de PAA ou des micelles sphériques de PS-b-PAA, nous pensons que le PAA s'adsorbe aux particules de silice aux pH inférieurs à 5, ce qui a pour conséquence d'augmenter leur concentration dans la phase riche en copolymère.

On remarque également, sur la figure 4-30, que l'évolution de $\overline{C_{Si}^{inf}}$ n'apparaît pas rigoureusement monotone avec $\alpha_{B/A}$. Il semble, en effet, que celle-ci admet un minimum pour une valeur de $\alpha_{B/A}$ proche de 0,2. Par ailleurs, ce minimum de concentration est également observé dans la phase supérieure de l'échantillon. Nous envisageons une piste possible pour expliquer ce comportement : dans la partie I-1-3 du chapitre 3, nous avons montré que dans ce domaine de pH (entre pH 4 et 7), la silice colloïdale à 30% en masse présentait une très forte propension à se gélifier. Le fait, cependant, de travailler avec des concentrations beaucoup plus faibles en particules, de l'ordre ici de 0,5%, ralentit largement la vitesse de gélification. On peut néanmoins soupçonner que, dans ces échantillons, un petit nombre de particules aient pu commencer à se lier et former des agrégats invisibles à l'œil nu. Dans cette hypothèse, la centrifugation que l'on exerce sur les échantillons serait alors suffisante pour faire sédimenter ces agrégats au fond du capillaire ce qui fausserait la concentration en silice mesurée par diffusion des rayons X.

e- Discussion

Le fait de mesurer une concentration en silice non nulle dans la phase riche en copolymère n'induit pas nécessairement que les particules se positionnent dans le domaine hydrophile du système lamellaire. Comme nous l'avons calculé dans la partie III-1-4 du chapitre 2, les poches d'eau occupent un volume important de cette phase (de 70 à 75%), et

peuvent, en conséquent, contenir une grande quantité, voir la totalité, des particules détectées. Nous pouvons, toutefois, raisonnablement estimer que la concentration en particules dans les poches d'eau est la même que celle que l'on mesure dans la phase supérieure de l'échantillon. Nous pouvons alors déterminer les conditions sur C_{Si}^{inf} et C_{Si}^{sup} qui impliquent la présence de particules dans le domaine hydrophile de la phase lamellaire, comme expliqué ci-dessous.

De la même façon que dans la partie III-1-4 du chapitre 2, nous considérons que le volume total de la phase inférieure peut se diviser en trois sous-ensembles : le volume d'eau gonflant les brosses de PAA noté V_{eau}^G et dans lequel est incorporée une concentration C_{Si}^{inc} de particules, le volume d'eau occupant les défauts de la phase V_{eau}^P et dans lequel est incorporée une concentration C_{Si}^P de particules et enfin le volume de polymère V_L^S qui ne peut pas contenir d'objets. La concentration totale en particule mesurée dans cette phase inférieure résulte de la contribution des particules dans les poches d'eau et de celles présentes hypothétiquement dans les brosses de PAA. Nous pouvons donc écrire que :

Equation 4-18:

$$C_{Si}^{Inf} = \frac{C_{Si}^{Inc} V_{eau}^G + C_{Si}^P V_{eau}^P}{V_{eau}^G + V_{eau}^P + \frac{d_L}{d_e} V_L^S}$$

avec d_e et d_L la densité de l'eau et de la phase lamellaire respectivement. En estimant que la concentration en particules dans les poches d'eau est égale à celle de la phase supérieure, c'est-à-dire $C_{Si}^P = C_{Si}^{sup}$, nous pouvons exprimer C_{Si}^{inc} de la façon suivante :

Equation 4-19:

$$C_{Si}^{Inc} = \frac{C_{Si}^{Inf} \left(V_{eau}^G + V_{eau}^P + \frac{d_L}{d_e} V_L^S \right) - C_{Si}^{sup} V_{eau}^P}{V_{eau}^G}$$

Il existe des particules incorporées dans le système lamellaire si, et seulement si, C_{Si}^{inc} est strictement supérieure à 0, ce qui revient à écrire que :

Equation 4-20:

$$\frac{C_{Si}^{Inf}}{C_{Si}^{sup}} > \frac{V_{eau}^P}{\left(V_{eau}^G + V_{eau}^P + \frac{d_L}{d_e} V_L^S \right)} = R_v$$

Sur la figure 4-31, nous confrontons les rapports des concentrations $C_{Si^{inf}}$ sur $C_{Si^{sup}}$, déterminées expérimentalement (les croix sur le graphe) avec la condition R_v qui est calculée à partir des volumes déterminés dans la partie III-1-4 du chapitre 2 (les points sur le graphe). Ces valeurs sont ici représentées en fonction du pH et de la fraction $\alpha_{B/A}$ correspondante.

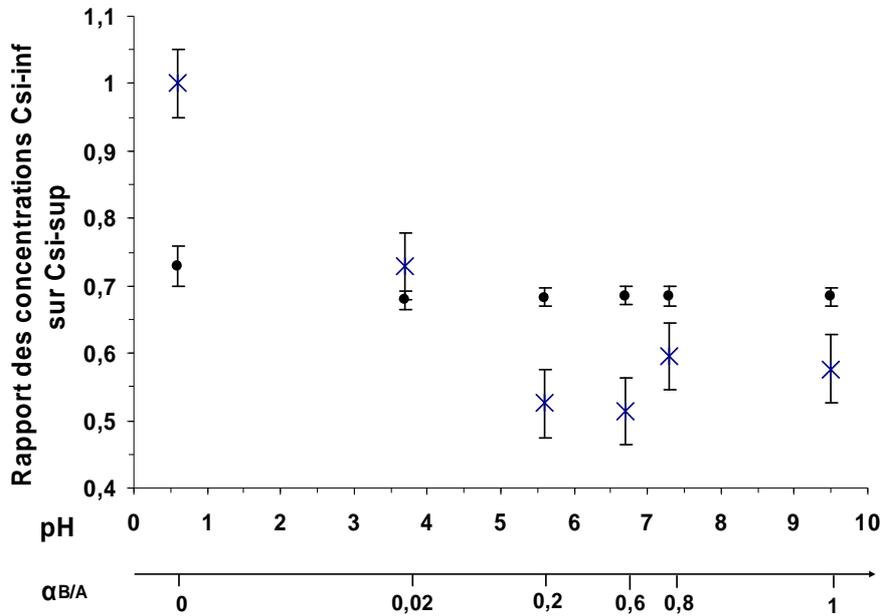


Figure 4-31 : Confrontation des rapports des concentrations $C_{Si^{inf}}$ sur $C_{Si^{sup}}$, déterminées expérimentalement (les croix) avec la condition R_v (les points). $C_{Si^{inf}}/C_{Si^{sup}} > R_v$ signifie que des particules sont incorporées dans les domaines de PAA de la phase lamellaire. En revanche, $C_{Si^{inf}}/C_{Si^{sup}} < R_v$ signifie que les particules occupent les défauts de la phase.

Nous voyons que pour $\alpha_{B/A} = 0$ et 0,02, la valeur du rapport $C_{Si^{inf}}/C_{Si^{sup}}$ est supérieure à celle de R_v ce qui indique que des particules de silice sont présentes dans le système lamellaire. Dans les autres cas, en revanche, le rapport $C_{Si^{inf}}/C_{Si^{sup}}$ ne respecte pas la condition établie par l'équation 3-20. Pour ces échantillons, les particules occupent donc les poches d'eau de la phase inférieure. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec la description de l'incorporation développée dans la partie II-1. Pour des pH inférieurs à 4-5, il semble effectivement que les interactions attractives entre le PAA et la silice sont suffisantes pour permettre aux particules de pénétrer dans le microdomaine de PAA de la phase lamellaire. Pour des pH supérieurs, nous nous plaçons dans le régime d'interactions répulsives et le coût énergétique de compression des brosses ne peut alors plus être compensé, interdisant de ce fait, l'entrée des particules dans le microdomaine.

Afin de compléter ces analyses en DXPA, nous présentons dans la partie II-2-3 des observations en microscopie électronique de ces échantillons grâce à la technique de cryofracture.

II-2-2-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium

a- Spectres des échantillons en DXPA

Pour pouvoir être analysés en DXPA, les échantillons, présentés dans la partie II-2-1-2, sont introduits dans des capillaires en verre possédant un diamètre de 1,5 mm et une longueur d'une dizaine de centimètres. Ils sont ensuite centrifugés à une vitesse de 2000 tours par minute pendant une heure afin de bien séparer les deux phases que nous désirons étudier. Ces capillaires sont enfin laissés au repos pendant une semaine avant d'être analysés. Sur la figure 4-32, sont présentés les spectres de la phase supérieure, riche en eau, (en a), et de la phase inférieure, riche en copolymère (en b), de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$ et le spectre de référence d'une dispersion de phase lamellaire sans particule à $\alpha_{B/A} = 0,8$ (en c). Ces résultats sont qualitativement comparables avec ceux obtenus pour l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,6$.

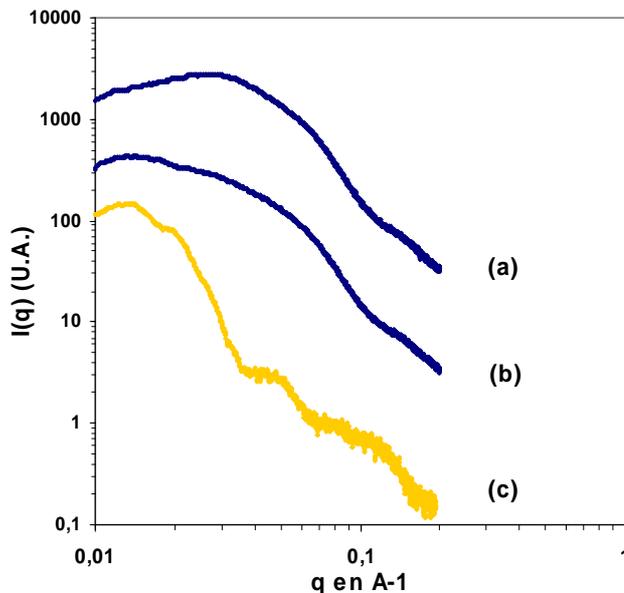


Figure 4-32 : (a) et (b) : Spectres DXPA obtenus sur un mélange diphasique de phases lamellaire et de particules d'oxyde de cérium dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,8$. en (b) est présenté le spectre de la phase sédimentée riche en copolymère et en (a) le spectre du surnageant. (c) spectre d'une dispersion de phase lamellaire à $\alpha_{B/A} = 0,8$ sans particules.

Comme dans le cas des mélanges avec les particules de silice, nous observons que le signal des particules domine largement le spectre dans chacune des deux phases de l'échantillon. Le spectre de la phase supérieure (figure 4-32 (a)) est tout à fait caractéristique d'un sol d'oxyde de cérium stable puisqu'il ne présente pas de remontée de l'intensité aux petits angles (voir partie II-1-4 du chapitre 3). Nous pouvons également observer une bosse à la position $q = 0,026 \text{ \AA}^{-1}$ qui est relative à la structure des particules dans le système. Le spectre de la phase inférieure riche en copolymère (figure 4-32 (b)) est lui aussi dominé par ce même signal confirmant ainsi la présence d'oxyde de cérium dans cette partie de l'échantillon. On peut toutefois observer aux plus petits angles, à la position $q = 0,014 \text{ \AA}^{-1}$, une bosse qui

correspond à la contribution du pic de structure du deuxième ordre de la phase lamellaire gonflée à $\alpha_{B/A} = 0,8$. On note que la position de ce pic est ici exactement la même que celle mesurée pour la référence sans oxyde de cérium (figure 4-32 (c)). Ce n'est, en revanche, pas le cas de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,2$. Sur le spectre de la phase riche en copolymère de cet échantillon (figure 4-33 (b)), nous retrouvons le signal des particules avec une bosse de structure à la position $0,025 \text{ \AA}^{-1}$, mais pas de manifestation claire d'un pic de structure attribuable à la phase lamellaire. Une légère remontée du signal est observable aux très petits angles mais celle-ci ne peut pas être expliquée par la présence du pic de structure du deuxième ordre observé sur le spectre de la lamellaire gonflée à $\alpha_{B/A} = 0,2$ (figure 4-33 (c)). Nous nous attendons, en effet, qu'en l'absence de perturbation de la part des particules, ce pic se positionne en $q = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$. On outre, nous avons observé dans la partie II-2-1-2, qu'à $\alpha_{B/A} = 0,2$, le volume de la phase contenant le copolymère est bien plus important avec les particules d'oxyde de cérium que sans. Ainsi nous pensons que dans cette situation, la présence des particules provoquerait une augmentation de la taille caractéristique du système lamellaire de PS-b-PAA. Cette propriété sera discutée plus en détail dans la partie II du dernier chapitre.

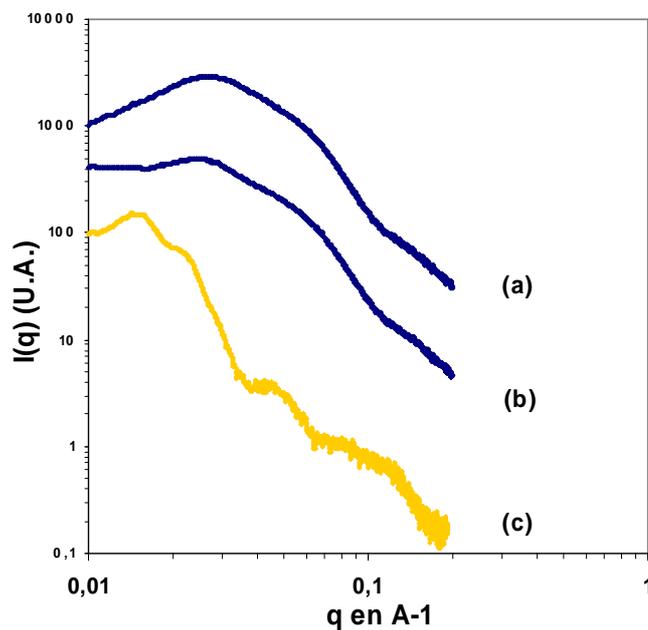


Figure 4-33 : (a) et (b) : Spectres DXPA obtenus sur un mélange diphasique de phases lamellaire et de particules d'oxyde de cérium dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,2$. en (b) est présenté le spectre de la phase sédimentée riche en copolymère et en (a) le spectre du surnageant. (c) spectre d'une dispersion de phase lamellaire à $\alpha_{B/A} = 0,2$ sans particules.

