



UNIVERSITE DE STRASBOURG

THESE DE DOCTORAT

présentée par

VERGNAT Virginie

préparée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

**Matériaux hybrides organiques-inorganiques
par greffage covalent de polymères
sur des oxydes métalliques**

Discipline : Chimie-Physique

Thèse soutenue le 13 décembre 2011 devant le jury composé de :

Pr. ATTIAS André-Jean, UPMC, Paris	Rapporteur
Pr. GÉRARD Jean-François, INSA, Lyon	Rapporteur
Dr. LUTZ Pierre, ICS, Strasbourg	Président du jury
Dr. MASSON Patrick, IPCMS, Strasbourg	Directeur de thèse
Dr. POURROY Geneviève, IPCMS, Strasbourg	Invitée
Dr. ROLAND Thierry, INSA, Strasbourg	Invité

Remerciements

J'ai effectué mes trois années de thèse à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Ce travail de recherche pluridisciplinaire m'a amenée à interagir avec de nombreuses personnes, qui m'ont permis de bénéficier de leur expérience tout au long de mon doctorat. Je voudrais tout d'abord remercier Marc Drillon et Daniel Guillon, respectivement directeur et directeur adjoint de l'IPCMS, ainsi que Jean-Louis Gallani, directeur du Département des Matériaux Organiques, pour m'avoir accueillie en 2008 au sein de l'institut.

Je remercie Pierre Lutz d'avoir présidé mon jury de thèse, André-Jean Attias et Jean-François Gérard pour leur travail de rapporteur et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et les autres membres du jury de thèse pour les discussions menées au cours de ma soutenance.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Patrick Masson, pour m'avoir confié ce sujet de thèse et pour avoir dirigé ce travail. Etant physicienne de formation, j'ai beaucoup appris sur la chimie des polymères à ses côtés. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Geneviève Pourroy pour avoir suivi de près mon travail et pour son aide concernant la partie chimie inorganique. Je leur suis reconnaissante pour tout le temps qu'ils m'ont accordé, pour leur aide précieuse ainsi que pour leurs bons conseils.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes du Département des Matériaux Organiques et du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'IPCMS. Je pense tout particulièrement à Benoit Heinrich qui a énormément contribué à ce projet de thèse. Un grand nombre de résultats obtenus n'auraient pas pu voir le jour sans son aide précieuse. Merci aussi à Sylvie Bégin, pour m'avoir apporté ses connaissances et son expertise concernant la synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer non agrégées. Je voudrais également citer Nicolas Beyer, Didier Burger, Emilie Couzigné, Alain Derory, Dris Ihiawakrim, Céline Kiefer, Cédric Levrey, Matthias Pauly, Lai Truong-Phuoc et Emilie Voirin pour leurs aides et leurs disponibilités, ainsi que Sophie Hauswalt et Jonas Pollard, deux stagiaires de master qui ont participé à l'avancement de ce projet de thèse.

Je dois beaucoup à un certain nombre de personnes avec qui j'ai interagi en dehors de l'IPCMS et que je voudrais remercier ici :

- Thierry Roland, de l'Institut National des Sciences Appliquées de Strasbourg (INSA), pour l'étude des propriétés mécaniques des matériaux hybrides. Il m'a accordé beaucoup de temps, m'a aidé à interpréter les résultats et a accepté de participer au jury de thèse.

- Michel Rawiso, de l'Institut Charles Sadron (ICS), qui a pris de son temps pour caractériser les échantillons par diffusion de neutrons, ainsi que Guillaume Fleith, qui a effectué les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles, et Alain Rameau pour les mesures de chromatographie d'exclusion stérique.

- Anne Boos, à l'Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM), pour les analyses élémentaires, ainsi que René Muller pour m'avoir permis d'effectuer les mesures de rhéologie dans son laboratoire et Christophe Melard pour m'avoir formé sur le rhéomètre.

De manière générale, je garderai un excellent souvenir de toutes les personnes de l'IPCMS qui m'ont permis d'avancer dans ce projet scientifique mais également toutes les personnes qui ont contribué à faire que ces trois années se passent dans une atmosphère agréable. Merci entre autres à Rose-Marie, secrétaire du DMO, et aux informaticiens, Dominique et Xavier, toujours disponibles en cas de besoin.

J'ai passé de très bons moments avec les doctorants et post-docs rencontrés durant la thèse. Je pense à Alexandre, Antonio, Audrey, Brice, Carlos, Christophe, Cristina, Cynthia, Edith, Ezeddine, Gareth, Georges, Guillaume, Hakam, Julien, Kalman, Marie, Pierre-Olivier, Romain, Walid, Zsuzsa et tous les autres ! Merci également à Béatrice, Christian, Janine, Lucia et Ousmann, et à tous les autres étudiants du cursus intégré franco-allemand qui sont restés en contact avec moi.

Je terminerai mes remerciements par ma famille qui a toujours été présente pour moi, qui m'a encouragée durant toutes ces années et sans qui je ne serais pas là. Et enfin, merci à toi, Florian, pour m'avoir suivi et soutenu dans cette aventure.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	9
---------------------------	----------

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES- INORGANIQUES.....	13
--	-----------

I. MATERIAUX HYBRIDES	15
II. MATERIAUX HYBRIDES POLYMERES/NANOPARTICULES.....	16
1. <i>Intérêts</i>	16
2. <i>Paramètres à prendre en compte</i>	17
III. ELABORATION DES MATERIAUX HYBRIDES POLYMERES/NANOPARTICULES.....	18
1. <i>Le mélange mécanique</i>	18
2. <i>Procédé sol-gel</i>	18
a) Imprégnation d'une charge préformée par un polymère	19
b) Condensation inorganique au sein d'une matrice polymère	19
c) Formation simultanée des phases organique et inorganique.....	19
3. <i>Greffage de polymère à la surface des nanoparticules</i>	20
a) La méthode « grafting to ».....	20
b) La méthode « grafting from »	21
IV. OBJECTIFS DE LA THESE	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	25

CHAPITRE 2 : ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES...29	
--	--

I. LES METHODES DE SYNTHESE.....	32
1. <i>La réaction de co-précipitation</i>	32
2. <i>La réaction de décomposition thermique</i>	36
II. SYNTHESE DU FERRITE DE COBALT $CoFe_2O_4$ PAR CO-PRECIPITATION.....	38
1. <i>Protocole expérimental</i>	38
2. <i>Caractérisation des nanoparticules</i>	40
3. <i>Conclusion</i>	44
III. SYNTHESE D'OXYDE DE FER MAGNETIQUE PAR DECOMPOSITION THERMIQUE.....	45
1. <i>Synthèse de référence</i>	45
a) Protocole expérimental	45
b) Caractérisation de l'oxyde de fer obtenu.....	47
c) Conclusion.....	58
2. <i>Etude et modification des conditions de synthèse</i> :	59
a) Montage et protocole expérimental.....	59

Sommaire

b)	Caractérisation des oxydes de fer obtenus	63
c)	Evolution des propriétés au cours de la synthèse.....	69
3.	<i>Conclusion</i>	76
IV.	CARACTERISATION DES NANOPARTICULES COMMERCIALES.....	77
1.	<i>Caractérisation du dioxyde de titane</i>	77
2.	<i>Caractérisation des nanoparticules d'hématite</i>	81
V.	CONCLUSION	85
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87
CHAPITRE 3 : FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DES NANOPARTICULES PAR UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.....		91
I.	PRESENTATION DU GREFFAGE D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION A LA SURFACE DE NANOPARTICULES	93
1.	<i>Choix de l'amorceur</i>	93
a)	En fonction de la polymérisation	94
b)	En fonction de la nature de la nanoparticule.....	94
2.	<i>Greffage direct ou échange de ligand</i>	95
II.	AMORCEUR DE POLYMERISATION PAR ATRP	96
1.	<i>Mode de greffage</i>	96
2.	<i>Densité de greffage « théorique »</i>	97
III.	GREFFAGE DE L'AMORCEUR A LA SURFACE DES NANOPARTICULES AGREGÉES	99
1.	<i>Protocoles expérimentaux</i>	99
2.	<i>Caractérisations</i>	100
a)	Caractérisation de surface	100
b)	Détermination de la densité de greffage	103
c)	Densités de greffage et reproductibilité	107
3.	<i>Modification de l'état de surface de $CoFe_2O_4$</i>	114
4.	<i>Variation de la taille de l'amorceur</i>	118
IV.	ECHANGE DE LIGAND A LA SURFACE DES NANOPARTICULES NON AGREGÉES.....	119
1.	<i>Protocole expérimental</i>	119
2.	<i>Caractérisations</i>	122
a)	Caractérisation de surface	122
b)	Détermination de la densité de greffage	125
3.	<i>Greffage direct de l'amorceur à la place de l'acide oléique</i>	126
V.	CONCLUSIONS	126
	ANNEXES	129
1.	<i>Dilatométrie</i>	129
2.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	132

3. Spectroscopie de fluorescence X	134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	137
CHAPITRE 4 : POLYMERISATION RADICALEIRE PAR TRANSFERT D'ATOME ; ETUDE MORPHOLOGIQUE DES MATERIAUX HYBRIDES.....	141
I. POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE	143
1. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)	144
2. ATRP à la surface de nanoparticules	146
II. POLYMERISATION PAR ATRP A LA SURFACE DE NANOPARTICULES FONCTIONNALISEES	148
1. Protocoles expérimentaux.....	149
a) Choix des réactifs	149
b) Protocole général.....	150
2. Caractérisations des polymères	151
III. RESULTATS DE LA POLYMERISATION PAR ATRP A LA SURFACE DES NANOPARTICULES AGREGÉES.....	153
1. Etude de la polymérisation.....	153
a) Polymérisation du méthacrylate de méthyle	153
b) Polymérisation du méthacrylate de butyle et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.....	156
c) Polymérisation du styrène	157
2. Variation de la taille de l'amorceur de polymérisation	164
a) Polymérisation du méthacrylate de méthyle	165
b) Polymérisation du styrène	166
c) Conclusion.....	167
3. Caractérisation morphologique des matériaux hybrides	167
IV. RESULTATS DE LA POLYMERISATION PAR ATRP A LA SURFACE DES NANOPARTICULES NON AGREGÉES.....	171
1. Etude de la polymérisation.....	171
2. Caractérisation des matériaux hybrides.....	175
V. DIFFRACTION ET DIFFUSION DE RAYONS X	177
1. Diffraction de rayons X aux grands angles.....	177
2. Diffusion de rayons X aux petits angles.....	178
VI. CONCLUSION	183
ANNEXES	187
1. Chromatographie d'exclusion stérique	187
2. Détermination des caractéristiques des polymérisations	191
3. Diffraction de rayons X aux grands angles.....	193
4. Diffusion de rayons X aux petits angles.....	193
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	199

CHAPITRE 5 : PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX HYBRIDES203

I.	PROPRIETES THERMIQUES.....	206
1.	<i>Etat de l'art</i>	207
2.	<i>Mesures des températures de transition vitreuse</i>	208
3.	<i>Conclusion</i>	212
II.	PROPRIETES RHEOLOGIQUES.....	212
1.	<i>Etat de l'art</i>	213
2.	<i>Préparation des échantillons et mesures de rhéologie</i>	214
3.	<i>Résultats</i>	215
4.	<i>Conclusion</i>	219
III.	PROPRIETES MECANIQUES	220
1.	<i>Etat de l'art</i>	220
2.	<i>Nano-indentation</i>	224
a)	Préparation des échantillons et mesures de nano-indentations	224
b)	Détermination du module d'élasticité et de la dureté d'un matériau	225
c)	Résultats	228
3.	<i>Nanorayures</i>	230
a)	Tests de nanorayures.....	231
b)	Effet de l'interaction polymère-TiO ₂ sur les propriétés mécaniques	232
c)	Effet de la quantité de TiO ₂ sur les propriétés mécaniques.....	240
d)	Effet de la nature des nanoparticules sur les propriétés mécaniques	242
4.	<i>Conclusion</i>	244
IV.	CONCLUSION	245
	ANNEXE : RHEOLOGIE	247
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	255

CONCLUSION GÉNÉRALE259

Avant-propos

Les matériaux hybrides polymère/oxyde métallique présentent un grand intérêt car ils permettent de combiner les propriétés du matériau inorganique (propriétés optiques, magnétiques, ...) avec celles du polymère (facilité de mise en œuvre, souplesse, légèreté, contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe, ...). Ainsi, l'incorporation de particules inorganiques dans la matrice polymère permet d'obtenir des propriétés que le polymère ne pourrait présenter seul. Par exemple, les particules inorganiques sont utilisées comme agents de renforcement dans les matrices de polymères. Afin d'augmenter les possibilités d'utilisation de ces matériaux, il est important de comprendre la relation qui existe entre la structure et les propriétés physiques du matériau.

L'objectif de cette thèse est de synthétiser des matériaux hybrides polymères/oxydes métalliques à nanostructure contrôlée (nature des nanoparticules et des polymères, proportion relative de l'oxyde par rapport au polymère, masse molaire et distribution en masse du polymère, distance entre particules d'oxydes, état d'agrégation des oxydes...) et d'étudier par la suite les propriétés physiques du matériau hybride formé. Pour contrôler la nanostructure du matériau hybride, nous avons greffé de manière covalente les chaînes polymères à la surface des nanoparticules par un processus de synthèse en deux étapes.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les matériaux hybrides organiques-inorganiques de manière générale ainsi que les problématiques et les objectifs de la thèse. La méthode de synthèse que nous avons utilisée pour élaborer les matériaux hybrides polymères/oxydes métalliques sera décrite.

Le deuxième chapitre présentera la synthèse et la caractérisation des oxydes métalliques que nous avons utilisés pour l'élaboration des matériaux hybrides. L'objectif est de synthétiser des oxydes métalliques de nature variée et possédant donc des propriétés physico-chimiques différentes (composition, état de surface, taille, densité, forme, état de dispersion, ...). Nous avons donc synthétisé des nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt par co-précipitation et d'oxyde de fer par décomposition thermique. Ces deux méthodes de synthèse ont été étudiées au laboratoire. Les études de morphologie, de nanostructure et plus encore l'étude des propriétés physiques du matériau hybride nous impose de disposer de grandes quantités de matériau hybride et donc de quantités suffisantes de nanoparticules d'oxydes métalliques. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse d'oxydes en grande quantité.

Le troisième chapitre sera consacré à la fonctionnalisation des nanoparticules par un amorceur de polymérisation. Le choix de l'amorceur sera explicité. L'objectif est de contrôler la densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules.

Dans le quatrième chapitre sera présenté la polymérisation radicalaire contrôlée, en particulier le mécanisme de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). En effet, cette dernière a été utilisée pour la synthèse des polymères. Nous présenterons les résultats de la polymérisation du styrène et de monomères de la famille des méthacrylates à la surface des nanoparticules. Les microscopies électroniques en transmission et à balayage, ainsi que les mesures de diffraction et de diffusion de rayons X permettront la caractérisation fine des matériaux hybrides synthétisés.

Dans le cinquième chapitre de la thèse, nous présenterons les propriétés physiques des matériaux hybrides : propriétés mécaniques (nano-indentation, nanorayures), rhéologiques, thermiques et magnétiques. Nous étudierons l'effet de la liaison covalente entre les nanoparticules et le polymère, de la quantité de nanoparticules, ainsi que de la nature des nanoparticules sur les propriétés physiques du matériau hybride.

Les références ayant trait à un chapitre seront répertoriées à la fin de chacun d'entre eux. De même, les annexes décrivant les développements théoriques, les méthodes expérimentales et les méthodes de calcul seront regroupées à la fin de chaque chapitre.

Chapitre I : Généralités sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques

Dans ce chapitre, nous allons présenter de façon succincte les matériaux hybrides organiques-inorganiques, et plus particulièrement les matériaux polymère/nanoparticules inorganiques. Nous expliquerons l'intérêt suscité par ces matériaux et présenterons les principales méthodes d'élaboration qui existent ainsi que les paramètres qui interviennent dans la modification des propriétés des polymères. Enfin, nous détaillerons les objectifs de la thèse.

I. Matériaux hybrides

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes...). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques.¹ Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique,^{1,2,3,4} électronique,^{1,2} mécanique,^{1,2,3,5,6,7} environnement,^{1,2,8} biologie^{1,2,3,9} et médecine.^{1,2,3}

Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux.¹ Les deux composants peuvent être intimement liés. Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composants, mais le type d'interface entre les deux matériaux élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telle ou telle propriété. Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les matériaux hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes :

- les matériaux de classe I correspondent à des systèmes où les composants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogènes, de van der Waals, ioniques),

- les matériaux de classe II correspondent à des systèmes où les deux composants sont liés ensemble par des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes ou iono-covalentes).

Le bleu maya est un parfait exemple de matériau hybride de classe I, utilisé par les civilisations précolombiennes comme pigment pour les peintures des fresques murales. C'est un matériau hybride organique-inorganique composé d'une molécule naturelle de bleu indigo, encapsulée dans des argiles minérales, l'argile palygorskite. Ce matériau combine ainsi la couleur du pigment organique avec la résistance du matériau inorganique, une synergie entre les deux matériaux permettant l'obtention de propriétés et de performances bien au-delà d'un simple mélange entre les matériaux. Ainsi les fresques Maya sont caractérisées par une couleur bleue claire qui a miraculeusement été préservée pendant une douzaine de siècles malgré un environnement hostile.

II. Matériaux hybrides polymères/nanoparticules

1. Intérêts

Depuis les années 1950, un grand nombre de matériaux hybrides ont été développés dans l'industrie, en particulier dans le domaine des polymères. Ces derniers présentent une grande facilité de mise en œuvre, une souplesse, une légèreté ainsi que certaines autres propriétés spécifiques : isolantes, optiques, hydrophiles, hydrophobes... De plus, l'ajout de charges dans la matrice polymère a permis d'élargir leurs domaines d'applications. Cet ajout peut avoir différents objectifs : conférer au polymère des propriétés spécifiques supplémentaires (magnétiques, électriques, optiques, couleur...), modifier ses propriétés thermiques, renforcer ses propriétés mécaniques (module de Young, résistances aux chocs, à l'usure, à la déchirure). Parmi les charges utilisées pour renforcer les propriétés des polymères, nous pouvons citer les argiles, les particules métalliques (or, argent, platine), les oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, silice), les fibres (de verre, de carbone), les particules organiques (noir de carbone, graphite). Ce sont principalement les nanoparticules de silice qui sont utilisées pour améliorer la résistance à l'usure.^{10,11} Cependant d'autres nanoparticules telles que l'oxyde d'aluminium,¹² le dioxyde de zirconium¹³ sont intégrées dans des résines afin d'améliorer la résistance à la rayure des matériaux.

2. Paramètres à prendre en compte

Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la combinaison des contributions des deux composants : d'autres paramètres tels que le type d'interface entre les charges et le polymère peuvent également jouer un rôle prédominant. La taille, la forme et la quantité de particules, la régularité de la dispersion des particules dans la matrice, la nature de l'interaction entre les deux composants sont des paramètres qui déterminent la nature de l'interface, et par conséquent, les propriétés du matériau hybride.

L'incorporation de nanoparticules, même à faibles taux, permet de renforcer les propriétés mécaniques des polymères (dureté, module d'élasticité et résistance à l'usure) et de modifier la température de transition vitreuse.^{14,15,16,17,18,19,20} Cette modification des propriétés des polymères en présence de charges peut s'expliquer par l'altération de la mobilité des chaînes polymères à l'interface avec les particules. Comme les nanoparticules ont un rapport surface sur volume très élevé, l'incorporation de charges de taille nanométrique plutôt que micrométrique permet d'augmenter significativement la surface de contact avec le polymère et elle conduit à des modifications importantes des propriétés du matériau même avec une faible concentration massique ou volumique de ces charges.^{13,21} La qualité de l'interaction entre les nanoparticules et le polymère (interface attractive ou répulsive)^{22,23} ainsi que la dispersion et l'organisation des particules dans le polymère^{21,24,25} jouent un rôle primordial vis-à-vis des propriétés finales du matériau. Selon que les particules se dispersent parfaitement ou bien s'organisent en agrégats ou en réseau, les effets obtenus ne seront pas les mêmes. Huang et al.²⁶ ont montré que la nature de l'interaction entre la matrice et les nanoparticules a un effet remarquable sur les propriétés du composite. Hamming et al.²² ont montré qu'une interaction attractive entre le polymère et les nanoparticules permet d'augmenter la température de transition vitreuse ainsi que le module d'élasticité du matériau. De même, la régularité de la dispersion des nanoparticules entraînent une modification de la température de transition vitreuse. Haggemueller et al.²⁷ ont obtenu une augmentation de 6 % du module d'élasticité du polyméthacrylate de méthyle en présence de 1 % en poids de nanotubes de carbones alors que Ramanathan et al.¹⁶ ont obtenu une augmentation de 50 % avec le même pourcentage de nanotube de carbone. Ces derniers auteurs ont expliqué cette divergence de résultats par une dispersion insuffisante des nanotubes de carbone ou par une faible interface en ce qui concerne les matériaux préparés par Haggemueller.

Les matériaux hybrides présentent le plus souvent de meilleures propriétés mécaniques lorsque les charges sont dispersées de manière homogène dans la matrice polymère et lorsque les deux composants sont liés par des interactions fortes. Cependant le contrôle de la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère n'est pas simple car celles-ci ont tendance à s'agréger les unes aux autres.^{28,29}

III. Elaboration des matériaux hybrides polymère/nanoparticules

Trois méthodes sont principalement utilisées pour insérer des nanoparticules dans un polymère : le mélange mécanique, le procédé sol-gel, le greffage de chaînes polymères à la surface des nanoparticules.

1. Le mélange mécanique

Le mélange mécanique consiste à mélanger directement les particules avec le polymère. Ce procédé peut cependant présenter un certain nombre de désavantages. Un simple mélange ne permet pas de contrôler la dispersion des nanoparticules dans le polymère et donc d'obtenir un matériau homogène. La dispersion des charges dans le polymère est d'autant plus difficile que les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer les unes aux autres. De plus, si la matrice polymère et les nanoparticules n'interagissent pas fortement entre elles, il y a des risques de séparation du matériau au cours du temps. Cette séparation de phase et donc l'inhomogénéité du matériau entraîne une diminution des propriétés mécaniques et optiques du matériau hybride.²⁹ Pour résoudre partiellement le problème de l'interface, la surface des charges peut être modifiée par un agent de couplage. La présence d'un ligand spécifique à la surface des nanoparticules permet d'améliorer l'interaction entre les nanoparticules et le polymère ainsi que la dispersion des nanoparticules.^{29,30,31,32} Afin d'améliorer les propriétés mécaniques, Aleksic et al.³³ ont, par exemple, modifié l'interaction entre le PMMA et les nanoparticules de SiO₂ en recouvrant ces dernières d'un agent de couplage à base de silane.

2. Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel consiste en l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur à température ambiante pour former un oxyde métallique. Ce procédé est une bonne méthode pour obtenir

des réseaux interpénétrés entre des phases organiques et inorganiques et de bonnes interactions entre le polymère et les charges. Il a été utilisé pour préparer des nanocomposites de polymère avec de la silice,³⁴ de l'oxyde de zirconium, de l'oxyde de titane,³⁵ de l'oxyde de calcium... L'avantage de cette méthode est qu'elle présente des conditions simples de synthèse (température ambiante), on parle alors de « chimie douce ». Il existe trois méthodes principales pour synthétiser un matériau hybride par voie sol-gel.

a) Imprégnation d'une charge préformée par un polymère

La première méthode consiste à former en premier le réseau de la charge par le procédé sol-gel avant de polymériser des groupements fonctionnels organiques en présence de ce réseau.³⁶

b) Condensation inorganique au sein d'une matrice polymère

La deuxième méthode consiste à conduire le procédé sol-gel dans un réseau polymère préformé. Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des nanocomposites de poly(éthylène-co-octène) avec de la silice,^{37,38} ou du dioxyde de titane,³⁸ ainsi que du polydiméthylsiloxane (PDMS) avec de la silice ou du dioxyde de titane.^{34,35} Afin d'obtenir des matériaux de classe II et donc de lier de manière covalente les nanoparticules et le polymère, ce dernier peut être fonctionnalisé par des groupements trialcoxysilanes.^{39,40}

c) Formation simultanée des phases organique et inorganique

La troisième méthode consiste à conduire simultanément le procédé sol-gel et la polymérisation d'un monomère organique.^{41,42,43,44,45} Lors de la préparation d'un matériau hybride par cette méthode, il peut y avoir compétition entre trois processus : la formation de l'alcoxyde avec sa propre cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, la polymérisation du monomère avec sa propre cinétique et enfin le risque d'une séparation de phase qui dépendra des énergies d'interaction entre ces deux constituants. La séparation de phase peut être évitée ou diminuée si les vitesses de formation des deux phases sont comparables, permettant ainsi l'obtention d'un matériel homogène.^{41,46}

3. Greffage de polymère à la surface des nanoparticules

Ces dernières années, des méthodes d'enrobage contrôlé de polymères sur des oxydes métalliques ont été développées. Le greffage covalent de chaînes polymères à la surface des nanoparticules permet d'envisager une structuration à l'échelle nanométrique. En effet, un greffage covalent entre les deux composants empêche la séparation de phases, l'interface polymère-nanoparticules est bien définie, et la couche de polymère greffé permet de contrôler la distance entre les nanoparticules.^{47,48} De plus, la couronne de polymère recouvrant les nanoparticules permet d'obtenir une dispersion stable des nanoparticules dans un liquide^{49,50,51} et peut également servir de protection contre l'oxydation des nanoparticules. Ceci est très intéressant pour de nombreuses applications. Il existe a priori deux façons de lier des chaînes de polymères à la surface de nanoparticules : la méthode « grafting to » et la méthode « grafting from ».

a) La méthode « grafting to »

La méthode dite « grafting to »^{48,52,53,54,55,56,57} consiste à faire réagir une extrémité réactive des chaînes de polymères avec la surface de la nanoparticule. Dans ce cas, les polymères peuvent aussi bien être synthétisés par polymérisation anionique, cationique, radicalaire ou par ouverture de cycle. Cependant, avec cette méthode, une faible densité de greffage ainsi qu'une faible épaisseur de couche de polymère sont le plus souvent obtenues. En effet, les chaînes de polymères doivent diffuser jusqu'à la surface du support afin de pouvoir s'y accrocher. Or cette diffusion est rendue d'autant plus difficile que la densité de greffage augmente ou que la taille des chaînes est importante ; cela se traduit, en général, par une augmentation de l'encombrement stérique et de la viscosité du milieu. De plus, en fin de réaction, la présence de chaînes libres résiduelles est très probable dans le milieu ; il faut alors les enlever lors d'une étape de purification supplémentaire.

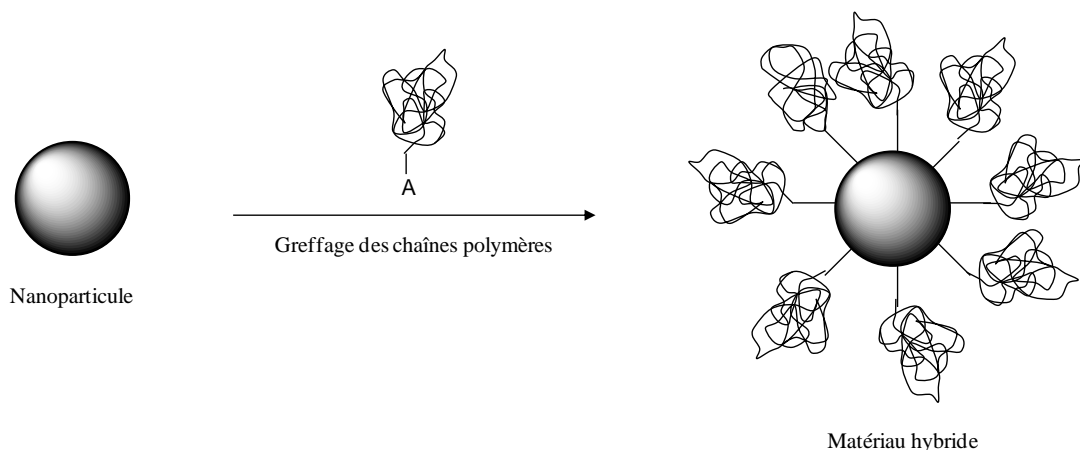


Figure 1 : Méthode « grafting to ».

b) La méthode « grafting from »

La méthode « grafting from »^{47,48,49,50,51,58,59,60,61,62,63,64,65} permet de s'affranchir des inconvénients rencontrés avec la méthode précédente. La méthode « grafting from » consiste à immobiliser dans un premier temps un amorceur de polymérisation à la surface de la particule. La polymérisation est ensuite conduite depuis la surface de la nanoparticule fonctionnalisée. Les polymères peuvent être synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée comme la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT), ou la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP). La polymérisation contrôlée permet de préparer des matériaux bien définis, par un contrôle de la masse molaire et de la polymolécularité des chaînes polymères. Avec cette méthode, un taux de greffage élevé peut être obtenu car la croissance des chaînes polymères a lieu à partir de la surface de la nanoparticule.

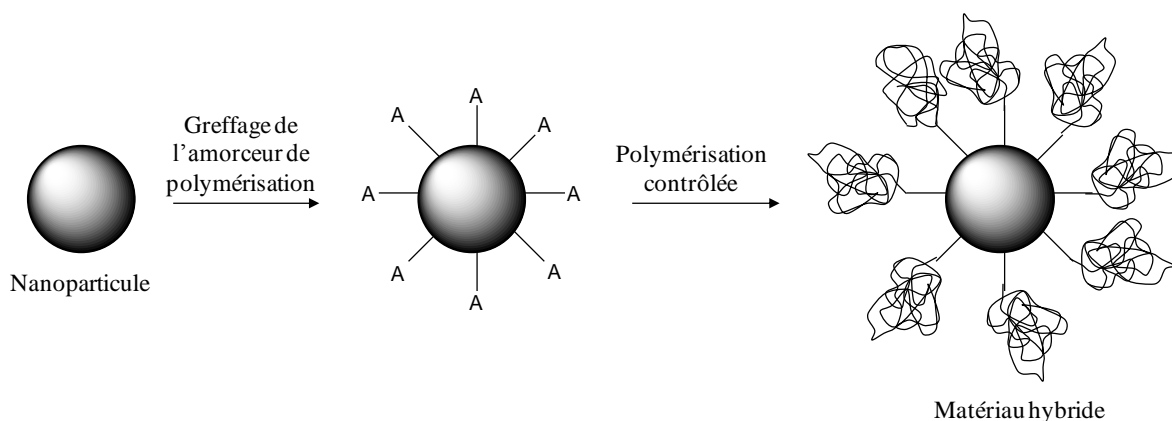


Figure 2 : Méthode « grafting from ».

IV. Objectifs de la thèse

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux hybrides polymères/oxydes métalliques à nanostructure contrôlée et à l'étude des propriétés physiques, en particulier mécaniques, du matériau ainsi formé. La méthode « grafting from » semble être la technique la plus adaptée pour le contrôle de la nanostructure du matériau par le greffage covalent de chaînes polymères à la surface des nanoparticules. Nous avons choisi d'utiliser la polymérisation radicalaire par transfert d'atome, nommée ATRP. Ainsi le greffage d'un amorceur de polymérisation à la surface des oxydes suivi d'une polymérisation radicalaire par ATRP permettra a priori de contrôler la proportion relative de l'oxyde par rapport au polymère, la masse molaire, la distribution en masse et la densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules ainsi que la distance entre les particules d'oxydes.

Dans la littérature, le principal oxyde utilisé pour le greffage de chaînes polymères à la surface des nanoparticules et pour l'étude des propriétés mécaniques est la silice. En effet, la silice présente l'avantage d'être disponible commercialement en grandes quantités et sous des formes variées. Ainsi la forme, la distribution en taille, l'état de surface, la qualité de la dispersion initiale des nanoparticules de silice peuvent être prises en compte facilement, permettant un travail de recherche plus spécifique en fonction des propriétés attendues. La silice constitue donc un modèle pour d'autres oxydes aux propriétés plus pointues (optiques, électroniques, magnétiques).

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à d'autres oxydes métalliques tels que des nanoparticules d'oxyde de fer, de ferrite de cobalt et de dioxyde de titane. Les propriétés du matériau hybride peuvent être influencées par de nombreux paramètres (interactions polymère-nanoparticules, proportions massiques et volumiques des nanoparticules dans le matériau, nature, densité, forme et état de dispersion des nanoparticules, ...). La première partie de la thèse consistera donc à synthétiser des oxydes métalliques de nature variée et possédant des propriétés physico-chimiques différentes (composition, état de surface, taille, densité, forme, état de dispersion, ...). Les études de morphologie, de nanostructure et plus encore l'étude des propriétés physiques du matériau hybride nous imposent de disposer de grandes quantités de matériau hybride et par conséquent

de quantités suffisantes de nanoparticules d'oxydes métalliques. Nous nous intéresserons donc tout d'abord à la préparation d'oxydes en grande quantité.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la réaction de greffage de l'amorceur à la surface des oxydes métalliques et nous déterminerons les densités de greffage obtenues. La polymérisation par ATRP de différents monomères à partir des nanoparticules fonctionnalisées fera l'objet de nombreuses études pour mettre en évidence les paramètres influençant cette polymérisation. Enfin, nous décrirons la morphologie des matériaux hybrides ainsi formés et étudierons quelques-unes de leurs propriétés rhéologiques et physiques et plus particulièrement le renforcement des propriétés mécaniques du polymère. En fonction des caractéristiques des oxydes métalliques utilisés (nature, état de dispersion, concentration) et de la nature de l'interaction du polymère avec les charges, nous montrerons l'influence des oxydes métalliques sur des propriétés physiques des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Références bibliographiques

-
- ¹ Sanchez C., Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3559-3592.
- ² Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L., Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 696-753.
- ³ Nicole L., Rozes L., Sanchez C., Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 3208-3214.
- ⁴ Krogman K. C., Druffel T., Sunkara M. K., Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles, *Nanotechnology*, 2005, 16, S338-S343.
- ⁵ Wu L. Y. L., Chwa E., Chen Z., Zeng X. T., A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 1056-1062.
- ⁶ Soloukhin V. A., Posthumus W., Brokken-Zijp J. C. M., loos J., De With G., Mechanical properties of silica-(meth(acrylate) hybrid coatings on polycarbonate substrate, *Polymer*, 2002, 43, 6169-6181.
- ⁷ Barna E., Bommer B., Kürsteiner J., Vital A., Trzebiatowski O. V., Koch W., Schmid B., Graule T., Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings, *Composites: Part A*, 2005, 36, 473-480.
- ⁸ Takahashi S., Goldberg H. A., Feeney C. A., Kaim D. P., Farrell M., O'Leary K., Paul D. R., Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings, *Polymer*, 2006, 47, 3083-3093.
- ⁹ Schottner G., Rose K., Posset U., Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses - State of the Art, Current Developments and Perspectives, *J. Sol-gel Sci. and Technol.*, 2003, 27, 71-79.
- ¹⁰ Gläsel H.-J., Bauer F., Ernst H., Findeisen M., Hartmann E., Langguth H., Mehnert R., Schubert R., Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles. Characterization of radiation-cured polymeric nanocomposites, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 2765-2770.
- ¹¹ Zhang H., Zhang H., Tang L., Zhang Z., Gu L., Xu Y., Eger C., Wear-resistant and transparent acrylate-based coating with highly filled nanosilica particles, *Tribology International*, 2010, 43, 83-91.
- ¹² Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Buchmeiser M. R., Langguth H., Mehnert E., Nano/Micro Particle Hybrid Composites for Scratch and Abrasion Resistant Polyacrylate Coatings, *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, 291, 493-498.
- ¹³ Devaprakasam D., Hatton P. V., Möbus G., Inkson B. J., Effect of microstructure of nano- and micro-particle filled polymer composites on their tribo-mechanical performance, *J. of Physics: Conference Series*, 2008, 126.
- ¹⁴ Tjong S. C., Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R-Rep*, 2006, 53, 73-197.
- ¹⁵ Chemin N., Rozes L., Chanéac C., Cassaignon S., Jolivet J.-P., Barthel E., Le Bourhis E., Sanchez C., Mechanical behavior of functional hybrid coating based on anisotropic iron oxide nanoparticles, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, 1007.
- ¹⁶ Ramanathan T., Liu H., Brinson L. C., Functionalized SWNT/Polymer Nanocomposites for Dramatic Property Improvement, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43, 2269-2279.
- ¹⁷ Dhakal H.N., Zhang Z.Y., Richardson M.O.W., Nanoindentation behavior of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites, *Polymer Testing*, 2006, 25, 846-852.