Enfin, les spectres de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ (figure 4-34 (a) et (b)), présentent des caractéristiques similaires à celles des autres échantillons, cependant, nous observons sur chacun d'entre eux une forte remontée du signal au petits angles. Ce phénomène est attribuable à l'instabilité des sols d'oxyde de cérium qui a été mise en évidence pour ces

conditions acides (voir partie II-1-4 du chapitre 3) et est cohérent avec la gélification que l'on observe après trois semaines (voir dans la partie II-2-1-2) dans ces systèmes. Le spectre de la phase inférieure riche en copolymère (figure 4-34 (b)) montre, très distinctement, une contribution du pic de structure du deuxième ordre du système lamellaire à la position $q = 0,0195 \text{ \AA}^{-1}$. Toutefois, on remarque que cette position ne correspond pas parfaitement à celle de la référence sans particule, relevée à $q = 0,023 \text{ \AA}^{-1}$ (figure 4-34 (c)). Cet écart indique que la période de la phase lamellaire à $\alpha_{B/A} = 0$ est plus élevée de presque 5 nm en présence d'oxyde de cérium que sans. Ce constat confirme donc les observations effectuées sur l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,2$.

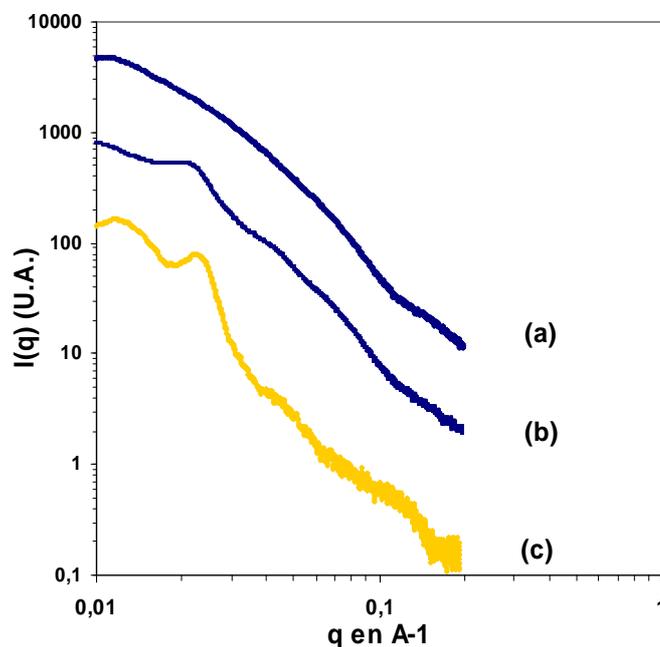


Figure 4-34 : (a) et (b) : Spectres DXPA obtenus sur un mélange diphasique de phases lamellaire et de particules d'oxyde de cérium dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0$. en (b) est présenté le spectre de la phase sédimentée riche en copolymère et en (a) le spectre du surnageant. (c) spectre d'une dispersion de phase lamellaire à $\alpha_{B/A} = 0$ sans particules.

b- Distribution des particules en fonction du pH

Nous avons observé que dans toutes les phases des échantillons, les spectres DXPA étaient dominés sur un large intervalle de vecteur d'onde par le signal des particules d'oxyde de cérium. Nous pouvons donc, dans chaque cas, déterminer la concentration en oxyde de cérium de la même manière que pour les mélanges avec des particules de silice. Pour ce faire, nous réalisons au préalable les mêmes démarches que celles présentées dans la partie II-2-2 a et b. Tout d'abord, nous effectuons un étalonnage afin d'indexer l'intensité d'un spectre d'un sol d'oxyde de cérium à sa concentration. Nous vérifions ensuite que la concentration en particules est bien homogène dans chacune des phases des échantillons.

Sur la figure 4-35 est présentée, $\overline{C_{Ce}^{inf}}$, la concentration moyenne en oxyde de cérium mesurée dans la phase riche en copolymère et normalisée à la concentration moyenne totale de l'échantillon. Ces résultats sont tracés en fonction du pH et de la fraction $\alpha_{B/A}$ correspondante.

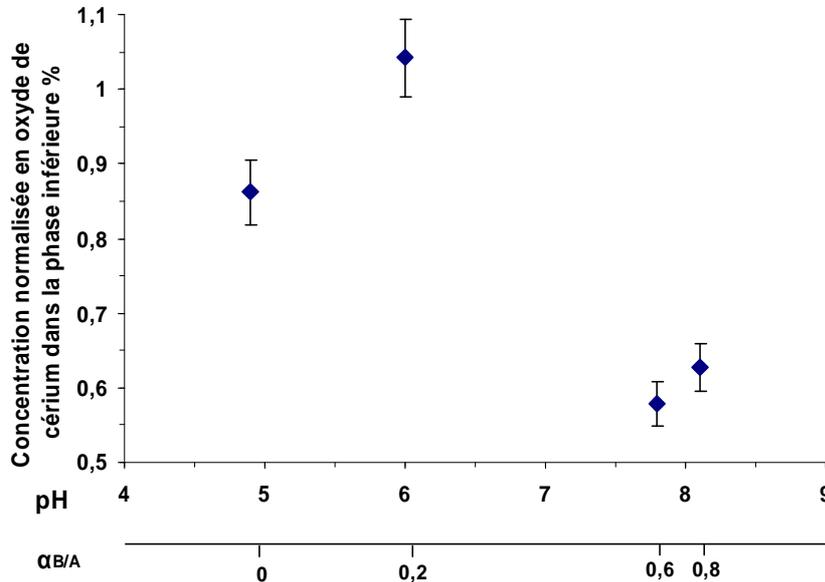


Figure 4-35 : Concentration moyenne en oxyde de cérium mesurée dans la phase riche en copolymère et normalisée à la concentration moyenne totale de l'échantillon. Ces résultats sont présentés en fonction du pH et de la fraction $\alpha_{B/A}$ correspondant.

Nous observons que, comme dans le cas de la silice, les concentrations mesurées sont plus élevées à pH acide qu'à pH basique. Nous attribuons également ce phénomène aux effets des interactions entre les particules d'oxyde de cérium et les chaînes de PAA. Cependant, on remarque ici que la concentration la plus élevée n'est pas mesurée dans les conditions pour lesquelles on s'attend aux interactions attractives les plus importantes, c'est-à-dire pour $\alpha_{B/A} = 0$, mais pour $\alpha_{B/A} = 0,2$. Pour cet échantillon, on remarque même que $\overline{C_{Ce}^{inf}}$ est supérieure à un, ce qui signifie que la concentration en particules dans la phase riche en copolymère est supérieure à celle mesurée dans la phase d'eau surnageante. Nous attribuons ce phénomène au gonflement accru de la phase lamellaire observé dans ce système et qui permettrait à une plus grande quantité de particules de s'insérer dans les domaines de PAA. Enfin, d'après les mêmes considérations que pour les particules de silice (partie II-2-2-1 e), nous pensons que toutes les particules d'oxyde de cérium occupent les poches d'eau de la phase inférieure pour $\alpha_{B/A} = 0,6$ et $0,8$. Dans les deux autres cas en revanche, étant données les concentrations importantes mesurées, nous estimons que des particules sont présentes dans les domaines de PAA du système lamellaire.

II-2-3 Observation des systèmes grâce à la cryofracture

Afin de renforcer les analyses des échantillons en DXPA, nous avons souhaité étudier plus directement nos systèmes en effectuant des observations en microscopie électronique en transmission. Ces mélanges étant préparés dans l'eau, nous nous sommes aidé pour cela de la méthode de cryofracture. En effet, nous avons montré dans le chapitre 2, que cette technique permettait d'observer très nettement la structure de la phase lamellaire dispersée dans l'eau.

II-2-3-1 Cas des mélanges avec les particules de silice

Afin de multiplier nos chances d'observer les particules sur une réplique de cryofracture, nous préparons des échantillons très concentrés en silice. Nous réalisons, ainsi, deux mélanges contenant 5% en masse de copolymère et 10% en masse de silice dans l'eau. L'un est préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ et l'autre à $\alpha_{B/A} = 0,8$ par l'ajout d'une quantité de soude. Dans chacun des cas nous prélevons, après centrifugation, un volume de la phase inférieure riche en copolymère pour l'étudier en cryofracture.

Sur la figure 4-36 est présenté un cliché réalisé en microscopie électronique en transmission d'une réplique de l'échantillon à $\alpha_{B/A} = 0,8$. Les « bandes » relativement droites sont les empreintes des lamelles de PS. Ces microdomaines semblent « hérissés » de plus petits traits que nous attribuons au relief des brosses de PAA. Nous observons également une multitude d'empreintes circulaires qui possèdent un rayon d'environ 9 nm. Ces formes correspondent au relief des particules de silice. Enfin, les taches noires que nous voyons sur le cliché sont des morceaux de polymère qui, malgré le nettoyage, sont restés accrochés à la réplique. On peut noter que le système lamellaire possède une période caractéristique d'environ 100 nm qui correspond bien aux mesures réalisées en DXPA. On remarque, toutefois, au centre de l'image, deux lamelles de PS

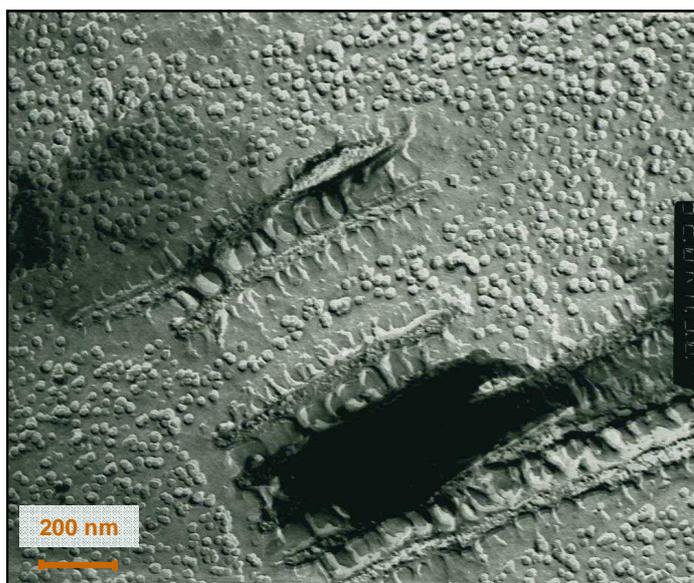


Figure 4-36 : Cliché MET d'une réplique du mélange de phase lamellaire dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,8$ (5%) avec des particules de silice (10%).

qui sont deux fois plus écartées que dans le reste du grain lamellaire. Cette structure a rarement été observée sur les répliques de cet échantillon, et nous la considérons comme un défaut du système. Sur ce cliché, comme pour toutes nos observations réalisées sur ce mélange préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$, nous constatons qu'aucune particule de silice n'apparaît dans les brosses de PAA. En revanche, nous les observons très clairement dans toutes les poches d'eau qui entourent le grain lamellaire et dans l'espace libre engendré par le défaut de la phase, entre les deux brosses de PAA. Globalement, les particules ne semblent donc pas être incorporées dans la phase lamellaire, ce qui concorde avec les résultats des analyses en DXPA.

L'étude en cryofracture de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, s'est révélée beaucoup plus difficile que dans le cas précédent. Dans cette situation, il semble en effet, que la phase de copolymère adhère très fortement à la surface des répliques, ce qui rend leur nettoyage inefficace. De rares zones propres ont néanmoins pu être visualisées en microscopie et l'une d'entre elles est présentée sur le cliché de la figure 4-37. Ce cliché montre l'empreinte d'un grain de phase lamellaire. Les deux microdomaines de la phase sont ici difficiles à différencier puisque les brosses de PAA sont peu gonflées lorsque $\alpha_{B/A} = 0$ et la taille et la densité en polymère du domaine de PAA sont alors très proches de celles du domaine de PS. On distingue

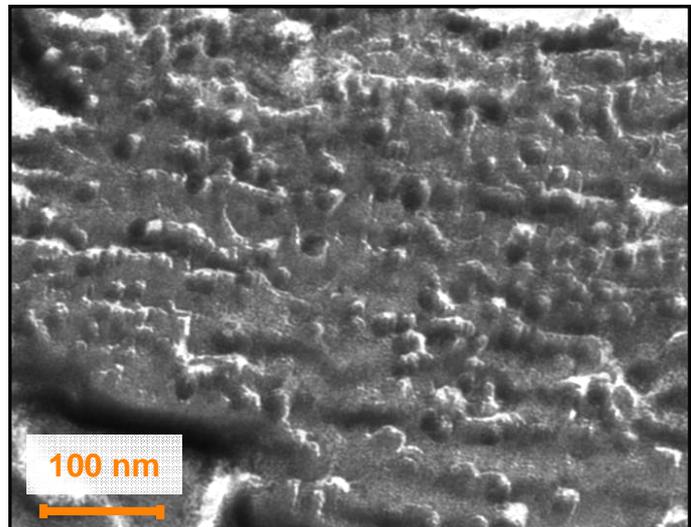


Figure 4-37 : Cliché MET d'une réplique du mélange de phase lamellaire dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0$ (5%) avec des particules de silice (10%).

néanmoins les lamelles qui s'étendent dans le sens horizontal de l'image. La période caractéristique que l'on mesure est d'environ 50 nm, ce qui est relativement proche de celle obtenue en DXPA (54 nm). On distingue également à l'image, ce qui semble être des alignements d'objets sphériques le long des lamelles de copolymères. Ces empreintes présentent des rayons compris entre 5 et 7,5 nm, ce qui correspond à la taille des particules de silice. Comme l'indique les analyses effectuées en DXPA, il semblerait donc bien que des particules soient incorporées et alignées dans la phase lamellaire pour $\alpha_{B/A} = 0$. Il convient,

toutefois, de rester prudent en interprétant ces observations puisque le peu d'image obtenu ne nous permet pas d'attester de la représentativité de ce type de structure.

II-2-3-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium

La technique de cryofracture s'est révélée inadaptée à l'étude des mélanges de phase lamellaire et de particules d'oxyde de cérium dans l'eau. Ces particules sont en effet trop petites pour que leur relief soit identifiable sur les répliques. Toutefois, nous pensons que celles-ci sont incontestablement présentes dans les domaines de PAA de la phase dispersée à pH acide puisque, comme nous allons le montrer dans la partie suivante, elles y restent incorporées après le séchage du système.

II-3 Analyse de la structure des systèmes après séchage

II-3-1 Cas des mélanges avec les particules de silice

Quelques milligrammes de chacun des mélanges, décrits dans la partie II-2-1-1, sont déposés sur un substrat en téflon pour être séchés pendant 24 heures à l'air libre. Les films formés lors de ce séchage sont ensuite placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs heures afin de retirer les dernières traces d'eau. Nous obtenons des films d'environ 400 μm d'épaisseur qui sont inhomogènes et blancs pour toutes les valeurs de $\alpha_{B/A}$.

Des coupes ultrafines de deux des films sont observées en microscopie électronique en transmission. La première est réalisée sur un échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ et la deuxième sur un échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$. Nous observons alors que ces deux échantillons sont globalement démixés et montrent de gros agrégats de particules de silice. Sur les clichés de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, nous observons toutefois que quelques particules sont incorporées et alignées dans les domaines de PAA (voir sur la figure 4-38).

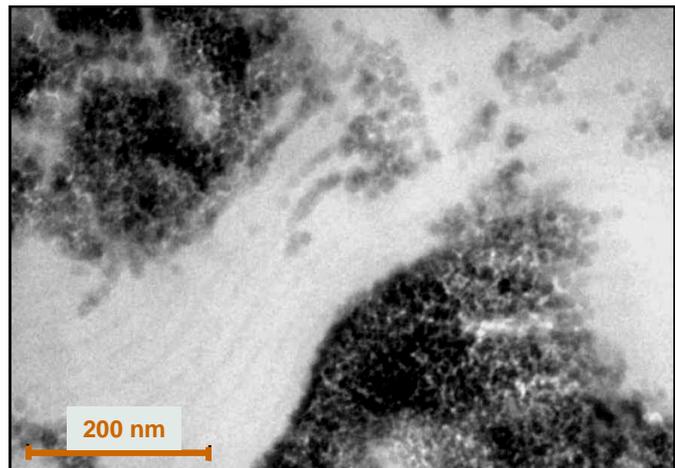


Figure 4-38 : Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur une coupe ultrafine du mélange de silice colloïdale et de phase lamellaire après séchage. Cet échantillon a été préparé à $\alpha_{B/A} = 0$.

Ces observations en microscopie sont confirmées quantitativement par des analyses en DXPA. Sur la figure 4-39 est présenté le spectre DXPA du mélange séché préparé à $\alpha_{B/A} = 0,2$ (a) ainsi que le spectre d'une référence ne contenant que la phase lamellaire de copolymère dispersée puis séchée (b). Ce spectre est représentatif de toutes les analyses effectuées sur les échantillons séchés.

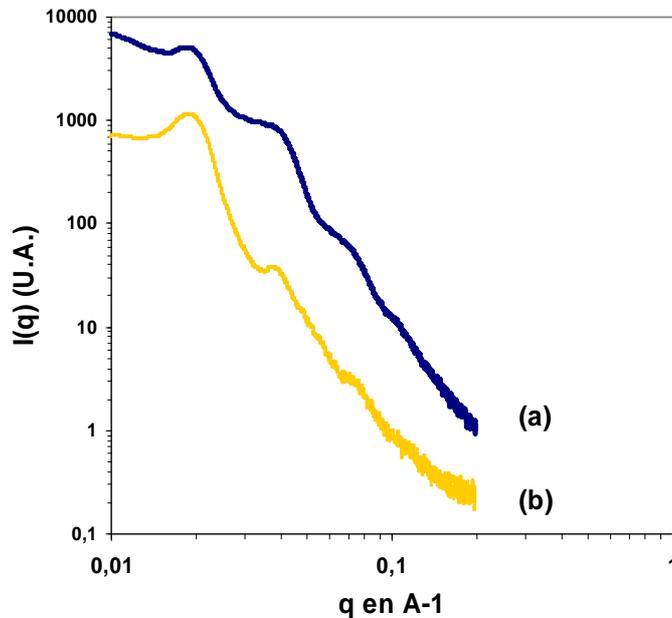


Figure 4-39 : En (a) : Spectre DXPA obtenu pour un mélange de phases lamellaire et de particules de silice dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,2$ puis séché. En (b) spectre d'une dispersion de phase lamellaire dispersée à $\alpha_{B/A} = 0,2$ sans particules puis séchée.

On remarque tout d'abord que le spectre est une combinaison du signal des particules de silice avec celui de la phase lamellaire de copolymère. On distingue ainsi très clairement les oscillations du facteur de forme des particules pour les valeurs du vecteur d'onde supérieures à $0,06 \text{ \AA}^{-1}$. Le pic de structure visible à $q = 0,041 \text{ \AA}^{-1}$ et la forte remontée du signal aux petits angles sont des signes typiques de l'état d'agrégation de la silice. On observe également une bosse centrée sur la position $q = 0,0195 \text{ \AA}^{-1}$. Il s'agit ici de la contribution au spectre du pic de structure de la phase lamellaire, un pic qui apparaît alors être exactement à la même position que sur le spectre des références sans silice. L'absence de déplacement du pic de structure relatif à la période de la phase lamellaire indique que les particules ne sont pas incorporées dans le domaine hydrophile de la phase ordonnée.

Ainsi, malgré la présence de particules dans le domaine de PAA de la phase lamellaire dispersée à pH acide, nous voyons qu'elles en sont toutes majoritairement « expulsées » lors du séchage. Ceci provoque alors une séparation de phase. Ce phénomène est tout à fait comparable à ce que l'on observe dans le cas des mélanges avec les phases sphériques de PS-*b*-PAA (partie I-2-1). Lors du séchage, la frustration des chaînes de PAA devient trop importante en présence

de ces grosses particules et le système ne peut alors minimiser son énergie libre qu'au travers une agrégation des particules et/ou leur expulsion.

II-3-2 Cas des mélanges avec les particules d'oxyde de cérium

Quelques milligrammes de chacun des mélanges, décrits dans la partie II-2-1-2, sont déposés sur un substrat en téflon pour être séchés pendant 24 heures à l'air libre. Les films formés lors de ce séchage sont ensuite placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs heures afin de retirer les dernières traces d'eau. Nous obtenons des films d'environ 400 μm d'épaisseur qui sont homogènes et jaunes pour toutes les valeurs de $\alpha_{B/A}$.

Des coupes ultrafines de deux des films sont observées en microscopie électronique en transmission. La première est réalisée sur un échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ et la deuxième sur un échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$. Un des clichés, représentatif de toutes les observations de l'échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0$, est montré sur la figure 4-40. Les bandes blanches sont les lamelles de PS et les bandes noires, les domaines de PAA. On remarque sur ce cliché que le contraste de la phase lamellaire est très élevé contrairement à ce que l'on peut observer sur une référence sans particule pour $\alpha_{B/A} = 0$ (illustration sur la figure 2-19 (a) de la partie III-1-5 du chapitre 2). Ce phénomène est attribué à la présence

de particules d'oxyde de cérium, très denses électroniquement, dans le domaine de PAA. L'incorporation des particules est vérifiée de manière

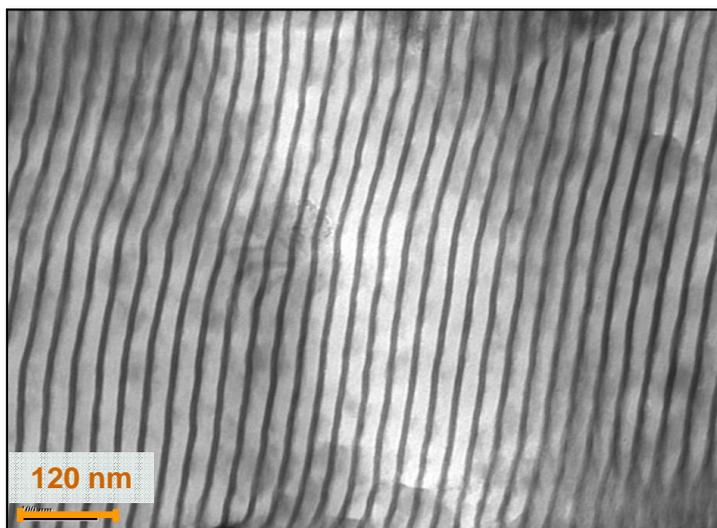


Figure 4-40 : Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur une coupe ultrafine du mélange d'oxyde de cérium et de phase lamellaire après séchage. Cet échantillon a été préparé à $\alpha_{B/A} = 0$.

quantitative par des analyses en DXPA de cet échantillon. Sur la figure 4-41, est présenté le spectre DXPA du matériau (en (a)) ainsi que le spectre d'une référence ne contenant que la phase lamellaire de copolymère dispersée puis séchée à même pH (en (b)). On observe tout d'abord que le pic de structure primaire relatif à la phase lamellaire s'est « déplacé » vers la position $q = 0,0165 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui signifie que la période est ici de 38,1 nm contre 33,4 nm pour la

référence sans particule. Cet écart de 4,7 nm confirme, non seulement, que les particules sont restées entre les micelles de PS-b-PAA lors du séchage mais également que l'épaisseur de ces « parois » de particules est homogène dans l'échantillon. On observe également aux plus grands angles sur le spectre du mélange, un autre pic plus large à la position $q = 0,0837 \text{ \AA}^{-1}$. Ce signal est relatif à la structure des particules d'oxyde de cérium révélée par les brosses de PAA. Il s'agit du même signal que l'on observe lorsque l'on incorpore ces particules dans les phases sphériques de PS-b-PAA (partie I-2-2-1). Il nous indique que les particules sont bien insérées entre les chaînes de PAA. Sa position nous permet également de déterminer une distance moyenne entre le centre des particules de 7,5 nm. Ainsi nous pouvons bien, via le gonflement sélectif d'une phase de PS-b-PAA dans l'eau, incorporer de manière sélective des particules d'oxyde de cérium dans les brosses de PAA d'une phase lamellaire et obtenir un matériau composite nanostructuré après séchage.

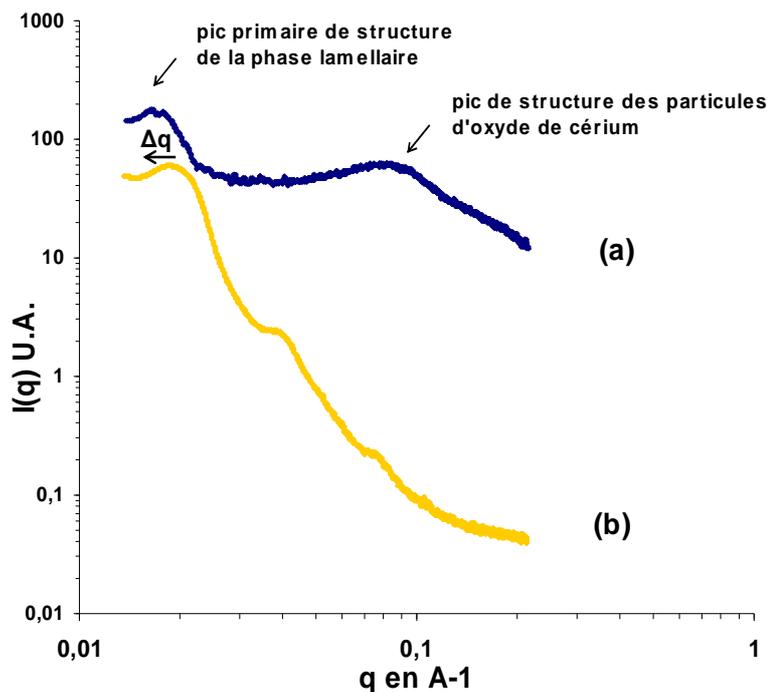


Figure 4-41 : En (a) : Spectre DXPA obtenu pour un mélange de phases lamellaire et de particules d'oxyde de cérium dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0$ puis séché. En (b) spectre d'une dispersion de phase lamellaire dispersée à $\alpha_{B/A} = 0$ sans particules puis séchée.

D'autre part, nous remarquons des lignes très noires à l'interface entre le PS et le PAA dans de nombreuses zones de l'échantillon. L'une d'entre elles est présentée sur le cliché de la figure 4-42. Cette observation illustre, très explicitement ici, le phénomène de localisation des particules d'oxyde de cérium que nous avons mis en évidence dans les phases sphériques de PS-b-PAA. Nous pensons, en effet, que les particules viennent se placer préférentiellement à l'interface entre les microdomaines car cette situation serait plus stable énergétiquement. Une

particule placée entre le PS et le PAA pourrait soulager les tensions de surface entre les deux blocs. Ce qui est plus surprenant en revanche, c'est que nous avons estimé la distance moyenne entre le point d'encrage des chaînes de PAA sur cette interface à 1,3 nm. Ceci interdit théoriquement à des particules de 3 nm de rayon de s'insérer jusqu'à l'interface entre les deux blocs. De plus, nous avons mesuré en DXPA une augmentation de la taille du domaine de PAA de seulement 4,7 alors que nous observons vraisemblablement deux couches de particules dans ce domaine. Ce constat peut s'expliquer, en partie, par le

fait que les particules ne sont pas côte à côte dans ces couches, puisque nous mesurons une distance les séparant de 7,5 nm, mais nous pensons également que le rayon de ces particules incorporées est plus petit que 3 nm. Cette supposition est enfin renforcée par la mesure, sur les clichés de microscopie électronique, de la largeur des lignes de particules, à savoir entre 2,5 et 4 nm. Les particules d'oxyde de cérium sont relativement polydisperses puisqu'elles sont constituées d'un nombre variable de petites cristallites d'environ 2 nm de diamètre (partie II-1-1 du chapitre 3). Ainsi, nous envisageons qu'il pourrait exister un effet de sélection en taille lors du séchage. Seules les plus petites particules, comme celles pouvant se glisser entre les brosses jusqu'à l'interface entre le PS et le PAA, seraient en mesure de rester incorporées entre les lamelles durant le séchage. Les plus grosses seraient alors expulsées sous la contrainte imposée par la contraction des brosses de PAA.

Enfin, grâce à la période de 38,1 nm que l'on mesure en DXPA, nous pouvons évaluer que le volume d'oxyde de cérium représente 30% du volume du microdomaine hydrophile, soit 12,3% du volume total du matériau. Cela montre que nous pouvons donc incorporer une quantité relativement importante de particules inorganiques dans le système, et ce, sans nullement affecter la qualité de l'ordre lamellaire.

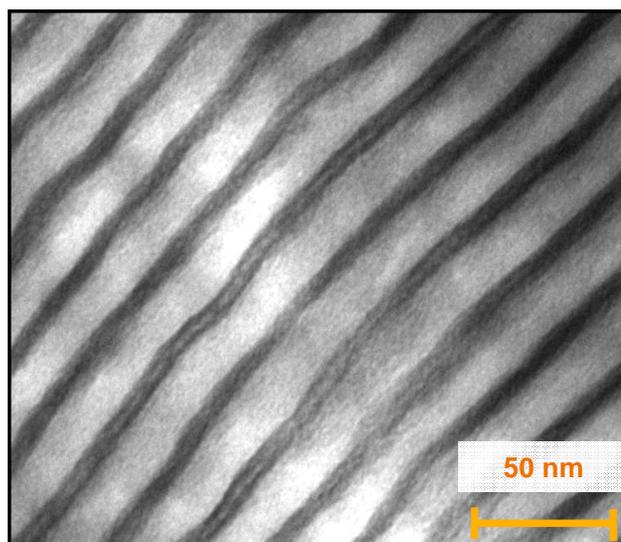


Figure 4-42 : Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur une coupe ultrafine du mélange d'oxyde de cérium et de phase lamellaire après séchage. Cet échantillon a été préparé à $\alpha_{B/A} = 0$.