- ¹⁸ He J.-P., Li H.-M., Wang X.-Y., Gao Y., In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO₂ nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 1128-1134.
- ¹⁹ Paquien J.-N., Galy J., Gérard J. F., Pouchelon A., Rheological studies of fumed silica-polydimethylsiloxane suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 260, 165-172.
- ²⁰ Bugnicourt E., Galy J., Gérard J.-F., Barthel H., Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites, *Polymer*, 2007, 48, 1596-1605.
- ²¹ Devaprakasam D., Hatton P. V., Möbus G., Inkson B. J., Nanoscale Tribology, Energy Dissipation and Failure Mechanisms of Nano- and Micro-silica Particle-filled Polymer Composites, *Tribol. Lett.*, 2009, 34, 11-19.
- ²² Hamming L. M., Qiao R., Messersmith P. B., Brinson L. C., Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO₂ polymer-matrix nanocomposites, *Composites Sciences and Technology*, 2009, 69, 1880-1886.
- ²³ Bansal A., Yang H., Li C., Cho K., Benicewicz B. C., Kumar S. K., Schadler S., Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films, *Nature Materials*, 2005, 4, 693-698.
- ²⁴ Wang K. H., Koo C. H., Chung I. J., Physical Properties of Polyethylene/Silicate Nanocomposite Blown Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89, 2131-2136.
- ²⁵ Hotta S., Paul D. R., Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays, *Polymer*, 2004, 45, 7639-7654.
- ²⁶ Huang Y. Q., Jiang S., Wu L., Hua Y., Characterization of LLDPE/nano-SiO₂ composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy, *Polymer Testing*, 2004, 23, 9-15.
- ²⁷ Haggenueller H., Gommans H. H., Rinzler A. G., Fischer J. E., Winey K. I., Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 330, 219-225.
- ²⁸ Rozenberg B. A., Tenne R., Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33, 40-112.
- ²⁹ Balazs A. C., Emrick T., Russell T; P., Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet, *Science*, 2006, 314, 1107-1110.
- ³⁰ Bauer F., Flyunt R., Ernst H., Naumov S., Buchmeiser M. R., UV curing of nanoparticle reinforced acrylates, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2007, 265, 87-91.
- ³¹ Conzatti L., Costa G., Castellano M., Turturro A., Negroni F. M., Gérard J. F., Morphology and Viscoelastic Behaviour of a Silica Filled Styrene/Butadiene Random Copolymer, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, 293, 178-187.
- ³² Jacquilot E., Galy J., Gérard J. F., Roche A., Chevet E., Fouissac E., Verchère D., Morphology and thermo-mechanical properties of new hybrid coatings based on polyester/melanine resin and pyrogenic silica, 2009, 66, 86-92.
- ³³ Stojanovic D., Orlovic A., Markovic S., Radmilovic V., Uskokovic P.S., Aleksic R., Nanosilica/PMMA composites obtained by the modification of the silica nanoparticles in a supercritical carbon dioxide-ethanol mixture, *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 6223-6232.
- ³⁴ McCarthy D. W., Mark J. E., Schaffer D. W., Synthesis, Structure, and Properties of Hybrid Organic-Inorganic Composites Based on Polysiloxanes. I. Poly(Dimethylsiloxane) Elastomers Containing Silica, *J. Polym. Sci. PartB: Polym. Phys.*, 1998, 36, 1167-1189.
- ³⁵ Wang S.-B., Mark J. E., In-situ precipitation of reinforcing titania fillers, *Polymer Bulletin*, 1987, 17, 271-277.

- ³⁶ Sanchez C., Ribot F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New Journal of Chemistry*, 1994, 18, 1007-1047.
- ³⁷ Liao H.-T., Wu C.-S., Organic-Inorganic Polymeric Nanocomposites Involving Novel Titanium Tetraisopropylate in Polyethylene-Octene Elastomer, *J. Polym Sci, Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, 4272–4280.
- ³⁸ Wu C.-S., Synthesis of Polyethylene-Octene Elastomer/SiO₂-TiO₂ Nanocomposites via In Situ Polymerization: Properties and Characterization of the Hybrid, *J Polym Sci, Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 1690–1701.
- ³⁹ Coltrain B. K., Landry C. J. T., O'Reilly J. M., Chamberlain A. M., Rakes G. A., Sedita J. S., Kelts L. W., Landry M. R., Kong V. K., Role of Trialkoxysilane Functionalization in the Preparation of Organic-Inorganic Composites, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 1445-1455.
- ⁴⁰ Mammeri F., Rozes L., Le Bourhis E., Sanchez C., Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films. Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 267-272.
- ⁴¹ Malucelli G., Priola A., Sangermano M., Amerio E., Zini E., Fabbri E., Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments : preparation through dual-curing process and characterization, *Polymer*, 2005, 46, 2872-2879.
- ⁴² Amerio E., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Voit B., Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol-gel process, *Polymer*, 2005, 46, 11241-11246.
- ⁴³ Sangermano M., Amerio E., Priola A., Gianni A. D., Voit B., Preparation and Characterization of Acrylic Resin/Titania Hybrid Nanocomposite Coatings by Photopolymerization and Sol-Gel Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 102, 4659-4664.
- ⁴⁴ Wouters M. E. L., Wolfs D. P., Van der Linde M. C., Hovens J. H. P., Tinnemans A. H. A., Transparent UV curable antistatic hybrid coatings on polycarbonate prepared by the sol-gel method, *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51, 312-320.
- ⁴⁵ Hajji P., David L., Gerard J. F., Pascault J. P., Vigier G., Synthesis, Structure, and Morphology of Polymer-Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate, *J. of Polymer Science: Part B*: 1999, 37, 3172-3187.
- ⁴⁶ He J.-P., Li H.-M., Wang X.-Y., Gao Y., In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO₂ nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 1128-1134.
- ⁴⁷ Ohno K., Koh K., Tsujii Y., Fukuda T., Synthesis of Gold Nanoparticles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2002, 35, 8989-8993.
- ⁴⁸ Von Werne T., Patten T. E., Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerizations from Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 7497-7505.
- ⁴⁹ Babu K., Dhamodharan R., Grafting of Poly(methyl methacrylate) Brushes from Magnetite Nanoparticles Using a Phosphonic Acid Based Initiator by Ambient Temperature Atom Transfer Radical Polymerization (ATATRP), *Nanoscale Res. Lett.*, 2008, 3, 109-117.
- ⁵⁰ Raghuraman G. H., Rühle J., Dhamodharan R., Grafting of PMMA brushes on titania nanoparticulate surface via surface-initiated conventional radical and « controlled » radical polymerization (ATRP), *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10, 415-427.

- ⁵¹ Babu K., Dhamodharan R., Synthesis of Polymer Grafted Magnetite Nanoparticle with the Highest Grafting Density via Controlled Radical Polymerization, *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, 4, 1090-1102.
- ⁵² Maliakal A., Katz H., Cotts P. M., Subramoney S., Mirau P., Inorganic Oxide Core, Polymer Shell Nanocomposite as a High K Gate Dielectric for Flexible Electronics Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 14655-14662.
- ⁵³ Koutsos V., Van der Vegte E. W., Pelletier E., Stamouli A., Hadziioannou G., Structure of Chemically End-Grafted Polymer Chains Studied by Scanning Force Microscopy in Bad-Solvent Conditions, *Macromolecules*, 1997, 30, 4719-4726.
- ⁵⁴ Prucker O., Naumann C. A., Rühle J., Knoll W., Frank C. W., Photochemical Attachment of polymer Films to Solid Surfaces via Monolayers of Benzophenone Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8766-8770.
- ⁵⁵ Mansky P., Liu Y., Huang E., Russell T. P., Hawker C., Controlling Polymer-Surface interactions with Random Copolymer Brushes, *Science*, 1997, 275, 1458-1460.
- ⁵⁶ Koutsos V., Van der Vegte E. W., Hadziioannou G., Direct View of Structural Regimes of End-Grafted Polymer Monolayers: A scanning Force Microscopy Study, *Macromolecules*, 1999, 32, 1233-1236.
- ⁵⁷ Korth B. D., Keng P., Shim I., Bowles S. E., Tang C., Kowalewski T., Nebesny K. W., Pyun J., Polymer-Coated Ferromagnetic Colloids from Well-Defined Macromolecular Surfactants and Assembly into Nanoparticle Chains, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 6562-6563.
- ⁵⁸ Prucker O., Rühle J., Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators, *Macromolecules*, 1998, 31, 592-601.
- ⁵⁹ Ohno K., Morinaga T., Koh K., Tsujii Y., Fukuda T., Synthesis of Monodisperse Silica Particles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2005, 38, 2137-2142.
- ⁶⁰ Wang T.-L., Ou C.-C., Yang C.-H., Synthesis and Properties of Organic/Inorganic Hybrid Nanoparticles Prepared Using Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109, 3421-3430.
- ⁶¹ Pyun J., Jia S., Kowalewski T., Patterson G. D., Matyjaszewski K., Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles: Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Morphology of Hybrid Nanoparticle Ultrathin Films, *Macromolecules*, 2003, 36, 5094-5104.
- ⁶² Raghuraman G. K., Dhamodharan R., Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate from Magnetite Nanoparticles at Ambient Temperature, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6, 2018-2024.
- ⁶³ Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A., Polystyrene- and Poly(3-vinylpyridine)-Grafted Magnetite Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2004, 37, 2203-2209.
- ⁶⁴ Kobayashi M., Matsuno R., Otsuka H., Takahara A., Precise surface structure control of inorganic solid and metal oxide nanoparticles through surface-initiated radical polymerization, *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, 2006, 7, 617-628.
- ⁶⁵ Wang Y., Teng X., Wang J.-S., Yang H., Solvent-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Fe₂O₃@Polystyrene Core-Shell Nanoparticles, *Nano Lett.*, 2003, 3, 789-793.

CHAPITRE 2 : Élaboration et caractérisation des nanoparticules

Dans ce chapitre seront présentées la préparation et la caractérisation de nanoparticules d'oxydes métalliques utilisées pour l'élaboration des matériaux hybrides.

Nous nous intéressons à la préparation de matériaux hybrides à base d'oxydes métalliques de taille nanométrique. L'objectif étant d'élaborer des matériaux conciliant les propriétés de l'oxyde avec celles du polymère, il est intéressant d'utiliser des oxydes métalliques de nature variée et possédant donc des propriétés physico-chimiques différentes (composition, état de surface, taille, densité, forme, état de dispersion, ...). Les études de morphologie, de nanostructure et plus encore l'étude des propriétés physiques du matériau hybride nous imposent de disposer de grandes quantités de matériau hybride et donc de quantités suffisantes de nanoparticules d'oxydes métalliques. Et cela est d'autant plus vrai que les propriétés du matériau hybride peuvent être influencées par de nombreux paramètres (proportions massiques et volumiques, densité, forme, état de dispersion, ...) et il serait donc intéressant de disposer de séries homogènes de matériaux hybrides pour pouvoir étudier l'influence de tels paramètres.

Aussi, nous avons choisi d'utiliser tout d'abord le dioxyde de titane TiO_2 et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui présentent l'avantage d'être accessibles commercialement en grande quantité ce qui nous a permis de nous affranchir des problèmes de synthèse. La caractérisation de ces oxydes est présentée à la fin du chapitre. Nous avons également choisi de synthétiser des nanoparticules de ferrite magnétiques. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse bien connues au laboratoire que nous présenterons dans une première partie : la co-précipitation qui est une méthode relativement simple et qui nous a permis d'obtenir du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 en grande quantité ; la méthode par décomposition thermique qui nous a permis de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer. Cependant, cette méthode de synthèse ne nous permettait d'obtenir que de petites quantités. Nous avons donc mis au point un nouveau protocole afin d'obtenir des nanoparticules en grande quantité à partir de cette méthode. Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser les nanoparticules : spectroscopie d'absorption infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, isotherme d'absorption de l'azote, analyses thermogravimétriques, diffusion dynamique de la lumière, mesures magnétiques.

I. Les méthodes de synthèse

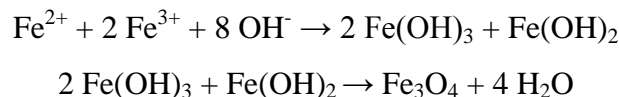
Les méthodes de synthèse de ferrites sont nombreuses : méthode céramique, co-précipitation, décomposition de métaux en milieu organique, méthode polyol. Nous nous intéressons ici aux synthèses par co-précipitation et décomposition thermique qui sont bien connues au laboratoire. L'avantage de la méthode par co-précipitation est qu'elle est relativement simple. De plus, elle permet d'obtenir de grandes quantités de nanoparticules bien que celles-ci soient le plus souvent agrégées. A l'inverse, la méthode par décomposition thermique permet d'obtenir des nanoparticules non agrégées mais en petite quantité.

Nous présenterons dans ce mémoire la synthèse de ferrites de structure spinelle, $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ de composition intermédiaire entre la magnétite et la maghémite, et CoFe_2O_4 appelé ferrite de cobalt. Ces composés ont pour formule chimique générale AB_2X_4 dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions. Ils cristallisent dans le système cubique.

1. La réaction de co-précipitation

La méthode de co-précipitation, décrite par Massart en 1981,¹ est la voie la plus facile pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer. Elle consiste à faire précipiter en même temps un mélange de sels, par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui ont été préalablement solubilisés. Cette méthode impose un pH de travail qui dépend de la nature des ions à co-précipiter. Le pH sera choisi de façon à éviter une précipitation sélective. La réaction s'effectue à température ambiante ou élevée.

Pour la synthèse de la magnétite, il s'agit de faire une co-précipitation des hydroxydes suivant la réaction :



La co-précipitation des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} se déroule en quatre étapes selon le modèle de La Mer.^{2,3,4}

- La première étape (zone I de la figure 3) est la formation par une réaction de polycondensation inorganique de deux précurseurs de charge nulle $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^0$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^0$ dont la concentration croît avec l'augmentation de la basicité du milieu réactionnel.

- La seconde étape (zone II) correspond à la phase de nucléation. Lorsque la concentration des deux précurseurs dépasse une certaine valeur C_{\min} , les réactions de condensation entre précurseurs par ololation et/ou oxolation s'accroissent : il y a apparition de germes au sein de la solution. Les germes sont des espèces polynucléaires instables qui à cause de leur très petite taille peuvent se dissoudre rapidement. Leur formation est un processus très rapide. Si la concentration continue à augmenter la sursaturation par l'apport de base, un seuil critique est atteint au-delà duquel des germes stables sont créés. Il s'ensuit une diminution brusque de la concentration en précurseur. Si cette diminution est suffisante (concentration inférieure à C_{\min}), la formation ultérieure de germes est bloquée.
- La troisième étape (zone III) est la croissance des germes qui procède par incorporation de précurseurs par des réactions d'olations et/ou d'oxolation. La séparation dans le temps des phases de nucléation et de croissance permet l'obtention de particules de taille homogène. La croissance se poursuit tant que la concentration en précurseurs de charge nulle excède la solubilité du solide précipité.
Les étapes précédentes de nucléation-croissance ont lieu sous contrôle cinétique (le chemin réactionnel de plus faible énergie d'activation est toujours choisi par le système) et les particules formées dans ces conditions doivent évoluer pour atteindre l'état thermodynamique le plus stable tant sur le plan dimensionnel que morphologique ou structural.
- La dernière phase (zone IV) correspond au vieillissement des particules. C'est une étape importante puisqu'elle va déterminer les caractéristiques finales des particules après précipitation. Le vieillissement peut entraîner l'augmentation de la taille des particules par mûrissement d'Ostwald : les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses (la solubilité étant inversement proportionnelle au rayon de la particule). Le moteur de cette transformation est la diminution de l'énergie interfaciale. Pour la même raison, le vieillissement peut aussi entraîner le changement de la morphologie et de la structure cristalline des particules ou encore la cristallisation de particules amorphes.

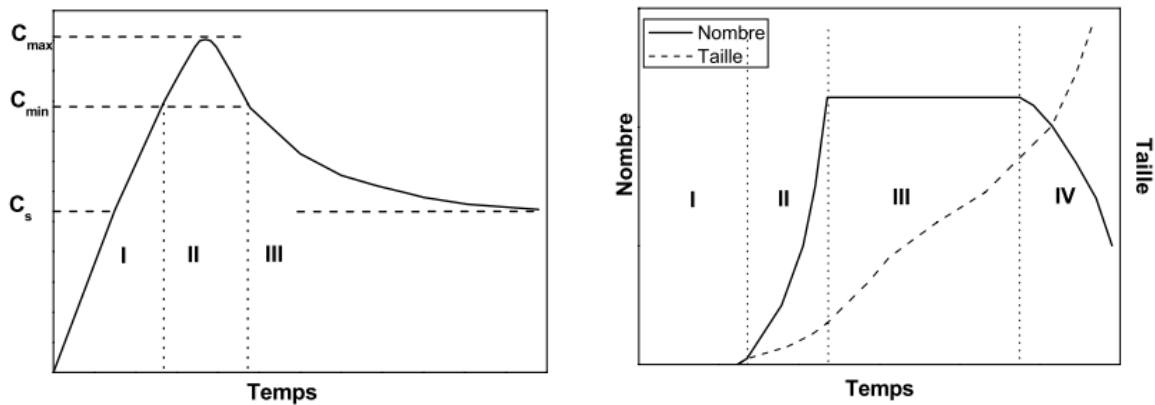


Figure 3 : Diagrammes de La Mer : A gauche : Variation de la concentration en précurseur au cours de la précipitation. C_s est la solubilité du solide.^{2,3} A droite : Variation du nombre et de la taille des particules au cours de la précipitation.

Pour une distribution de taille étroite des particules, une séparation complète des étapes de nucléation et de croissance est nécessaire. Ainsi, durant l'étape de nucléation, tous les germes sont créés en même temps. Ils vont par la suite croître sans que de nouveaux germes soient formés. Du fait de la germination simultanée de toutes les particules, leur croissance va être identique, permettant l'obtention de particules monodisperses en taille et en forme.

Ceci implique que la vitesse de nucléation soit très supérieure à celle de la génération du précurseur. La nucléation est, dans ces conditions, très brève et nettement découplée de la phase de croissance. Si la vitesse de nucléation n'est pas assez grande par rapport à la vitesse de génération du précurseur, sa concentration demeure supérieure à la concentration critique C_{min} tout au long de la réaction, de sorte que nucléation et croissance sont simultanées. La croissance des premiers germes est alors beaucoup plus importante que celle des plus jeunes, ce qui entraîne une large distribution de taille des particules.³

La réaction de co-précipitation a été beaucoup étudiée avec les oxydes de fer. La taille, la forme et la composition des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer synthétisés par co-précipitation dépend du type de sels utilisés (chlorures, sulfates, nitrates,...), du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} , de la température de réaction, de la valeur du pH et de la concentration ionique des réactifs et de la nature de la base.⁵ L'ajustement et la détermination précise de ces paramètres permettent d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer aux caractéristiques structurales et morphologiques contrôlées avec une grande reproductibilité.

Plus précisément, Massart et Cabuil^{6,7} ont étudié la synthèse de nanoparticules de magnétite et de maghémite, le contrôle du rendement et de la taille des particules. Ils ont montré que lors de la précipitation, de sels ferreux et ferriques en milieu basique, le rendement en matériau magnétique (magnétite, maghémite) et la taille des particules obtenues, augmentent avec la fraction molaire initiale en Fe(II) et diminuent en fonction de la base utilisée lors de la synthèse, selon la séquence $\text{NH}_3 / \text{CH}_3\text{NH}_2 / \text{NaOH} / \text{KOH}$. Ils ont également montré que la taille des particules diminue avec l'augmentation du pH. De même, ils ont montré qu'une diminution de taille et de polydispersité est observée dans le cas où la base est ajoutée dans le mélange $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ au lieu du processus inverse. Ceci a été confirmé au laboratoire par les travaux de T. Daou.⁴

Pour leur part, Jolivet et al.^{3,8,9,10,11,12} ont étudié toutes les étapes de la co-précipitation en expliquant les étapes déterminantes pour la formation de la magnétite avec une taille contrôlée entre 2 et 12 nm. Ils ont montré que la taille des nanoparticules diminue avec l'augmentation du pH et de la force ionique imposée par le sel (figure 4). Ils ont également défini les meilleures conditions pour obtenir des particules de taille homogène ($8,5 \leq \text{pH} \leq 12$ et $0,5 \leq I \leq 3 \text{ mol/L}$).

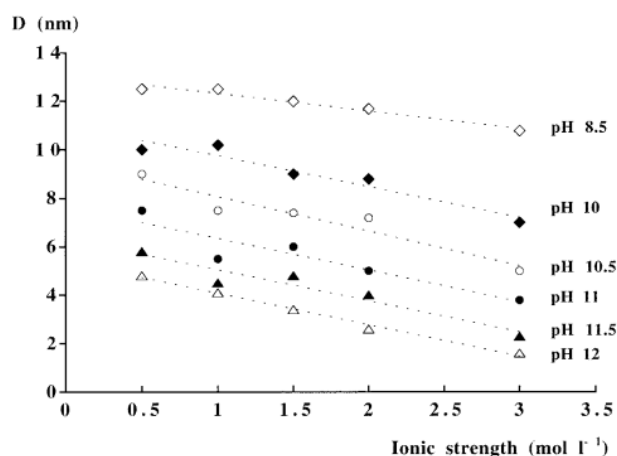


Figure 4 : Variation du diamètre moyen des particules en fonction de la force ionique (NaNO_3) et du pH. D'après Jolivet et al.¹¹

La réaction de co-précipitation s'applique aussi aux mélanges d'ions de natures différentes. Il s'agit alors d'atteindre le pH de formation des deux hydroxydes de manière à obtenir un mélange des deux cations à l'échelle atomique. La déshydratation ultérieure conduit à l'oxyde. Par exemple, la co-précipitation de M^{2+} et Fe^{3+} par une base permet d'obtenir des

nanoparticules de composition variée telles que du CoFe_2O_4 ¹³ et du MnFe_2O_4 ,¹⁴ avec $M = \text{Co}$, Mn .

2. La réaction de décomposition thermique

La synthèse par décomposition thermique s'inspire de la synthèse de nanocristaux semi-conducteur de haute qualité en milieu non aqueux.^{15,16,17} La synthèse de particules magnétiques monodisperses de taille et de forme contrôlée est réalisée par la décomposition thermique de composés organométalliques dans un solvant organique ayant une température d'ébullition élevée et en présence de ligands.^{18,19,20,21} Les précurseurs organométalliques comprennent les métaux acétylacétonates de types $M(\text{acac})_n$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$, $\text{acac} =$ acétylacétonate, et $n = 2$ ou 3), les métaux cupferronates $M^x\text{Cup}_x$ ($M =$ ion métallique ; $\text{Cup} =$ N-nitrosophénylhydroxylamine, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$),²² ou les carbonyles.²³ La décomposition du précurseur intervenant à des températures élevées, des solvants organiques à haute température d'ébullition sont principalement utilisés (alcènes, éthers). Les acides gras,²⁴ l'acide oléique,²⁵ l'hexadécylamine²⁶ sont souvent employés comme ligands. Ces derniers vont recouvrir la surface des particules et assurer leur stabilité colloïdale dans le solvant.

Comme pour la co-précipitation, la réaction de décomposition thermique peut être interprétée dans le cadre d'un mécanisme de germination-croissance décrit par La Mer². La synthèse s'effectue à la température de décomposition du précurseur, permettant la libération des espèces ioniques nécessaires au déclenchement du processus de germination-croissance.

Contrôle de la taille, de la morphologie et de la composition des oxydes de fer synthétisés par décomposition thermique :

Les rapports molaires entre les réactifs de départ (les composés organométalliques, le ligand, le solvant), la température, le temps de réaction ainsi que le temps de vieillissement sont a priori les paramètres décisifs pour le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules.

Des études ont montré que la taille des particules augmente avec l'augmentation de la température de réaction.^{18, 20} Hyeon et al.¹⁸ ont obtenu des nanoparticules de 5, 9, 12, 16 et 22 nm de diamètre (figure 5) en utilisant comme solvant de l'hexadécène ($T_{\text{ébullition}} = 274^\circ\text{C}$), de l'éther dioctylique ($T_{\text{ébullition}} = 287^\circ\text{C}$), de l'octadécène ($T_{\text{ébullition}} = 317^\circ\text{C}$), de l'eicosène ($T_{\text{ébullition}} = 330^\circ\text{C}$), et de la trioctylamine ($T_{\text{ébullition}} = 365^\circ\text{C}$). Ainsi la taille des nanoparticules

augmente avec la température d'ébullition du solvant. Ceci a été attribué à la réactivité du complexe fer-oléate qui devient plus grande quand la température d'ébullition du solvant augmente.

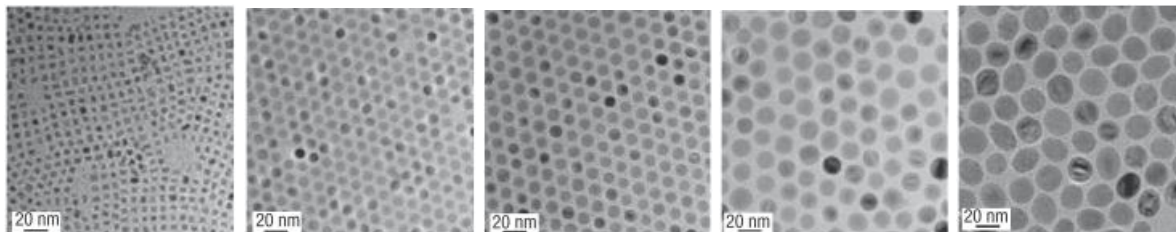


Figure 5 : Images MET de nanoparticules d'oxyde de fer de a) 5 nm, b) 9 nm, c) 12 nm, d) 16 nm, e) 22 nm synthétisées par décomposition d'oléate de fer. D'après Hyeon et al.¹⁸

Colvin et al.²⁷ ont synthétisé de l'oxyde de fer Fe_3O_4 par décomposition thermique de $FeO(OH)$ en présence d'acide oléique dans l'octadécène à $320^\circ C$. Ils ont étudié l'évolution du diamètre des nanoparticules en fonction du temps de réaction. Ils montrent que le diamètre augmente avec le temps de réaction puis se stabilise au-delà de 60 min (figure 6). De même, la taille des nanoparticules augmente avec l'augmentation du rapport molaire de l'acide oléique par rapport à celui de $FeO(OH)$.

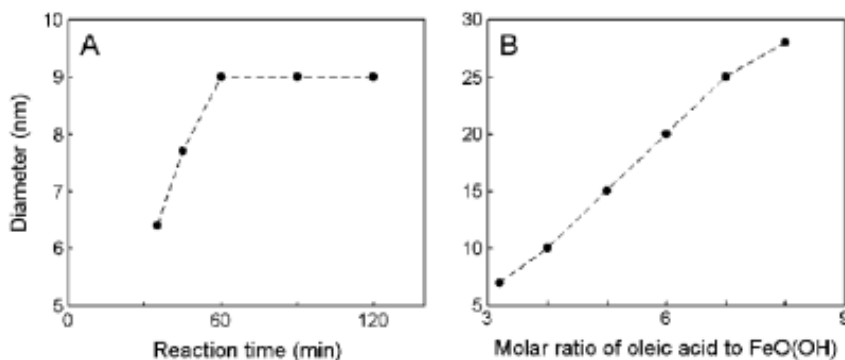


Figure 6 : Evolution de la taille des nanoparticules : a) en fonction du temps de réaction, b) en fonction du rapport molaire de l'acide oléique par rapport au $FeO(OH)$. D'après Colvin et al.²⁷

Sun et al.²⁰ ont montré que la présence d'un palier à une température de $200^\circ C$ durant un certain temps, et avant de mettre la solution à reflux, permet d'obtenir des nanoparticules avec une distribution de taille plus étroite.

Il est possible de contrôler la forme des nanoparticules en jouant sur la nature des ligands. Kovalenko et al.²⁸ ont par exemple montré que l'acide oléique ou l'oléate de

dibutylammonium permettent d'obtenir des nanoparticules sphériques alors que l'oléate de sodium ou de potassium permettent d'obtenir des particules cubiques (figure 7).

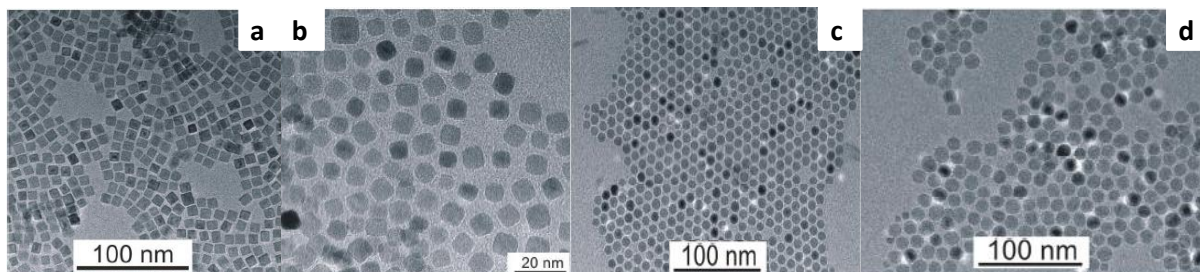


Figure 7 : Images MET d'oxydes de fer synthétisés par décomposition thermique à partir d'oléate de fer avec pour ligand a) l'oléate de sodium, b) l'oléate de potassium, c) l'oléate de dibutylammonium, d) l'acide oléique.²⁸

Tout comme pour la synthèse par co-précipitation, en mélangeant différents précurseurs, il est possible de synthétiser des nanoparticules de composition variée MFe_2O_4 (avec $M = Mn, Co, \dots$).^{18,19,20,29,30}

Le contrôle du degré d'oxydation du fer pendant la synthèse par décomposition thermique est difficile et encore mal compris. L'utilisation de complexes à base de Fe^{2+} et Fe^{3+} sous air ou sous atmosphère inerte conduit au même type de particules de composition intermédiaire entre magnétite (Fe_3O_4) et maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$). Park et al.¹⁸ ont quantifié la proportion de magnétite et de maghémite dans des nanoparticules de taille variable. Ils observent une proportion croissante de magnétite lorsque la taille augmente. La magnétite quasi-stœchiométrique n'est obtenue que pour des tailles supérieures à 22 nm.

II. Synthèse du ferrite de cobalt $CoFe_2O_4$ par co-précipitation

Afin de synthétiser des nanoparticules de $CoFe_2O_4$ en grande quantité, nous avons utilisé la méthode par co-précipitation.

1. Protocole expérimental

La réaction de co-précipitation des sels Co^{2+} et Fe^{3+} a été étudiée au laboratoire par Malats et al.³¹ En utilisant ce procédé, nous avons pu synthétiser plusieurs grammes (6 g) de ferrite de

cobalt CoFe_2O_4 . Pour cela, une solution de Co^{2+} 1M et Fe^{3+} 2M est préparée par dissolution de 5,9 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 13,4 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 150 mL d'eau. La solution est mélangée dans un bécher avec un agitateur magnétique et est chauffée à 100°C . La solution est ajoutée goutte à goutte dans 150 mL d'une solution aqueuse de KOH 10N également chauffée à 100°C . Une fois que la totalité de la solution a été ajoutée à la base, le milieu réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 30 min pour permettre un grossissement des grains. A la fin de la réaction, les nanoparticules sont récupérées par filtration et lavées à l'eau distillée bouillante afin d'éliminer l'excès de base et de chlore. Les nanoparticules sont ensuite séchées à 40°C pendant 15 h. Nous avons obtenu 5,5 g de poudre fine noire.

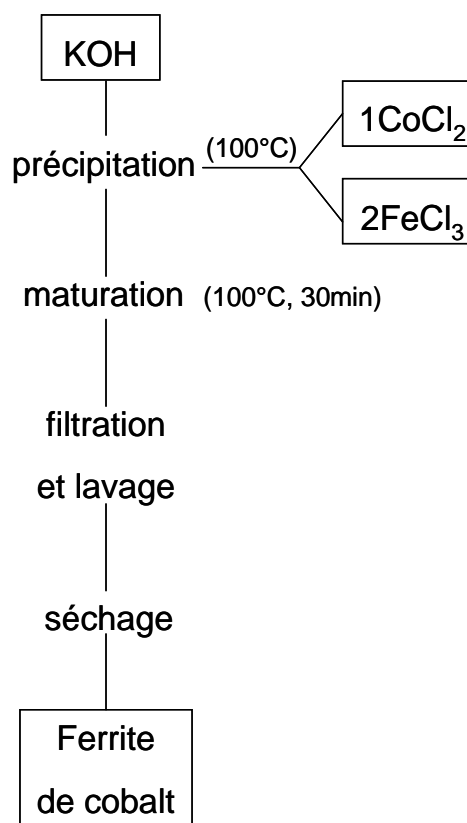


Figure 8 : Schéma de synthèse du ferrite de cobalt par co-précipitation.

2. Caractérisation des nanoparticules

Le ferrite de cobalt synthétisé par co-précipitation a ensuite été caractérisé par diffraction de rayons X, spectroscopie d'absorption infrarouge, microscopie électronique en transmission, et isotherme d'absorption de l'azote (méthode BET).

- Analyses structurales

- *Diffraction des rayons X* : Détermination du paramètre de maille.

Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes RX ont été réalisés à température ambiante avec un diffractomètre Bruker D8 équipé d'une anticathode de cuivre délivrant un rayonnement monochromatique K_{α} de longueur d'onde $\lambda = 0,154056$ nm et d'un détecteur Sol-X. La mesure a été effectuée dans le domaine 2θ compris entre 20 et 90° avec un pas de $0,02^{\circ}$. Les traits rouges sur la figure 9 représentent les positions des plans de Bragg du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 (fiche JCPDS 22-1086)³².

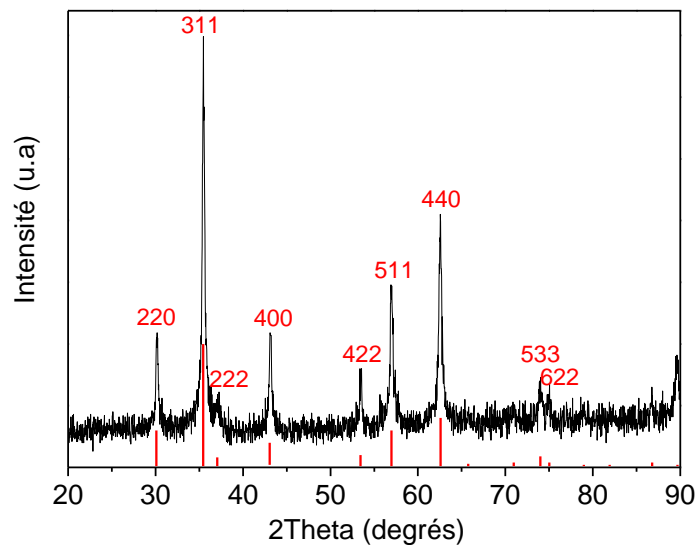


Figure 9 : Diffractogramme de rayons X obtenu avec le ferrite de cobalt synthétisé par co-précipitation. Les barres en rouge représentent les positions des plans de Bragg du ferrite de cobalt d'après la fiche JCPDS 22-1086.³²

Les pics de diffraction observés sont attribués au ferrite de cobalt CoFe_2O_4 de structure cubique face centrée.

Les analyses ont permis de déterminer le paramètre de maille des nanoparticules à partir des distances des plans interréticulaires d_{hkl} et de l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Le paramètre de maille des nanoparticules synthétisées par co-précipitation est de 0,8390 (3) nm, en accord avec celui donné par les fiches JCPDS qui est de 0,8392 nm.³²

- *Spectroscopie d'absorption infrarouge* : Détermination de la composition des particules.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été acquis avec un spectromètre à Transformée de Fourier (FTIR, Digilab FTS 3000) sur des poudres dispersées dans une matrice de KBr. Le spectre d'absorption infrarouge du ferrite de cobalt est présenté figure 10.

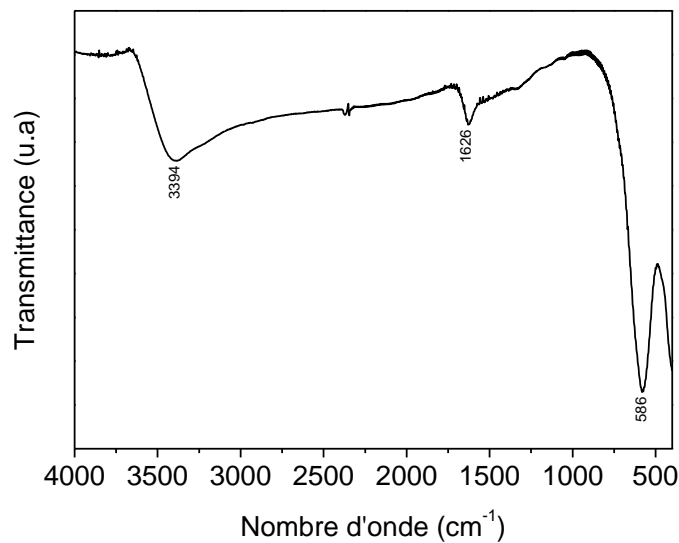


Figure 10 : Spectre d'absorption infrarouge du ferrite de cobalt synthétisé par co-précipitation.

La large bande d'absorption située à 586 cm⁻¹ correspond à la liaison métal-oxygène. Les bandes situées à 1626 et 3394 cm⁻¹ indiquent la présence d'eau physisorbée et de groupements hydroxyles à la surface de l'oxyde de fer.

- Analyses morphologiques

La taille des nanoparticules a été déterminée avec le microscope électronique en transmission, à partir des largeurs des raies de diffraction des rayons X et de la relation de Scherrer, et par isotherme d'absorption de l'azote (BET). Les tailles moyennes des particules déterminées par ces différentes techniques ont ensuite été comparées.

- *Microscopie électronique en transmission (MET)* : Morphologie et taille du ferrite de cobalt
La morphologie et la taille des nanoparticules ont été observées par microscopie électronique en transmission. Les poudres ont été dispersées dans du THF puis une goutte de la suspension a été déposée sur une grille de cuivre carbonée. Nous avons utilisé un microscope TOPCON model 002B à 200 kV et avec une résolution de 0,18 nm. Plusieurs clichés MET ont été réalisés à basse résolution sur les nanoparticules afin d'avoir une vue d'ensemble de l'échantillon.

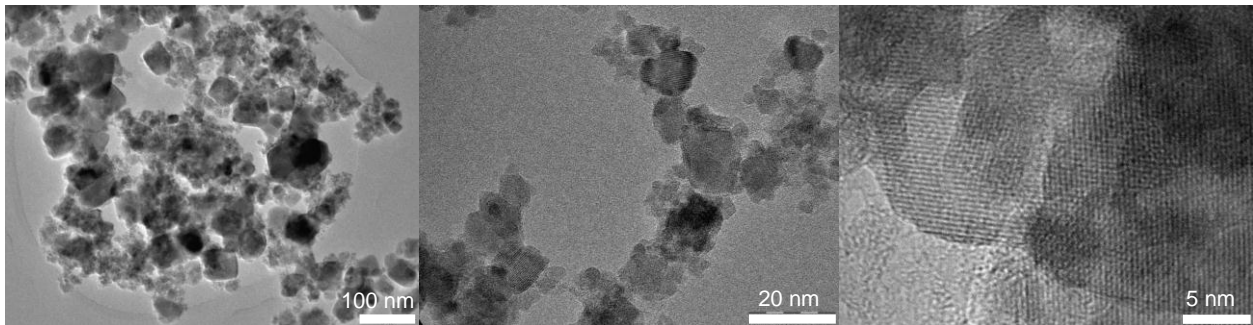


Figure 11 : Micrographies MET du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 .

L'observation des clichés MET de la figure 11 montre que les nanoparticules synthétisées par co-précipitation sont très agglomérées et présentent des nanoparticules de taille et de forme inhomogène. Les plus petites particules ont un diamètre de 2 nm alors que les plus grosses particules peuvent atteindre 80 nm. L'agglomération et la forme de ces nanoparticules rendent l'étude statistique de la taille des nanoparticules impossible. Les clichés à haute résolution ont permis d'observer les plans atomiques des nanoparticules. Elles sont bien cristallisées.

- *Diffraction des rayons X* : Détermination de la taille des cristallites

La mesure de diffraction des rayons X permet de déterminer la taille des cristallites à partir de la formule de L. B. Scherrer :

$$\Phi_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\frac{B \times \pi}{180} \times \cos \theta}$$

dans laquelle Φ_{hkl} est la dimension moyenne des cristallites dans la direction normale au plan hkl diffractant (Å), λ la longueur d'onde de la radiation X utilisée (Å), θ l'angle du pic de diffraction mesuré (degré), B la largeur à mi-hauteur, k la constante de Scherrer qui dépend des distorsions, des indices hkl et de la méthode adoptée pour mesurer B. Dans notre cas, k vaut approximativement 0,9.

La taille des cristallites est calculée en utilisant la relation de Scherrer sur le pic le plus intense (311). Le diamètre moyen obtenu par cette méthode est de 25 (2) nm.

- *Méthode BET* : Détermination de la surface spécifique

L'isotherme d'absorption de l'azote permet de déterminer la surface spécifique des nanoparticules à partir de l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET).³³ Les échantillons, sous forme de poudre, sont dégazés in-situ à 110°C, puis le volume d'azote adsorbé est mesuré à la température de l'azote liquide.

La surface spécifique du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 est de 172 (1) m^2/g .

- *Bilan* :

Le tableau 1 résume les paramètres (taille moyenne, surface spécifique) du ferrite de cobalt synthétisé par co-précipitation suivant les techniques expérimentales utilisées.

Nanoparticule	Φ_{MET}	Φ_{DRX}	Surface Spécifique BET
CoFe_2O_4	2-80 nm	25 (2) nm	172 (1) m^2/g

Tableau 1 : Paramètres du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 suivant les techniques expérimentales.

- Propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques des nanoparticules de CoFe_2O_4 ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (Foner), équipé d'un champ maximal externe de 1,9 Tesla et d'une sensibilité de 10^{-4} uem. Les cycles d'aimantation sont effectués à température ambiante.

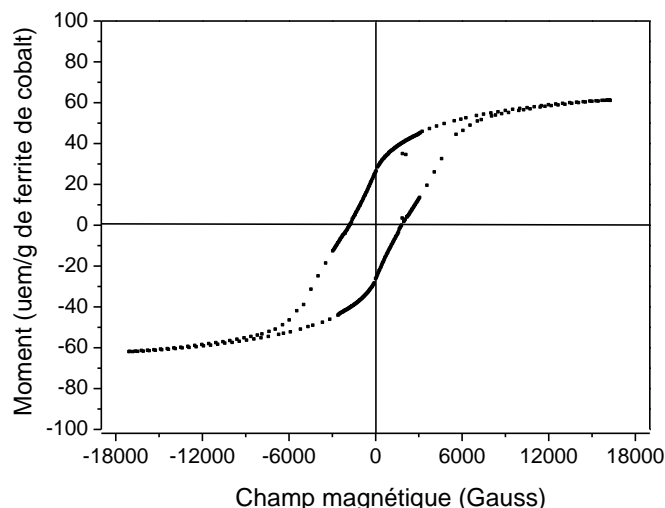


Figure 12 : Cycle d'aimantation du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 synthétisé par co-précipitation.

Le ferrite de cobalt présente un cycle d'hystérésis. La valeur du champ coercitif est de 1800 (10) Gauss, l'aimantation rémanente est de 26 (2) uem/g et l'aimantation à saturation est de 61 (2) uem/g, inférieure à la valeur de l'aimantation à saturation d'un échantillon massif de CoFe_2O_4 qui est de 80 uem/g à température ambiante. Selon les travaux de Malats I Riera et al,³⁴ la faible valeur de l'aimantation à saturation est due à la présence d'hydroxyde et de Co^{3+} dans l'échantillon.

3. Conclusion

La co-précipitation est une méthode simple à mettre en œuvre, qui nous a permis de synthétiser plusieurs grammes de ferrite de cobalt CoFe_2O_4 . Cependant, les particules obtenues sont de taille et de forme inhomogène et ont tendance à s'agréger facilement les unes aux autres comme nous le montrent les différentes caractérisations effectuées.

III. Synthèse d'oxyde de fer magnétique par décomposition thermique

Afin de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées, de taille et de forme contrôlée, nous avons utilisé la méthode par décomposition thermique.

1. Synthèse de référence

a) Protocole expérimental

Pour la synthèse par décomposition thermique de nanoparticules magnétiques, nous avons suivi le protocole développé au laboratoire et décrit par Matthias Pauly.³⁵ La synthèse a été effectuée dans de l'éther dioctylique distillé avant utilisation et dont la pureté a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Ainsi 2,2 mmol de stéarate de fer (1,384 g) et 4,4 mmol d'acide oléique distillé (1,25 g) sont ajoutés dans un bicol de 100 mL puis sont dissous dans 20 mL d'éther dioctylique. Le milieu réactionnel est soumis quelques minutes aux ultrasons puis chauffé à 110°C afin de dissoudre les réactifs. La solution est ensuite chauffée jusqu'à la température d'ébullition de l'éther dioctylique ($T_{eb}=288^{\circ}\text{C}$) à une vitesse de chauffe de 5°C/min et cette solution est maintenue à reflux pendant 2h (figure 13).

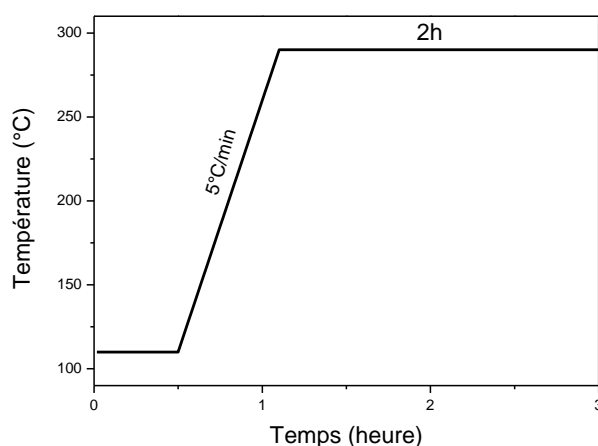


Figure 13 : Rampe de température de la synthèse d'oxyde fer par décomposition thermique.

Une fois la réaction terminée, la solution est lavée par centrifugation dans l'éthanol (solvant polaire) à 14000 tours/min pendant 10 minutes : les nanoparticules vont précipiter dans l'éthanol alors que les impuretés (sous-produits, précurseur non décomposé, excès d'acide

oléique, solvant) vont rester en solution. Les nanoparticules vont ensuite être dispersées dans une faible quantité de chloroforme puis précipitées avec un large excès d'éthanol. Ce processus de lavage est répété trois fois.

Un deuxième lavage appelé couramment « sélection de taille » par précipitation (Size Selective Precipitation, SSP)³⁶ peut être effectué. Cette méthode consiste à disperser les nanoparticules dans un solvant apolaire (l'hexane par exemple) et à ajouter une certaine quantité de solvant polaire (acétone avec un rapport 50/50 en volume) dans lequel les plus grosses particules vont précipiter (centrifugation à 8000 tours/min pendant 10 min). Le précipité est conservé et le surnageant contenant les petites particules est éliminé. Ce processus est effectué trois fois. Nous verrons par la suite que cette étape de « sélection de taille » est importante. En effet, au-delà de l'obtention d'une distribution de taille étroite, elle constitue une seconde étape de lavage permettant d'éliminer l'excès d'acide oléique encore présent autour des nanoparticules après les lavages à l'éthanol.

Les nanoparticules sont dispersées dans du chloroforme. Pour éviter que les nanoparticules ne s'agrègent les unes aux autres, nous les avons laissées en suspension dans le solvant et nous n'avons séché dans l'étuve à vide (pendant 24 heures) que la quantité nécessaire pour les caractérisations (spectroscopie IR, DRX, ATG).

L'inconvénient majeur de cette méthode de synthèse est l'obtention de faibles quantités, à savoir environ 600 mg de nanoparticules entourées d'acide oléique avant « sélection de taille » et seulement 200 mg après « sélection de taille ». Les nanoparticules avant la « sélection de taille » seront nommées np, les nanoparticules après la « sélection de taille » seront nommées np_ssp.

Synthèse de référence	Nom
avant la « sélection de taille »	np
après la « sélection de taille »	np_ssp

Tableau 2 : Récapitulatif des échantillons

b) Caractérisation de l'oxyde de fer obtenu

Dans cette partie, nous allons caractériser les nanoparticules synthétisées par décomposition thermique suivant le protocole de référence décrit ci-dessus puis « sélectionnées en taille » (np_ssp).

- Analyses structurales

L'oxyde de fer peut cristalliser dans plusieurs phases différentes (magnétite, maghémite, hématite, goethite, wüstite, etc...). Afin de déterminer quelles phases nous avons formées, plusieurs techniques ont été combinées : la diffraction de rayons X, la spectroscopie d'absorption infrarouge et la diffraction électronique.

- *Diffraction des rayons X :*

Les nanoparticules ont été caractérisées par diffraction des rayons X afin de déterminer leur phase cristalline ainsi que leur paramètre de maille. Les nanoparticules ont été mélangées à de la poudre de silicium dont les pics de diffraction servent d'étalon interne.

La magnétite et la maghémite sont des spinelles de structure cubique qui présentent des diffractogrammes RX proches, mais légèrement décalés en raison de la différence entre les paramètres de maille. Le paramètre de maille de la maghémite est de 0,8351 nm (fiche JPDS 00-039-1346) alors que celui de la magnétite est de 0,8396 nm (fiche JPDS 00-019-0629).³²

La figure 14 présente les diffractogrammes RX des nanoparticules. Les barres rouges représentent les positions des plans de Bragg de la maghémite.

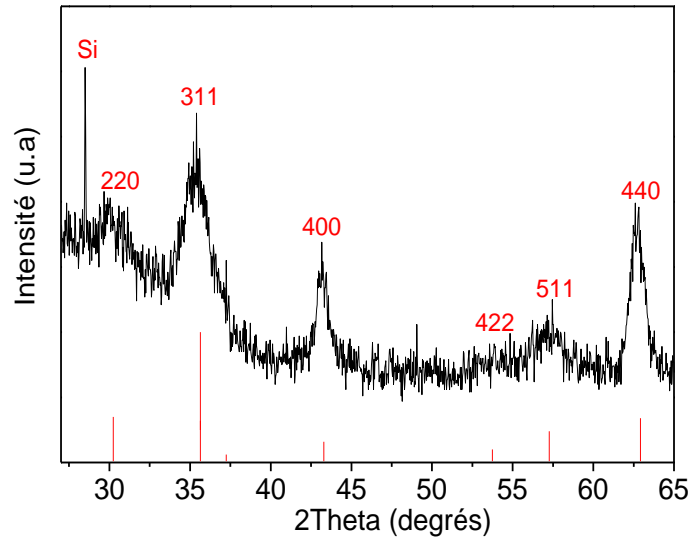


Figure 14 : Diffractogrammes RX de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique puis « sélectionné en taille », np_ssp. Un étalon interne, le silicium, a été ajouté à l'échantillon. Les barres en rouge représentent les positions des plans de Bragg de la maghémite d'après la fiche JCPDS 39-1346.³²

Les pics de diffraction observés dans le diffractogramme peuvent être attribués à la maghémite. Le paramètre de maille des nanoparticules synthétisées en petite quantité est de 0,8380 (9) nm, valeur intermédiaire entre celle de la magnétite et celle de la maghémite.

- Spectroscopie d'absorption infrarouge :

La composition des nanoparticules a été analysée par spectroscopie d'absorption infrarouge. La figure 15 présente le spectre d'absorption infrarouge des nanoparticules.

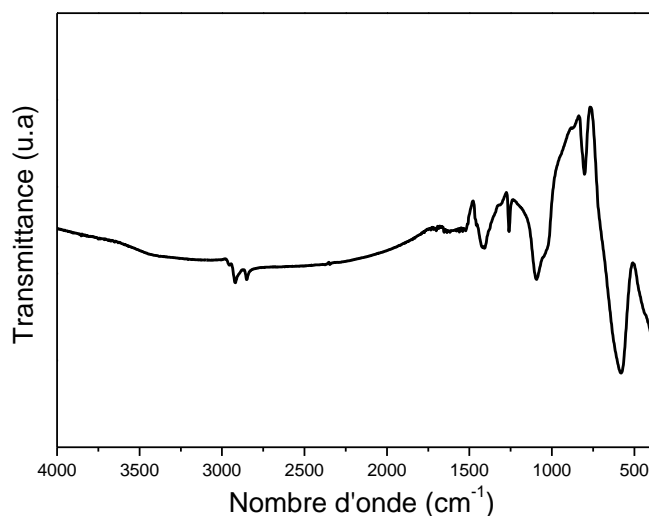


Figure 15 : Spectre d'absorption infrarouge de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique puis « sélectionné en taille », np_ssp.

Le spectre d'absorption IR (figure 15) présente trois zones dont les bandes d'absorbance peuvent être attribuées aux chaînes alkyles de surface ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$), au groupement COO^- ($1800-900\text{ cm}^{-1}$) et aux liaisons Fe-O ($800-400\text{ cm}^{-1}$) de l'oxyde de fer. Nous allons tout d'abord nous intéresser aux liaisons Fe-O pour caractériser les nanoparticules. Nous décrirons les autres bandes dans la partie dédiée à l'importance de l'étape de « sélection de taille ».

La figure 16 présente le spectre d'absorption infrarouge des nanoparticules entre 400 et 900 cm^{-1} . Afin de déterminer la composition des nanoparticules np_ssp, nous avons comparé ces spectres avec ceux de la magnétite et de la maghémite.³⁷ La magnétite présente un spectre avec une large bande localisée à $580-590\text{ cm}^{-1}$ et un épaulement vers 700 cm^{-1} attribué à l'oxydation superficielle alors que la maghémite présente plusieurs bandes très proches dans la zone $400-800\text{ cm}^{-1}$, à $730, 696, 636, 590, 570$ et 450 cm^{-1} .

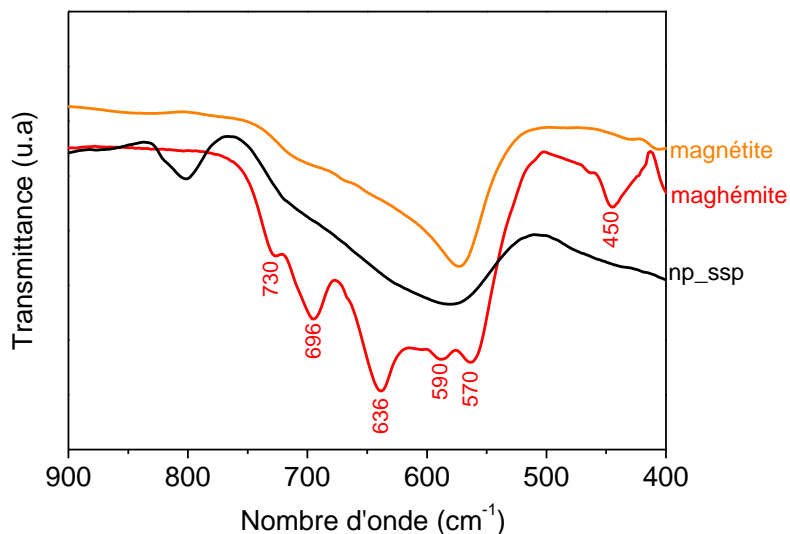


Figure 16 : Spectre d'absorption infrarouge de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique puis « sélectionné en taille », (échantillon np_ssp, en noir), comparé aux spectres de la magnétite (en orange) et de la maghémite (en rouge).

Le spectre d'absorption IR de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique présente une large bande comprise entre celles de la magnétite et de la maghémite. Ainsi les nanoparticules ont une composition intermédiaire entre la magnétite et la maghémite.

- Diffraction électronique :

Les nanoparticules ont été caractérisées par diffraction électronique sur le microscope électronique en transmission. La figure 17 présente les clichés de diffraction des nanoparticules synthétisées par décomposition thermique.

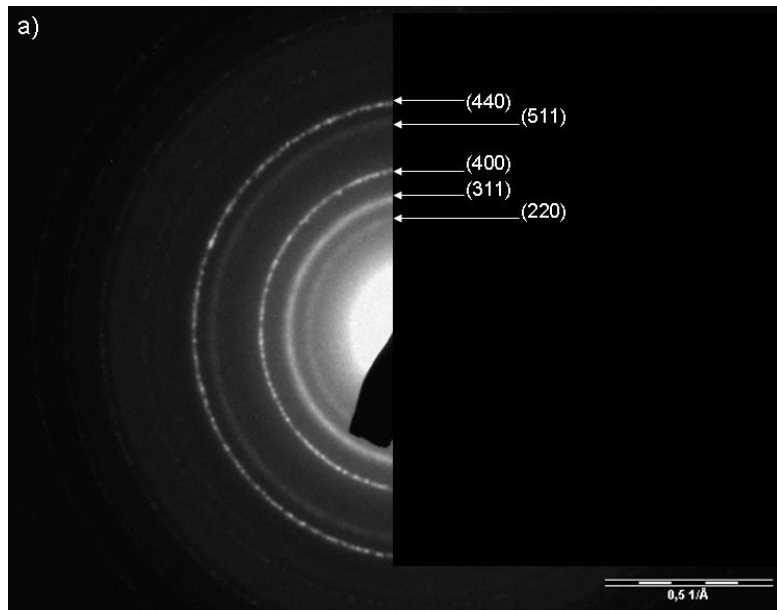


Figure 17 : Diagramme de diffraction électronique de l'oxyde de fer. Indexation des anneaux de diffraction correspondant aux plans d'une structure spinelle.

Les clichés de diffraction présentent des cercles concentriques, car les électrons diffractent sur un ensemble de nanoparticules qui n'ont pas d'orientation cristallographique privilégiée. Le rayon de ces cercles est lié à la distance interréticulaire entre les plans du réseau cristallin. Chaque cercle peut être associé à un plan cristallin de la structure de la magnétite ou de la maghémite, toutes deux de structure spinelle.

Le tableau 3 présente les valeurs des distances interréticulaires mesurées, les plans (hkl) auxquels ces distances peuvent être indexées, ainsi que les distances interréticulaires de ces plans pour la magnétite (fiche JCPDS 00-019-0629) et pour la maghémite (fiche JCPDS 00-039-1346).

$1/d_{(hkl)}$ mesuré (Å)	$d_{(hkl)}$ mesuré (Å)	(hkl)	$d_{(hkl)}$ de la magnétite (JCPDS 19-0629) (Å)	$d_{(hkl)}$ de la maghémite (JCPDS 39-1346) (Å)
0,341	2,932	(220)	2,967	2,953
0,401	2,493	(311)	2,532	2,517
0,491	2,036	(400)	2,099	2,088
0,621	1,610	(511)	1,615	1,607
0,691	1,447	(440)	1,484	1,475

Tableau 3 : Inverse de la distance interréticulaire $1/d_{hkl}$ mesurée sur le cliché de diffraction électronique de l'oxyde de fer, d_{hkl} et plan (hkl) correspondants, et d_{hkl} de la magnétite et de la maghémite donnés par les fiches JCPDS.

Les distances interréticulaires sont proches de celles de la magnétite ou de la maghémite, dans la limite des incertitudes de mesure. Cependant, la résolution de la diffraction électronique ne permet pas de déterminer si nous avons obtenu de la magnétite ou de la maghémite ou un mélange des deux structures.

- Analyses morphologiques

La taille des nanoparticules a été déterminée à partir des clichés de microscopie électronique en transmission, et à partir des largeurs des raies de diffraction de rayons X en appliquant la relation de Scherrer.

- *Microscopie électronique en transmission :*

La microscopie est un bon moyen pour mesurer la taille des nanoparticules, car la mesure étant directe, elle donne un résultat très proche de la réalité. Plusieurs clichés MET ont été réalisés à basse résolution sur les poudres afin d'avoir une vue d'ensemble des nanoparticules et de faire une étude statistique du diamètre des nanoparticules avec le logiciel Image J. La détermination des diamètres sur plusieurs nanoparticules (au minimum 100 nanoparticules) permet de tracer un histogramme donnant la distribution de la taille des nanoparticules pour chaque échantillon (en considérant l'ensemble des particules sans distinction).

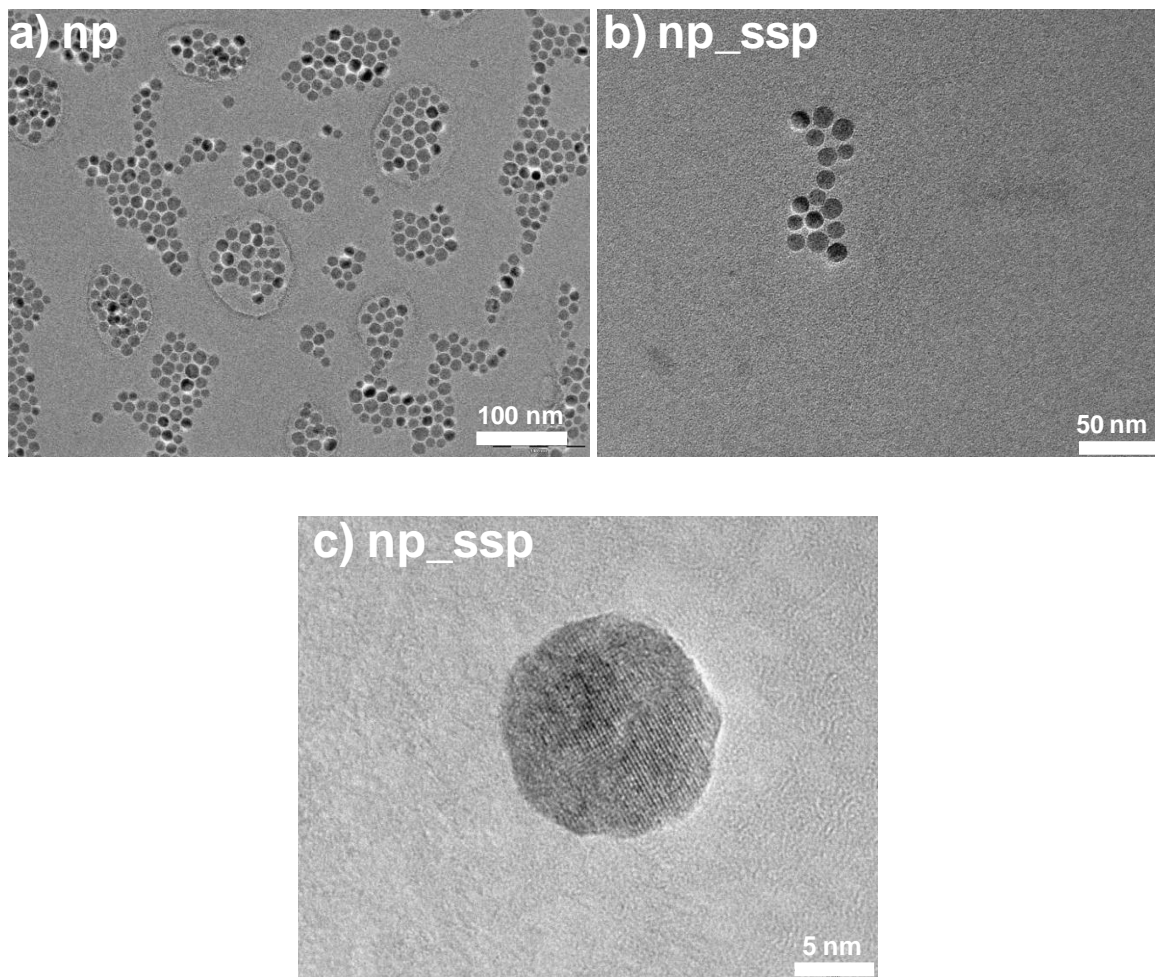


Figure 18 : Micrographies MET de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique : a) avant la « sélection de taille » (np), (b et c) après la « sélection de taille » (np_ssp).

Les clichés MET des figures 18a et 18b présentent des nanoparticules non agrégées et de forme sphérique. Ainsi la couche d'acide oléique présente à la surface permet d'obtenir des nanoparticules qui ne s'agrègent pas les unes aux autres. Les plans cristallins des nanoparticules peuvent être observés sur les images MET à haute résolution (figure 18c). Ceci confirme le fait que les particules sont bien cristallisées dans la totalité de leur volume. Avant la « sélection de taille », les nanoparticules ont une taille moyenne de $12,0 \pm 1,9$ nm avec un écart type à la moyenne σ de 16 %. Après la « sélection de taille », les nanoparticules ont une taille moyenne de $13,1 \pm 1,9$ nm avec un écart type de 14 %.

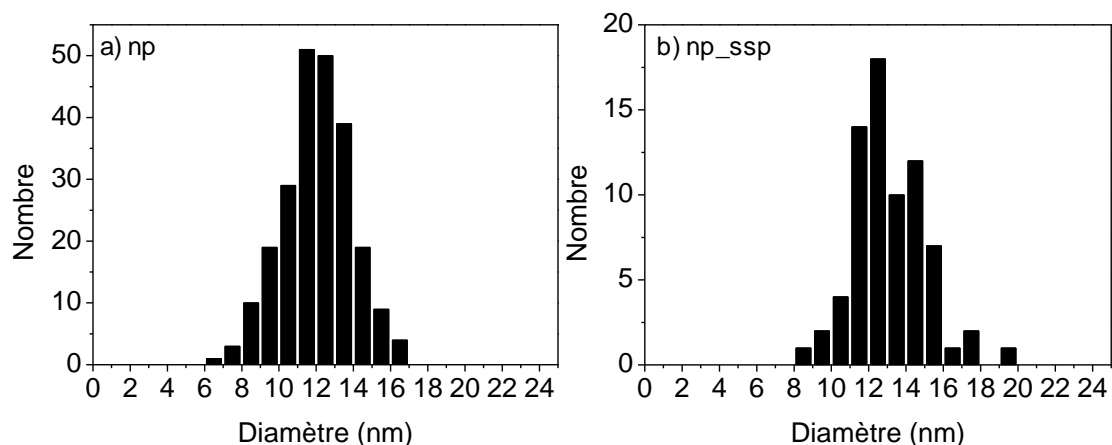


Figure 19 : Distribution de taille (mesurée par traitement sur l'image de microscopie électronique en transmission) de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique : a) avant la « sélection de taille » (np), b) après la « sélection de taille » (np_ssp).

- Diffraction des rayons X :

La taille des cristallites des nanoparticules après « sélection de taille » (np_ssp) a été déterminée en utilisant la formule de Debye-Scherrer sur le pic le plus intense (311). Elle est de 11 (1) nm. La taille des domaines diffractant mesurée par diffraction des RX est en bon accord avec les tailles des nanoparticules mesurées d'après les clichés MET, aux incertitudes de mesure près.

- Diffusion dynamique de la lumière :

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) permet de mesurer le diamètre hydrodynamique des particules en suspension dans un milieu aqueux ou organique, dans une gamme de mesure de 1 nm à quelques micromètres de diamètre. Les mesures ont été effectuées dans du dichlorométhane avec un nano-sizer MALVERN.

La figure 20 présente la distribution en nombre et en volume des nanoparticules en fonction du diamètre. La distribution en nombre permet une comparaison avec celle effectuée à partir des images MET, alors que la distribution en volume est plus représentative de l'échantillon.

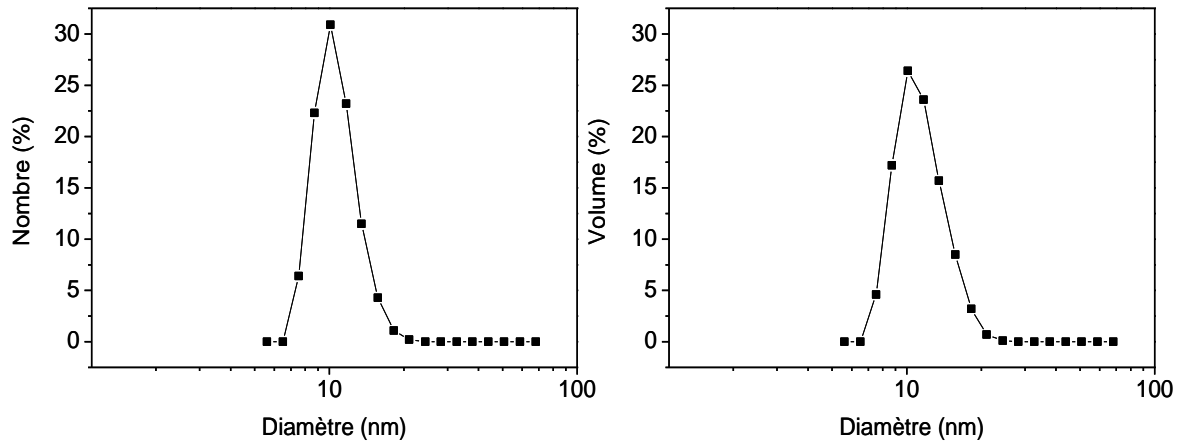


Figure 20 : Distribution de taille en nombre (à gauche) et en volume (à droite), mesurée par diffusion dynamique de la lumière, de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique puis « sélectionné en taille », (échantillon np_ssp).

Le diamètre hydrodynamique prend en compte les chaînes oléates présentes à la surface ainsi que la couche de solvation. Le diamètre hydrodynamique moyen des nanoparticules est en accord avec la taille moyenne des nanoparticules déterminée par MET.

- Importance du deuxième lavage appelé « sélection de taille »

Afin de montrer l'importance du deuxième lavage appelé « sélection de taille », nous avons caractérisé les nanoparticules avant la « sélection de taille » (np) et après la « sélection de taille » (np_ssp).

- *Spectroscopie d'absorption infrarouge :*

La figure 21 présente les spectres d'absorption infrarouge du stéarate de fer (II), de l'acide oléique, ainsi que ceux de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique avant et après la « sélection de taille ».

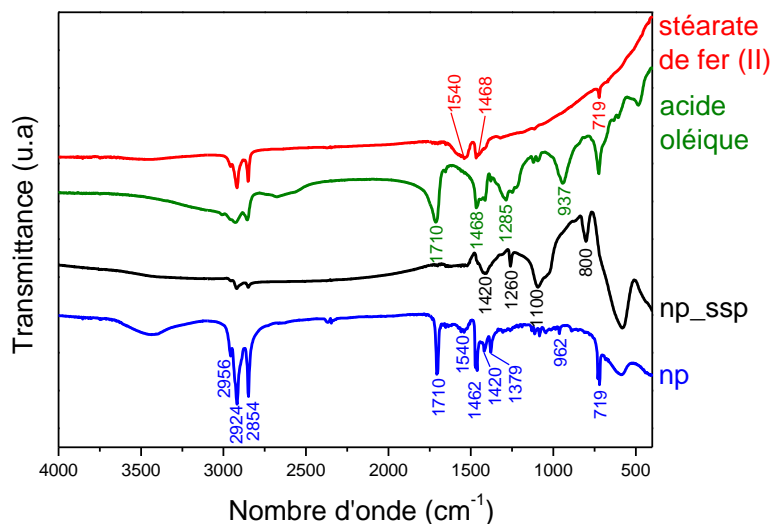


Figure 21 : Spectres d'absorption infrarouge du stéarate de fer (II), de l'acide oléique et de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique : avant la « sélection de taille » (np) et après la « sélection de taille » (np_ssp).

Le spectre d'absorption IR de l'acide oléique^{38,39} pur présente une bande intense à 1710 cm^{-1} associée aux liaisons C=O ainsi qu'une bande à 1285 cm^{-1} associée aux liaisons C-O. Les vibrations des liaisons O-H dans le plan et hors du plan apparaissent respectivement à 1468 cm^{-1} et 937 cm^{-1} . L'acide oléique présente deux bandes caractéristiques des modes d'élongations symétriques et asymétriques des groupements CH_2 à 2854 et 2924 cm^{-1} respectivement. La petite contribution à 2956 cm^{-1} correspond aux modes d'élongations symétriques des groupements CH_3 .

Sur le spectre des nanoparticules avant la « sélection de taille » (échantillon np), les bandes C-O à 1285 cm^{-1} et O-H à 937 cm^{-1} correspondant à l'acide oléique ne sont pas présentes. De nouvelles bandes apparaissent : une bande à 1420 cm^{-1} attribuée aux modes d'élongations symétriques ν_s des groupements COO^- , une bande à 1540 cm^{-1} attribuée aux modes d'élongations asymétriques ν_{as} des groupements COO^- . Ceci montre que l'acide oléique est lié à la surface des nanoparticules par le groupement carboxylate. Par contre, la bande à 1710 cm^{-1} associée aux liaisons C=O de l'acide oléique reste présente sur les spectres. Cette bande est caractéristique de la présence de molécules non greffées dans l'échantillon. De même, les nanoparticules avant « sélection de taille » présentent un pic assez intense à 719 cm^{-1} qui n'est pas présent dans les spectres de la magnétite et de la maghémite. Cette bande est attribuée aux

liaisons Fe-O du stéarate de fer, ce qui signifie qu'il reste une fraction du précurseur de la synthèse dans les suspensions de nanoparticules avant « sélection de taille ». La présence de plusieurs composés explique la difficulté des purifications par lavage après synthèse.

Après « sélection de taille » (échantillon np_ssp), la bande C=O à 1710 cm^{-1} a disparu, ce qui signifie que les lavages (hexane / acétone) ont éliminé la quasi-totalité des molécules libres. La bande à 1420 cm^{-1} attribuée aux groupements COO^- est toujours présente ce qui signifie qu'il reste de l'acide oléique lié à la surface des nanoparticules. La disparition de la bande à 719 cm^{-1} attribuée au Fe-O du stéarate de fer montre que la « sélection de taille » n'a pas seulement permis d'éliminer l'excès d'acide oléique mais également d'éliminer le stéarate de fer encore présent après les lavages à l'éthanol. Ainsi l'étape de « sélection de taille » est nécessaire non seulement pour obtenir des nanoparticules homogènes en taille mais aussi pour augmenter leur pureté.

- Analyses thermogravimétriques :

Les nanoparticules synthétisées par décomposition thermique sont entourées d'acide oléique. Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de déterminer la quantité de molécules organiques présentes à la surface des nanoparticules. Les analyses ont été effectuées sous argon jusqu'à 800°C avec un appareil de TA INSTRUMENT, et avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les nanoparticules synthétisées par décomposition thermique ont été caractérisées par ATG avant et après la « sélection de taille ».

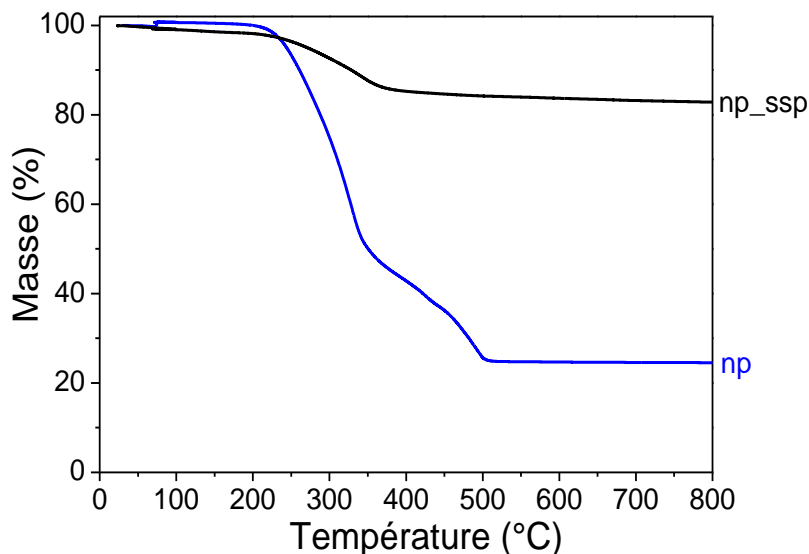


Figure 22 : Analyses thermogravimétriques de l'oxyde de fer synthétisé par décomposition thermique, avant la « sélection de taille » (np) et après la « sélection de taille » (np_ssp).

Pour les nanoparticules caractérisées avant la « sélection de taille », les courbes d'analyse thermogravimétrique (figure 22) se caractérisent par la présence de deux épaulements qui peuvent être associés à deux pertes de masse. Ces pertes de masses sont dues à la présence d'acide oléique et d'impuretés encore présentes après les lavages à l'éthanol, comme nous avons pu le voir sur les spectres d'absorption infrarouge. Pour les nanoparticules caractérisées après la « sélection de taille », la courbe présente un seul épaulement et donc une seule perte de masse. De plus, la perte de masse est beaucoup moins importante après « sélection de taille », ce qui signifie que la « sélection de taille » a permis de laver correctement les nanoparticules et d'enlever les impuretés et l'excès d'acide oléique. Après la « sélection de taille », les nanoparticules sont constituées au minimum de 17 % de molécule organique et donc au maximum de 83 % d'oxyde de fer.

c) Conclusion

La synthèse de référence par décomposition thermique a permis d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer de composition intermédiaire entre la magnétite et la maghémite. Les nanoparticules entourées d'acide oléique sont non agrégées et de forme sphérique. La taille

moyenne des nanoparticules est de $13,1 \pm 1,9$ nm ($\sigma = 14$ %). Nous avons montré que l'étape de « sélection de taille » est nécessaire non seulement pour obtenir des nanoparticules homogènes en taille mais aussi pour les purifier en éliminant des produits secondaires. Cependant, l'inconvénient majeur du protocole expérimental décrit ci-dessus est l'obtention de faibles quantités d'oxyde de fer entouré d'acide oléique, à savoir 200 mg. Or, nous avons besoin de grandes quantités de nanoparticules pour l'étude des propriétés physiques du matériau hybride.

2. Etude et modification des conditions de synthèse :

Pour remédier à ce problème de quantité, nous avons mis au point au laboratoire un montage réactionnel permettant de mélanger et de chauffer de plus grandes quantités de réactifs, tout en contrôlant précisément la température du milieu.

a) Montage et protocole expérimental

Le montage est constitué d'un chauffe-ballon, d'un tricol de deux litres et d'un réfrigérant. Un agitateur mécanique permet de mélanger la solution pendant la réaction. La température de la solution est régulée par un ordinateur via un régulateur PID.

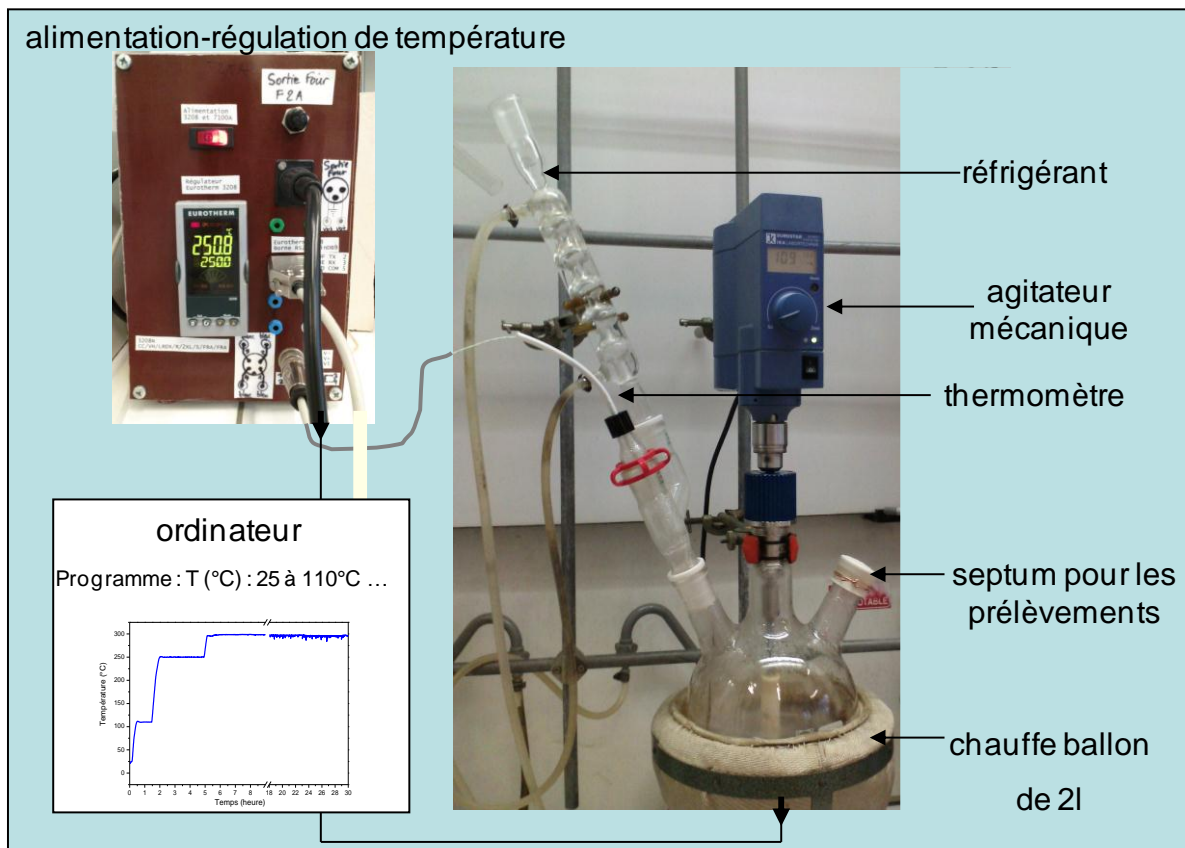


Figure 23 : Montage réactionnel pour la synthèse par décomposition thermique en grande quantité.

L'avantage de ce montage construit au laboratoire est qu'il permet de faire varier les quantités des réactifs en adaptant la puissance électrique nécessaire grâce à un dévolteur après étalonnage.

Pour la synthèse en grande quantité, nous avons suivi le même protocole de synthèse par décomposition thermique que précédemment (synthèse de référence) mais en multipliant les quantités par 15. Ainsi 21,8 g de stéarate de fer et 19,68 g d'acide oléique distillé sont dissous dans 315 mL d'éther dioctylique préalablement distillé. Le milieu réactionnel étant composé d'une plus grande quantité de produits, nous avons mélangé la solution 30 minutes aux ultrasons avant de la chauffer à 110°C afin d'obtenir un mélange homogène. De même, une agitation mécanique par pale à 200 tours/min a été ajoutée afin d'homogénéiser le milieu tout au long de la réaction.

Le lavage des nanoparticules a été effectué de la même façon que pour la synthèse de référence, en divisant la solution en 15 lots de nanoparticules. Ce processus de lavage étant long et répétitif, nous avons travaillé sur le développement d'un système permettant de

purifier les nanoparticules en grande quantité et pouvant être automatisé. Il a été montré au laboratoire que cette méthode de purification automatique par dialyse permet d'éliminer les impuretés. Cependant, ce système de lavage a été mis au point à la fin de la thèse, nous ne l'avons pas utilisé pour purifier les nanoparticules après la synthèse, mais après leur fonctionnalisation avec l'amorceur de polymérisation. Le principe de ce système sera donc présenté dans le chapitre suivant.

Le protocole décrit ci-dessus a permis de synthétiser des nanoparticules non agrégées et en grande quantité (8,6 g de nanoparticules entourées d'acide oléique). Cependant, comme nous le verrons par la suite, celles-ci sont de taille et de forme inhomogène.

Comme nous l'avons vu précédemment, pour obtenir des nanoparticules avec une distribution en taille étroite, il faut que les étapes de nucléation et de croissance soient séparées. D'après les études qui ont été effectuées sur la décomposition du stéarate de fer³⁵, la nucléation aurait lieu entre 250 et 300°C et l'étape de croissance serait favorisée au-delà de 300°C. Nous avons donc ajouté un palier isotherme à 250°C, de 1h ou de 3h, pour améliorer l'homogénéité en taille des particules.²⁰ De même, pour obtenir des nanoparticules plus grosses,²⁷ nous avons fixé la durée du palier à 300°C à 24 heures, afin de favoriser la croissance par rapport à la nucléation. Des prélèvements de 20 mL ont été effectués durant la réaction afin d'étudier l'évolution des nanoparticules au cours de la synthèse.

Ainsi trois synthèses ont été réalisées avec le nouveau montage expérimental. La première synthèse, nommée NP, a été réalisée avec la même rampe de température que la synthèse de référence, c'est-à-dire sans palier à 250°C (figure 24a). La deuxième synthèse, nommée NP1, a été effectuée avec un palier de 1 heure à 250°C (figure 24b). La troisième synthèse, nommée NP3, a été effectuée avec un palier de 3 heures à 250°C (figure 24c). Les prélèvements effectués au cours de la synthèse NP3 seront nommés NP3_pré. Les graphiques ci-dessous présentent les rampes de température des différentes synthèses d'oxyde de fer. Les numéros présents sur les graphiques correspondent aux différents prélèvements effectués au cours de la synthèse.

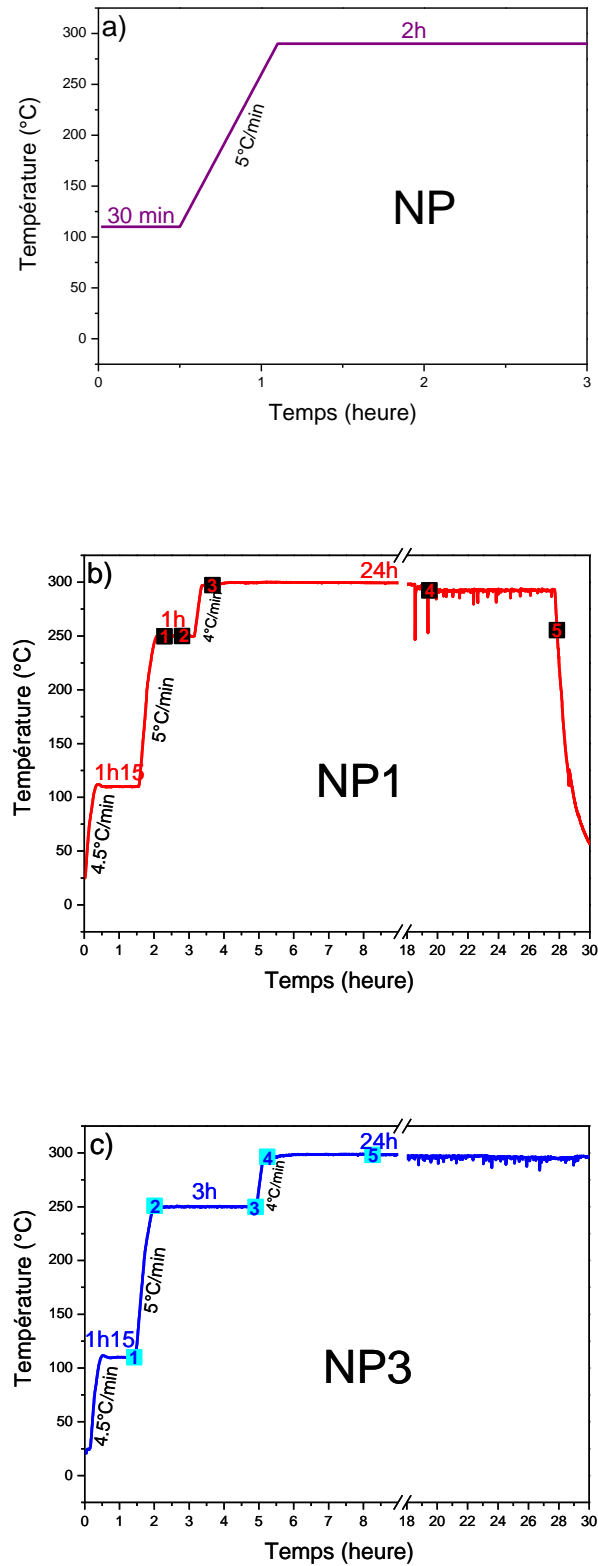


Figure 24 : Rampe de température des différentes synthèses d'oxydes de fer par décomposition thermique : a) sans palier (NP), b) avec un palier de 1 heure à 250°C (NP1) c) avec un palier de 3 heures à 250°C (NP3). Les numéros correspondent aux prélèvements effectués au cours de la réaction.

Synthèses par décomposition thermique effectuées avec le nouveau montage expérimental	Nom des échantillons
sans palier à 250°C :	NP
avec un palier de 1h à 250°C :	NP1
avec un palier de 3h à 250°C :	NP3
prélèvement au cours de la synthèse NP3 :	NP3_pré

Tableau 4 : Récapitulatif des différents échantillons synthétisés avec le nouveau montage expérimental.

b) Caractérisation des oxydes de fer obtenus

Dans cette partie, nous allons caractériser les nanoparticules synthétisées en grande quantité avec le nouveau montage expérimental. Nous étudierons l'effet du palier à 250°C et du temps de réaction à 300°C sur la taille des nanoparticules.

- Analyses structurales

- *Spectroscopie d'absorption infrarouge :*

Les nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique puis « sélectionnées en taille » ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge.

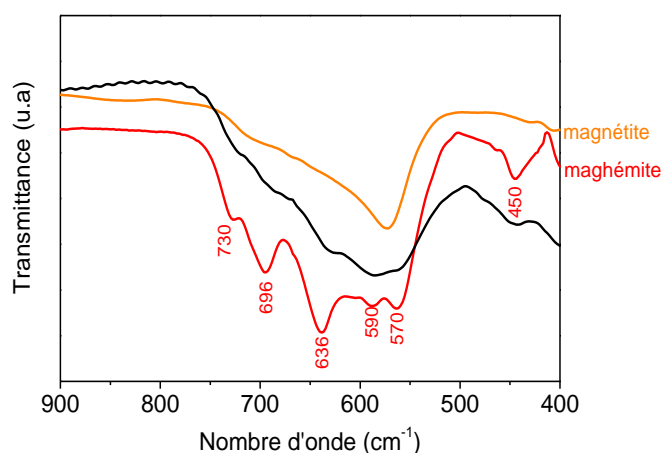


Figure 25 : Spectre d'absorption infrarouge des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique puis « sélectionnées en taille » (en noir), comparé aux spectres de la magnétite (en orange) et de la maghémite (en rouge).

Le spectre d'absorption infrarouge des nanoparticules présente une large bande comprise entre celles de la magnétite et de la maghémite. Les bandes correspondant à la maghémite (à 730, 696, 636, 590, 570, 450 cm^{-1}) sont légèrement visibles sur le spectre. Ainsi les nanoparticules ont une composition proche de la maghémite.

- *Diffraction des rayons X :*

La diffraction des rayons X a permis de déterminer le paramètre de maille des nanoparticules.

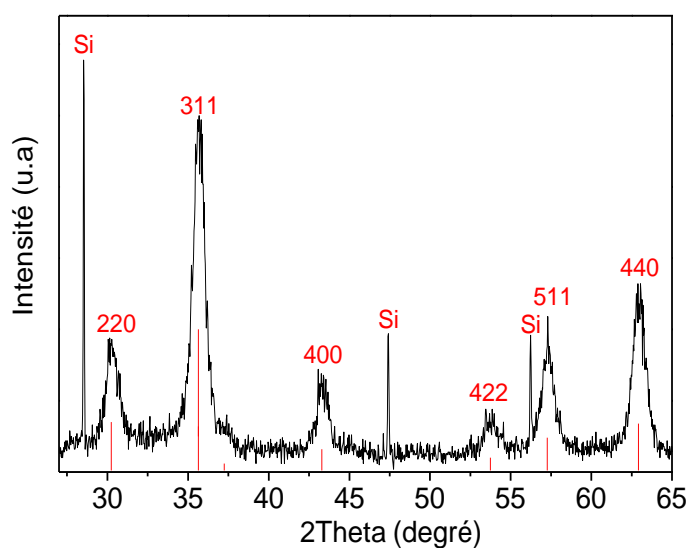


Figure 26 : Diffractogramme RX des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique puis « sélectionnées en taille ». Un étalon interne, le silicium, a été ajouté à l'échantillon. Les barres en rouge représentent les positions des plans de Bragg de la maghémite d'après la fiche JCPDS 39-1346.³²

Les pics de diffraction observés sur le diffractogramme (figure 26) sont attribués à la maghémite. Le paramètre de maille est de 0,8345(2) nm, proche du paramètre de maille de la maghémite.

- Importance du deuxième lavage appelé « sélection de taille » :

Les nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge et par analyses thermogravimétriques avant et après la « sélection de taille ».

- Spectroscopie d'absorption infrarouge :

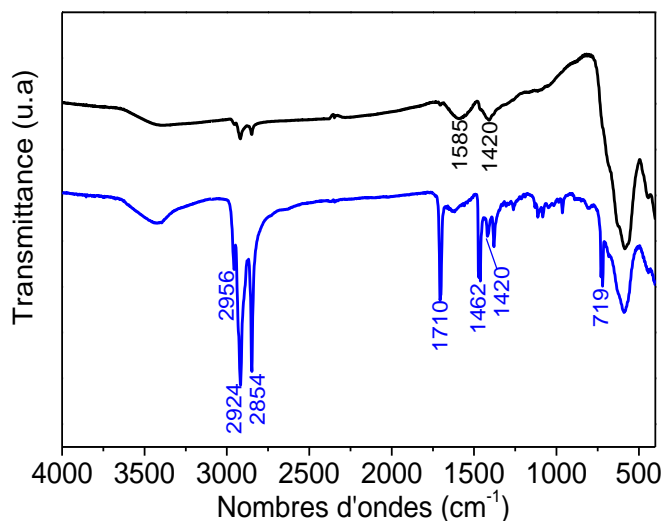


Figure 27 : Spectre d'absorption infrarouge des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique, avant la « sélection de taille » (en bleu) et après la « sélection de taille » (en noir).

Sur le spectre des nanoparticules après « sélection de taille » (en noir), les bandes d'absorption attribuées aux molécules non greffées d'acide oléique à 1710 cm^{-1} et au stéarate de fer à 719 cm^{-1} ne sont pas présentes. Ainsi les lavages (hexane/acétone) ont permis d'éliminer les molécules libres. Par contre, la bande à 1420 cm^{-1} attribuée aux groupements COO^- est toujours présente après la « sélection de taille », ce qui signifie qu'il reste de l'acide oléique lié à la surface des nanoparticules.

- *Analyses thermogravimétriques :*

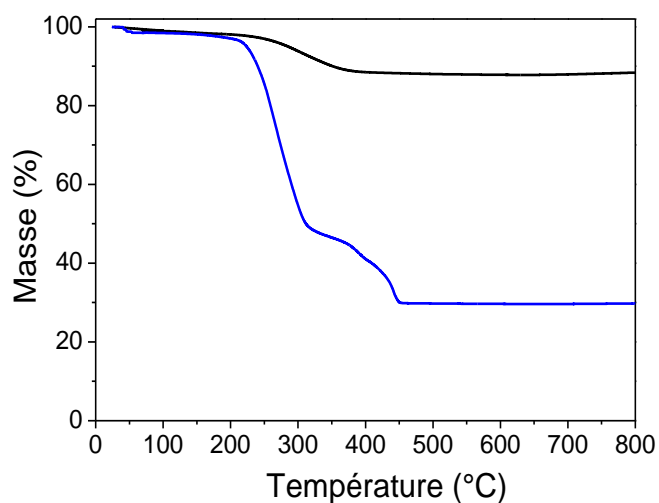


Figure 28 : Analyses thermogravimétriques des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique, avant la « sélection de taille » (en bleu) et après la « sélection de taille » (en noir).

Nous constatons que la quantité de matière organique passe de 69 % avant la « sélection de taille » à 11 % après la « sélection de taille ». Ceci signifie que l'étape de « sélection de taille » a permis d'éliminer l'excès de matière organique présente à la surface des nanoparticules. Nous retrouvons les mêmes résultats que ceux obtenus avec la synthèse de référence.

- Analyses morphologiques

- *Microscope électronique en transmission :*

Afin d'étudier l'effet du palier à 250°C, les nanoparticules NP, NP1 et NP3 ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission. Les images MET ont été obtenues avant la « sélection de taille » afin de pouvoir observer la taille moyenne des nanoparticules après la synthèse par décomposition thermique.

La figure 29 présente les images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules NP synthétisées en grande quantité par décomposition thermique et dans les mêmes conditions que la synthèse de référence, c'est-à-dire sans palier à 250°C (partie III.1).

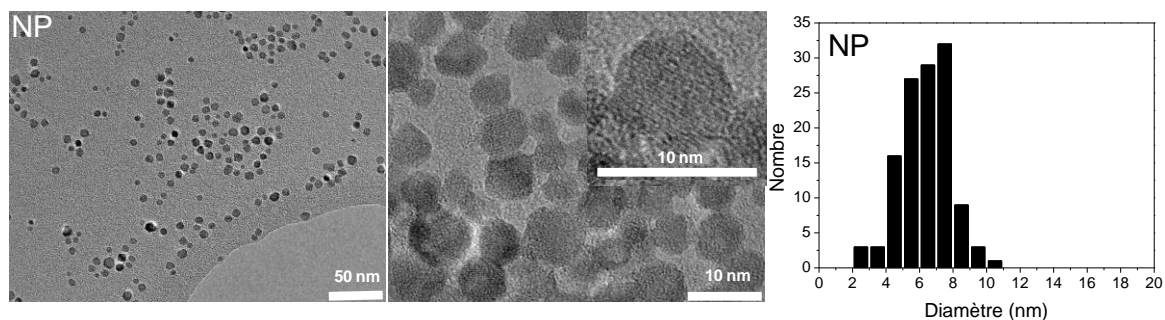


Figure 29 : Micrographies MET et distribution de taille des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique et sans palier à 250°C (NP).

Les nanoparticules synthétisées en grande quantité et dans les mêmes conditions que la synthèse de référence (c'est-à-dire sans palier à 250°C) sont non agrégées. Elles sont de forme hétérogène avec des particules sphériques, mais aussi carrées et triangulaires. La taille moyenne mesurée par MET est de $6,4 \pm 1,5$ nm avec un écart type de 23 %. Pour rappel, les nanoparticules synthétisées avec le protocole de référence sont sphériques. La taille moyenne des nanoparticules avant la « sélection de taille » est de $12 \pm 1,9$ nm ($\sigma = 16$ %). Ainsi, le nouveau montage expérimental a conduit à la synthèse de nanoparticules polydisperses en taille et en forme et de taille inférieure à celles synthétisées avec le protocole de référence.

Afin d'obtenir des nanoparticules de plus grande taille, la durée du palier à 300°C a été augmentée de 2 heures à 24 heures. De plus, nous avons ajouté un palier à 250°C, soit de 1 heure, soit de 3 heures, afin de contrôler la distribution en taille et en forme des nanoparticules.

La figure 30 présente les images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules NP1 et NP3 synthétisées en grande quantité par décomposition thermique, respectivement avec un palier de 1 heure et de 3 heures à 250°C.

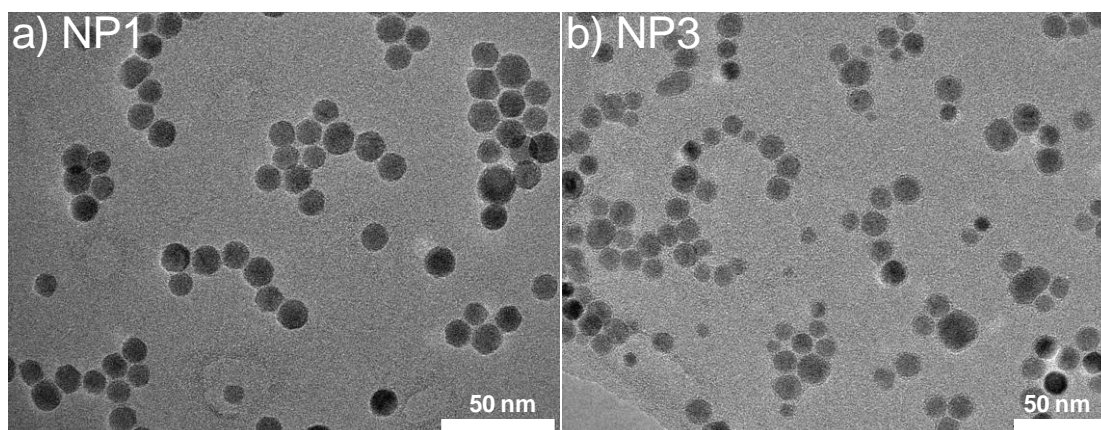


Figure 30 : Micrographies MET des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique : (a) avec un palier de 1h à 250°C (NP1); (b) avec un palier de 3h à 250°C (NP3).

Lorsque la synthèse des nanoparticules est effectuée avec un palier à 250°C et un temps de réaction beaucoup plus long (24h), la taille des nanoparticules augmente et passe de $6,4 \pm 1,5$ nm pour une synthèse sans palier (figure 29), à $13,3 \pm 2,4$ nm en présence d'un palier de 1h (figure 30a), et à $11,4 \pm 2,5$ nm en présence d'un palier de 3h (figure 30b).

Les images MET montrent que les nanoparticules synthétisées en présence d'un palier à 250°C et avec un temps de réaction de 24h à 300°C (figure 30a et b) sont de forme homogène, beaucoup plus sphérique que les nanoparticules synthétisées sans le palier à 250°C (figure 29). Cependant la synthèse effectuée avec un palier de 1h présente une distribution de taille plus étroite ($\sigma = 18 \%$) que la synthèse effectuée sans palier ($\sigma = 23 \%$) ou avec un palier de 3h ($\sigma = 22 \%$).

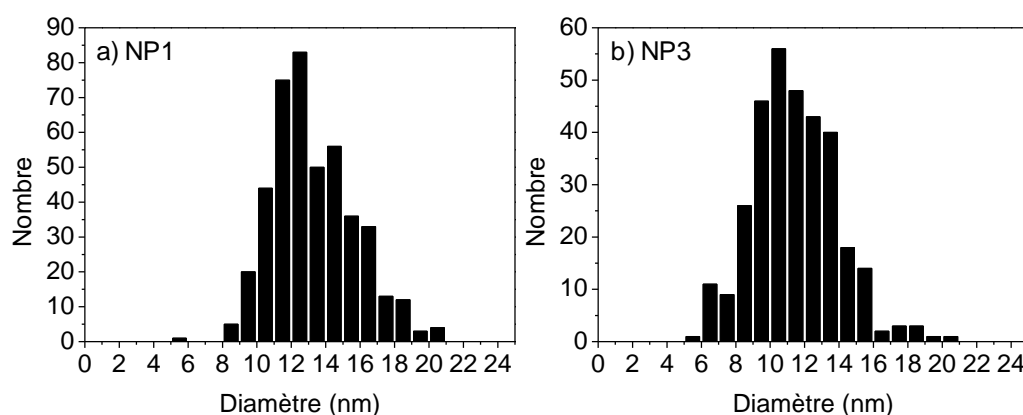


Figure 31 : Distribution de taille des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique : (a) avec un palier de 1h à 250°C (NP1) ; (b) avec un palier de 3h à 250°C (NP3).