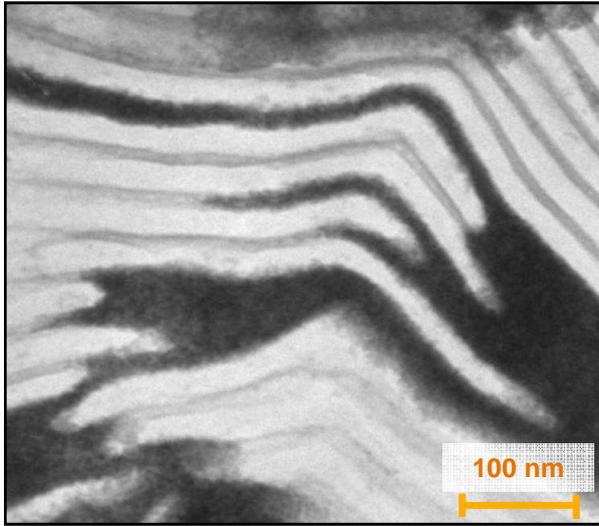


Figure 4-43 : Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur une coupe ultrafine du mélange d'oxyde de cérium et de phase lamellaire après séchage. Cet échantillon a été préparé à $\alpha_{B/A} = 0,8$.

L'analyse en DXPA de l'échantillon dispersé à $\alpha_{B/A} = 0,8$, qui est exposée dans la partie II-2-2-2, suggère que les particules sont essentiellement situées dans les poches d'eau de la phase riche en copolymère. Ainsi, après séchage de ce système, nous observons en microscopie électronique qu'une majorité de particules se retrouve effectivement agrégée à l'extérieur de la phase lamellaire. Nous remarquons, cependant, de nombreuses zones dans lesquelles des particules sont incorporées dans les domaines PAA. L'une d'entre elles est présentée sur le cliché de la figure 4-43. Cet échantillon

apparaît donc beaucoup moins homogène que celui préparé à $\alpha_{B/A} = 0$. Cette caractéristique est également visible en DXPA, comme l'on peut le noter sur la figure 4-44. On remarque en effet sur ce spectre, que le pic de structure primaire relatif à la phase lamellaire n'est plus identifiable et qu'il apparaît une diffusion centrale très intense aux petits angles.

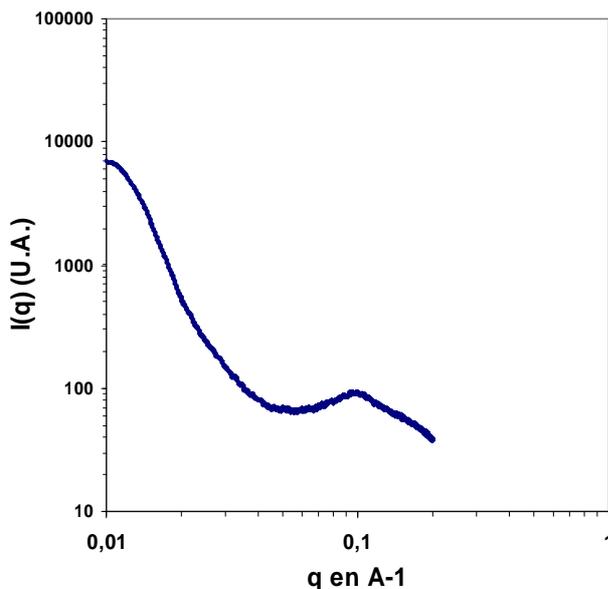


Figure 4-44 : Spectre DXPA obtenu pour un mélange de phases lamellaire et de particules d'oxyde de cérium dispersée dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,8$ puis séché.

Nous attribuons cet aspect, à la présence des agrégats de particules et à des inhomogénéités de période de la phase lamellaire. La présence de particules dans les domaines de PAA nous permet toutefois de retrouver, en $q = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, le signal relatif à la structure des particules d'oxyde de cérium révélée par les brosses de PAA. On peut remarquer que sa position indique une distance moyenne de 6,3 nm entre le centre des particules ce qui est plus court que dans le cas $\alpha_{B/A} = 0$ (7,5 nm). Deux interprétations de ce phénomène peuvent être envisagées. La première serait que, dans les microdomaines de PAA qui présentent une incorporation, la concentration en particules est localement plus élevée pour les systèmes préparés à $\alpha_{B/A} = 0,8$ que pour ceux préparés à $\alpha_{B/A} = 0$. On peut également envisager un changement de la localisation des particules au sein du microdomaine avec l'évolution du pH. Nous pensons que l'origine de ces deux phénomènes pourrait être attribuée à la présence des contre-ions qui sont confinés dans la brosse de PAA lorsque $\alpha_{B/A} = 0,8$ et qui occupent alors un volume important.

Conclusion sur les systèmes lamellaires

Dans cette partie nous montrons que la structure des mélanges de particules avec la phase lamellaire de PS-b-PAA dispersée dans l'eau dépend à la fois du confinement dans les domaines de PAA et des interactions entre les particules et le polymère. Contrairement au système sphérique, qui peut être dispersé dans tout le volume de l'échantillon, la taille du domaine hydrophile est ici limitée et relativement dense en PAA, quelle que soit la valeur du pH. Nous montrons dans la partie II-1 que ce phénomène impose, tout d'abord, une limite à la taille des particules incorporables mais provoque également, une gêne stérique occasionnée par les brosses de PAA. L'entrée des particules dans le domaine de PAA nécessite donc un apport énergétique que nous évaluons grâce à un calcul de travail de compression des brosses. Ce montant énergétique ne peut alors être compensé que par les interactions attractives entre les particules et le PAA que l'on observe à bas pH.

A l'aide d'analyses quantitatives en DXPA, nous vérifions dans la partie II-2 que les particules sont bien incorporées dans la phase lamellaire dispersée lorsque le pH est suffisamment acide. En confrontant les concentrations mesurées avec le volume des poches d'eau évalué dans la phase contenant le système lamellaire gonflé, nous estimons, en effet, que des particules de silice sont présentes dans les microdomaines de PAA pour des pH inférieurs à 4 et que c'est également le cas de particules d'oxyde de cérium lorsque le pH est inférieur à 6-7.

Dans cette dernière situation, nous observons que la présence d'oxyde de cérium à pH acide permet un gonflement accru du système lamellaire ce qui facilite l'entrée de ces particules. En revanche, pour des pH plus basiques, il semble que les particules soient majoritairement localisées dans les poches d'eau du système. Ces analyses sont également complétées dans le cas des particules d'oxyde de cérium par des observations en microscopie électronique en transmission à l'aide de la cryofracture.

Dans la partie II-3, nous démontrons qu'après le séchage des mélanges nous pouvons réaliser des matériaux composites dans lesquels les particules restent confinées et structurées dans les microdomaines de PAA. Toutefois, nous remarquons que, comme dans le cas des systèmes sphériques, les plus grosses particules incorporées sont expulsées de la phase lors de la contraction des brosses de PAA. Ainsi, nous observons que les mélanges avec les particules de silice sont globalement démixés après séchage. En revanche, les particules d'oxyde de cérium, qui sont plus petites, restent confinées au sein de brosses de PAA après évaporation totale de l'eau. Nous soupçonnons néanmoins que les plus grosses sont expulsées du système créant alors un « effet de filtre » au niveau de la taille des particules incorporées. Enfin, nous constatons en microscopie que, comme dans le cas des systèmes sphériques, les particules d'oxyde de cérium incorporées se localisent préférentiellement à l'interface entre le PS et le PAA. Cette propriété nous permet alors de réaliser des composites dans lesquels apparaissent périodiquement des monocouches planes de particules. Enfin nous mesurons que dans le régime de concentration étudié, nous incorporons 12,3% de particules en volume. Nous pouvons donc incorporer une quantité relativement importante de particules inorganiques sans affecter la qualité de l'ordre lamellaire.

III- Système hexagonal

Dans l'eau, la phase hexagonale de PS-b-PAA présente un comportement intermédiaire entre celui de la phase sphérique et celui de la phase lamellaire. Comme dans le cas lamellaire, le gonflement de ce système sature à partir d'un certain ajout d'eau, quelle que soit la fraction de charge des brosses de PAA. Cependant, les quantités d'eau absorbée sont, ici, bien plus importantes. Cette phase gonflée montre alors un aspect, homogène et un peu plus transparent à pH basique, qui se rapproche de celui de la phase sphérique. Les domaines de PAA de la phase hexagonale dispersée offrent ainsi bien plus d'espace accessible aux particules que ceux

d'une phase lamellaire et ses brosses s'avèrent moins denses. Nous pensons donc que les particules peuvent s'y insérer plus facilement et, par conséquent, que l'intensité des interactions attractives nécessaires à l'incorporation s'avère moins importante. Des analyses, telles que celles pratiquées sur les mélanges de phases lamellaires avec des particules, permettraient de déterminer si cet aspect autorise les particules de silices ou d'oxyde de cérium à entrer dans les domaines hydrophile à pH basique.

Lorsque nous séchons des mélanges de phases hexagonales dispersées avec des particules, nous observons exactement les mêmes comportements que pour les autres types de phase à pH acide. Les particules de silice sont expulsées de la phase et forment des agrégats dans matériaux alors que les particules d'oxyde de cérium restent confinées à l'intérieur du domaine de PAA. Sur la figure 4-45 (a) est présenté un cliché réalisé en microscopie électronique en transmission d'un mélange de phase hexagonale et silice séchés à $\alpha_{B/A} = 0$. La phase de copolymère apparaît assez peu contrastée du fait de l'absence de contre-ions mais nous pouvons tout de même distinguer les microdomaines de PAA qui sont un peu plus sombres que les microdomaines de PS. En revanche, les particules de silice, qui sont beaucoup plus denses électroniquement, sont ici clairement visibles. Nous remarquons ainsi, que quelques particules sont alignées dans les microdomaines de PAA, cependant, une majorité d'entre-elles sont agrégées hors de la phase.

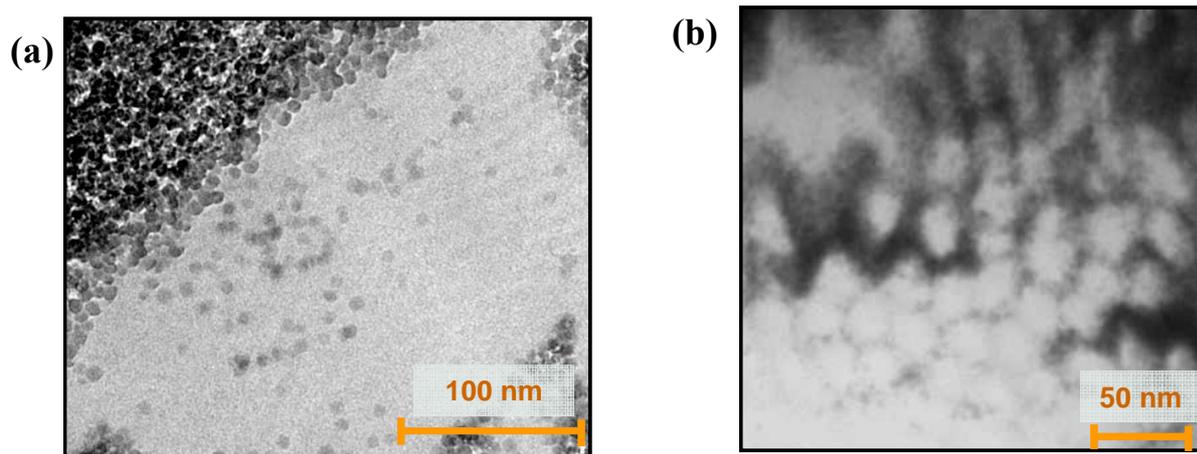


Figure 4-45 : Clichés de microscopie électronique en transmission réalisés sur des coupes ultrafines de mélanges de phase hexagonale et de particules préparés à $\alpha_{B/A} = 0$. En (a) avec des particules de silice et en (b) avec des particules d'oxyde de cérium.

Sur la figure 4-45 (b) est présenté le cliché d'un mélange préparé, cette fois ci, avec des particules d'oxyde de cérium à $\alpha_{B/A} = 0$. Le mélange initial dans l'eau a été laissé au repos pendant cinq jours avant d'être séché. Dans cette situation nous observons qu'un grand nombre de particules, qui apparaissent très noires sur le cliché, sont confinées dans les microdomaines de PAA et font ressortir le contour des cylindres de PS. Comme dans le cas des phases lamellaires et sphériques, ces particules restent donc insérées dans le système après le séchage. Néanmoins, nous pouvons remarquer que l'épaisseur des « parois » de particules est ici très inhomogène. Nous pensons que ce phénomène résulte de la présence d'inhomogénéités dès la préparation du mélange dans l'eau, que nous attribuons à un effet cinétique de l'incorporation. En effet, il semble que les particules n'ont pas eu le temps de diffuser dans tout le volume du microdomaine de PAA. Sur la figure 4-46 est présenté le cliché d'un autre mélange de phase hexagonale avec des particules d'oxyde de cérium préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ et qui a été laissé au repos pendant trois semaines. Il faut noter que, pour réaliser ce mélange nous n'avons pas utilisé un fondu de phase hexagonale de copolymères S54-*b*-A161 comme dans les cas précédents mais un fondu de copolymères S76-*b*-A97 mélangé à 10% en masse d'homopolymère de PAA. L'ajout d'homopolymères de PAA a eu pour conséquence de faire transiter une partie du fondu en phase hexagonal (ce point sera développé plus en détail dans la partie I du chapitre 5). Sur ce cliché nous pouvons voir que la distribution des particules dans le système est beaucoup plus homogène que dans le cas précédent. En outre, nous constatons ici que, comme dans les systèmes lamellaires et sphériques, les particules se localisent préférentiellement au niveau de l'interface entre le PS et le PAA. Dans cette situation, nous voyons très clairement que les particules forment ainsi des monocouches autour des domaines de PS.

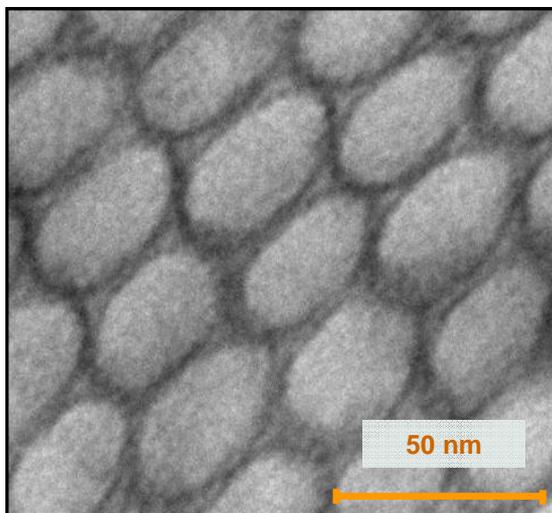


Figure 4-46 : Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur une coupe ultrafine du mélange d'oxyde de cérium et de phase hexagonale (S76-*b*-A97 + 10% de PAA) après séchage. Cet échantillon a été préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ et laissé au repos pendant trois semaines avant le séchage.

Conclusion

Dans ce chapitre nous montrons, tout d'abord, qu'il est possible d'incorporer sélectivement des nanoparticules dans les phases ordonnées de PS-b-PAA dispersées dans l'eau. Dans le cas des phases sphériques, nous pouvons obtenir des mélanges homogènes avec les deux types de particule lorsque le pH est basique. Dans cette situation, les micelles sphériques de copolymères sont chargées et se dispersent dans tout le volume d'eau ce qui laisse alors un large espace, accessible aux particules, entre les couronnes de PAA. Dans le cas des phases lamellaires et hexagonales, en revanche, l'écartement des lamelles de copolymère est limité par le phénomène de saturation en gonflement. La taille des particules pouvant entrer dans le domaine hydrophile est ainsi limitée et il est nécessaire de se placer dans un régime d'interaction attractif entre les particules et le PAA pour compenser le coût énergétique de compression des brosses. Dans les cas des particules d'oxyde de cérium et de silice, un tel régime s'obtient dans des conditions acides.

Lorsque nous séchons ces systèmes, nous observons que les particules d'oxyde de cérium restent confinées et ordonnées au sein du système. Les particules de silice, plus grosses, sont quant à elles, expulsées des domaines de PAA. Ces résultats démontrent, qu'après le séchage des mélanges, nous pouvons réaliser des matériaux composites nanostructurés avec les petites particules inorganiques. Grâce à cette approche par gonflement sélectif, nous pouvons, ainsi, incorporer un grand volume de nanoparticules sans altérer la morphologie de la phase ordonnée. Nous remarquons également que les particules d'oxyde de cérium se localisent préférentiellement à l'interface entre les domaines de PS et de PAA. Cette propriété permet de réaliser une structuration particulièrement fine des particules à l'intérieur de la matrice de polymère. Enfin, dans les cas des systèmes sphériques séchés avec des particules d'oxyde de cérium, nous montrons qu'il est possible de modifier très simplement et dans une large gamme la taille des domaines inorganiques en jouant sur la concentration initiale en particules

En jouant sur le type de particules incorporées et sur la période du système on peut ainsi envisager, dans un travail futur, la fabrication de matériaux fonctionnels réclamant un contrôle poussé de l'organisation à l'échelle nanométrique. Réaliser par cette approche des composites lamellaires possédant des périodes caractéristiques d'un ordre égal à un dixième de la longueur d'onde de la lumière (c'est-à-dire entre 38 et 78 nm), pourrait constituer, par exemple, une voie originale pour concevoir des métamatériaux dans le visible qui présentent notamment des effets de réfraction négative [11,12].

Bibliographie

- 1 L. Ramos, P. Fabre, R. Ober, *Eur. Phys. J. B* (1998) **1**, 319-326.
2. M. R. Bockstaller, Y. Lapetnikov, S. Margel, E. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), **125**, 18, 5276-5277.
3. J.U. Kim, B. O'Shaughnessy, *Phys. Rev. Lett.* (2002) **89**, 23, 238301-4.
4. P. Pincus, *Macromolecules*, (1991), **24**, 2912.
5. R. S. Ross, P. Pincus, *Macromolecules* (1992), **35**, 2177.
6. V. A. Basiuk, T. Yu. Gromovoy, E.G. Khil'chevskaya, *Polish J. Chem*, (1995) **69**, 127-131.
7. L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2000) **173**, 1-38.
8. A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays* Eds. Wiley & Sons: New York, (1955).
9. G. Porod, O. Glatter, O. Kratky, *Small-Angle X-ray Scattering* Eds. Academic Press: London, (1982).
10. D. Espinat, *Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*, Eds Technip. (1990).
11. J. Hoffman et al, *Nature Materials*, (2007), doi:10.1038/nmat2033.
12. S. T. Chui, C. T. Chan, Z. F. Lin, *J. Phys.: Condens. Matter*, (2006), **18**, 89-95.

Chapitre 5 :

Optimisation des systèmes de copolymères

Chapitre 5 : Optimisation des systèmes de copolymères

Introduction

Le phénomène de saturation en gonflement des phases lamellaires et hexagonales est la principale limitation à l'incorporation des particules dans ces systèmes ordonnés. Dans le cas, notamment, des mélanges avec la phase lamellaire présentés dans le chapitre précédent, nous avons vu que ce phénomène limitait d'une part la taille des objets pouvant rentrer dans les domaines hydrophiles et, d'autre part, nécessitait la présence d'interactions attractives conséquentes entre les particules et le PAA pour compenser le coût énergétique de compression des brosses. Dans ce chapitre, nous étudions deux propositions de modification du système de copolymères qui permettraient d'augmenter l'espace disponible aux particules au sein de cette phase dispersée dans l'eau. La première consiste à ajouter des homopolymères de PAA lors de la préparation du fondu ordonné de PS-*b*-PAA et la seconde, à disperser la phase dans l'eau en présence d'un oxydant fort. Ce deuxième point nous est suggéré par certains comportements inattendus des dispersions de phases ordonnées lorsque celles-ci sont mélangées à pH acide avec des particules d'oxyde de cérium. Il a notamment été observé que les phases lamellaires gonflaient davantage en présence de ces particules pour des faibles valeurs de $\alpha_{B/A}$ (voir dans la partie II-2-1-2 du chapitre 4). Ces constats nous ont amenés à nous interroger sur les mécanismes de la saturation en gonflement et nous proposons ainsi, dans cette deuxième partie, une nouvelle hypothèse pour en expliquer son origine.

I- Ajout d'homopolymères de PAA

I-1 Les mélanges binaires diblocs + homopolymères

Lorsque des homopolymères PA sont mélangés à des copolymères PA-*b*-PB, il apparaît plusieurs situations selon le rapport entre la taille N_{hA} de l'homopolymère et la taille N_{dA} du bloc PA du copolymère. On distingue alors trois cas [1,2,3] :

- Pour $N_{hA} < N_{dA}$, nous nous plaçons dans le régime dit « de brosse mouillée ». Dans cette situation, les homopolymères jouent un rôle de bon solvant pour les brosses et viennent s'insérer de manière homogène entre les chaînes du bloc PA (voir sur la figure 5-1). Ce

gonflement causé par la présence de l'homopolymère affecte à la fois la densité surfacique des chaînes σ_0 et la conformation des blocs PS et PB du copolymère. Il naît alors une frustration de la courbure des interfaces et si la quantité d'homopolymère est trop importante, le système soulagera cette augmentation d'énergie libre par une transition morphologique [4].

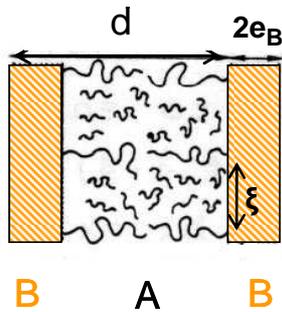


Figure 5-1 : Régime de brosse mouillée lorsque $N_{hA} \ll N_{dA}$. Nous avons : $d > d_0$; $e_B < e_{B,0}$ et $\xi > \xi_0$ avec d_0 la période caractéristique, $e_{B,0}$ la demi-épaisseur du bloc B et ξ_0 l'écart moyen entre deux chaînes à l'interface pour la phase de diblocs pure.

- Pour $N_{hA} \approx N_{dA}$, nous nous plaçons dans le régime dit « de brosse sèche ». Les chaînes sont encore solubles dans le microdomaine du bloc PA, mais sont ségréguées au centre de ce domaine et ne pénètrent pas dans la brosse proprement dite (voir sur la figure 5-2). Dans cette situation, l'homopolymère n'affecte ni la conformation des chaînes ni la densité des brosses et seule la période caractéristique est augmentée. En général, la morphologie du système n'est pas affectée par une augmentation de la fraction d'homopolymère [5].

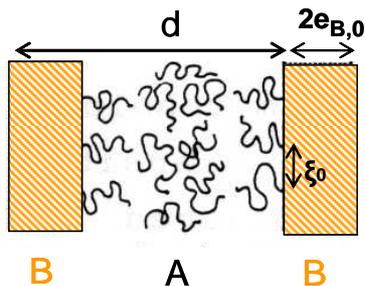


Figure 5-2 : Régime de brosse sèche lorsque $N_{hA} \approx N_{dA}$. Nous avons : $d > d_0$, avec d_0 la période caractéristique, $e_{B,0}$ la demi-épaisseur du bloc B et ξ_0 l'écart moyen entre deux chaînes à l'interface pour la phase de diblocs pure.

- Pour $N_{hA} > N_{dA}$, les chaînes d'homopolymère de PA sont trop longues pour se solubiliser dans les microdomaines du bloc PA et une macroséparation de phase apparaît. Des domaines de pur homopolymère cohabitent alors avec des régions de dibloc microstructuré (voir sur la figure 5-3) [6,7].

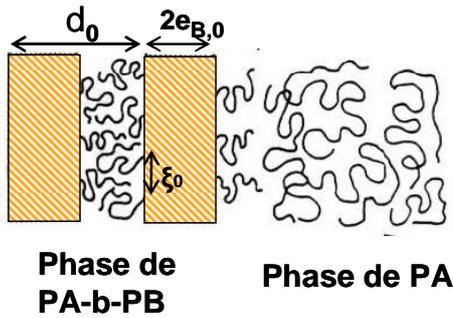


Figure 5-3 : Macroséparation de phase lorsque $N_{hA} \gg N_{dA}$. d_0 , $e_{B,0}$ et ξ_0 sont la période caractéristique, la demi-épaisseur du bloc B et l'écart moyen entre deux chaînes à l'interface, respectivement, pour la phase de diblocs pure.

I-2 Application à l'incorporation des particules

L'ajout d'homopolymères de PAA lors de la préparation du fondu ordonné de copolymères peut nous permettre de modifier les caractéristiques de la structure finale. En choisissant une taille et une fraction d'homopolymère adaptées, nous pouvons en particulier modifier l'espacement moyen ξ entre les chaînes à l'interface ainsi que la période caractéristique d du système. Les régimes de brosse sèche et de brosse mouillée sont, en ce sens, potentiellement intéressants pour améliorer l'incorporation des particules dans une phase ordonnée dispersée dans l'eau.

Une phase lamellaire de PS-b-PAA en régime de brosse sèche, par exemple, présente une période caractéristique accrue et par conséquent un volume de microdomaine hydrophile bien plus important. Lorsque cette phase est dispersée dans l'eau, nous pensons que les homopolymères de PAA diffusent dans tout le volume de l'échantillon laissant alors, un espace accessible aux particules plus important dans le microdomaine de PAA gonflé (voir le schéma présenté sur la figure 5-4).

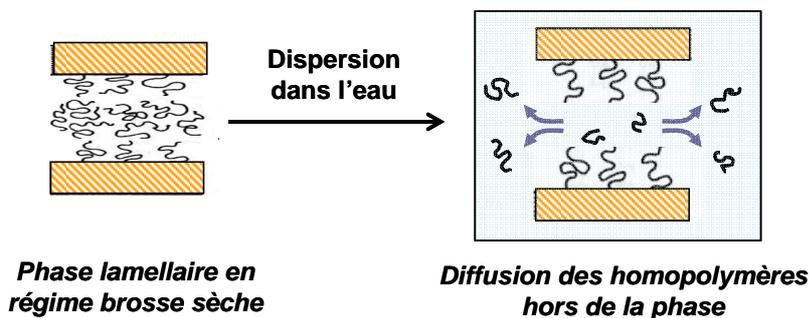


Figure 5-4 : Schéma illustrant la diffusion des homopolymères de PAA lors de la dispersion dans l'eau d'une phase lamellaire en régime de brosse sèche

De plus, les forces attractives éventuelles entre deux brosses de PAA sont de type Van der Waals et donc de courte portée. Si l'écartement est suffisant entre les brosses, on peut donc

espérer que ces forces ne puissent pas contrebalancer les forces entropiques qui tendent à séparer les lamelles.

Une phase lamellaire en brosse mouillée possède, quant à elle, une densité de chaînes à l'interface entre le PS et le PAA plus faible. Lorsque l'on disperse cette phase, et que les homopolymères de PAA diffusent, les particules devraient donc pouvoir s'insérer plus facilement entre les chaînes de la brosse. En outre, le travail nécessaire à une particule pour compresser une brosse de PAA moins dense, est moins élevé.

Pour pouvoir tester ces considérations, nous avons effectué des expériences préliminaires concernant la préparation et l'analyse de mélanges de phases lamellaires de PS-b-PAA et d'homopolymères de PAA. Ces résultats sont exposés dans la partie suivante.

I-3 Préparation et analyses des fondus modifiés

Nous cherchons à modifier la phase lamellaire étudiée dans ce travail et qui est obtenue grâce aux copolymères diblocs de composition S76-b-A97. Afin d'éviter une macroséparation de phase, il convient d'utiliser des homopolymères de PAA de faible masse. Nous choisissons, ainsi, un PAA de $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ qui correspond à un degré de polymérisation d'environ 28, bien inférieur à la taille du bloc PAA du copolymère. D'après le diagramme de phases des copolymères PS-b-PAA (présenté figure 1-8 dans le chapitre 1), on estime que la morphologie lamellaire est obtenue lorsque la fraction volumique en PS est comprise entre 0,46 et 0,7. Pour éviter une transition de phase éventuelle de nos systèmes, nous préparons les mélanges à une concentration en PAA telle que cette condition soit respectée en considérant le volume de PAA total. La fraction volumique totale en PS est définie par $\Phi_{\text{PS}} = V_{\text{PS}} / (V_{\text{PS}} + V_{\text{d}_{\text{PAA}}} + V_{\text{h}_{\text{PAA}}})$, où V_{PS} , $V_{\text{d}_{\text{PAA}}}$ et $V_{\text{h}_{\text{PAA}}}$ sont les volumes en PS, en PAA du copolymère et en homopolymère de PAA, respectivement. La relation entre la concentration massique en homopolymères de PAA, $C_{\text{h}_{\text{PAA}}}$, et Φ_{PS} s'écrit alors :

Equation 5-1 :

$$C_{\text{h}_{\text{PAA}}}^{\text{h}} = \frac{1}{1 + \frac{d_{\text{L}}}{d_{\text{PAA}}} \frac{\Phi_{\text{PS}}}{f_{\text{PS}} - \Phi_{\text{PS}}}}$$

où d_{L} et d_{PAA} sont les densités du copolymère et du PAA, respectivement, et f_{PS} la fraction volumique de PS dans le dibloc. Nous avons $d_{\text{L}} = 1,212\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $d_{\text{PAA}} = 1,47\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $f_{\text{PS}} = 0,614$, ce

qui nous permet de calculer que la concentration maximale en homopolymère ne doit pas dépasser 29% pour la condition $\Phi_{PS} > 0,46$ soit respectée.