- *Diffraction des rayons X* :

Les diffractions des rayons X ont permis de déterminer à partir de la formule de Scherrer la taille des cristallites des nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique (NP, NP1 et NP3). Les tailles des cristallites déterminées sur le pic le plus intense (311) sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Nanoparticules	Φ_{RX}	Φ_{MET}
NP	6 (1)	$6,4 \pm 1,5$
NP1	11 (2)	$13,3 \pm 2,4$
NP3	13 (3)	$11,4 \pm 2,5$

Tableau 5 : Paramètres des nanoparticules np, NP, NP1 et NP3

Les tailles des cristallites sont en accord avec celles observées au microscope électronique en transmission.

c) Evolution des propriétés au cours de la synthèse

Nous avons analysé les différents prélèvements effectués au cours de la synthèse des nanoparticules NP3 (synthèse en grande quantité avec un palier de 3h à 250°C). Pour rappel, le 1^{er} prélèvement a été effectué à 110°C juste avant que la solution monte en température, les 2^{ème} et 3^{ème} prélèvements ont été effectués au début et à la fin du palier de 3h à 250°C, les 4^{ème} et 5^{ème} prélèvements ont été effectués au début du palier à 300°C et au bout de 3h (figure 32). Les échantillons prélevés ont été lavés des impuretés de la synthèse avant les analyses. Ainsi, le prélèvement 1 a été chauffé sous vide à 120°C dans un bain d'huile afin d'évaporer l'éther dioctylique présent. Les prélèvements 2 et 3 ont été lavés deux fois dans de l'éthanol par centrifugation à 14000 tours/min durant 20 minutes. Les prélèvements 4 et 5 ont été lavés trois fois par centrifugation à 14000 tours/min durant 20 minutes.

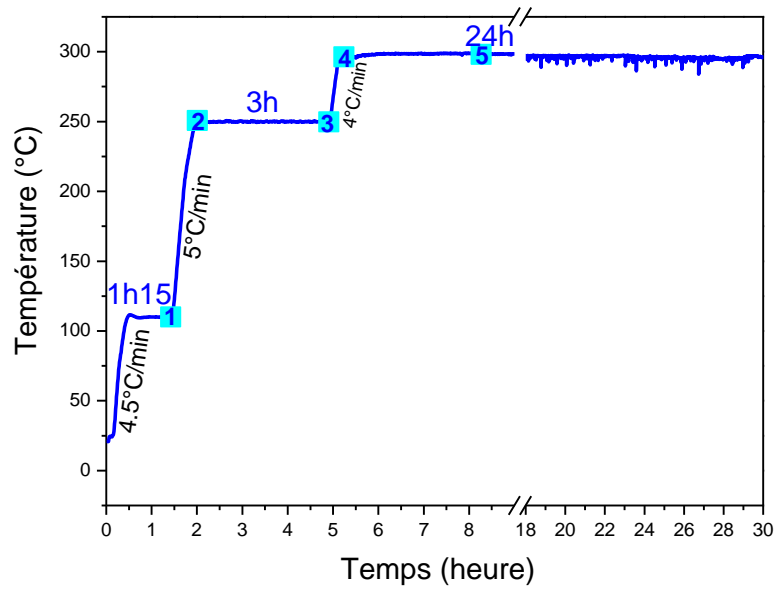


Figure 32 : Rampe de température de la synthèse des nanoparticules NP3.

- *Microscope électronique en transmission* :

La figure 33 présente les images de microscopie électronique en transmission des prélèvements 2, 3, 4 et 5 effectués au cours de la synthèse des nanoparticules NP3.

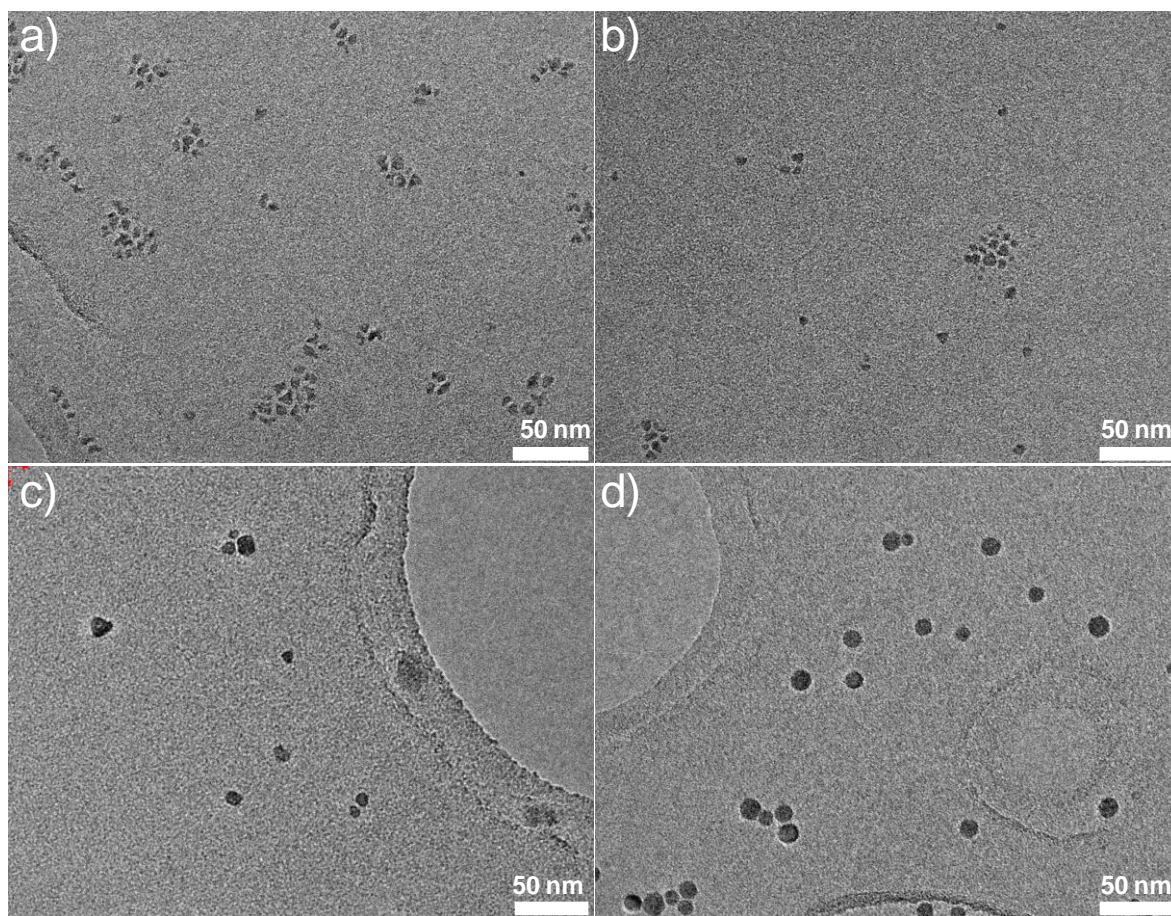


Figure 33 : Micrographie MET des prélèvements : (a) NP3_pré2, (b) NP3_pré3, (c) NP3_pré4, (d) NP3_pré5.

Les prélèvements effectués au cours de la réaction montrent que les nanoparticules commencent à s'uniformiser à la fin du palier à 250°C (figure 33b). Puis entre la fin du palier à 250°C et le début du palier à 300°C (figure 33c), les nanoparticules commencent à grossir plus ou moins en même temps. La taille passe de $5,7 \pm 1,4$ nm ($\sigma = 24$ %) à la fin du palier à 250°C à $7,9 \pm 2,5$ nm ($\sigma = 31$ %) au début du palier à 300°C. Trois heures après le début du palier à 300°C (figure 33d), les nanoparticules ont continué à grossir, elles ont une taille moyenne de $11,0 \pm 2,2$ nm ($\sigma = 20$ %). De même, nous constatons que toutes les nanoparticules présentent une belle forme sphérique. A la fin de la réaction, après 24 heures, la taille des particules (figure 30b) est de 11,4 nm ($\sigma = 22$ %). Ainsi, après 3 heures à 300°C, la taille des nanoparticules n'augmente presque plus.

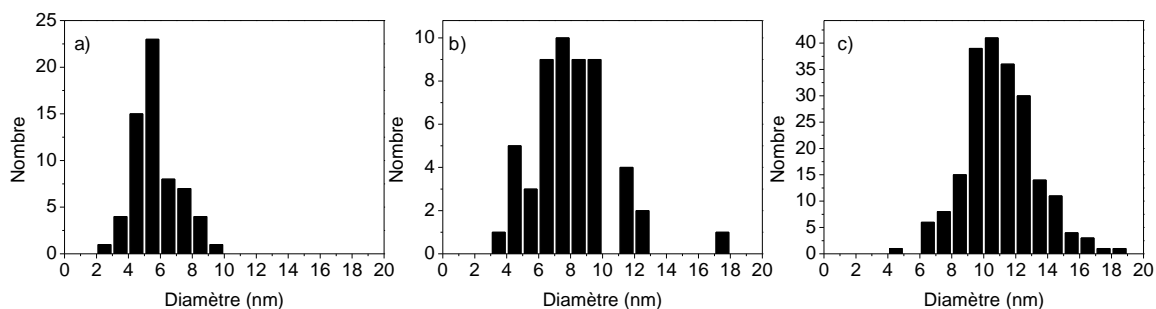


Figure 34 : Distribution de taille des prélèvements : (a) NP3_pré3, (b) NP3_pré4, (c) NP3_pré5.

- Spectroscopie d'absorption infrarouge :

La figure 35 présente les spectres d'absorption infrarouge des cinq prélèvements, du produit final NP3, ainsi que celui du stéarate de fer.

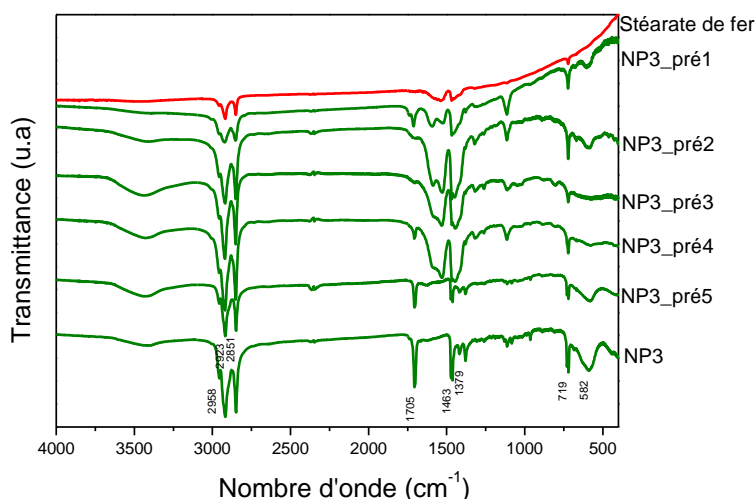


Figure 35 : Evolution du spectre d'absorption infrarouge au cours de la synthèse des nanoparticules NP3.

Les spectres d'absorption infrarouge présentent une évolution des pics au cours de la réaction. Dans le domaine des oléates, entre 1800 et 900 cm⁻¹, les pics s'affinent. Le pic de la liaison Fe-O s'élargit au cours du temps. Nous pouvons observer que l'oxyde se forme à partir du cinquième prélèvement (NP3_pré5), c'est-à-dire trois heures après le début du palier à 300°C.

- *Diffraction des rayons X :*

Les deux derniers prélèvements (NP3_pré4 et NP3_pré5) ont été caractérisés par diffraction des rayons X.

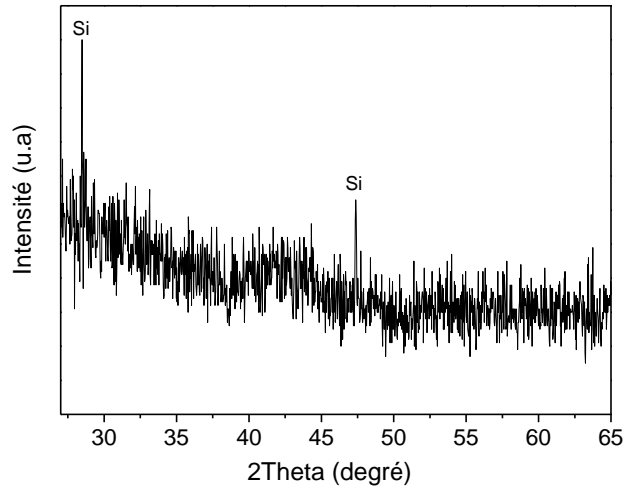


Figure 36 : Diffractogramme RX du quatrième prélèvement, NP3_pré4. Un étalon interne, le silicium, a été ajouté à l'échantillon.

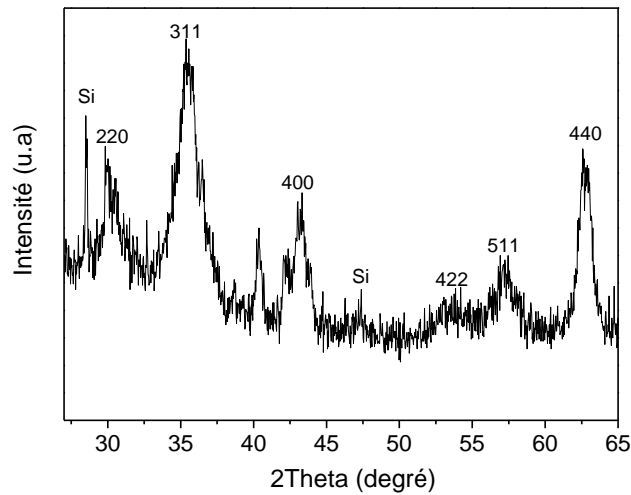


Figure 37 : Diffractogramme RX du cinquième prélèvement, NP3_pré5. Un étalon interne, le silicium, a été ajouté à l'échantillon.

Nous constatons qu'au début du palier à 300°C, l'échantillon NP3_pré4 est amorphe (figure 36). Trois heures après le début du palier à 300°C, l'échantillon NP3_pré5 présente les pics de

diffraction de la maghémite (figure 37). L'oxyde de fer est alors formé. Cependant, nous constatons que le diffractogramme présente des pics supplémentaires. Ainsi, des composés autres que la maghémite se sont formés au cours de la synthèse par décomposition thermique.

- *Mesures magnétiques :*

Les propriétés magnétiques des nanoparticules ont été déterminées par magnétométrie à échantillon vibrant (SQUID). Les mesures sont effectuées à température ambiante. L'aimantation à saturation est déterminée d'après la masse d'échantillon analysée, en retranchant la contribution de la matière organique présente à la surface des nanoparticules (acide oléique et solvant résiduel) calculée à partir des courbes d'analyses thermogravimétriques.

La figure 38 présente les cycles d'aimantation des nanoparticules NP1 et NP3 (synthèse en grande quantité par décomposition thermique avec respectivement un palier à 250°C de 1h et de 3h), ainsi que des prélèvements effectués au cours de la synthèse des nanoparticules NP3 (NP3_pré4 et NP3_pré5).

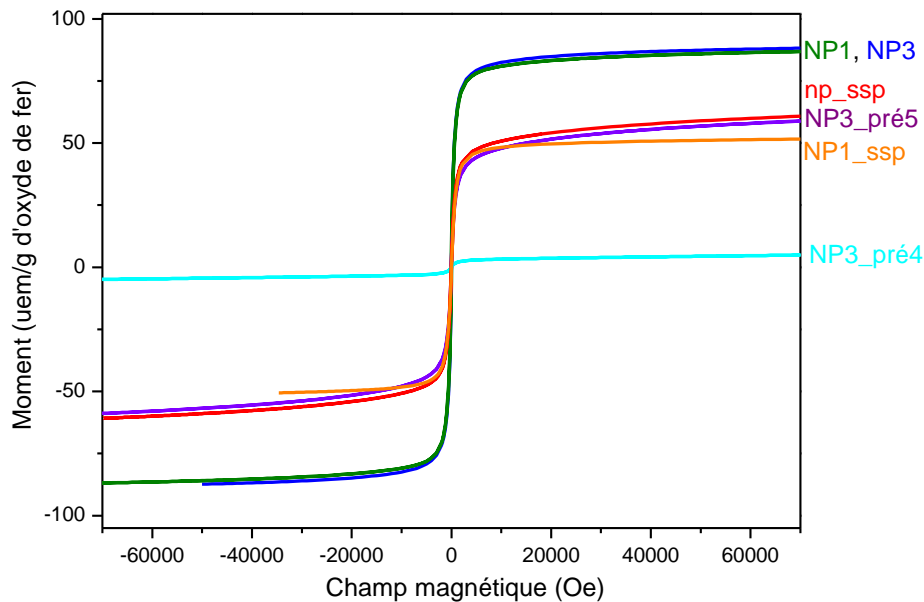


Figure 38 : Cycle d'aimantation des nanoparticules NP1, NP3, NP3_pré5, NP3_pré4 et np_ssp, NP1-ssp.

Les échantillons ne présentent pas de cycle d'hystérésis. La valeur d'aimantation à saturation des nanoparticules évolue au cours de la synthèse. Elle passe de 5 uem/g d'oxyde de fer au début du palier à 300°C (NP3_pré4), à 60 uem/g d'oxyde de fer après 3h à 300°C (NP3_pré5), et à 86 uem/g d'oxyde de fer après 24h à 300°C (NP3). De même, l'aimantation à saturation des nanoparticules NP1, synthétisées avec un palier de 1 heure à 250°C et un palier de 24 heures à 300°C, est de 86 uem/g d'oxyde de fer. Ainsi, les valeurs d'aimantation à saturation des nanoparticules NP1 et NP3 sont anormalement élevées, étant donné que la valeur de l'aimantation à saturation d'un échantillon massif à température ambiante est de 92 uem/g pour la magnétite, et de 74 uem/g pour la maghémite. Les nanoparticules caractérisées n'ont pas été sélectionnées en taille. Nous constatons que lorsque les nanoparticules sont « sélectionnées en taille » (np_ssp et NP1_ssp), la valeur de l'aimantation à saturation est de 51 et 61 uem/g d'oxyde de fer respectivement. Ainsi, au cours de la synthèse par décomposition thermique, il s'est peut-être formé d'autres composés entre le 5^{ème} prélèvement (NP3_pré5 prélevé 3h après le début du palier à 300°C) et la fin de la synthèse (20 heures après), tels que du fer ou des carbures de fer dont les aimantations sont beaucoup plus élevées. La sélection de taille permet d'éliminer ces composés, d'où une aimantation à saturation inférieure, proche de 50 uem/g.

L'analyse des différents prélèvements par plusieurs méthodes de caractérisation nous permet de préciser le rôle et la nécessité de chaque étape du processus de décomposition thermique. Ainsi, le palier à 250°C permet d'uniformiser les particules. Celles-ci commencent à grossir lorsque la température augmente jusqu'à 300°C (figure 33). Ces nanoparticules sont de forme irrégulière et l'homogénéité en forme n'apparaît que progressivement sur ce même palier. La croissance en taille se fait essentiellement lors des premières heures, la prolongation du temps de réaction à 300°C sur 24 heures n'est pas un facteur décisif. De même, nous avons vu précédemment qu'un palier de 1 heures à 250°C suffit à obtenir des nanoparticules homogènes en forme et en taille (figure 30). Enfin les propriétés magnétiques n'apparaissent qu'à la fin du protocole de synthèse, trois heures après le début du palier à 300°C (figure 38). En effet, d'après les analyses d'absorption infrarouge (figure 35) et de diffraction des rayons X (figure 36 et figure 37), ce n'est qu'à partir de ce moment que l'oxyde se forme. Ceci signifie qu'il est nécessaire de chauffer pour organiser les atomes.

Au cours de la synthèse par décomposition thermique, en plus de l'oxyde de fer, il s'est formé d'autres composés. Ceci a été déduit de la présence de pics supplémentaires sur le diffractogramme des nanoparticules NP3_pré5 (figure 37) et de l'aimantation à saturation des échantillons NP1 et NP3 supérieure à ce qui était attendu (figure 38). Cependant, la deuxième étape de lavage appelée « sélection de taille » permet d'éliminer ces composés. Ceci est confirmé par l'absence des pics de diffraction supplémentaires (figure 14 et 26) ainsi que par une aimantation à saturation inférieure après sélection de taille (figure 38).

3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons mis au point la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées en grande quantité. La méthode par décomposition thermique nous a permis de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer de composition intermédiaire entre la magnétite et la maghémite. Les nanoparticules sont fonctionnalisées in situ par une couche organique, l'acide oléique, qui empêche leur agrégation. Les nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique sont de composition comparable à celles synthétisées en petite quantité. La synthèse de référence a permis d'obtenir des nanoparticules de forme sphérique, de 12 nm de diamètre. La synthèse en grande quantité a permis d'obtenir des nanoparticules de taille inférieure (6,4 nm) et de forme sphérique, cubique ou triangulaire. L'ajout d'un palier de 1 heure ou 3 heures à 250°C a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques de tailles supérieures (de 13,3 et 11,4 nm). Le tableau ci-dessous résume la taille des nanoparticules déterminée par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission.

Référence	Synthèse	Φ_{RX} (nm)	Φ_{MET} (nm)
np	synthèse de référence		$12 \pm 1,9$
np_ssp	synthèse de référence puis « sélection de taille »	11 (1)	$13,1 \pm 1,9$
NP	synthèse en grande quantité	6 (1)	$6,4 \pm 1,5$
NP1	synthèse en grande quantité avec un palier de 1h à 250°C	11 (2)	$13,3 \pm 2,4$
NP3	synthèse en grande quantité avec un palier de 3h à 250°C	13 (3)	$11,4 \pm 2,5$
NP3_pré5	prélèvement après 3h à 300°C		$11 \pm 2,2$
NP3_pré4	prélèvement au début du palier à 300°C		$7,9 \pm 2,5$
NP3_pré3	prélèvement à la fin du palier à 250°C		$5,7 \pm 1,4$

Tableau 6 : Résumé des tailles des nanoparticules synthétisées par décomposition thermique.

Nous avons montré que la « sélection de taille » constitue en fait une seconde étape de lavage, permettant d'éliminer les impuretés de la réaction encore présentes et l'excès d'acide oléique.

IV. Caractérisation des nanoparticules commerciales

Dans cette partie, nous allons caractériser les nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 et d'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ commerciales, que nous utiliserons pour l'élaboration des matériaux hybrides.

1. Caractérisation du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane utilisé est de la P25 en provenance de Degussa. Les nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge, diffraction de rayons X, microscopie électronique en transmission, et par isotherme d'absorption de l'azote (méthode BET).

- Analyses structurales :

- *Spectroscopie d'absorption infrarouge :*

La figure 39 présente le spectre d'absorption infrarouge du dioxyde de titane P25.

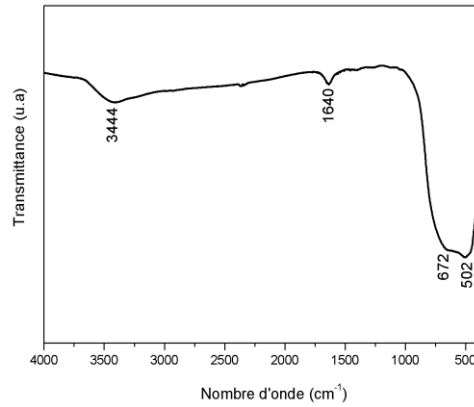


Figure 39 : Spectre d'absorption infrarouge du dioxyde de titane P25.

La large bande d'absorption située entre 450 et 800 cm^{-1} correspond à la liaison Ti-O-Ti. Les bandes situées à 1640 et 3372 cm^{-1} indiquent la présence d'eau physisorbée et de groupements hydroxyles à la surface du dioxyde de titane.⁴⁰ D'après Erdem et al,⁴¹ le nombre de groupements hydroxyles présents à la surface de la P25 est de 3,3 OH/nm².

- *Diffraction des rayons X :*

Le dioxyde de titane a été caractérisé par diffraction des rayons X afin de déterminer sa phase cristalline ainsi que son paramètre de maille. Les mesures ont été effectuées en mélangeant la P25 avec du silicium comme étalon interne.

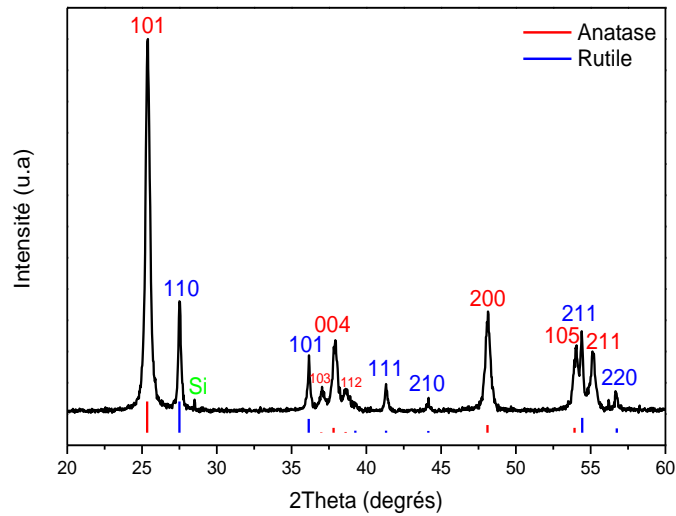


Figure 40 : Diffractogramme RX du dioxyde de titane P25. Un étalon interne, le silicium, a été ajouté à l'échantillon. En bleu, les pics de la structure rutile et leur indéxation (fiche JCPDS 01-087-0710). En rouge, les pics correspondant à la structure anatase et leur indéxation (fiche JCPDS 01-086-1156).³²

Les pics de diffraction présents sur le diffractogramme figure 40 correspondent à ceux de l'anatase et du rutile de structure cristalline tétragonale. Ainsi la P25 est constituée d'un mélange d'anatase et de rutile dans les proportions 11 % de rutile et 89 % d'anatase.

Les paramètres de mailles ont été déterminés à partir de l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

Les paramètres de maille du rutile sont $a = 0,4600$ (2) nm et $c = 0,2962$ (2) nm, et les paramètres de maille de l'anatase sont $a = 0,3791$ (2) nm et $c = 0,9519$ (3) nm. Ces valeurs sont proches de celles données par la base de données JCPDS du rutile (01-087-0710 : $a = 0,45845$ nm, $c = 0,29533$ nm) et de l'anatase (01-086-1156 : $a = 0,378$ nm, $c = 0,951$ nm).³²

- Analyses morphologiques :

- *Microscopie électronique en transmission :*

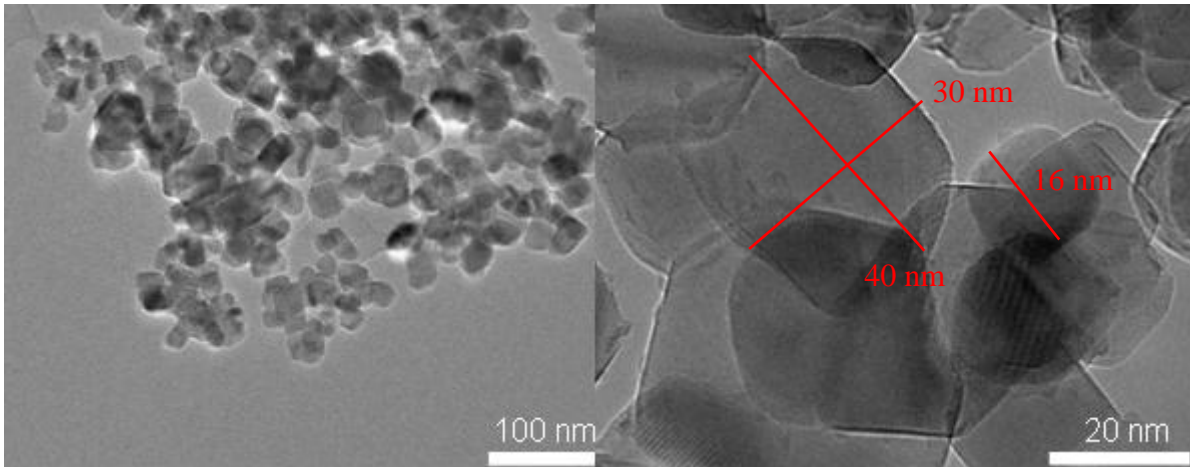


Figure 41 : Micrographies MET du dioxyde de titane P25.

Les clichés MET montrent que les particules de dioxyde de titane sont de taille comprise entre 10 et 40 nm de diamètre et de forme compacte avec un contour polygonal. Les nanoparticules ont tendance à s'agréger les unes aux autres. Ceci rend l'étude statistique de la taille des particules difficile.

- *Isotherme d'adsorption de l'azote (BET) :*

La surface spécifique du dioxyde de titane est de 50 (1) m²/g. Le diamètre apparent des particules est déduit de la surface spécifique en utilisant l'équation suivante (et en considérant les particules comme sphériques) :

$$\Phi = \frac{6000}{\mu \times S_{\text{spé}}}$$

avec Φ le diamètre apparent en nm, $S_{\text{spé}}$ la surface spécifique en m²/g et μ la masse volumique en g/cm³. Cette équation implique l'utilisation de la masse volumique et donc la connaissance de la nature du matériau qui forme les particules. Le diamètre apparent des nanoparticules de TiO₂ est de 28 (1) nm pour une densité donnée de 4,26 g/cm³.

- *Diffraction des rayons X :*

La taille des cristallites a été déterminée à partir de la formule de Scherrer sur le pic le plus intense. La taille des cristallites de rutile est de 57 (1) nm et celle de l'anatase est de 28 (1) nm.

- *Bilan :*

Le tableau 7 résume les valeurs de la taille moyenne du dioxyde de titane P25 suivant les techniques expérimentales utilisées.

Nanoparticule	Φ_{MET}	Φ_{BET}	Φ_{DRX}
P25 (11% rutile, 89% anatase)	10-40 nm	28 (1) nm	28 (1) nm (anatase) 57 (1) nm (rutile)

Tableau 7 : Taille moyenne des nanoparticules de dioxyde de titane suivant les techniques expérimentales.

- Conclusion :

Le dioxyde de titane P25 est constitué de 11 % de rutile de 57 (1) nm en moyenne et de 89 % d'anatase de 28 (1) nm en moyenne. Les nanoparticules sont de forme variable et sont agglomérées les unes aux autres. Erdem et al.⁴¹ ont également caractérisé le dioxyde de titane P25 de chez Degussa. D'après leurs analyses, la P25 est constituée de 20% de rutile et de 80 % d'anatase, elle possède une surface spécifique de 50 m²/g, une densité de 4,1 g/cm³, un pH de 6,5 , et une taille moyenne déterminée par MET de 29 nm. Les résultats sont en accord avec ceux donnés par Erdem.

2. Caractérisation des nanoparticules d'hématite

L'hématite utilisée est un produit commercial Fluka. De la même façon que pour le dioxyde de titane, les nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption infrarouge, diffraction de rayons X, microscopie électronique en transmission, et par méthode BET.

- Analyses structurales :

- *Spectroscopie d'absorption infrarouge :*

La figure 42 présente le spectre d'absorption infrarouge de l'hématite.

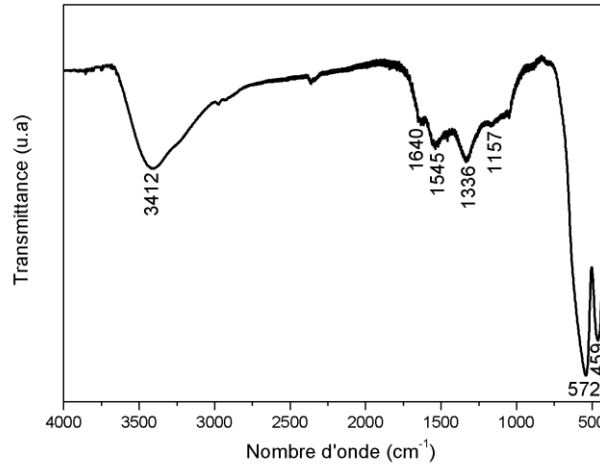


Figure 42 : Spectre d'absorption infrarouge de l'hématite.

Le spectre d'absorption infrarouge présente deux bandes d'absorption à 572 et 459 cm⁻¹ caractéristiques de la liaison Fe-O de l'hématite.³⁷ Les bandes situées à 1640 et 3412 cm⁻¹ indiquent la présence d'eau physisorbée et de groupements hydroxyles à la surface de l'hématite.

- *Diffraction des rayons X :*

Les poudres ont été caractérisées par diffraction de rayons X (figure 43).

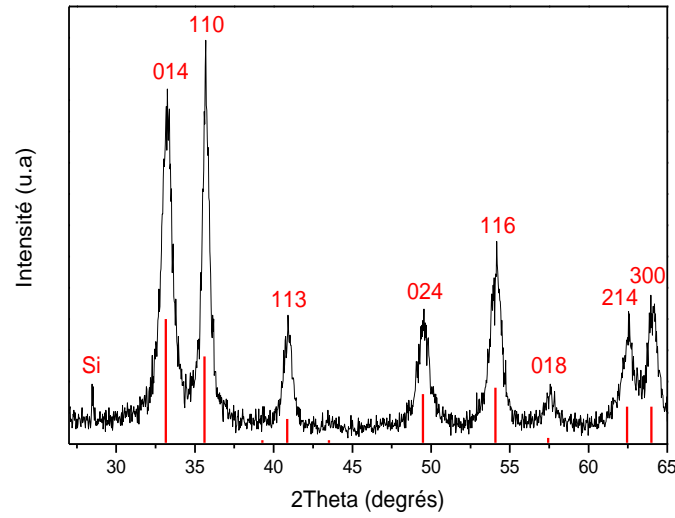


Figure 43 : Diffractogramme RX de l'hématite. Un étalon interne, le silicium, a été ajouté à l'échantillon. Les barres en rouge représentent les positions des plans de Bragg de l'hématite d'après la fiche JCPDS 33-664.³²

Les pics de diffraction observés sont attribués à l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de structure cristalline rhomboédrique. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

Le paramètre de maille de l'hématite est : $a = 0,5028 (3) \text{ nm}$ et $c = 1,3742 (11) \text{ nm}$. Les valeurs du paramètre de maille sont en accord avec celles données par la base de données JCPDS 33-664 ($a = 0,50356 \text{ \AA}$ et $c = 1,37489 \text{ \AA}$).

- Analyses morphologiques :

- *Microscopie électronique en transmission :*

La figure 44 présente les clichés MET des nanoparticules d'hématite.

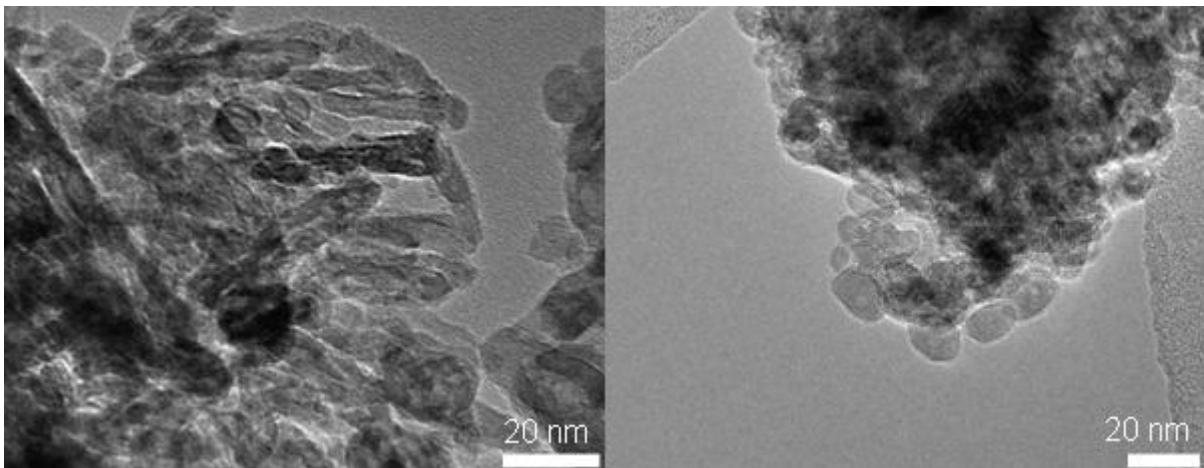


Figure 44 : Micrographies MET des nanoparticules d'hématite.

Les clichés MET présentent des nanoparticules agrégées de forme sphérique et également sous forme d'aiguille de longueur comprise entre 30 et 100 nm. L'agrégation des nanoparticules ne permet pas de faire une étude statistique de la taille.

- *Isotherme d'adsorption de l'azote (BET) :*

La surface spécifique des nanoparticules d'hématite est de 79 (1) m²/g et le diamètre apparent est de 14 (1) nm pour une densité de 5,24 g/cm³.

- *Diffraction des rayons X :*

Le diamètre des nanoparticules déterminé à partir de largeur de raie du pic le plus intense (110) est de 18 (2) nm

- *Bilan :*

Le tableau 8 résume les valeurs de la taille moyenne de l'hématite suivant les techniques expérimentales utilisées.

Nanoparticule	Φ_{MET}	Φ_{BET}	Φ_{DRX}
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_4$	30-100 nm	14 (1) nm	18 (2) nm

Tableau 8 : Taille moyenne de l'hématite suivant les techniques expérimentales.

- Conclusion :

Les nanoparticules d'hématite sont en forme d'aiguille et de taille comprise entre 30 et 100 nm. Les images obtenues par microscopie électronique en transmission montrent que les nanoparticules sont agglomérées les unes aux autres.

V. Conclusion

La synthèse par co-précipitation nous a permis de synthétiser des nanoparticules de CoFe_2O_4 agrégées en grande quantité. Afin d'obtenir des nanoparticules non agrégées, nous avons synthétisé de l'oxyde de fer par décomposition thermique. Nous avons mis au point un montage réactionnel et adapté un protocole de synthèse permettant la préparation de grandes quantités d'oxyde. Cependant l'étape de lavage et de « sélection de taille » est un processus long et répétitif. Afin de gagner du temps, nous avons mis au point au laboratoire un système de lavage automatique de nanoparticules en grande quantité par dialyse. Le montage expérimental sera présenté dans le chapitre 3. Les prélèvements effectués tout au long du protocole de préparation des nanoparticules de ferrite non agrégées ont été analysés par plusieurs méthodes de caractérisation ce qui nous a permis de préciser le rôle et la nécessité de chaque étape du processus de décomposition thermique. De plus, ces différentes caractérisations nous ont permis de voir le passage progressif du précurseur, le stéarate de fer, à l'oxyde de fer sous la forme de nanoparticules non agrégées.

Enfin, nous avons présenté les caractérisations des nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 et d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ commerciales. Dans la suite de ce travail, nous allons utiliser ces différents oxydes (ferrite de cobalt, maghémite, hématite et dioxyde de titane) pour l'élaboration des matériaux hybrides.

Références bibliographiques

-
- ¹ Massart R, R. IEEE Trans. Magn., 1981, 17, 1247.
- ² LaMer Victor K. and Dinegar Robert H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 4847-4854.
- ³ Jolivet J.-P., De la solution à l'oxyde. InterEditions/CNRS Editions, Paris, 1994.
- ⁴ Daou T., Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques, Université de Strasbourg, thèse effectuée à l'IPCMS, 2007.
- ⁵ Lu A.-H., Salabas E. L., Schüth F., Magnetic Nanoparticles : Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 1222-1244.
- ⁶ Massart R, Cabuil V., Journal de chimie physique, 1987, 84, 967-973.
- ⁷ Lefebure S., Dubois E., Cabuil V., Neveu S., Massart R., Monodisperse magnetic nanoparticles: Preparation and dispersion in water and oils, J. Mater. Res., 1998, 13, 2975-2981.
- ⁸ Jolivet J.-P., Belleville P., Tronc E., Livage J., Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium, Clay and Clay Minerals, 1992, 40, 531-539.
- ⁹ Jolivet J.-P., Tronc E., Interfacial Electron Transfer in Colloidal Spinel Iron Oxide. Conversion of Fe₃O₄- γ Fe₂O₃ in Aqueous Medium, J. Colloid and Interface Science, 1988, 125, 688-701.
- ¹⁰ Tronc E., Belleville P., Jolivet J.-P., Livage J., Transformation of Ferric Hydroxide into Spinel by Fe^{II} Absorption, Langmuir, 1992, 8, 313-319.
- ¹¹ Vayssières L., Chanéac C., Tronc E., Jolivet J.-P., Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation : An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles, J. Colloid and Interface Science, 1998, 205, 205-212.
- ¹² Jolivet J.-P., Chanéac C., Tronc E., Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks, Chem. Commun., 2004, 481-487.
- ¹³ Neveu S., Bee A., Robineau M., Talbot D., Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid, J. Colloid Interface Sci., 2002, 255, 293-298.
- ¹⁴ Tang Z. X., Sorensen C. M., Klabunde K. J., Hadjipanayis G. C., Preparation of Manganese Ferrite Fine Particules from Aqueous Solution, J. Colloid Interface Sci., 1991, 146, 38-52.
- ¹⁵ Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G., Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8706-8715.
- ¹⁶ Peng, X., Wickham J., Alivisatos A. P., Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 5343-5344.
- ¹⁷ O'Brien S., Brus L., Murray C.B., Synthesis of Monodisperse Nanoparticles of Barium Titanate: Toward a Generalized Strategy of Oxide Nanoparticle Synthesis, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 12085-12086.
- ¹⁸ Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hwang N.-M., Hyeon T., Ultra-large-scale synthesis of monodisperse nanocrystals, Nature Materials, 2004, 3, 891-895.

-
- ¹⁹ Sun S., Zeng H., Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 8204-8205.
- ²⁰ Sun S., Zeng H., Robinson D. B., Raoux S., Rice P. M., Wang S. X., Li G., Monodisperse MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 273-279.
- ²¹ Redl F.X., Black C.T., Papaefthymiou G.C., Sandstrom R.L., Yin M., Zeng H., Murray C.B., O'Brien S.P., Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 14583-14599.
- ²² Rockenberger J., Scher E.C., Alivisatos A.P., A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 11595-11596.
- ²³ Farrell D., Majetich S.A., Wilcoxon J.P., Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 11022-11030.
- ²⁴ Jana N. R., Chen Y., Peng X., Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, CO, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 3931-3935.
- ²⁵ Samia A.C.S., Hyzer K., Schlueter J. A., Qin C.-J., Jiang J. S., Bader S. D., Lin X.-M., Ligand Effect on the Growth and the Digestion of Co Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 4126-4127.
- ²⁶ Li Y., Afzaal M., O'Brien P., The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2175-2180.
- ²⁷ Yu W. W., Falkner J. C., Yavuz C. T., Colvin V. L., Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts, *Chem. Commun.*, 2004, 2306-2307.
- ²⁸ Kovalenko M. V., Bodnarchuk M. I., Lechner R. T., Hesser G., Schäffler F., Heiss W., Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 6352-6353.
- ²⁹ Song Q., Zhang Z. J., Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystal Synthesis : The Case of Inverse Spinel Iron Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 6164-6168.
- ³⁰ Zeng H., Rice P. M., Wang S. X., Sun S., Shape-Controlled Synthesis and Shape-Induced Texture of $MnFe_2O_4$ Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 11458-11459.
- ³¹ Malats I Riera A., Pourroy G., Poix P., Syncrystallisation of $CoFe_2O_4$ from ferric and cobaltous chlorides : Physical properties of the precipitate, *J. of Solid State Chemistry*, 1992, 101, 195-198.
- ³² JCPDS. International Tables for Diffraction Data, Powder Diffraction File.
- ³³ Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Absorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
- ³⁴ Malats I Riera A., Synthèse et caractérisation de composites métal-ferrite à base de fer et de cobalt, Université de Strasbourg, thèse effectuée à l'IPCMS, 1994.
- ³⁵ Pauly M., Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport, Université de Strasbourg, thèse effectuée à l'IPCMS, 2010.
- ³⁶ Park J., Joo J., Kwon S. G., Jang Y., Hyeon T., Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystal, *Angew. Chem. Ed.*, 2007, 46, 4630-4660.
- ³⁷ Daou T. J., Greneche J.-M., Lee S.-J., Lee S., Lefebvre C., Bégin-Colin S., Pourroy G., Spin Canting of Magnetite Studied by NMR and In-Field Mössbauer Spectrometry, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 8794-8799.

³⁸ Wu N., Fu L., Su M., Wong K. C., Dravid V. P., Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles, *Nano Lett.*, 2004, 4, 383-386.

³⁹ Zhang L., He R., Gu H.-C., Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253, 2611-2617.

⁴⁰ H. Li, X. Duan, G. Liu, L. Li, Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes, *Mater Res Bull*; (2008), 43, 1971-1981.

⁴¹ B. Erden, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, XPS and FTIR Surface Characterization of TiO Particles Used in Polymer Encapsulation, *Lagmuir*, (2001), 17, 2664-2669.

**CHAPITRE 3 : Fonctionnalisation de la surface
des nanoparticules par un amorceur de
polymérisation**

Afin de contrôler au mieux la nanostructure du matériau hybride et afin d'obtenir une densité de greffage élevée, nous avons choisi de greffer les chaînes polymères à la surface des nanoparticules par la méthode « grafting from ». Cette méthode consiste à greffer dans un premier temps un amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules. La polymérisation est ensuite conduite depuis la surface de la nanoparticule fonctionnalisée. Ce chapitre sera donc consacré à la fonctionnalisation des nanoparticules par un amorceur de polymérisation. Par la suite, nous utiliserons la polymérisation radicalaire par transfert d'atome pour polymériser les monomères à partir de l'amorceur greffé.

Dans une première partie, nous présenterons l'état de l'art en ce qui concerne le greffage d'amorceurs de polymérisation à la surface de nanoparticules. Ensuite, nous justifierons le choix de l'amorceur. Enfin, nous présenterons les résultats du greffage de cet amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules. Nous avons fonctionnalisé d'une part les nanoparticules de CoFe_2O_4 et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisées respectivement par co-précipitation et décomposition thermique (voir chapitre 2), et d'autre part les nanoparticules agrégées d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de dioxyde de titane TiO_2 commerciales. De plus, nous avons étudié la densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules d'hématite en fonction de la taille de l'amorceur. Dans la suite de ce manuscrit, nous distinguerons les nanoparticules agrégées (TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4) des nanoparticules non agrégées ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

I. Présentation du greffage d'un amorceur de polymérisation à la surface de nanoparticules

1. Choix de l'amorceur

Afin de lier de manière covalente les chaînes polymères à la surface des nanoparticules, nous avons besoin d'une molécule organique qui possède à l'une de ses extrémités un groupement fonctionnel permettant l'amorçage de la polymérisation et à l'autre extrémité une fonction capable de se lier à la surface de la nanoparticule. Ainsi, le choix de l'amorceur va dépendre d'une part de la méthode de polymérisation utilisée et d'autre part de la nature de la nanoparticule (chimie de surface de la nanoparticule).

a) En fonction de la polymérisation

Pour une polymérisation radicalaire contrôlée, un halogénure d'alkyle pourra être utilisé pour la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), un thioester pour la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT), et une alkoxyamine pour la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP).¹

b) En fonction de la nature de la nanoparticule

Le choix de l'amorceur de polymérisation va dépendre de la nature de la nanoparticule. Il est connu que le groupement thiol se lie fortement avec les métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre, le platine. Ainsi Fukuda et al.² ont fonctionnalisé la surface de nanoparticules d'or avec un amorceur de polymérisation par une fonction thiol puis ils ont effectué une polymérisation radicalaire contrôlée du méthacrylate de méthyle à partir de cet amorceur greffé. Toutefois, l'inconvénient avec le groupement thiol est qu'au-delà de 60°C, la liaison entre l'atome de soufre et la nanoparticule devient instable et le groupement sulfoxy peut se détacher de la surface.³

Les groupements silanes se lient aux sites hydroxyles présents à la surface des nanoparticules pour former des liaisons covalentes. En 2001, Patten et Von Werne⁴ ont greffé un amorceur de polymérisation par ATRP à la surface de nanoparticules de silice (de diamètre 75 et 300 nm) par une fonction siloxane. La même année, Charleux et al.⁵ ont fonctionnalisé des nanoparticules de SiO₂ par un chlorodiméthylsilane. Fukuda et al.^{6,7} ont greffé un amorceur d'ATRP comportant à une des extrémités un triéthoxysilane à la surface de la silice. Les groupements silanes peuvent également être greffés à la surface de nanoparticules de magnétite^{8,9,10,11} ou de dioxyde de titane¹². Ces groupements silanes peuvent interagir par une réaction de self-condensation pour former un film polysilane à la surface de la nanoparticule. Cependant la réaction du chlorosilane avec les groupements hydroxyles présents à la surface de la nanoparticule libère de l'acide chlorhydrique qui peut affecter la surface de la nanoparticule¹³.

L'amorceur de polymérisation est généralement greffé à la surface de l'oxyde de fer soit par des interactions électrostatiques pour des dérivés d'acide carboxylique^{14,15} ou par des liaisons covalentes Si-O-Fe.^{8,9,10} Ces dernières années, le greffage covalent par un groupement phosphonate a été développé^{16,17,18} L'acide phosphonique présente plusieurs avantages tels qu'une haute stabilité hydrolytique et un greffage facile par ultrasons. Dhamodharan et al.^{19,20}

ont étudié l'efficacité de l'amorceur de polymérisation à la surface de la magnétite, en faisant varier la composition de son extrémité en utilisant soit un acide phosphonique, un groupement chlorosilane ou un acide carboxylique. Une meilleure efficacité d'amorçage a été obtenue lorsque l'amorceur de polymérisation est greffé par un groupement phosphonate. Ceci serait dû à la formation d'une liaison stable et covalente Fe-O-P, permettant une dispersion plus stable des nanoparticules. Les liaisons Fe-O-Si et Fe-O-C sont, quant à elles, faibles et un échange de l'amorceur par le monomère ou voire le polymère peut alors se produire. La phosphatation des nanoparticules magnétiques a été étudiée au laboratoire.^{16,17} Il a été montré que le greffage par un phosphonate préserve les propriétés magnétiques de l'oxyde alors qu'une diminution est observée lorsque le carboxylate est utilisé. D'autres auteurs comme Takahara et al.^{21,22} présentent le greffage d'un dérivé d'acide phosphonique à la surface de la magnétite.

Le groupement phosphonate peut également se greffer à la surface des nanoparticules de dioxyde de titane. Mutin et al.²³ ont étudié le greffage des acides phénylphosphoniques et diphenylphosphoniques, ainsi que leurs esters d'éthyle et leur esters triméthylsilyles qui sont plus solubles que les acides. Rusu et Yates²⁴ ont étudié l'absorption du diméthyl méthylphosphonate à la surface du TiO₂.

2. Greffage direct ou échange de ligand

Les publications citées ci-dessus présentent le greffage direct d'un amorceur de polymérisation à la surface de nanoparticules « nues ». Cependant, nous avons vu dans le chapitre 2 que certaines nanoparticules sont recouvertes par une couche organique lors de la synthèse, ce qui permet d'éviter leur agrégation et d'obtenir une bonne suspension dans un liquide. Ainsi, pour greffer l'amorceur de polymérisation à la surface de ces nanoparticules tout en gardant une bonne stabilité, un échange entre le ligand présent à la surface des nanoparticules et l'amorceur de polymérisation est effectué. Les échanges de ligand présentés dans la littérature se font principalement entre le groupement carboxylate de l'acide oléique et le groupement carboxylate^{25, 26,27,28,29,30,31} ou silane^{32,33,34} greffé à l'extrémité de l'amorceur. Ainsi Yang et al.³⁵ ont effectué un échange de ligand entre l'acide oléique utilisé pour stabiliser les nanoparticules de Fe₂O₃ lors de la synthèse par décomposition thermique et un amorceur de polymérisation, l'acide 2-bromo-2-méthylpropionique. Après le greffage de l'amorceur, l'état d'agrégation des nanoparticules n'est pas modifié. L'échange de ligand peut

également se faire entre un carboxylate et un groupement phosphonate. Ainsi Maliakal et al.³⁶ ont effectué un échange de ligand entre les molécules d'acide oléique présentes à la surface des nanoparticules de TiO₂ et le groupement phosphonate présent à l'extrémité des chaînes de polystyrène. Dans ce dernier cas, c'est la chaîne polymère déjà formée qui est greffée sur la nanoparticule (méthode « grafting to »).

II. Amorceur de polymérisation par ATRP

Pour la synthèse des matériaux hybrides, nous avons choisi de greffer de manière covalente l'amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules via un groupement phosphonate. Ensuite, une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) est conduite à partir de cet amorceur greffé. Nous expliquerons le choix de la polymérisation par ATRP dans le chapitre 3. L'amorceur est donc constitué d'un groupement « acide phosphonique » qui vient se greffer de manière covalente à la surface des nanoparticules par une liaison Métal-Oxygène-Phosphore et d'une partie α -bromo ester qui permettra l'amorçage de la polymérisation par ATRP (figure 45). La fonction amorceur de polymérisation est séparée du groupement phosphonate par une chaîne alkyle de 11 atomes de carbone, notée C11.

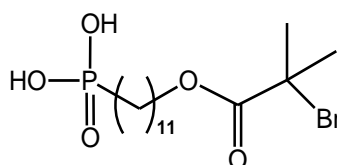


Figure 45 : Amorceur de polymérisation en C11.

Afin de synthétiser cet amorceur de polymérisation, nous avons suivi le protocole décrit par Maliakal.³⁶

1. Mode de greffage

D'après Mutin et al.,³⁷ le groupement phosphonate peut se lier aux sites hydroxyles présents à la surface des nanoparticules de manière monodentate, bidentate ou tridentate :

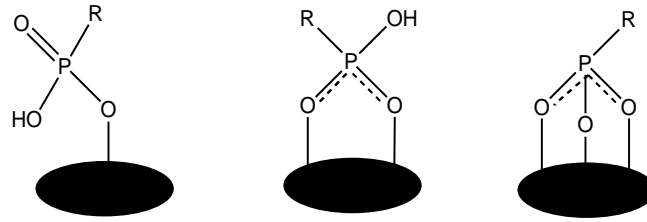


Figure 46 : Mode de greffage monodentate, bidentate ou tridentate du groupement phosphonate à la surface des oxydes métalliques.

2. Densité de greffage « théorique »

Afin de déterminer la quantité « théorique » d'amorceur que nous pouvons greffer à la surface des nanoparticules, nous avons mesuré par dilatométrie le volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique ((HO)₂P(O)CH₂CH₃), une molécule similaire à l'amorceur de polymérisation (figure 47). Le principe de la dilatométrie, décrit en annexe 1, consiste à mesurer le volume moléculaire d'un échantillon dans la phase isotrope en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées à partir d'un dilatomètre construit au laboratoire, dans un domaine de température compris entre 30 et 80°C et avec un pas de 0,1°C.

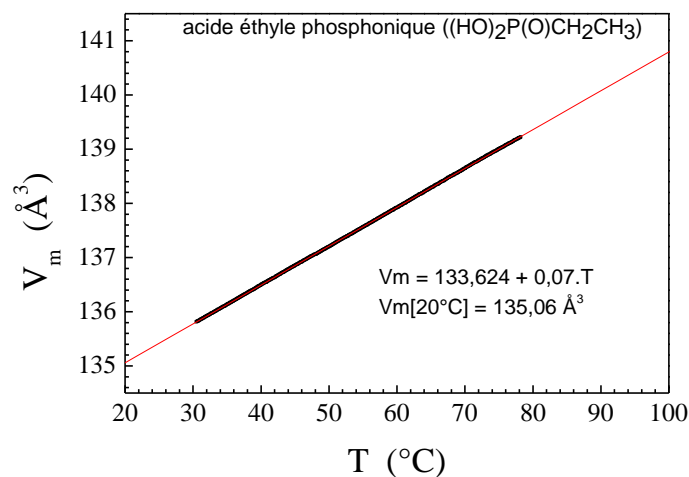


Figure 47 : Variation du volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique en fonction de la température.

D'après les mesures, le volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique varie en fonction de la température selon l'équation :

$$V_m = 133,624 + 0,07 \times T$$

Ainsi le volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique à 20°C est de 135,06 Å³. A partir de ce volume moléculaire, il est possible d'estimer l'aire moléculaire correspondant aux trois oxygènes du tripode PO₃. Le calcul conduit à une valeur de 0,35 nm². Le détail des calculs est présenté en annexe 1.

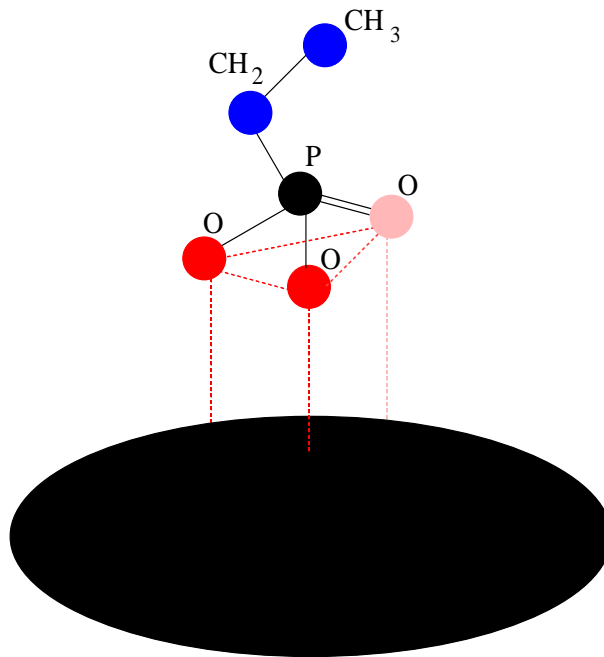


Figure 48 : Schéma représentant la projection de l'aire moléculaire PO₃ à la surface d'une nanoparticule.

En projetant l'aire moléculaire à la surface des nanoparticules et en supposant que le greffage est tridendate, la densité « théorique » de greffage est de 2,82 molécules/nm². Cependant cette valeur n'est que théorique et ne correspond pas à une valeur maximale de densité de greffage, car le greffage peut également être mono- ou bidentate. De plus, nous n'avons pas pris en compte le nombre et donc la densité de sites hydroxyles présents à la surface des nanoparticules. Remarquons que si nous ne tenons compte que de l'aire moléculaire de la chaîne alkyle ($\approx 0,22$ nm²) une densité théorique de greffage de 4,5 molécules/nm² pourrait être atteinte.

III. Greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules agrégées

Dans cette partie, nous présenterons les résultats du greffage de l'amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules agrégées de TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1. Protocoles expérimentaux

Les réactions de greffage de l'amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules ont été effectuées en ajoutant un excès d'amorceur afin d'optimiser la densité de greffage. La valeur de l'excès d'amorceur a été déterminée à partir d'une part de la surface spécifique de l'oxyde et d'autre part de la densité de greffage « théorique » obtenue par dilatométrie. Par exemple, un excès de 2 correspond à $2 \times 2,82$ molécules par nm^2 . Les réactions de greffage à la surface de nanoparticules sont généralement effectuées en milieu organique. Néanmoins, Mutin et al.³⁷ qui ont étudié le greffage de groupements phosphonates à la surface de nanoparticules de dioxyde de titane, ont obtenu une meilleure densité de greffage lorsque la réaction est conduite en milieu aqueux et à température élevée. Ainsi, nous avons suivi le protocole décrit par Mutin pour greffer l'amorceur de polymérisation à la surface du dioxyde de titane.

Protocole 1 : Greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 à la surface du TiO_2 :

Le dioxyde de titane (1 g) et l'amorceur (624 mg, excès de 6,5) sont agités magnétiquement dans 15 ml d'eau à 100°C pendant 24h dans l'obscurité. A la fin de la réaction, les nanoparticules fonctionnalisées sont filtrées et lavées successivement au méthanol, à l'acétone et au diéthyl éther afin d'éliminer l'excès d'amorceur qui n'a pas été greffé. Les nanoparticules fonctionnalisées sont ensuite séchées dans une étuve à vide pendant 15 heures.

Protocole 2 : Greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 à la surface du CoFe_2O_4 et du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

L'oxyde de fer (600 mg de CoFe_2O_4 ou de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est dispersé durant 20 minutes aux ultrasons dans 150 ml de tétrahydrofurane préalablement distillé. Une solution contenant 600 mg d'amorceur (correspondant à un excès d'amorceur de 3 pour le CoFe_2O_4 et à un excès de 6,7 pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dans 150 ml de tétrahydrofurane distillé est ajoutée au milieu réactionnel,

puis agitée aux ultrasons durant 20 minutes supplémentaires. L'objectif est de disperser au mieux l'oxyde de fer afin de greffer l'amorceur autour de chaque particule. La solution est ensuite mélangée mécaniquement à 320 tours/minutes pendant 24h. A la fin de la réaction, les nanoparticules fonctionnalisées sont lavées trois fois dans du toluène (distillé) par centrifugation (14000 tours/minutes durant 20 minutes). Ainsi, les nanoparticules fonctionnalisées vont précipiter alors que les amorceurs non greffés vont rester en solution dans le solvant. Pour vérifier que les trois lavages sont suffisants, nous avons effectué un quatrième lavage sur un échantillon et comparé les caractéristiques des produits obtenus. Comme nous n'avons pas noté de différence, nous pouvons considérer qu'il ne reste plus d'amorceur libre dans le surnageant.

Nous avons également essayé de laver les nanoparticules dans du THF étant donné que l'amorceur est plus soluble dans le THF que dans le toluène. Cependant, le THF est trop bon solvant et entraîne certaines nanoparticules fonctionnalisées avec les amorceurs libres.

Après les étapes de lavage, les nanoparticules fonctionnalisées sont séchées dans une étuve à vide pendant 15 heures.

2. Caractérisations

Afin de confirmer le greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules, nous avons caractérisé les échantillons par spectroscopie d'absorption infrarouge et microscopie électronique en transmission. La densité de greffage de l'amorceur a été déterminée par analyses thermogravimétriques, par analyses élémentaires du phosphore et du fer et par la quantification du brome par spectroscopie de fluorescence X.

a) Caractérisation de surface

- *spectroscopie d'absorption infrarouge* :

La figure 49 présente le spectre d'absorption infrarouge de l'amorceur de polymérisation, et des nanoparticules après le greffage de l'amorceur de polymérisation en C11.

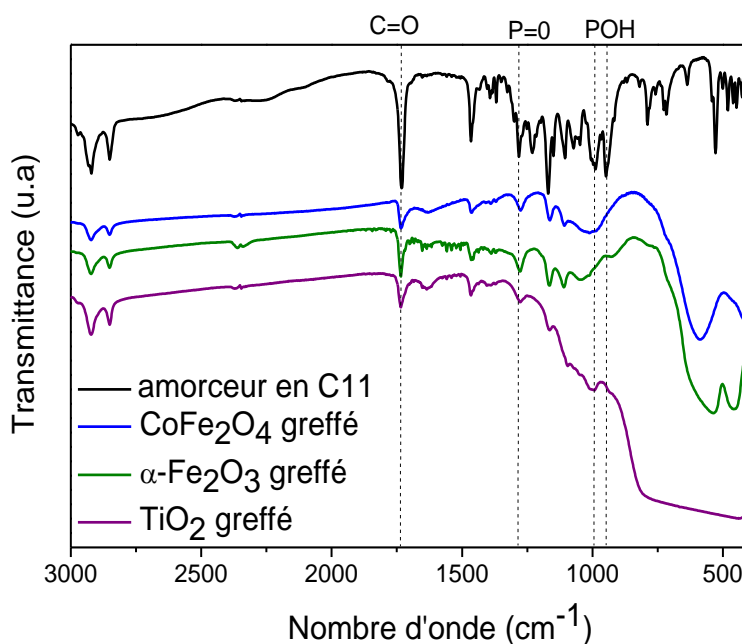


Figure 49 : Spectres d'absorption infrarouge de l'amorçeur de polymérisation en C11, des nanoparticules de CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2 après le greffage de l'amorçeur de polymérisation en C11.

Sur le spectre d'absorption infrarouge de l'amorçeur de polymérisation, nous pouvons observer les bandes de vibrations symétriques $\nu_s(\text{CH}_2)$ à 2850 cm^{-1} , et asymétriques $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ à 2920 cm^{-1} , ainsi que la bande $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ à 2960 cm^{-1} . La bande à 1730 cm^{-1} est attribuée à la liaison C=O, la bande à 1280 cm^{-1} à la liaison P=O et les deux bandes à 989 et 944 cm^{-1} aux liaisons P-OH.

Les spectres infrarouges des trois nanoparticules après greffage présentent les bandes d'absorption caractéristiques de la liaison Métal-Oxygène (Métal = Fe ou Ti) entre 850 et 400 cm^{-1} . La présence des bandes de vibrations symétriques et asymétriques $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ et $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ainsi que la bande C=O confirment la présence de l'amorçeur dans l'échantillon. Dans le domaine compris entre 900 et 1400 cm^{-1} , un grand nombre de bandes, correspondant aux vibrations du groupement phosphonate sont également présentes. L'absence ou quasi absence de bandes P-OH à 989 et 944 cm^{-1} montre que l'amorçeur a bien été greffé à la surface des nanoparticules via le groupement phosphonate. Une fonction acide (P-OH) et un groupement phosphonyle (P=O) peuvent rester (épaulement à ces nombres d'onde) si le greffage est monodentate. Cependant, la nature du mode de coordination du phosphonate sur

la surface des nanoparticules ne peut pas être interprétée à partir du spectre d'absorption infrarouge; très probablement les trois modes mono-, bi- ou tri-dentates coexistent.

- *Microscopie électronique en transmission* :

La présence de l'amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules a été observée au microscope électronique en transmission.

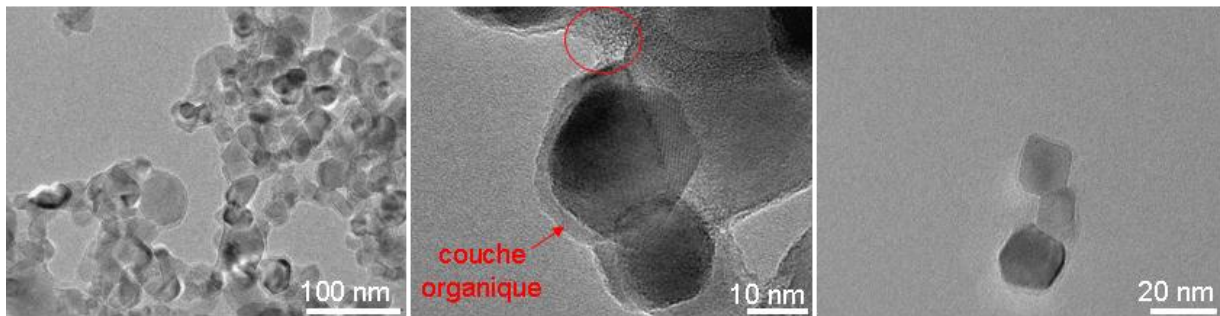


Figure 50 : Images de microscopie électronique en transmission du dioxyde de titane après greffage de l'amorceur de polymérisation en C11.

Les images MET présentent les particules de dioxyde de titane entourées d'une couche organique de 2 nm d'épaisseur. Ceci confirme le greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules. Dans quelques cas rares, nous pouvons observer entre les nanoparticules de TiO_2 que la couche organique est plus épaisse (partie entourée en rouge sur la figure 50). Nous pensons que de l'amorceur libre est resté piégé entre ces particules, malgré les étapes de lavages.

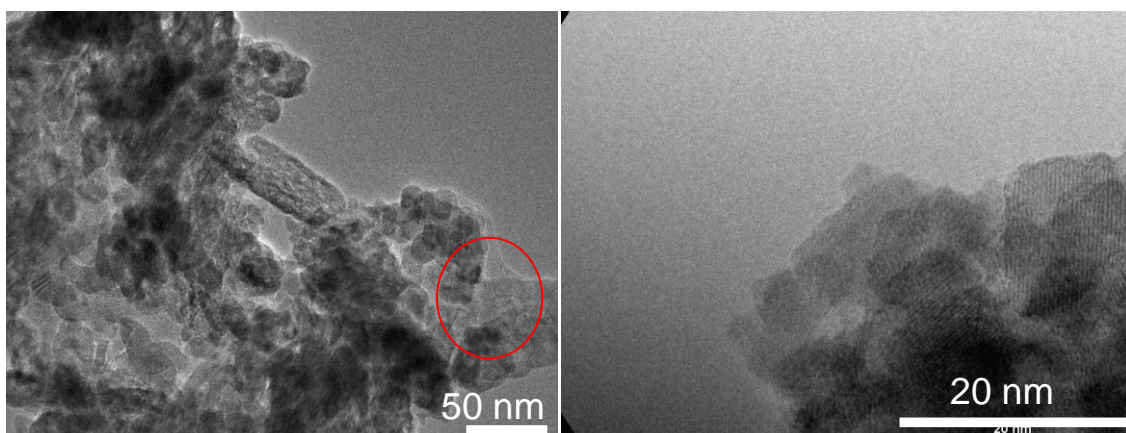


Figure 51 : Images de microscopie électronique en transmission de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (à gauche) et de CoFe_2O_4 (à droite) après greffage de l'amorceur de polymérisation en C11.

Alors que la présence de l'amorceur sur les nanoparticules de TiO_2 est nettement visible sur les images MET (figure 50), il est difficile d'observer de la matière organique autour des nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de CoFe_2O_4 (figure 51), bien que les spectres d'absorption infrarouge confirment le greffage (figure 49).

Les nanoparticules, que ce soient le TiO_2 , le CoFe_2O_4 ou l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, restent agrégées les unes aux autres après la réaction de greffage. Nous constatons que l'amorceur n'a pas été greffé autour de chaque nanoparticule mais autour des agrégats. La dispersion des nanoparticules aux ultrasons lors de la réaction n'a pas permis de les désagréger complètement.

b) Détermination de la densité de greffage

La densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules a été déterminée par analyses thermogravimétriques, par analyses élémentaires du phosphore et du fer, et par la quantification du brome par spectroscopie de fluorescence X.