Nous préparons ainsi cinq mélanges aux concentrations de 5, 7, 10, 15 et 25% en homopolymère de PAA. Les fondus sont préparés en solubilisant la poudre de copolymère et de PAA dans du THF à la concentration totale en masse de polymère de 15%. Les solutions sont ensuite placées dans des moules en téflon, et le THF est évaporé lentement pendant au moins 6 jours. Les films obtenus sont enfin placés dans une étuve à vide à température ambiante pendant plusieurs jours pour retirer tout le THF résiduel.

Sur la figure 5-5, sont présentés les spectres de chacun des fondus modifiés, ainsi que le spectre d'un fondu lamellaire de référence sans PAA.

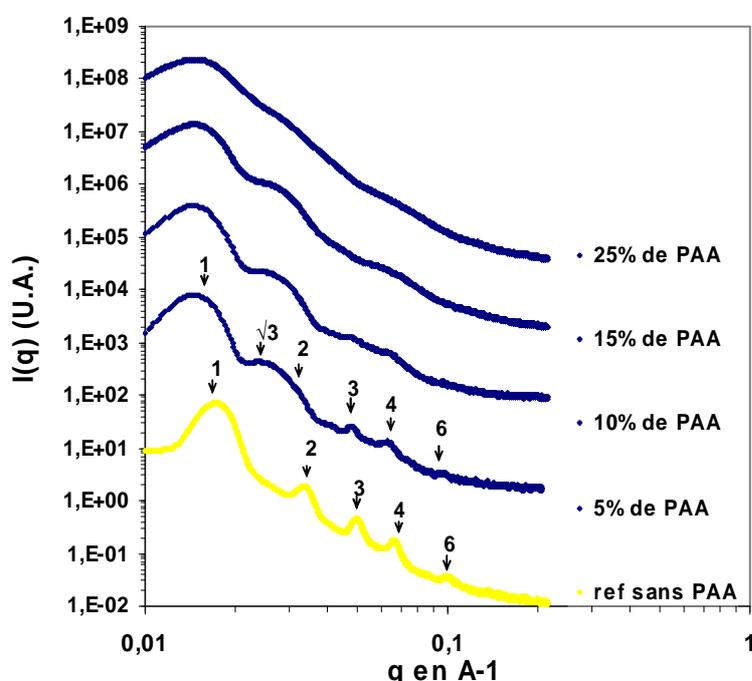


Figure 5-5 : Spectres DXPA obtenus sur des fondus de copolymères S76-b-A97 mélangés avec différentes concentrations en homopolymères de PAA. Le PAA est de 2000 g.mol⁻¹ et mélangé à des concentrations de 5, 10, 15 et 25 % en masse. Les spectres sont arbitrairement décalés en intensité par soucis de lisibilité.

Lorsque les homopolymères de PAA de 2000 g.mol⁻¹ sont ajoutés dans le fondu, nous observons, tout d'abord, que les pics relatifs à la phase lamellaire sont déplacés vers les petits angles, ce qui indique que la période caractéristique augmente. Pour 5% en PAA, nous mesurons ainsi une période d'environ 43 nm contre 36,4 nm pour la référence. Des homopolymères de PAA sont donc bien présents dans le microdomaine de PAA de la phase ordonnée. On remarque néanmoins que l'augmentation de la concentration en PAA n'affecte quasiment pas cette période. En revanche, on note que les pics de structure s'élargissent significativement. Pour 25% en PAA, l'élargissement est tel que les pics ne sont presque plus

perceptibles. Ces observations nous révèlent que le système est en régime de brosse mouillée. Les homopolymères sont relativement plus petits que les blocs de PAA des copolymères et viennent donc s'insérer entre les chaînes des brosses. Ce phénomène provoque, d'une part, un étirement des chaînes de la brosse, qui est à l'origine de l'augmentation de la période caractéristique mais également, une diminution de la densité des brosses à l'interface. Nous pensons que cette dernière conséquence induit une diminution du contraste entre les microdomaines de PS et les microdomaines de PAA, ce qui peut être une des origines de l'élargissement des pics de structure sur les spectres DXPA. Néanmoins, il semble que des inhomogénéités apparaissent également dans la structure de l'échantillon. Il n'est pas exclu, non plus, que une macroséparation de phase puisse avoir lieu dans les échantillons contenant les plus grandes concentrations en PAA. Ce comportement s'accompagne ici d'une transition morphologique puisque nous observons l'apparition d'un pic d'ordre $\sqrt{3}$, caractéristique d'une phase hexagonale, dès l'ajout de 5% en homopolymère. Ce constat est surprenant puisque à cette faible concentration, la fraction volumique totale en PS est égal à 0,59, une valeur bien supérieure à 0,46 qui ne devrait donc pas impliquer de transition de phase. Des observations effectuées en microscopie électronique en transmission sur le fondu contenant 10% d'homopolymère, nous confirment cette transition de phase. De plus nous observons que coexistent au sein du même échantillon, des zones de structure lamellaire avec des zones de structure hexagonale. Ces inhomogénéités sont attribuées aux effets de la forte polymolécularité que présentent ces copolymères [8].

I-4 Discussion

Le mélange d'homopolymères de PAA de 2000 g.mol^{-1} et de copolymères S76-b-A97 conduit à la formation d'une phase en régime de brosse mouillée. Cependant, nous observons que l'ordre lamellaire est alors très affecté, et ce, même en présence d'une faible quantité d'homopolymère. Ces systèmes ne sont donc pas directement exploitables pour organiser des particules selon une structure lamellaire bien définie. Bien que l'on puisse espérer renforcer l'ordre de la phase en améliorant l'homogénéité du fondu (par des recuits par exemple), il semble nécessaire d'utiliser des copolymères dotés d'une polymolécularité plus faible. Il conviendrait également d'utiliser des homopolymères plus longs pour se placer idéalement dans le régime de brosse sèche. Dans cette situation, en effet, l'homopolymère vient se

positionner entre les brosses de PAA, ce qui permet théoriquement d'augmenter la taille du microdomaine sans affecter la morphologie de la phase.

II- Dispersion en présence d'un oxydant fort

La présence d'oxyde de cérium dans des dispersions de phases ordonnées de PS-b-PAA semble modifier le comportement «classique» de ces systèmes. Dans la partie I-2-2 du chapitre 4, nous observons que l'homogénéité d'une phase sphérique contenant des particules semble être améliorée lorsque leur concentration est suffisante à pH acide. Nous pensons, en effet, que même chargées, les micelles forment des agrégats en dispersion dans l'eau (voir dans la partie III-3-3 dans le chapitre 2). Les particules auraient alors la propriété de détruire ces agrégats. Les effets sont encore plus spectaculaires dans le cas des mélanges avec la phase lamellaire. Dans la partie II-2-1-2 du chapitre 4, nous remarquons que la phase riche en copolymère à $\alpha_{B/A} = 0,2$ est bien plus gonflée en présence d'oxyde de cérium que sans. Plus encore, le volume de cette phase est nettement supérieure à celle d'un échantillon préparé à $\alpha_{B/A} = 0,6$ possédant la même concentration en copolymères et en particules. Ce dernier contient pourtant un système lamellaire gonflé à saturation avec des brosses de PAA chargées, et donc très fortement étirées. Si le volume de poches d'eau reste constant dans la phase, ce constat implique qu'à $\alpha_{B/A} = 0,2$, les lamelles de PS peuvent s'écarter d'une distance supérieure à deux fois la hauteur de brosse du PAA.



Figure 5-6 : Cliché montrant deux mélanges de phases lamellaires (1%) et de particules d'oxyde de cérium (3,5%). Celui de gauche est préparé à $\alpha_{B/A} = 0$ et celui de droite, à $\alpha_{B/A} = 0,6$.

Le phénomène de saturation en gonflement des phases lamellaires et hexagonales est essentiellement attribué à l'existence de forces attractives de type Van der Waals entre les brosses de PAA. Cependant, cette théorie n'est pas suffisante pour expliquer pourquoi les oxydes de cérium amplifieraient le gonflement d'une phase au-delà de son seuil de saturation à pH acide. Nous avançons ainsi l'hypothèse qu'il existerait des pontages chimiques entre des bouts de chaînes de PAA empêchant, dès lors, les lamelles de s'écarter plus de deux fois la hauteur de brosse. Ces pontages seraient, en outre, détruits par l'action d'un oxydant fort, une propriété exhibée par les oxydes de cérium à pH acide [9]. Dans les parties suivantes, nous

exposons notre hypothèse sur l'origine des pontages puis tenterons de l'étayer grâce à des expériences réalisées avec un autre oxydant fort : l'eau oxygénée.

II-1 Chimie du système : pont disulfure ?

La synthèse des copolymères étudiés a été effectuée par une polymérisation MADIX. Elle consiste en une réaction de polymérisation radicalaire contrôlée via un agent de transfert de type « xanthate ». La forme générale d'un groupe xanthate est illustrée sur la figure 5-7. Nous débutons la synthèse par le bloc PS, puis du deuxième bloc de PEA que nous hydrolysons dans une dernière étape en bloc PAA (voir dans la partie I du chapitre 2). En se fixant en bout des chaînes en croissance, l'agent de transfert permet de contrôler leur réactivité. Cependant, une fois la polymérisation terminée, le xanthate reste en bout des chaînes, c'est-à-dire, dans notre cas, en bout des blocs PEA [10]. Nous soupçonnons que lors de l'hydrolyse du bloc PEA et en bloc PAA, le groupe xanthate ne serait pas complètement éliminé du copolymère mais serait dégradé en un groupement thiol, selon la réaction [11] :

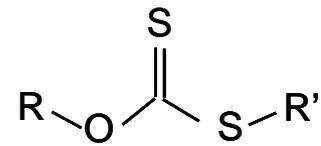
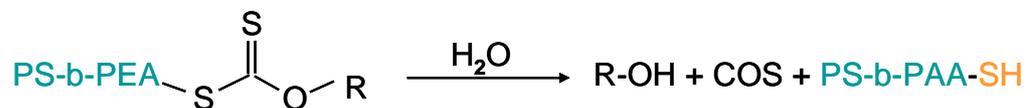


Figure 5-7 : Forme générale d'un groupe xanthate

Equation 5-2 :



Par ailleurs, il est bien connu que deux groupements thiols peuvent aisément se condenser via une réaction d'oxydation modérée [12] : $\text{R-SH} + \text{HS-R} \rightarrow \text{R-S-S-R} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Il en résulte alors une liaison covalente entre les deux éléments soufre que l'on nomme « pont disulfure ». Si des groupements thiols sont effectivement présents en bout des chaînes de PAA des diblocs, il semblerait donc probable que de tels ponts disulfures se forment entre les brosses de PAA comme illustré sur la figure 5-8. Ce pontage participerait alors au phénomène de saturation en gonflement des phases lamellaires et hexagonales et, dans une moindre mesure, à la formation d'agrégats de micelles sphériques. Peu de ponts suffiraient à limiter l'écartement

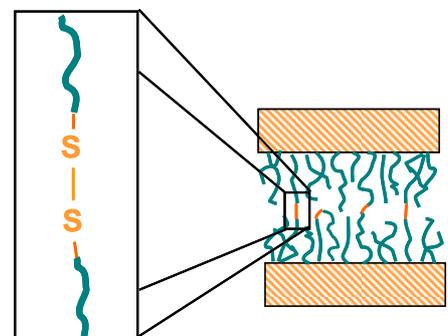
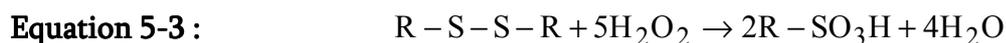


Figure 5-8 : Schéma illustrant le pontage des brosses de PAA par la formation de ponts disulfures

de lamelles ou de cylindres. Nous estimons qu'il existerait moins d'un pontage par micelle sphérique puisque ces phases de PS-b-PAA peuvent se disperser relativement bien dans l'eau. En considérant que leur nombre d'aggrégation est égal à $N_{ag} = 514$, cela fait moins de 0,2 % des chaînes de PAA.

Par ailleurs, il s'avère que les ponts disulfures peuvent être détruits par une réaction avec un oxydant fort :



Ce phénomène pourrait ainsi expliquer pourquoi les particules d'oxyde de cérium, qui sont des oxydants fort à pH acide, semblent améliorer la dispersion des phases ordonnées de PS-b-PAA.

Afin d'approfondir les effets des oxydants sur nos systèmes, nous avons effectué des premières expériences en utilisant un autre oxydant fort, l'eau oxygénée. Elle offre l'avantage de pouvoir être facilement mélangée à une dispersion de copolymères et de conserver un fort pouvoir oxydant sur toute la gamme de pH.

II-2 Effets de l'ajout d'eau oxygénée

II-2-1 Cas des dispersions de phases lamellaires

Les dispersions de phases lamellaires en présence d'eau oxygénée sont préparées de la même manière que dans les expériences précédentes. Les films de fondu sont tout d'abord réduits en poudre fine dans un mortier en verre. Cette poudre est ensuite dispersée, sous agitation et à température ambiante, dans de l'eau désionisée (eau milli-Q) à laquelle est ajoutée l'eau oxygénée à 5% en masse. La concentration totale en masse de copolymère est de 5%. Le degré d'ionisation des brosses de PAA est modifié par l'ajout de soude NaOH à un rapport $\alpha_{B/A} = 0,8$. Enfin, l'agitation des échantillons est prolongée pendant plusieurs jours. Nous préparons un échantillon de référence en suivant exactement le même protocole. L'ajout d'eau oxygénée est alors simplement remplacé par un ajout d'eau désionisée.

Après environ trois jours sous agitation, les échantillons présentent des comportements remarquablement différents de leur référence sans eau oxygénée. On observe, tout d'abord, que la phase riche en copolymère, bien que toujours blanche et opaque, occupe maintenant un volume bien plus important dans l'eau (augmentation de près de 75%). Ce phénomène

s'accompagne également d'une très forte augmentation de la viscosité de l'ensemble de l'échantillon (voir sur la figure 5-9). Les effets de l'eau oxygénée sont donc très similaires à ceux que l'on avait observés dans les cas des particules d'oxyde de cérium à pH acide.