- Analyses thermogravimétriques :

La thermogravimétrie permet de déterminer la quantité de matière organique présente dans l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sous argon avec un appareil TA INSTRUMENT. La vitesse de montée en température a été fixée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La figure 52 présente les analyses thermogravimétriques de l'amorceur de polymérisation en C11 et des nanoparticules (CoFe_2O_4 , TiO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) avant et après la réaction de greffage.

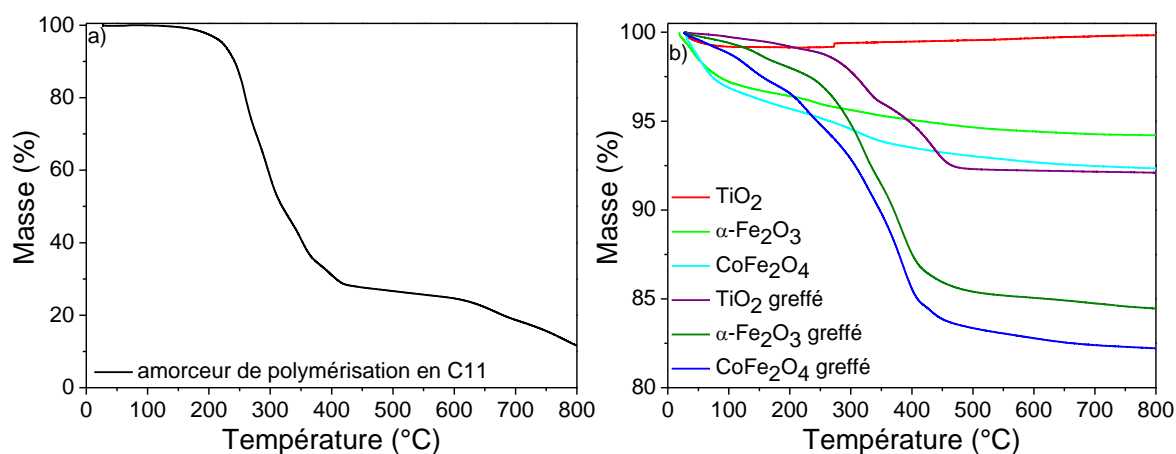


Figure 52 : Analyses thermogravimétriques : a) de l'amorceur de polymérisation en C11, b) des nanoparticules CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2 avant et après le greffage de l'amorceur de polymérisation en C11.

La courbe ATG de l'amorceur de polymérisation (figure 52a) présente une perte de masse importante à partir de 200°C attribuée à la décomposition de la partie α -bromo ester et de la partie en C11. Une perte de masse faible est observée vers 625°C qui est attribuée à la décomposition de la fonction acide phosphonique de l'amorceur.

Les nanoparticules pures (CoFe_2O_4 , TiO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avant greffage de l'amorceur) présentent une perte de masse W_0 lorsqu'elles sont chauffées jusqu'à 800°C, de 1 % pour TiO_2 , de 6 % pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et de 8 % pour CoFe_2O_4 (figure 52b). Ces pertes de masse sont attribuées à la présence d'eau dans les échantillons. La perte d'eau est plus élevée pour le CoFe_2O_4 préparé dans l'eau et séché à 50°C que pour le $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Les nanoparticules après greffage présentent des pertes de masse (nommées W_1) beaucoup plus élevées que pour les nanoparticules pures, correspondant à la présence de matière organique à la surface des oxydes (figure 52b). La première perte de masse, tout au début de la montée en température, est attribuée à la perte d'eau ou de solvants résiduels dans l'échantillon. La deuxième perte de masse correspond à la décomposition de l'amorceur de polymérisation. Les courbes ne présentent pas de perte de masse vers 650°C attribuée à la décomposition de la partie phosphonate de l'amorceur. La partie phosphonate liée à la surface des oxydes ne se décompose pas. Ceci confirme le greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules.

La quantité d'amorceurs greffés à la surface des nanoparticules a pu être déterminée à partir de la perte d'eau W_0 présente sur les nanoparticules avant greffage, de la quantité de matière organique W_1 présente à la surface des nanoparticules après greffage, et de la masse molaire M de l'amorceur de polymérisation. Etant donné que la partie phosphonate de l'amorceur ne se décompose pas dans ces conditions et reste présente à la surface des nanoparticules, la masse molaire du phosphonate a été déduite de M . Ainsi la densité de greffage a été déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\text{densité de greffage (amorceur/nm}^2\text{)} = \frac{\left[\left(\frac{W_1}{100 - W_1} \right) \times 100 \right] - W_0}{M \times S_{\text{spé}} \times 100} \times N_A$$

avec N_A le nombre d'Avogadro et $S_{\text{spé}}$ la surface spécifique des nanoparticules déterminée par la méthode BET.

L'inconvénient de l'analyse thermogravimétrique est que nous ne connaissons pas la quantité exacte d'eau ou de solvants présente dans les échantillons après le greffage. Or, dans le calcul, nous avons considéré qu'elle est égale à la quantité d'eau W_0 présente avant le greffage. De même, il existe plusieurs façons de déterminer les pertes de masse sur les courbes ATG, pouvant entraîner des différences allant jusqu'à 5 %. La méthode que nous avons utilisée est décrite en annexe 2. Ainsi le calcul de la densité de greffage présente des incertitudes.

- *Spectroscopie de fluorescence X :*

Afin de déterminer la quantité de brome présente à la surface des nanoparticules, des analyses de fluorescence X ont été effectuées avec un appareil dispersif en énergie à l'IUT Louis Pasteur de Schiltigheim.

Une courbe d'étalonnage a été tracée à partir d'échantillons de nanoparticules pures (non greffées) mélangées à un pourcentage connu de l'amorceur de polymérisation. Les courbes d'étalonnage des différentes nanoparticules sont présentées en annexe 3. La quantité de brome présente à la surface des nanoparticules greffées a été déterminée à partir de ces courbes d'étalonnage.

La densité de greffage de l'amorceur a ensuite été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{densité de greffage (amorceur/nm}^2\text{)} = \frac{\% \text{Br}}{M \times S_{\text{spé}} \times 100} \times N_A$$

avec % Br le pourcentage de brome présent sur les nanoparticules après le greffage, M la masse molaire du brome, et $S_{\text{spé}}$ la surface spécifique des nanoparticules.

Cependant la détermination de la densité de greffage par spectroscopie de fluorescence X présente un certain nombre de désavantages. Tout d'abord, la méthode demande de peser de faibles masses de l'amorceur et le mélange de l'amorceur avec les nanoparticules n'est pas forcément homogène. Ensuite, si les courbes d'étalonnage ne sont pas précises, la détermination du pourcentage de brome dans les échantillons devient incertaine.

- *Analyse élémentaire* :

Les analyses élémentaires du phosphore et du fer ont été effectuées avec la technique ICP-AES au service analytique de l'Ecole de Chimie, Polymère et Matériaux de Strasbourg. Avant la mesure, les nanoparticules greffées sont mises en solution dans un acide fort.

La densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules est déterminée à partir de la masse de phosphore et de fer dans un gramme d'échantillon déterminée par analyses élémentaires, de la masse molaire et de la surface spécifique (déterminée par la méthode BET) des nanoparticules.

En effet, à partir du pourcentage massique de phosphore ($m_{\text{phosphore}}$, en mg/g), il est possible de déterminer le nombre de molécules d'amorceur présentes dans un gramme d'échantillon analysé (une mole de phosphore étant égale à une mole d'amorceur) selon l'équation :

$$\text{nombre d'amorceurs dans 1 g d'échantillon} = \frac{m_{\text{phosphore}}}{M_{\text{phosphore}}} \times N_A$$

$M_{\text{phosphore}}$ étant la masse molaire du phosphore et N_A le nombre d'Avogadro.

A partir de la masse de fer présent dans un gramme d'échantillon de nanoparticules CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ greffées (m_{fer} , en mg/g), ainsi que de la masse molaire et de la surface spécifique des nanoparticules, il est possible de déterminer la surface totale des nanoparticules analysées dans un gramme d'échantillon selon l'équation :

$$\text{surface des nanoparticules analysées} = \left(\frac{m_{\text{fer}}}{2 \times M_{\text{fer}}} \right) \times M_{\text{nanoparticules}} \times S_{\text{spé}}$$

$S_{\text{spé}}$ étant la surface spécifique des nanoparticules mesurée par la méthode BET, M_{fer} la masse molaire du fer et $M_{\text{nanoparticules}}$ la masse molaire des nanoparticules.

La densité de greffage de l'amorceur (en molécules/nm²) est alors obtenue en faisant le rapport entre nombre d'amorceurs présents dans un gramme d'échantillon et la surface des nanoparticules analysées.

L'avantage de cette méthode est que l'eau ou les solvants résiduels ne sont pas pris en compte dans les calculs. Les valeurs de densité de greffage déterminées par analyse élémentaire sont donc plus justes que celles déterminées par ATG.

En ce qui concerne les nanoparticules de dioxyde de titane fonctionnalisées, nous avons effectué les analyses élémentaires du phosphore mais pas du titane. La masse de phosphore a permis de déterminer la masse d'amorceurs présents dans un gramme d'échantillon :

$$m_{\text{amorceur}} = \frac{m_{\text{phosphore}}}{M_{\text{phosphore}}} \times M_{\text{amorceur}}$$

A partir de cela, nous avons déduit la surface de nanoparticule de TiO_2 présente dans l'échantillon analysé, en supposant qu'il ne reste pas d'eau dans l'échantillon :

$$\text{surface de } \text{TiO}_2 \text{ analysés} = m_{\text{TiO}_2} \times S_{\text{spé}} = (1 - m_{\text{amorceur}}) \times S_{\text{spé}}$$

En comparaison avec l'analyse thermogravimétrique et la fluorescence X, l'analyse élémentaire est la méthode la mieux adaptée pour déterminer la densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules.

c) Densités de greffage et reproductibilité

Pour chaque nanoparticule (TiO_2 , CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), nous avons réalisé plusieurs réactions de greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 en modifiant certains paramètres des conditions expérimentales décrites dans la partie « protocoles expérimentaux ». Nous allons présenter les densités de greffage obtenues pour chaque greffage et suivant les trois méthodes de caractérisation (analyses thermogravimétriques, spectroscopie de fluorescence X et analyses élémentaires).

Densité de greffage de l'amorceur à la surface de TiO_2 :

Le tableau 9 présente les densités de greffage déterminées par analyses thermogravimétriques, spectroscopie de fluorescence X et analyses élémentaires pour les différentes réactions. Les valeurs en bleu correspondent aux réactions de greffage effectuées dans l'eau, avec un excès d'amorceur de 6,5. Les valeurs en rouge correspondent au greffage effectué dans l'eau, mais cette fois-ci sans excès d'amorceur.

Excès	Perte de masse ^a (%)	Densité de greffage ^a (molécules/nm ²)	quantité de brome ^b (%)	Densité de greffage ^b (molécules/nm ²)	quantité de phosphore ^c (mg/g)	Densité de greffage ^c (molécules/nm ²)
Conditions expérimentales décrites dans la partie « protocoles expérimentaux » :						
6,5	6,18	2,27	0,36	0,53		
6,5	6,86	2,57	0,73	1,07		
6,5	6,52	2,42	1,13	1,67		
6,5	6	2,20	1,12	1,66	7,73 ± 0,8	3,28
6,5	6,814	2,55			3,3 ± 0,1	1,32
6,5	7,81	3,00			3,4 ± 0,1	1,36
					2,7 ± 0,01	1,07
					3,05 ± 0,01	1,21
6,5	6,92	2,60			2,79 ± 0,06	1,11
					2,72 ± 0,02	1,08
					2,38 ± 0,04	0,94
Variation des conditions expérimentales : pas d'excès de l'amorceur de polymérisation						
1	7,1	2,68			2,9 ± 0,1	1,15

Tableau 9 : Densités de greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 à la surface du dioxyde de titane en fonction des conditions expérimentales : a) déterminées par analyses thermogravimétriques, b) déterminées par spectroscopie de fluorescence X, c) déterminées par analyses élémentaires.

Les réactions effectuées avec un excès d'amorceur de 6,5 présentent une perte de masse comprise entre 6 et 7,81 %, correspondant à une densité de greffage de 2,2 à 3 molécules/nm² (tableau 9). Cette faible variation de perte de masse montre que la réaction de greffage est reproductible. Le greffage réalisé sans excès d'amorceur présente une perte de masse comparable aux greffages effectués avec un excès de 6,5. Ainsi, l'excès d'amorceur dans la réaction ne permet pas d'obtenir de meilleures densités de greffage.

Les densités de greffage données par les analyses de fluorescence X, comprises entre 0,53 et 1,69 molécules/nm², sont plus faibles que celles déterminées par ATG pour un même échantillon. Nous constatons donc une variation des résultats d'une réaction de greffage à l'autre et en fonction de la technique de caractérisation. De plus, la variation des résultats donnés par ATG ne va pas dans le même sens que celle des résultats donnés par spectroscopie

de fluorescence X. Tout ceci peut s'expliquer par le manque de précision dans la détermination de la densité de greffage par ATG ou spectroscopie de fluorescence X. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment pour la détermination des densités de greffage par ATG, la quantité d'eau ou de solvants résiduels présents dans l'échantillon de nanoparticules greffées n'est pas connue exactement et sa prise en compte conduit à une incertitude importante sur le résultat des densités de greffage. De même, la densité de greffage déterminée par spectroscopie de fluorescence X n'est pas exacte à cause du manque de précision lors de la préparation des échantillons.

L'analyse élémentaire est la méthode la mieux adaptée pour déterminer la densité de greffage de l'amorceur, car elle est indépendante de l'eau ou des solvants résiduels présents dans l'échantillon. Plusieurs prélèvements ont été effectués afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon en ce qui concerne la densité de greffage. En effet, d'après les images MET (figure 50), l'amorceur a été greffé autour des agrégats de nanoparticules. La taille des agrégats étant variable d'un endroit à un autre, l'échantillon n'est donc pas homogène. Cependant, les mesures montrent des résultats reproductibles pour un même échantillon. De même, la densité de greffage est comparable d'un échantillon à l'autre (comprise entre 0,94 et 1,36 molécules/nm²), hormis un greffage de 3,28 molécules/nm². Cette valeur élevée peut être due à la présence d'amorceurs libres piégés entre les nanoparticules de TiO₂ comme nous avons pu le voir sur les images MET (figure 50). Comme pour les analyses ATG, la densité de greffage de la réaction effectuée sans excès d'amorceur est comparable à celles effectuées avec un excès de 6,5.

La densité de greffage à la surface du dioxyde de titane, donnée par analyses élémentaires, est donc en moyenne de 1,39 molécules/nm². Cette valeur est inférieure à la densité de greffage « théorique » déterminée par dilatométrie (2,82 molécules/nm²).

Densité de greffage de l'amorceur à la surface de CoFe₂O₄:

Le tableau 10 présente les densités de greffage de l'amorceur à la surface du CoFe₂O₄, déterminées par analyses thermogravimétriques, spectroscopie de fluorescence X et analyses élémentaires pour les différentes réactions. Les valeurs en bleu correspondent aux réactions de greffage décrites dans la partie « protocoles expérimentaux ». Les valeurs en noir correspondent aux réactions de greffage effectuées sans les 20 minutes supplémentaires aux ultrasons. Les valeurs en rouge ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles en bleu mais avec un temps de réaction supérieur à 72 heures.

Perte de masse ^a (%)	Densité de greffage ^a (molécules/nm ²)	quantité de brome ^b (%)	Densité de greffage ^b (molécules/nm ²)	quantité de phosphore ^c (mg/g)	quantité de fer ^c (mg/g)	Densité de greffage ^c (molécules/nm ²)
Conditions expérimentales décrites dans la partie « protocoles expérimentaux » :						
14,29	1,11					
14,68	1,17			16,54±0,17	406,6±6,6	2,19
15,16	1,13					
15,86	1,46			7,1 ± 0,07	396 ± 1	0,96
				6,81 ± 0,05	401 ± 4	0,91
12,81	0,98			9,6 ± 0,1	412 ± 6	1,25
				9,02 ± 0,2	411 ± 1	1,18
				9,44 ± 0,02	404 ± 3	1,26
Variation des conditions expérimentales : sans les 20 min supplémentaires aux ultrasons						
16,8	1,39	2,27	0,99			
16,8	1,39					
15,93	1,25					
16,25	1,30					
Variation des conditions expérimentales : temps de réaction de 72 heures						
20,5	2,03	2,5	1,09	12,7 ± 0,8	363 ± 13	1,88
17,93	1,58					

Tableau 10 : Densités de greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 à la surface du CoFe₂O₄ en fonction des conditions expérimentales : a) déterminées par analyses thermogravimétriques, b) déterminées par spectroscopie de fluorescence X, c) déterminées par analyses élémentaires.

D'après les analyses thermogravimétriques, la densité de greffage est en moyenne de 1,17 molécules/nm² (tableau 10). La suppression des 20 minutes supplémentaires lors de la réaction permet d'obtenir de meilleures densités de greffage (en moyenne 1,33 molécules/nm²). Lorsque le temps de réaction est supérieur à 72h, la densité de greffage augmente à 1,80 molécules/nm² en moyenne.

Peu d'échantillons ont été analysés par fluorescence X. Ceci ne nous permet donc pas d'interpréter les résultats de fluorescence X.

Les analyses élémentaires donnent des densités de greffage qui varient de 0,91 à 2,19 molécules/nm² d'un échantillon à l'autre. Pour un même échantillon, la densité de greffage est comparable.

La densité de greffage à la surface de CoFe₂O₄, donnée par analyses élémentaires, est donc en moyenne de 1,45 molécules/nm² pour une réaction de greffage effectuée avec les 20 minutes supplémentaires aux ultrasons, et un temps de réaction de 24 heures. Cette valeur est inférieure à la densité de greffage « théorique » déterminée par dilatométrie (2,82 molécules/nm²).

Densité de greffage de l'amorceur à la surface de α -Fe₂O₃ :

Le tableau 11 présente les densités de greffage de l'amorceur à la surface de α -Fe₂O₃, déterminées par analyses thermogravimétriques, spectroscopie de fluorescence X et analyses élémentaires pour les différentes réactions. Les valeurs en bleu correspondent aux réactions de greffage décrites dans la partie « protocoles expérimentaux » avec un excès d'amorceur de 6,7. Les valeurs en noir correspondent aux réactions de greffage effectuées dans les mêmes conditions, mais sans les 20 minutes supplémentaires aux ultrasons. Afin de contrôler la densité de greffage à la surface des nanoparticules, nous avons également effectué des greffages en diminuant la quantité d'amorceur. Ainsi nous avons réalisé un greffage avec un rapport molaire de 0,5 et de 0,25 d'amorceur par rapport à la quantité « théorique » donnée par les mesures de dilatométrie.

Excès	Perte de masse ^a (%)	Densité de greffage ^a (molécules/nm ²)	quantité de phosphore ^b (mg/g)	quantité de fer ^b (mg/g)	Densité de greffage ^b (molécules/nm ²)
Conditions expérimentales décrites dans la partie « protocoles expérimentaux » :					
6,7	12,99	2,28	9,7±0,4	592±16	2,83
6,7	16,53	3,50	11,7±0,8	567±17	3,56
6,7	17,02	3,67	9,8±0,5	574±18	2,94
			9,6±0,1	559±4	2,96
			9,7±0,3	557±4	3,00
6,7	13,1	2,32	13,2±0,3	572±3	3,98
			13,5±0,2	576±4	4,04
6,7	14,04	2,63	12,1±0,03	566±3	3,70
			12,3±0,2	556±6	3,81
			12,1±0,1	574±9	3,63
6,7	15,51	3,13	12,7±0,2	552±4	3,97
			13,2±0,2	558±6	4,08
6,7	14,28	2,71			
Variation des conditions expérimentales : sans les 20 min supplémentaires aux ultrasons					
6,7	12,95	2,27	12,95±0,2	588,2±7,4	3,80
Variation des conditions expérimentales : variation de l'excès d'amorceur					
0,5	12,33	2,06	5,07±0,02	604±3	1,45
			5,03±0,06	592±5	1,47
			5,03±0,04	582±5	1,49
0,25	9,69	1,23	2,18±0,04	606±9	0,62
			2,22±0,05	623±3	0,61
			2,08±0,03	613±3	0,59

Tableau 11 : Densités de greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 à la surface du α -Fe₂O₃ en fonction des conditions expérimentales : a) déterminées par analyses thermogravimétriques, b) déterminées par analyses élémentaires.

Les pertes de masse obtenues par analyse thermogravimétrique conduisent à des densités de greffage qui varient de 2,28 à 3,67 molécules/nm² (tableau 11). Contrairement aux

nanoparticules de CoFe_2O_4 , la perte de masse est inférieure lorsque les 20 minutes supplémentaires aux ultrasons sont supprimées.

Les analyses élémentaires conduisent, pour un même échantillon, à des densités de greffage comparables. Les densités, comprises entre 2,83 et 4,08 molécules/nm² sont, pour la majorité, supérieures à celles données par ATG.

La densité de greffage à la surface de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, donnée par analyse élémentaire, est donc en moyenne de 3,51 molécules/nm² (pour une réaction de greffage effectuée avec un excès d'amorceur de 6,7 et avec les 20 minutes supplémentaires aux ultrasons). La valeur est supérieure à la densité de greffage « théorique » déterminée par dilatométrie qui est de 2,82 molécules/nm².

Lorsque nous diminuons la quantité d'amorceur dans la réaction de greffage, la densité de greffage diminue. Pour une quantité molaire d'amorceur correspondant à 50 % du greffage « théorique » (2,82 molécules/nm²), la densité de greffage est alors de 1,47 molécules/nm² et pour une quantité molaire de 25 % la densité est de 0,61 molécules/nm² en moyenne.

Résumé des résultats de densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules agrégées de TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

Les résultats ont montré que l'analyse élémentaire est une technique de caractérisation adaptée pour déterminer la densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules.

Si on suppose que tous les amorceurs non greffés ont été éliminés au cours des lavages, la densité de greffage à la surface de TiO_2 est de 1,39 molécules/nm² en moyenne (tableau 9). Les analyses ont montré que l'excès d'amorceur de 6,5 ne permet pas d'optimiser les conditions de greffage.

La densité de greffage est de 1,45 molécules/nm² à la surface de CoFe_2O_4 (tableau 10). Lorsque le temps de réaction est supérieur à 72 heures, la densité de greffage augmente.

La densité de greffage de 3,51 molécules/nm² à la surface de l'hématite (tableau 11) est supérieure à la valeur « théorique » (2,82 molécules/nm²). Or cette valeur « théorique » a été déterminée en supposant que le mode de greffage du groupement phosphonate à la surface des oxydes est tridentate. Une densité de greffage supérieure à 2,82 molécules/nm² peut s'expliquer par le fait que le mode de greffage du groupement phosphonate ne serait pas uniquement tridentate mais aussi monodentate et bidentate. Ceci est confirmé par la présence des fonctions acides de l'amorceur de polymérisation (épaulement des bandes P-OH) sur les spectres d'absorption infrarouge des nanoparticules greffées (voir figure 49). Une densité de

greffage supérieure à $2,82$ molécules/nm² peut également s'expliquer par la présence d'amorceurs libres retenus entre les poudres, même après plusieurs lavages (voir figure 50). Remarquons que cette valeur de $3,51$ molécules/nm² reste inférieure à la valeur théorique pour un amorçage uniquement monodentate de $4,5$ molécules/nm² telle qu'elle a été calculée précédemment.

La densité de greffage peut être contrôlée en faisant varier la quantité d'amorceur dans la réaction de greffage. Pour une quantité molaire d'amorceur correspondant à 50 % du greffage « théorique », la densité de greffage est de $1,47$ molécules/nm² et pour une quantité molaire de 25 % la densité est de $0,61$ molécules/nm² en moyenne.

3. Modification de l'état de surface de CoFe₂O₄

Nous avons étudié le greffage de l'amorceur à la surface de CoFe₂O₄ en modifiant l'état de surface des nanoparticules. Pour cela, nous avons utilisé les nanoparticules de CoFe₂O₄ synthétisées par co-précipitation et séchées à 40°C pendant 15 heures dans une étuve (voir chapitre 2). Une partie de ces nanoparticules a été chauffée 1 heure à 300°C dans un four (CoFe₂O₄-a), une deuxième partie 15 heures à 300°C (CoFe₂O₄-b) et un troisième lot de particules a été chauffé 15 heures à 800°C (CoFe₂O₄-c).

Les différents lots de nanoparticules chauffées à 300 ou 800°C ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission, spectroscopie d'absorption infrarouge, et analyses thermogravimétriques.

La figure 53 présente les images de microscopie électronique en transmission des oxydes de fer CoFe₂O₄, CoFe₂O₄-b, CoFe₂O₄-c.

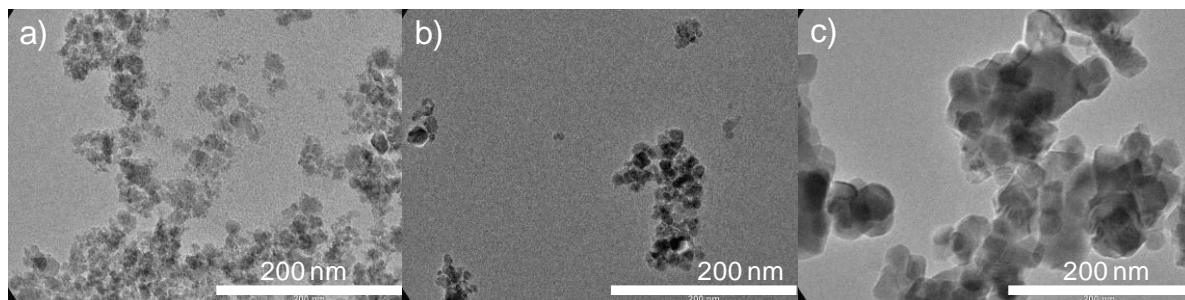


Figure 53 : Images de microscopie électronique en transmission : a) du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 synthétisé par co-précipitation et séché à 40°C pendant 15 heures, b) du ferrite de cobalt après chauffage à 300°C pendant 15 heures (CoFe_2O_4 -b), du ferrite de cobalt après chauffage à 800°C pendant 15 heures (CoFe_2O_4 -c).

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission montrent que la taille des nanoparticules augmente lorsqu'elles sont chauffées à 300 et 800°C .

La figure 54 présente les courbes d'analyses thermogravimétriques et les spectres d'absorption infrarouge de CoFe_2O_4 , CoFe_2O_4 -a, CoFe_2O_4 -b et CoFe_2O_4 -c.

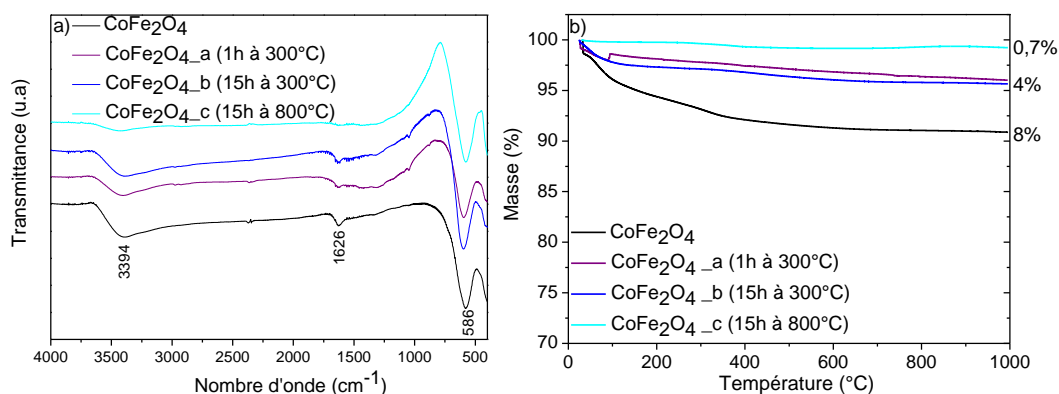


Figure 54 : a) Spectres d'absorption infrarouge et b) analyses thermogravimétriques du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 synthétisé par co-précipitation et séché à 40°C pendant 15 heures, du ferrite de cobalt chauffé à 300°C pendant 1 heure (CoFe_2O_4 -a), du ferrite de cobalt chauffé à 300°C pendant 15 heures (CoFe_2O_4 -b) et du ferrite de cobalt chauffé à 800°C pendant 15 heures (CoFe_2O_4 -c).

Les spectres infrarouges des quatre lots de particules présentent une bande d'absorption à 586 cm^{-1} qui correspond à la liaison métal-oxygène (figure 54a). Les bandes situées à 1626 et 3394 cm^{-1} indiquant la présence d'eau physisorbée et de groupements hydroxyles à la surface

de l'oxyde de fer diminuent puis disparaissent lorsque les nanoparticules sont chauffées. L'état de surface des nanoparticules a donc été modifié. Le fait de chauffer les nanoparticules a conduit à l'élimination d'eau et de sites hydroxyles à la surface des oxydes de fer.

Les analyses thermogravimétriques (figure 54b) confirment les analyses de spectroscopie d'absorption infrarouge. La perte de masse W_0 correspondant à l'élimination de l'eau diminue au fur et à mesure que les nanoparticules sont chauffées. Les pertes de masses des différents échantillons sont données dans le tableau 12.

Nous avons greffé l'amorceur de polymérisation à la surface des quatre lots de particules. Les quatre réactions de greffage ont été réalisées dans les mêmes conditions. Les nanoparticules après greffage ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge, et analyses thermogravimétriques (figure 55).

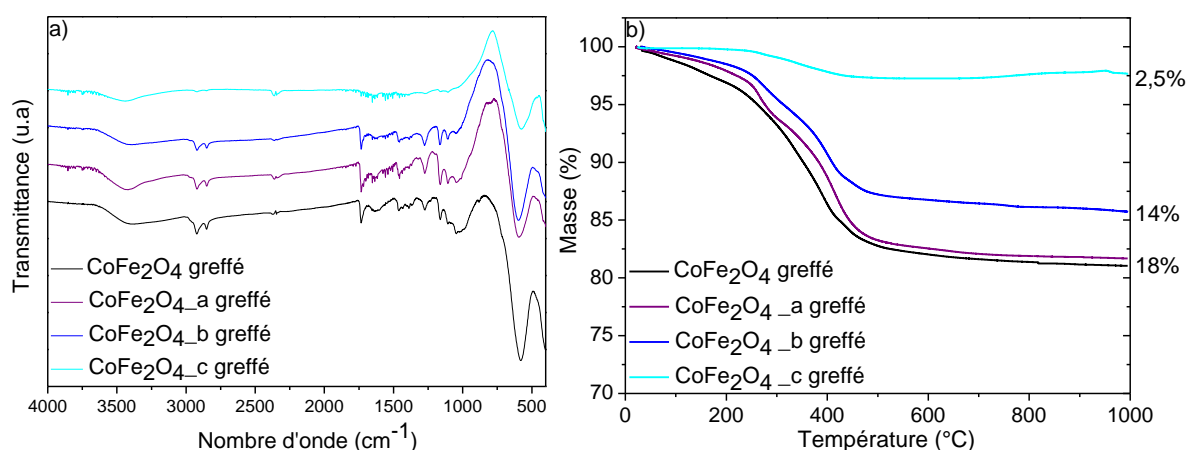


Figure 55 : a) Spectres d'absorption infrarouge et b) analyses thermogravimétriques du ferrite de cobalt après le greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 (CoFe₂O₄ greffé), de CoFe₂O₄-a (chauffé à 300°C pendant 1 heure) après le greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 (CoFe₂O₄-a greffé), de CoFe₂O₄-b (chauffé à 300°C pendant 15 heures) après le greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 (CoFe₂O₄-b greffé) et CoFe₂O₄-c (chauffé à 800°C pendant 15 heures) après le greffage de l'amorceur de polymérisation en C11 (CoFe₂O₄-c greffé).

Les spectres d'absorption infrarouge des nanoparticules CoFe₂O₄, CoFe₂O₄-a, CoFe₂O₄-b après greffage présentent des bandes d'absorption caractéristiques de l'amorceur greffé ($\nu_s(\text{CH}_2)$ à 2850 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ à 2920 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ à 2960 cm^{-1} , la liaison C=O à 1730 cm^{-1} , et P=O à 1280 cm^{-1} , P-OH à 989 cm^{-1}). L'absence de la bande P-OH à 944 cm^{-1} montre que l'amorceur a bien été greffé à la surface des nanoparticules via le groupement phosphonate.

Cependant, ces bandes d'absorption ne sont pas présentes sur le spectre des nanoparticules CoFe_2O_4 -c chauffées 15 heures à 800°C , ce qui signifie qu'aucun amorceur ne s'est greffé à la surface de ces particules.

Les analyses thermogravimétriques (figure 55b) présentent les pertes de masse W_1 correspondant à la décomposition de l'amorceur pour les différents lots de nanoparticules. Les valeurs de W_1 sont données dans le tableau 12. Lorsque les nanoparticules sont chauffées 15 heures à 300°C , la perte de masse W_1 diminue par rapport aux nanoparticules uniquement séchées à 40°C . Pour les nanoparticules chauffées à 800°C la perte de masse est très faible. Ceci signifie que très peu voire aucun amorceur ne s'est greffé à la surface des nanoparticules.

Echantillons	W_0 (%)	W_1 (%)
CoF_2O_4 : co-précipitation + 15h à 40°C	8	18
CoF_2O_4 _a : co-précipitation + 1h à 300°C	4	18,1
CoF_2O_4 _b : co-précipitation + 15h à 300°C	4,2	13,9
CoF_2O_4 _c : co-précipitation + 15h à 800°C	0,7	2,4

Tableau 12 : Pertes de masses déterminées par analyses thermogravimétriques des nanoparticules CoFe_2O_4 , CoFe_2O_4 _a, CoFe_2O_4 _b et CoFe_2O_4 _c avant (W_0) et après (W_1) le greffage de l'amorceur de polymérisation en C11.

Ainsi le fait de chauffer les nanoparticules à 300°C permet d'éliminer une partie des sites hydroxyles présents en surface (figure 54). De même, le chauffage à 800°C a permis d'éliminer la totalité de ces sites. Les analyses montrent que lorsque les nanoparticules sont chauffées, la quantité d'amorceurs présents en surface diminue (figure 55). Aucun amorceur ne s'est greffé à la surface des nanoparticules chauffées à 800°C , tous les sites hydroxyles ayant été éliminés. Ceci montre que le groupement phosphonate de l'amorceur se greffe sur les sites hydroxyles présents à la surface des nanoparticules.

Nous n'avons pas calculé la densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules traitées car nous ne connaissons pas la surface spécifique des nanoparticules après les avoir chauffées.