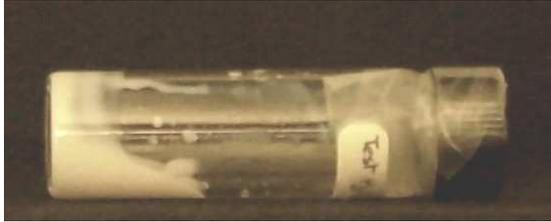


Figure 5-9 : Cliché d'une phase lamellaire dispersé à 5 % dans de l'eau et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Dans cet échantillon, il a été ajoutée 5% d'eau oxygénée ce qui a comme conséquence d'augmenter fortement la viscosité.

Ce comportement est cohérent avec l'interprétation proposée dans la partie précédente. Nous supposons, en effet, qu'une oxydation des ponts disulfures permettrait aux lamelles de copolymères de mieux se disperser dans l'eau ce qui expliquerait alors l'augmentation de la viscosité et du volume de la phase contenant le copolymère. Toutefois, d'autres explications sont envisageables. En particulier, nous pensons qu'une transition de phase du système conduirait également à de tels changements. Il convient ainsi de vérifier que la morphologie de la phase est bien conservée après l'ajout de l'eau oxygénée. Pour ce faire, nous réalisons des analyses en DXPA sur les échantillons. Sur la figure 5-10 sont présentés le spectre de la phase lamellaire dispersée à $\alpha_{B/A} = 0,8$ dans de l'eau oxygénée à 5% (spectre noir) et le spectre d'une référence dispersée dans de l'eau pure (spectre gris).

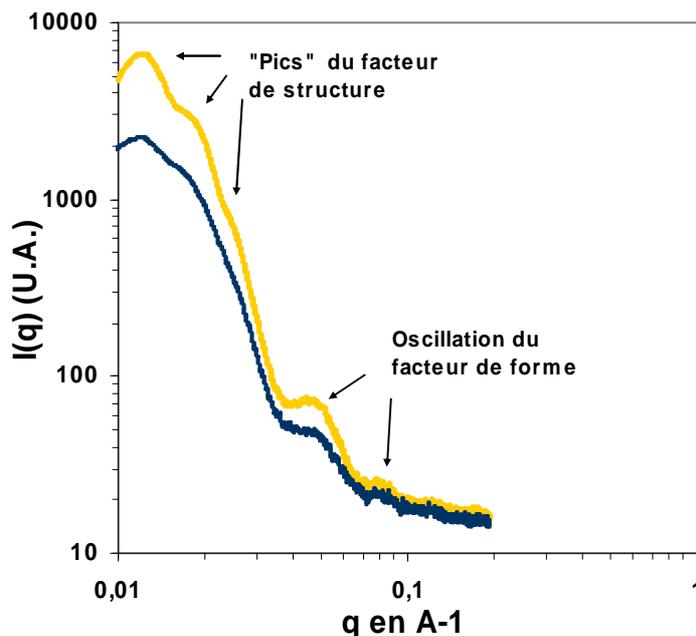


Figure 5-10 : Spectres DXPA de deux phases lamellaires dispersées dans l'eau à une concentration de 5% en masse et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$. Le spectre gris correspond à l'échantillon préparé sans ajout d'eau oxygénée et le spectre noir à celui contenant de l'eau oxygénée à 5%.

Les deux spectres ont une forme relativement proche. En particulier, les facteurs de forme des deux échantillons, dont les oscillations sont bien visibles pour $q > 0,2$, exhibent des périodes tout à fait similaires. La position des pics de structure que l'on discerne aux plus petits angles sont également les mêmes, dans les deux cas. En revanche, on remarque que ces signaux sont beaucoup moins marqués sur le spectre de l'échantillon traité à l'eau oxygénée. Il n'existe donc pas de signe manifeste de transition morphologique mais la baisse de l'intensité des pics relatifs à la structure lamellaire laisse envisager une perte du « réseau » lamellaire. Deux interprétations sont alors possibles : la première est que l'eau oxygénée dégraderait irréversiblement une partie de la structure du système en altérant à la fois la forme des lamelles et l'ordre lamellaire. On peut également imaginer que, comme le suggère l'hypothèse des ponts disulfures, l'eau oxygénée détruirait uniquement le pontage entre les brosses de PAA. Dans cette situation, les lamelles de PS sont préservées mais la phase se délite alors progressivement dans l'échantillon (voir sur la figure 5-11).

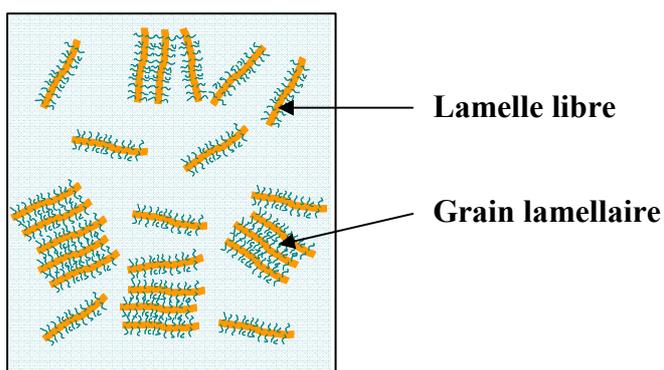


Figure 5-11 : Schéma représentant la situation dans laquelle les lamelles se délitent progressivement dans la dispersion sous l'action de l'eau oxygénée. Coexistent alors des grains lamellaires composés de plusieurs lamelles et des lamelles libres dans l'échantillon.

Il coexisterait alors, dans l'échantillon, des grains lamellaires possédant la même période caractéristique qu'une phase saturée non modifiée et des lamelles libres qui ne participeraient plus au facteur de structure en diffusion des rayons X.

Afin de départager ces deux scénarios, nous ajoutons la même quantité d'acide chlorhydrique dans la dispersion contenant l'eau oxygénée et dans sa référence, de manière à ce que le rapport $\alpha_{B/A}$ diminue jusqu'à zéro dans les deux échantillons. En baissant la fraction de charge des brosses de PAA, nous souhaitons les faire s'effondrer à nouveau pour « recomprimer » l'ensemble du système. Si une partie des lamelles a été irréversiblement altérée par l'eau oxygénée alors les différences entre le spectre de l'échantillon et celui de sa référence subsisteront. En revanche, si les lamelles sont toujours intactes, elles devraient pouvoir se ré-

associer en une structure lamellaire périodique proche de celle sa référence non modifiée. Sur la figure 5-12 sont présentés les spectres de ces deux échantillons après l'ajout d'acide chlorhydrique. Le spectre noir correspond à l'échantillon préparé dans de l'eau oxygénée et le spectre gris à celui de la référence dispersée dans de l'eau pure. Nous observons que les deux spectres sont désormais quasiment confondus sur l'ensemble des vecteurs d'onde. Il semble donc que l'eau oxygénée n'altère pas la structure du système mais conduit à une séparation des lamelles de PS-b-PAA lorsque les brosses sont chargées. En outre, on remarque que ce processus peut être inversé par un abaissement du pH.

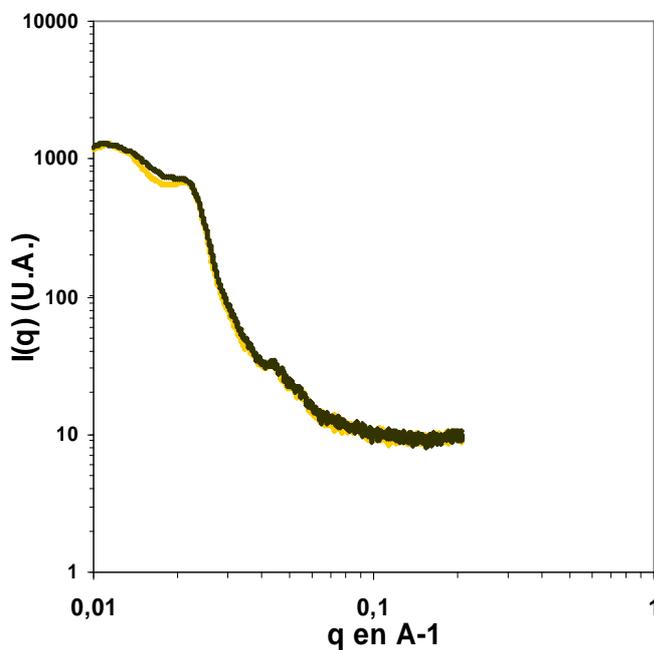


Figure 5-12 : Spectres DXPA de deux phases lamellaires dispersées dans l'eau à $\alpha_{B/A} = 0,8$ avant d'être réacidifiées, jusqu'à $\alpha_{B/A} = 0$, par l'ajout d'acide chlorhydrique. Le spectre gris correspond à l'échantillon préparé sans ajout d'eau oxygénée et le spectre noir à celui contenant de l'eau oxygénée à 5%.

Pour renforcer cette interprétation, nous effectuons une expérience de cryofracture sur la phase lamellaire dispersée à $\alpha_{B/A} = 0,8$ en présence d'eau oxygénée. Les répliques se sont avérées particulièrement difficile à nettoyer et très peu de zones propres ont pu être observées en microscopie électronique. Cependant, sur chacune d'entre-elles nous remarquons des empreintes de lamelles « indépendantes » comme celles visibles sur le cliché de la figure 5-13.



Figure 5-13 : Cliché MET d'une réplique de phase lamellaire qui a été dispersée dans l'eau à saturation et pour $\alpha_{B/A} = 0,8$ en présence de 5% d'eau oxygénée. Les lignes sont les empreintes des microdomaines de PS et les zones plus lisses correspondent aux microdomaines de PAA gonflés d'eau ou aux domaines ne contenant que de l'eau.

II-2-2 Cas des dispersions de phases sphériques

Les dispersions de phases sphériques en présence d'eau oxygénée sont préparées de la même manière que dans les expériences précédentes. Les films de fondu sont tout d'abord réduits en poudre fine dans un mortier en verre. Cette poudre est ensuite dispersée, sous agitation et à température ambiante, dans de l'eau désionisée à laquelle est ajoutée 5% en masse d'eau oxygénée. La concentration totale en masse de copolymère est de 1%. Le degré d'ionisation des brosses de PAA est modifié par l'ajout de soude NaOH à un rapport $\alpha_{B/A} = 0,8$. Enfin, l'agitation des échantillons est prolongée pendant plusieurs jours. Nous préparons un échantillon de référence en suivant exactement le même protocole. L'ajout d'eau oxygénée est alors simplement remplacé par un ajout d'eau désionisée.

Après plusieurs jours sous agitation, nous observons une chute très importante de la viscosité et de la turbidité de l'échantillon contenant de l'eau oxygénée. La dispersion devient alors parfaitement fluide, homogène et transparente. Afin de s'assurer de la présence des micelles dans la dispersion et de la disparition des agrégats, nous effectuons une analyse en diffusion dynamique de la lumière.

L'échantillon est dilué à une concentration de 0,01% en masse de copolymère pour nous permettre de négliger les interactions entre objets. Nous considérons alors que le coefficient de diffusion hydrodynamique mesuré est très proche du coefficient de diffusion hydrodynamique d'un seul objet D_0 . La dispersion est analysée en DDL à des angles de 40°, 60°, 80°, 90°, 100° et

120°, chacun, pendant 30 minutes environ. Sur la figure 5-14, est présentée la courbe obtenue à 90° (les croix). Elle est qualitativement représentative des résultats obtenus aux autres angles.

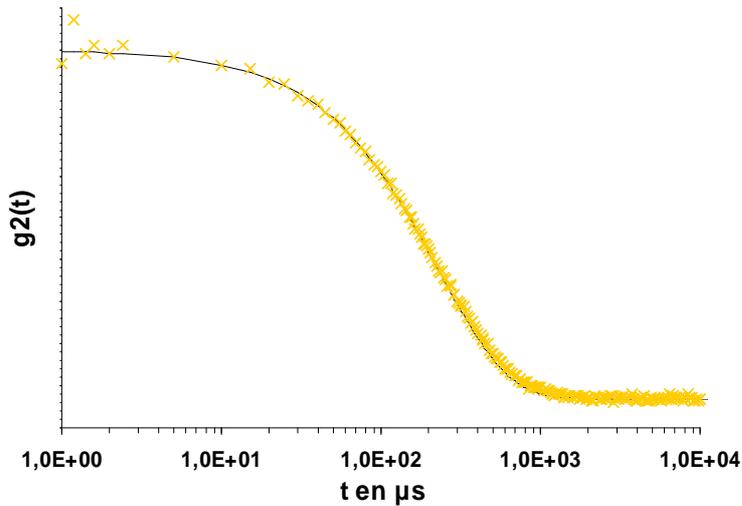


Figure 5-14 : Mesure par DDL de la fonction $g_2(q, \tau)$ à 90° d'une dispersion de micelles sphériques de PS-b-PAA en présence d'eau oxygénée (les croix grises). L'échantillon est à la concentration 0,01% en masse et à la fraction $\alpha_{B/A} = 0,8$. Ces points sont ajustés par une courbe théorique f_{th} pour $\Gamma = 460 \text{ s}^{-1}$ (courbe noire).

Nous pouvons ajuster ces points expérimentaux par une fonction monoexponentielle (courbe noire sur la figure 5-14) dont l'équation est de la forme :

Equation 5-4 :
$$f_{th}(q,t) = A(1+B(\exp (-\Gamma(q).t))^2)$$

où A et B sont des paramètres d'ajustement en amplitude de la fonction. Pour chaque angle, $\Gamma(q)$ est déterminé en faisant correspondre cette courbe théorique avec les points expérimentaux. Ces valeurs sont ensuite reportées graphiquement en fonction de q^2 puis ajustées par une droite passant par 0 (voir sur la figure 5-15).

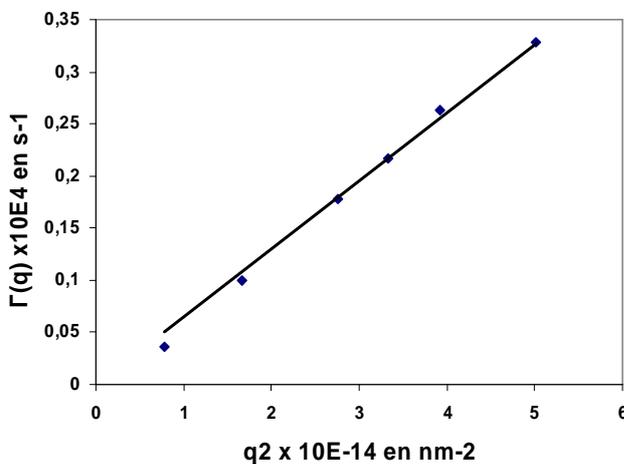


Figure 5-15 : Valeurs de Γ tracées en fonction de q^2 . Elles sont déterminées expérimentalement pour une dispersion de micelles de PS-b-PAA à la concentration 0,01% à une fraction $\alpha_{B/A} = 0,8$ et en présence de 5% d'eau oxygénée. Ces points sont ajustés par une droite passant par 0 et correspondant à un coefficient de diffusion $D_c = 6,5.10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Selon la loi $D_{\text{eff}} = \Gamma(q)/q^2$, le coefficient directeur de cette droite nous permet de remonter au coefficient de diffusion hydrodynamique du système qui est très proche du coefficient de diffusion hydrodynamique d'un seul objet D_0 . Nous trouvons ici que ce coefficient vaut $6,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. On déduit alors le rayon hydrodynamique R_h par la relation de Stokes- Einstein : $D_0 = kT/6\pi\eta R_h$, où η est la viscosité du système qu'on peut approcher ici à la viscosité de l'eau. Ainsi, dans notre cas, R_h est finalement évalué à 32,7 nm. Cette valeur est dix fois plus faible que celle mesurée pour des dispersions non traitées à l'eau oxygénée (voir dans la partie III-3-3 du chapitre 2). En outre, elle constitue un rayon vraisemblable pour les micelles de PS-b-PAA étudiées puisqu'elle impliquerait une hauteur de brosse de PAA $L_0 \approx R_h - R_s = 25,3 \text{ nm}$.

Les observations macroscopiques et l'analyse en DDL nous indiquent donc que l'eau oxygénée a effectivement « cassé » les agrégats de micelles. Des analyses en DXPA ainsi qu'une compréhension plus poussée des spectres de ces systèmes sphériques dispersées dans l'eau devraient permettre de compléter ce premier résultat.

II-3 Discussion

Les différents types d'analyses effectuées suggèrent tous que l'eau oxygénée améliore la dispersion des objets gelés de PS-b-PAA dans l'eau. Ce constat va dans le sens de l'hypothèse développée dans la partie II-1, selon laquelle des ponts disulfure entre les brosses de PAA seraient une des origines de la saturation en gonflement des phases lamellaires et hexagonales ainsi que de la formation des agrégats de micelles sphériques. Néanmoins, il conviendrait d'approfondir cette étude pour véritablement prouver cette interprétation. Des analyses chimiques ou spectroscopiques fines pourraient ainsi être envisagées afin de détecter la présence des ponts disulfures ou des fonctions thiols en bout des chaînes de PAA. Il s'avèrerait intéressant également de tester d'autres méthodes de polymérisation pour synthétiser ces copolymères diblocs.

Dans tous les cas, l'utilisation d'un oxydant fort semble être une solution tout à fait crédible et simple pour améliorer l'étape de l'incorporation des particules dans ces systèmes dispersés.

Conclusion

L'ajout d'homopolymères de PAA de faible masse lors de la préparation d'une phase ordonnée de PS-b-PAA permet théoriquement de modifier la taille du domaine de PAA ainsi que la densité des brosses. Cette approche se révèle, ainsi, potentiellement intéressante pour améliorer l'incorporation des particules dans ces systèmes ordonnés. Cependant, nous constatons expérimentalement que le mélange d'homopolymères de PAA, de poids moléculaire 2000 g.mol^{-1} , aux copolymères S76-b-A97 conduit à la formation d'une phase lamellaire inhomogène et qui transite partiellement en une phase hexagonale. Ce phénomène, que nous attribuons à des effets de la forte polymolécularité des copolymères, doit être atténué pour rendre ces phases exploitables.

Nous montrons, en revanche, que l'utilisation d'oxydant fort s'avère particulièrement prometteuse pour améliorer l'incorporation des particules dans les systèmes ordonnés. En effet, nous constatons que l'eau oxygénée permet d'écarter (et même de détacher) les lamelles de PS-b-PAA et de briser les agrégats de micelles sphériques. Nous attribuons ce phénomène à la destruction de ponts disulfures entre certaines chaînes de PAA, des ponts qui seraient en partie responsables de la saturation en gonflement des phases lamellaires et hexagonales dans l'eau et de la formation d'agrégats de micelles sphériques.

Bibliographie

1. H. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromolecules* (1991), **24**, 240.
2. K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* (1992), **25**, 2645.
3. D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honecker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* (1994), **27**, 4063.
4. H. Hasegawa, et T. Hashimoto, *Self-assembly and Morphology of block copolymer systems*. Dans *Comprehensive Polymer Science*. (1996) Suppl.2, (ed. S.L. Aggarwal et S. Russo), p 497. Pergamon, London.
5. K. R. Shull, K. I. Winey, *Macromolecules* (1992), **25**, 2637.
6. B. Löwenhaupt, G. P. Hellmann, *Polymer* (1991), **32**, 1065.
7. K.-J. Jeon, R.-J. Roe, *Macromolecules* (1994), **27**, 2439.
8. D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, Y.-L. Loo, R. A. Register, *Macromolecules*, (2002), **35**, 6645-6649.
- 9 G. R. Bamwenda. H. Arakawa, *J. Mol. Catal. A* (2000), **161**, 105-113.
10. S. Perrier, P. Takolpuckdee, C. A. Mars, *Macromolecules* (2005), **38**, 2033-2036.
11. E. Humeres, L. F. Sequinel, M. Nunes, C. M.S. Oliveira, P. J. Barrie *Can. J. Chem.* (1998), **76**, 960-965.
12. N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* (2002), **35**,9009-9014.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié une nouvelle approche visant à incorporer et structurer des nanoparticules dans des phases ordonnées de poly(styrène)-b-poly(acide acrylique). Cette méthode repose essentiellement sur la propriété de gonflement sélectif de ces phases ordonnées grâce à laquelle les phases peuvent être dispersées dans l'eau tout en conservant leur morphologie du fondu initial. L'originalité de cette approche consiste à incorporer les particules dans le système après avoir fabriqué le fondu de copolymère.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé trois types de copolymères diblocs grâce à la polymérisation radicalaire contrôlée MADIX. En choisissant la composition de ces diblocs grâce à leur diagramme de phase, nous avons pu former trois phases ordonnées différentes : une phase sphérique directe, une phase hexagonale directe, et une phase lamellaire. La morphologie de chacun des fondus a été vérifiée et caractérisée à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles. Dans un second temps, nous avons étudié la dispersion de ces systèmes dans l'eau. Nous avons vérifié que les phases lamellaires et hexagonales conservaient bien leur morphologie, par des analyses en DXPA et par des observations en microscopie électronique en transmission à l'aide de la cryofracture. On observe également pour ces deux systèmes le phénomène de saturation en gonflement qui interdit aux objets figés de PS de s'écarter plus de deux fois la hauteur des brosses de PAA. Dans ce régime, la période caractéristique des phases dispersées est alors dépendante de la fraction de charge du PAA. Nous avons également observé en cryofracture, que lors d'une cristallisation de l'eau, les cristaux étaient structurés en suivant l'organisation de la phase. Ces phases ordonnées de PS-b-PAA forment ainsi dans l'eau des systèmes ayant une structure robuste, et dont la période peut être modulée sur une échelle relativement large de tailles par le jeu du pH. Ces propriétés en font de bons candidats pour imprimer un motif à des nanoparticules ou à une phase inorganique en croissance. Les micelles sphériques de PS-b-PAA se dispersent dans tout le volume d'eau, sans apparition de saturation, lorsque elles sont suffisamment chargées. Néanmoins, des mesures en diffusion dynamique de la lumière indiquant la présence de gros objets dans la dispersion, ont révélé l'existence d'agrégats de micelles.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux deux systèmes de nanoparticules étudiés : une dispersion de particules de silice sphérique de rayon 7,7 nm et une dispersion de particules d'oxyde de cérium d'un rayon moyen de 3 nm. Nous avons, tout

d'abord déterminé leur état de stabilité en fonction du pH. Dans ce but, il s'avère que la technique de DXPA complète efficacement les observations macroscopiques. Nous montrons ensuite qu'il existe différents régimes d'interactions entre les particules de silice et le PAA. Grâce à la réalisation d'un diagramme de phases du mélange de particules et d'homopolymères de PAA de faible masse, nous observons que les interactions entre ces deux éléments sont attractives pour des pH inférieurs à 5 et répulsives pour des pH supérieurs. Nous pensons également, que les particules d'oxyde de cérium présentent qualitativement les mêmes régimes d'interactions en fonction du pH.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les mélanges de particules avec les phases de PS-b-PAA. A l'aide des techniques de DXPA et de cryofracture, nous démontrons tout d'abord, qu'il est possible d'incorporer des particules dans les microdomaines de PAA gonflés d'eau. Dans ces systèmes, l'entrée des particules est gouvernée par deux facteurs : l'interaction entre les objets, qui dépend du pH, et l'accessibilité à l'intérieur des brosses de PAA, qui dépend essentiellement du type de morphologie utilisée et de la taille des particules. Dans le cas des phases sphériques, les micelles de copolymères peuvent s'écarter très largement à pH basique, ce qui permet aux particules de s'insérer entre les brosses de PAA sans difficulté. Dans le cas des phases lamellaires et, dans une moindre mesure, dans celui des phases hexagonales, le phénomène de saturation en gonflement limite l'écartement des lamelles de copolymères ce qui rend l'entrée des particules plus délicate voir impossible pour les plus grosses particules. Dans cette situation, il est alors nécessaire de se placer dans un régime d'interactions attractives entre les particules et le PAA d'autant plus importantes que la taille des particules est grande. Grâce à une description théorique simple de la compression des brosses planes par une particule, nous pouvons estimer le coût énergétique de l'incorporation en fonction du rayon des particules et de la charge des brosses de PAA. Pour nos systèmes, nous avons calculé que ce coût est relativement élevé pour les particules de silice mais beaucoup plus faible pour les particules d'oxyde de cérium. Toutefois, nous avons vérifié expérimentalement qu'en préparant les mélanges à pH acide, les interactions attractives sont suffisantes pour incorporer ces deux types de particules dans les phases lamellaires. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les mélanges après séchage à l'aide des techniques de DXPA et de MET. Dans les conditions très concentrées qui résultent de l'évaporation de l'eau, l'entropie conformationnelle du

système tient un rôle prédominant sur l'agencement final du matériau. La frustration des chaînes de PAA est alors d'autant plus importante que les particules sont grosses. Nous observons, ainsi, que les particules de silice sont expulsées des phases, et cela, même en présence d'interactions attractives entre la silice et le PAA. En revanche, les particules d'oxyde de cérium restent confinées et structurées à l'intérieur du domaine de PAA des phases. Ce résultat démontre donc que nous pouvons effectivement réaliser des nanocomposites structurés par l'approche du gonflement sélectif. De plus, cette méthode permet d'incorporer un grand volume d'oxyde de cérium sans altérer, en aucune façon, la morphologie du système. Nous avons également remarqué que les particules d'oxyde de cérium se localisent préférentiellement à l'interface entre les domaines de PS et de PAA. Nous attribuons ce comportement à un phénomène de minimisation des tensions interfaciales entre le domaine hydrophile et le domaine hydrophobe. Cette propriété permet de réaliser une structuration particulièrement fine des particules à l'intérieur de la matrice de polymère. Enfin, dans les cas des systèmes sphériques séchés avec des particules d'oxyde de cérium, nous avons montré qu'il est possible de modifier très simplement la taille des domaines inorganiques en jouant sur la concentration initiale en particules.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié deux approches pour augmenter l'accessibilité des particules au domaine hydrophile et ainsi améliorer leur incorporation dans les phases dispersées. La première consiste à ajouter des homopolymères de PAA lors de la préparation du fondu ordonné. En effet, en se plaçant en régime de brosses mouillées ou en régime de brosses sèches, nous pouvons théoriquement modifier la taille du domaine de PAA et/ou la densité des brosses. Cependant, nous avons constaté expérimentalement que le mélange d'homopolymères de PAA, de poids moléculaire 2000 g.mol^{-1} , avec les copolymères S76-b-A97 conduit à la formation d'une phase lamellaire inhomogène et qui transite partiellement en une phase hexagonale. Nous attribuons ce phénomène aux effets de la forte polymolécularité de ces copolymères. En revanche, nous montrons que la deuxième méthode, qui consiste en l'ajout d'un oxydant fort tel que l'eau oxygénée, améliore significativement la dispersion des objets gelés de PS-b-PAA dans l'eau. En effet, nous constatons que l'eau oxygénée permet d'écartier les lamelles et de briser les agrégats de micelles sphériques. Pour expliquer ce phénomène, nous pensons que des ponts disulfures, se formant entre des bouts de chaînes de PAA, seraient en partie responsables de la saturation

en gonflement des phases lamellaires et hexagonales dans l'eau et de la formation d'agrégats de micelles sphériques. Ces ponts disulfures seraient alors détruits par l'oxydation.

Ainsi, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des nanocomposites structurés en incorporant des particules dans une phase de PS-b-PAA gonflées sélectivement par l'eau. De plus, nous proposons une solution simple pour optimiser l'entrée des particules grâce à l'action d'un oxydant (qui peut être la particule elle-même). Il reste maintenant à décliner cette méthode de façon quantitative et en variant le type de particules. Pour améliorer encore ce procédé, on peut également envisager d'autres approches qui n'ont pas été abordées dans ce travail. En effet, il s'avèrerait intéressant, par exemple, de réfléchir à des méthodes de séchage qui permettraient de réduire le phénomène d'expulsion des plus grosses particules lors de la réalisation du matériau sec (lyophilisation, séchage très lent, etc.), ou bien encore, d'étudier les effets de la cinétique sur la structure finale de ces systèmes.

Comparativement aux autres procédés utilisant les copolymères, cette méthode se révèle particulièrement intéressante puisqu'elle offre une flexibilité et une précision accrues dans la réalisation du nanocomposite tout en restant relativement simple et directement applicable à des produits industriels. Dans des travaux futurs, on peut donc envisager de la mettre en œuvre pour fabriquer des matériaux fonctionnels en jouant sur le type de particules incorporées et les périodes de la structure. Le choix de particules aux propriétés électriques ou magnétiques adaptées nous permettrait, par exemple, de réaliser des composites conducteurs ou magnétiques anisotropes. En ajustant le contraste optique des particules ainsi que la période du système, nous pourrions également entreprendre la fabrication de matériaux de type cristaux photoniques voir même de type « métamatériaux » dans le visible. En effet, il est prédit, en particulier, que des matériaux lamellaires peuvent présenter des effets de réfraction négative et la gamme de périodes caractéristiques accessibles aux phases ordonnées de copolymères couvre celle qui est nécessaire à leur élaboration. Nous atteignons, notamment, les périodes d'un ordre égal à un dixième de la longueur d'onde de la lumière, qui est une des conditions impliquées dans l'expression des propriétés des métamatériaux dans le visible.