4. Variation de la taille de l'amorceur

Nous nous sommes demandé si la taille de l'amorceur peut avoir une influence non seulement sur la densité de greffage de l'amorceur mais aussi sur le taux de polymérisation et la densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules. Nous avons donc synthétisé le même amorceur que précédemment, mais cette fois-ci avec une chaîne alkyle plus courte, constituée de 6 atomes de carbone (figure 56).³⁸

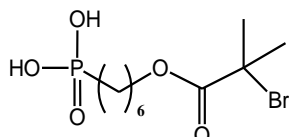


Figure 56 : Amorceur de polymérisation en C6.

Le greffage de cet amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules d'hématite a été conduit dans les mêmes conditions que pour l'amorceur à chaîne longue en C11. Plusieurs réactions de greffage ont été effectuées à la surface des nanoparticules. Les densités de greffage déterminées par analyses thermogravimétriques et analyses élémentaires sont présentées dans le tableau 13 :

Perte de masse ^a (%)	Densité de greffage ^a (molécules/nm ²)	quantité de phosphore ^b (mg/g)	quantité de fer ^b (mg/g)	Densité de greffage ^b (molécules/nm ²)
15,34	3,99	13,1±0,5	617±16	3,66
11,96	2,52	10,2±0,3	634±14	2,77
15,53	4,07	14,3±0,4	652±14	3,78
14,92	3,80	15,0±0,5	613±14	4,22
11,83	2,47	10,1±0,2	578±7	3,01
11,40	2,29	9,3±0,2	586±6	2,74

Tableau 13 : Densités de greffage de l'amorceur de polymérisation en C6 à la surface du α -Fe₂O₃ : a) déterminées par analyses thermogravimétriques, b) déterminées par analyses élémentaires.

Bien que toutes les réactions de greffage de l'amorceur aient été effectuées dans les mêmes conditions et dans un laps de temps très court, nous constatons une dispersion importante des

valeurs des densités de greffage (tableau 13). D'après les analyses élémentaires, nous avons greffé entre 2,74 et 4,22 amorceurs en C6 par nm^2 d'hématite.

Nous avons vu précédemment (tableau 11) que la densité de greffage de l'amorceur en C11 à la surface de l'hématite se situe entre 2,83 et 4,08 molécules/ nm^2 , pour les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, la densité de greffage est comparable pour un amorceur en C6 ou en C11.

IV. Echange de ligand à la surface des nanoparticules non agrégées

Dans cette partie, nous allons présenter le greffage de l'amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées. Ces nanoparticules synthétisées en grande quantité par décomposition thermique, sont stabilisées par une couche organique d'acide oléique qui empêche leur agrégation. Afin de greffer l'amorceur de polymérisation à la surface de ces nanoparticules, un échange de ligand doit être effectué entre l'acide oléique et l'amorceur. Nous verrons par la suite que l'étape de sélection de taille est nécessaire pour effectuer l'échange de ligand à la surface de ces nanoparticules.

1. Protocole expérimental

Dans un ballon, l'oxyde de fer (2 g d'oxyde de fer contenant 10,35 % de matière organique après la sélection de taille, soit 1,79 g d'oxyde de fer pur) et l'amorceur en C11 avec un excès de 2 (soit 728 mg) sont mélangés dans 350 ml de toluène purifié. La solution est agitée mécaniquement durant 72h sous argon. A la fin de la réaction, le toluène est évaporé et les nanoparticules fonctionnalisées sont mises en solution dans du THF. Afin d'éliminer l'acide oléique et l'excès d'amorceur libre présent dans la solution après l'échange de ligand, les nanoparticules sont lavées plusieurs fois par dialyse.

La dialyse est une méthode de purification de solution par séparation en taille. Le principe consiste à mettre la solution concentrée de nanoparticules et de molécules libres dans un cylindre fermé à ses deux extrémités et constitué d'une membrane semi-perméable. La membrane va ensuite être plongée dans un récipient rempli de THF. La différence de concentration entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane va provoquer une différence de pression osmotique. Ceci va engendrer la diffusion par osmose des petites molécules à travers

la membrane pour aller vers la solution la moins concentrée. Les grosses molécules seront, quant à elles, retenues par cette même membrane. Pour le lavage des nanoparticules, nous avons utilisé une membrane de cellulose régénérée avec un pouvoir de coupure (MWCO ou Molecular Weight Cut Off) de 6-8000 kDa ce qui correspond à une taille de pores de 4-5 nm environ. Ainsi les molécules d'acide oléique et d'amorceur libres peuvent passer facilement à travers la membrane, alors que les nanoparticules restent bloquées. Cette diffusion s'effectue jusqu'à ce que l'équilibre en concentration soit atteint. Le solvant à l'extérieur de la membrane est régulièrement changé afin de permettre à toutes les molécules libres de sortir de la membrane. La dialyse a été effectuée durant 3 jours en renouvelant 4 fois le THF à l'extérieur de la membrane. Nous avons utilisé comme solvant du THF car c'est un très bon solvant de l'amorceur et de l'acide oléique.

L'inconvénient de ce procédé est qu'il est relativement long (plusieurs jours), la diffusion osmotique s'effectuant à travers un gradient de concentration radial par rapport à la membrane. Dans le but d'améliorer l'étape de purification des nanoparticules après l'échange de ligand, nous avons donc mis au point au laboratoire un système de dialyse automatique. Le montage est constitué d'une membrane de cellulose régénérée avec un pouvoir de coupure de 25000 kDa, reliée à ses extrémités à deux ampoules en verre. La solution à purifier passe d'une ampoule à l'autre grâce à un système de pompe automatique créant alternativement une légère surpression dans une des deux ampoules. L'avantage de ce système est qu'il permet de renouveler la solution sur les parois de la membrane et favorise ainsi le lavage dans des temps plus courts, la diffusion du milieu est alors tangentielle par rapport aux parois de la membrane. Comme précédemment, cette membrane est plongée dans un grand excès de solvant pur qui est lui-même soumis à une agitation (figure 57).

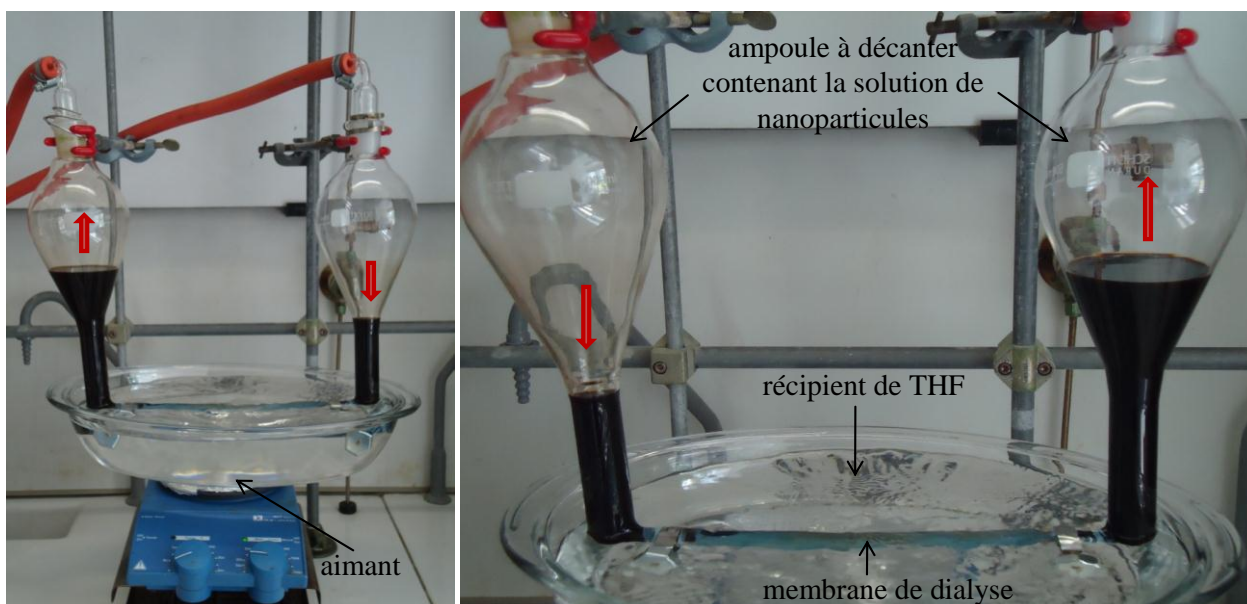


Figure 57 : Montage de dialyse automatique.

Afin d'étudier le lavage des nanoparticules par dialyse automatique, nous avons prélevé des échantillons de nanoparticules au cours du lavage, nous les avons séchés puis analysés par thermogravimétrie (figure 58). Afin d'éliminer toute trace de solvant qui pourrait être encore présente dans les échantillons, ces derniers ont été chauffés jusqu'à 100°C juste avant le début des analyses. Le prélèvement 1 a été effectué au début du lavage, les prélèvements 2, 3 et 4 ont été effectués respectivement 19 heures, 42 heures et 48 heures après le début de la dialyse.

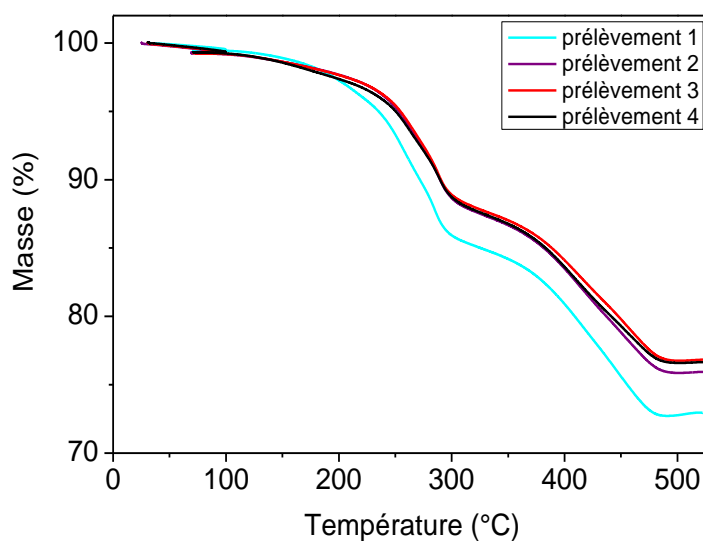


Figure 58 : Analyses thermogravimétriques des prélèvements de nanoparticules effectués au cours du lavage par dialyse automatique.

Nous constatons que la perte de masse du prélèvement 2 est moins importante que celle du prélèvement 1 (figure 58). Ainsi, les 19 premières heures de lavage ont permis d'éliminer l'excès d'acide oléique et d'amorceur présents dans la solution. Par contre, nous pouvons observer que les pertes de masse des prélèvements 2,3 et 4 sont comparables. Ceci signifie que 19 heures ont suffi à purifier les nanoparticules. Ce système de dialyse automatique mis au point au laboratoire est donc plus efficace que la dialyse classique.

2. Caractérisations

Le greffage de l'amorceur de polymérisation a été confirmé par spectroscopie d'absorption infrarouge, microscopie électronique en transmission, analyses élémentaires du phosphore et du fer, et par analyses thermogravimétriques.

a) Caractérisation de surface

- *Spectroscopie d'absorption infrarouge* :

La figure 59 présente le spectre d'absorption infrarouge de l'amorceur de polymérisation, de l'acide oléique et des nanoparticules d'oxyde de fer « sélectionnées en taille » avant et après l'échange de ligand.

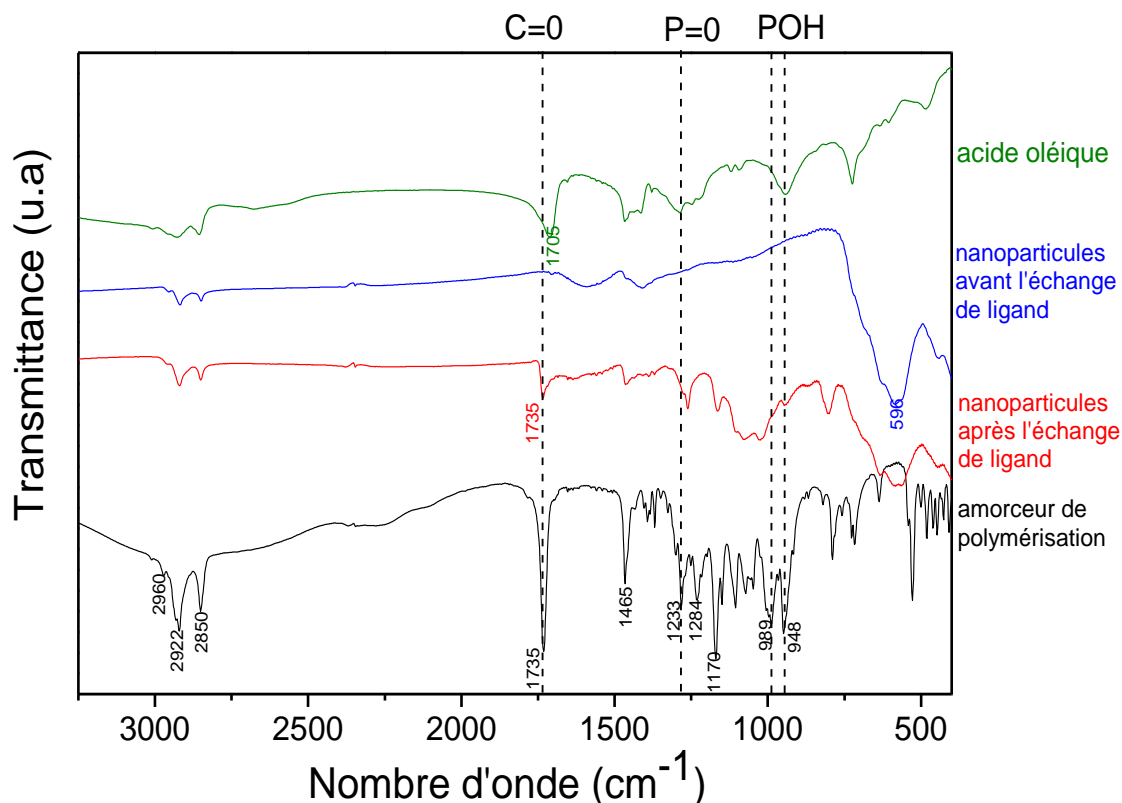


Figure 59 : Spectroscopie d'absorption infrarouge de l'acide oléique, de l'amorceur de polymérisation en C11, des nanoparticules d'oxyde de fer « sélectionnées en taille » avant et après l'échange de ligand.

L'acide oléique et l'amorceur de polymérisation possèdent tous les deux une liaison C=O. La bande d'absorption de la liaison C=O de l'acide oléique se situe à 1705 cm^{-1} alors que celle de l'amorceur se situe à 1735 cm^{-1} (figure 59). La réaction de greffage de l'amorceur est confirmée par la présence du pic C=O à 1735 cm^{-1} sur le spectre des nanoparticules après l'échange de ligand. L'absence ou quasi-absence des bandes P-OH à 989 et 948 cm^{-1} ainsi que le décalage de la bande P=O sur le spectre des nanoparticules après l'échange de ligand montrent que l'amorceur a bien été greffé à la surface des nanoparticules via le groupement phosphonate.

Nous avons expliqué dans le chapitre 2 que l'étape de « sélection de taille » des nanoparticules est longue. Or, l'élaboration des matériaux hybrides ne nécessite pas de travailler avec des nanoparticules monodisperses en tailles. Afin de gagner une étape de

synthèse, nous avons donc essayé d'effectuer un échange de ligand à la surface de nanoparticules synthétisées par décomposition thermique mais non « sélectionnées en taille ». La figure 60 présente le spectre d'absorption infrarouge de l'acide oléique, de l'amorceur de polymérisation, ainsi que des nanoparticules d'oxyde de fer non « sélectionnées en taille » avant et après l'échange de ligand.

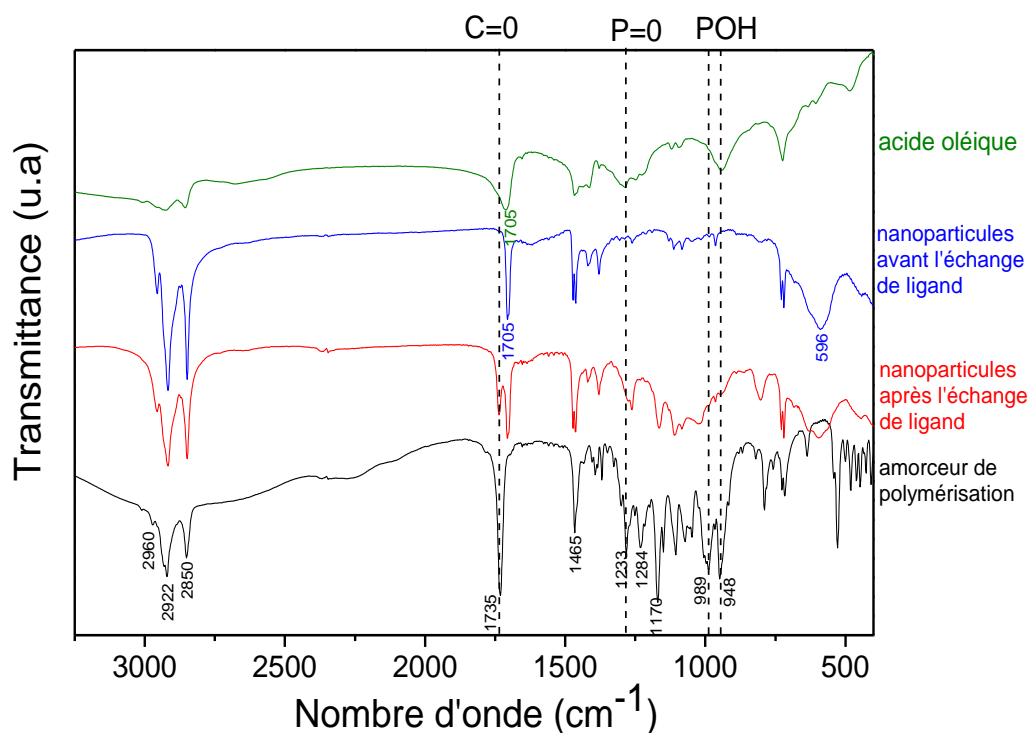


Figure 60 : Spectroscopie d'absorption infrarouge de l'acide oléique, de l'amorceur de polymérisation en C11, des nanoparticules d'oxyde de fer « non sélectionnées en taille » avant et après l'échange de ligand.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les nanoparticules non « sélectionnées en taille » contiennent un excès d'acide oléique, ce qui est confirmé par la présence de la bande d'absorption C=O à 1705 cm^{-1} .

Une fois la réaction d'échange de ligand effectuée, le spectre des nanoparticules présente deux bandes d'absorption à 1705 et 1735 cm^{-1} (figure 60). Bien que l'amorceur de polymérisation soit présent, il reste toujours de l'acide oléique dans l'échantillon. Ainsi l'échange de ligand n'a pas été effectué à la surface des nanoparticules, il reste probablement de l'amorceur et de l'acide oléique libres dans l'échantillon. Ceci peut s'expliquer par la

présence de plusieurs couches d'acide oléique présentes à la surface des nanoparticules et qui empêcheraient l'échange de se faire avec l'amorceur.

Nous avons essayé d'effectuer l'échange de ligand à la surface des nanoparticules en modifiant les conditions expérimentales de la réaction : le solvant (toluène, THF), la quantité d'amorceur, réaction en petite ou grande quantité. Cependant les résultats sont comparables : l'échange de ligand n'a pas lieu. Il est donc nécessaire d'effectuer le deuxième lavage, appelé « sélection de la taille » (chapitre 2) afin d'avoir des particules extrêmement pures pour permettre cet échange de ligand.

- *Microscopie électronique en transmission* :

Les nanoparticules d'oxyde de fer ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission après l'échange de ligand (figure 61).

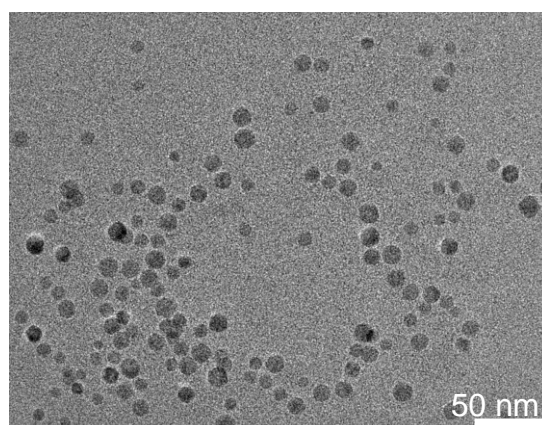


Figure 61 : Image de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par décomposition thermique puis fonctionnalisées par l'amorceur de polymérisation en C11.

Après l'échange de ligand, les nanoparticules restent bien séparées les unes par rapport aux autres.

b) Détermination de la densité de greffage

Après l'échange de ligand, les nanoparticules d'oxyde de fer ont été caractérisées par analyses élémentaires du phosphore et du fer. La densité de greffage de l'amorceur a été déterminée à partir de la quantité de phosphore et de fer déterminée par analyses élémentaires, de la surface spécifique et de la masse molaire des nanoparticules d'oxyde de fer ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Les calculs sont détaillés dans la partie III.2.b. Ainsi, la densité de greffage de l'amorceur à la surface des

nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées est de 3,7 molécules/nm². La valeur de la densité de greffage, supérieure à la valeur « théorique » (2,82 molécules/nm²) peut s'expliquer par le fait que le mode de greffage du groupement phosphonate ne serait pas uniquement tridentate mais aussi monodentate et bidentate. Il se peut également que de l'amorceur libre soit toujours présent dans l'échantillon de nanoparticules greffées, même après l'étape de lavage par dialyse classique.

3. Greffage direct de l'amorceur à la place de l'acide oléique

Afin de gagner une étape sur la fonctionnalisation des nanoparticules non agrégées par l'amorceur de polymérisation, nous avons tenté de synthétiser les nanoparticules d'oxydes de fer par décomposition thermique, en remplaçant l'acide oléique par l'amorceur. Cependant, la réaction s'effectuant à température élevée, l'amorceur se dégrade au cours de la réaction.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le greffage de l'amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules. Nous avons montré que le greffage a lieu sur les sites hydroxyles présents à la surface des nanoparticules. Les images MET montrent que le greffage de l'amorceur sur les nanoparticules agrégées (TiO₂, CoFe₂O₄ et α -Fe₂O₃) ne se fait pas autour de chaque nanoparticule mais autour des agrégats. Lorsque les nanoparticules sont non agrégées (stabilisées par une couche organique), elles restent non agrégées après l'échange de ligand. Cependant la purification par sélection de taille des particules non agrégées est indispensable pour permettre l'échange de ligand et donc la fonctionnalisation de ce type de nanoparticules.

L'analyse élémentaire du phosphore et du fer semble être la méthode la plus adaptée pour déterminer les densités de greffage. Nous constatons que les valeurs peuvent varier d'un échantillon à l'autre pour des conditions expérimentales comparables. Cependant, la densité de greffage peut être contrôlée en faisant varier la quantité d'amorceur dans la réaction. Nous avons également greffé un amorceur de polymérisation de taille plus courte que l'amorceur de départ. Les densités de greffage sont comparables pour les deux amorceurs de polymérisation dont la chaîne alkyle est constituée de 6 et 11 atomes de carbone. Nous verrons dans le

chapitre 4 si la taille de l'amorceur peut jouer sur les densités de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules.

Annexes

1. Dilatométrie

a) Principe de la dilatométrie

La dilatométrie est une technique expérimentale qui permet de mesurer le volume moléculaire d'un échantillon dans la phase isotrope en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées à partir d'un dilatomètre construit au laboratoire. Pour cela, l'échantillon (1g) est soigneusement dégazé dans le réservoir soudé à capillaire calibré, dans lequel une quantité connue de mercure est ajoutée. Le réservoir est immergé dans un bain thermostaté dont la température est augmentée avec un pas de 0,1°C dans un domaine compris entre 30 et 80°C. La variation dimensionnelle de l'échantillon et du mercure en fonction de la température est mesurée à partir de la variation de la hauteur du ménisque de mercure au sein du capillaire calibré et à l'aide d'une fibre optique et d'un détecteur de seuil lumineux solidaire d'un déplacement haute résolution. Une fois la mesure effectuée, l'expérience est reconduite avec un volume connu de mercure dans le capillaire. Ceci permet de déterminer la variation du volume de l'échantillon en fonction de la température.

b) Mesure du volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique à 20°C

D'après les mesures de dilatométrie, le volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique varie en fonction de la température selon l'équation :

$$V_m = 133,624 + 0,07 \times T$$

Ainsi le volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique V_1 à 20°C est de 135,06 Å³.

c) Estimation de l'aire moléculaire correspondant aux trois oxygènes du tripode PO₃

A partir du volume moléculaire de l'acide éthylphosphonique V_1 , il est possible d'estimer l'aire moléculaire correspondant aux trois oxygènes du tripode PO₃. Le calcul de l'aire moléculaire est décrit ci-dessous.

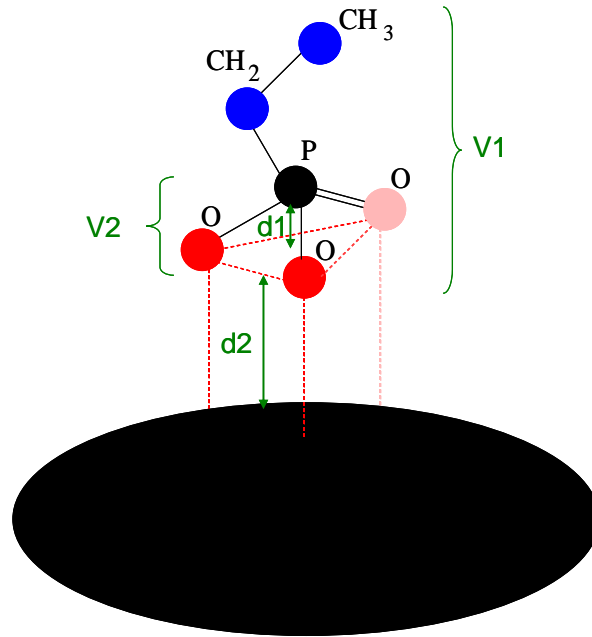


Figure 62 : Schéma représentant la projection de l'air moléculaire PO_3 à la surface d'une nanoparticule.

- Détermination du volume V_2 contenu entre le plan contenant l'atome de P et le plan tangent à la surface de contact du tripode :

$$V_2 = V_1 - V_{CH_2} - V_{CH_3} = V_1 - 2 \times V_{CH_2} - D(V_{CH_3}) = 135,06 - 2 \times 26,97 - 27,65 = 53,47 \text{ \AA}^3$$

$$\text{avec } V_{CH_2}(T) = 26,56 + 0,02023 \times T \text{ \AA}^3$$

$$\text{et } D(V_{CH_3})(T) = (V_{CH_3} - V_{CH_2})(T) = 27,14 + 0,01713 \times T + 0,0004181 \times T^2 \text{ \AA}^3$$

Les valeurs données ci-dessus ont été obtenues expérimentalement par dilatométrie.

- Détermination par modélisation moléculaire de la distance d_1 entre le plan contenant l'atome de P et le plan contenant les oxygènes du tripode (O1, O2, O3) :

O1 : l'angle CPO_1 est égal à 101° et la longueur PO_1 est égale à $1,66 \text{ \AA}$:

$$\Rightarrow d_{11} = 1,66 \times \sin(101-90) = 0,317 \text{ \AA}$$

O2 : l'angle CPO_2 est égal à 102° et la longueur PO_2 est égale à $1,66 \text{ \AA}$:

$$\Rightarrow d_{12} = 1,66 \times \sin(102-90) = 0,345 \text{ \AA}$$

O3 : l'angle CPO₃ est égal à 123,7° et la longueur PO₃ est égale à 1,48 Å :

$$\Rightarrow d_{13} = 1,48 \times \sin(123,7-90) = 0,821 \text{ \AA}$$

Ainsi, $d_1 = (d_{11}+d_{12}+d_{13})/3 = 0,494 \text{ \AA}$.

- Détermination de la distance d_2 entre le plan contenant les oxygènes du tripode et la surface de contact. Elle est assimilée à la distance entre le plan contenant l'atome de C et le plan de contact avec la molécule voisine dans le cas du méthyle :

$$d_2(T) = DVCH_3/\sigma CH_2 = DVCH_3/(VCH_2/1,27) = 1,00 + 0,00052 \times T + 0,0000109 \times T^2$$

σCH_2 est la section d'une chaîne alkyle étirée et fondue donc elle égale au rapport du volume du méthylène en phase liquide sur la longueur du segment CH₂ dans une chaîne étirée

Ainsi, à 20°C : $d_2 = 1,015 \text{ \AA}$.

- Détermination de la distance d_3 entre le plan contenant l'atome de P et le plan tangent à la surface de contact du tripode :

$$d_3 = d_1+d_2 = 1,509 \text{ \AA}$$

- Détermination de l'aire moléculaire correspondant aux trois oxygènes du tripode PO₃ à 20°C :

$$S = V_2/d_3 = 53,47/1,509 = 35,43 \text{ \AA}^2$$

En projetant l'aire moléculaire à la surface des nanoparticules et en supposant que le greffage est tridentate, la densité « théorique » de greffage du groupement phosphonate à la surface des nanoparticules est de 2,82 molécules/nm².

2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

a) Principe de la thermogravimétrie

La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous argon avec un appareil de TA INSTRUMENT. La vitesse de montée en température a été fixée à 10°C/min jusqu'à 800°C. Afin d'éliminer toute trace de solvant ou d'eau encore présente dans les échantillons, certaines poudres ont été chauffées jusqu'à 100°C juste avant le début des analyses.

b) Détermination de la perte de masse

La perte de masse observée sur les courbes ATG permet de déterminer la quantité de matière organique présente dans l'échantillon. Il existe plusieurs façons de déterminer ces pertes de masse. Pour la détermination des pertes de masses, nous n'avons pas pris en compte les « deux pertes de masse » au début et à la fin de la courbe (entre 0 et 239°C et entre 449 et 800°C) qui sont présentes sur toutes les courbes et qui correspondent à la dilatation des fléaux et au passage du gaz lors de l'augmentation de la température. Nous avons donc déterminé les pertes de masse à partir de l'extrapolation des deux tangentes, comme illustré dans la figure 63 et ceci pour tous les échantillons analysés par cette méthode de caractérisation.

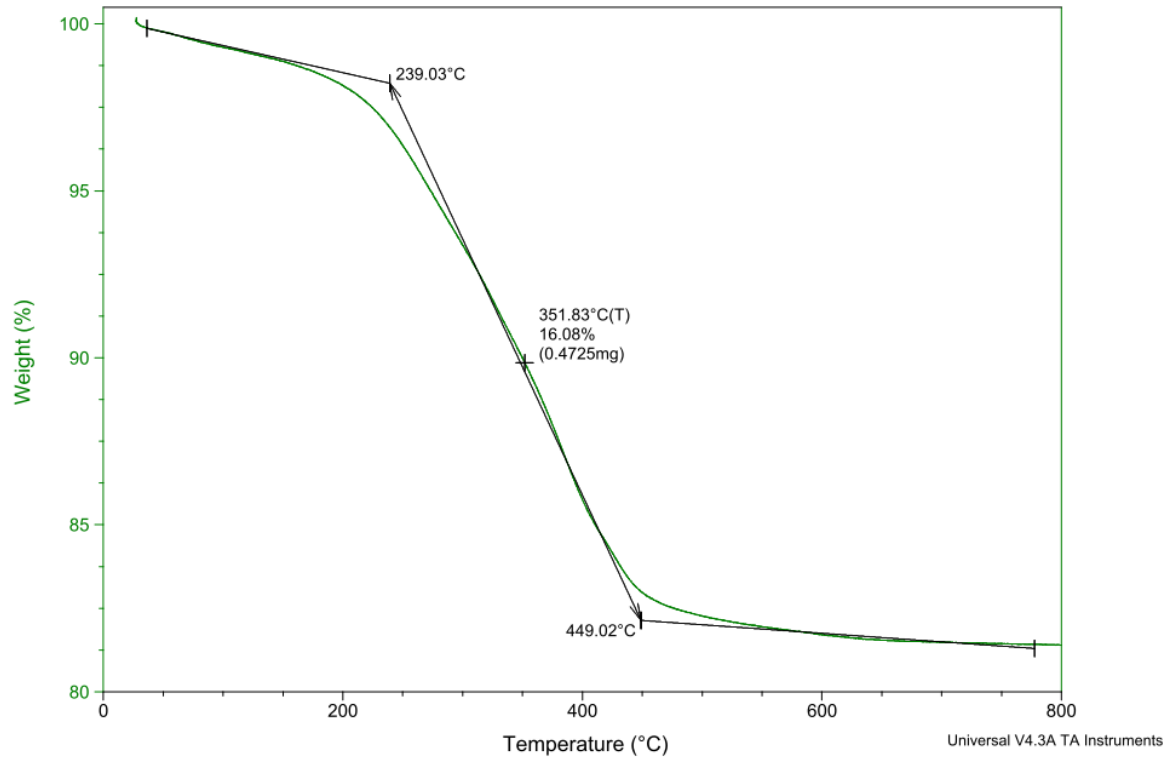


Figure 63 : Courbe de thermogravimétrie.

3. Spectroscopie de fluorescence X

a) Principe de la spectroscopie de fluorescence X

Le spectre de fluorescence X d'un matériau analysé donne l'intensité du rayonnement (c'est-à-dire le nombre de photons X émis par l'échantillon exprimé en nombre de coups par seconde) en fonction de l'énergie de l'ensemble des photons émis, généralement exprimée en électron-volts (eV). Le spectre est caractéristique de la composition de l'échantillon. Les concentrations massiques en éléments de l'échantillon peuvent alors être déduites à partir de la hauteur ou de la surface d'un pic du spectre.

b) Détermination de la quantité de brome présente dans un échantillon

Afin de déterminer la quantité de brome présente dans les échantillons de nanoparticules fonctionnalisées, nous avons établi par spectroscopie de fluorescence X une courbe d'étalonnage de nanoparticules pures mélangées à une quantité connue de brome. Pour cela, quatre échantillons ont été préparés en mélangeant 250 mg de poudre de nanoparticules pures de TiO₂ non greffées (puis quatre échantillons de CoFe₂O₄ non greffées) avec un pourcentage connu de l'amorceur de polymérisation (0,5 ; 1 ; 2,5 et 5 %). Les poudres ont ensuite été broyées puis analysées par spectroscopie de fluorescence X. Les spectres de chacun de ces échantillons a permis de tracer la courbe d'étalonnage du TiO₂ correspondant au rapport de l'intégration du pic du brome sur celui du titane (I_{Br}/I_{Ti}) en fonction du rapport du pourcentage de brome sur le pourcentage de titane présents dans l'échantillon. Nous avons procédé de la même façon pour tracer la courbe d'étalonnage du CoFe₂O₄. Les courbes d'étalonnage des différentes nanoparticules (TiO₂ et CoFe₂O₄) sont présentées ci-dessous :

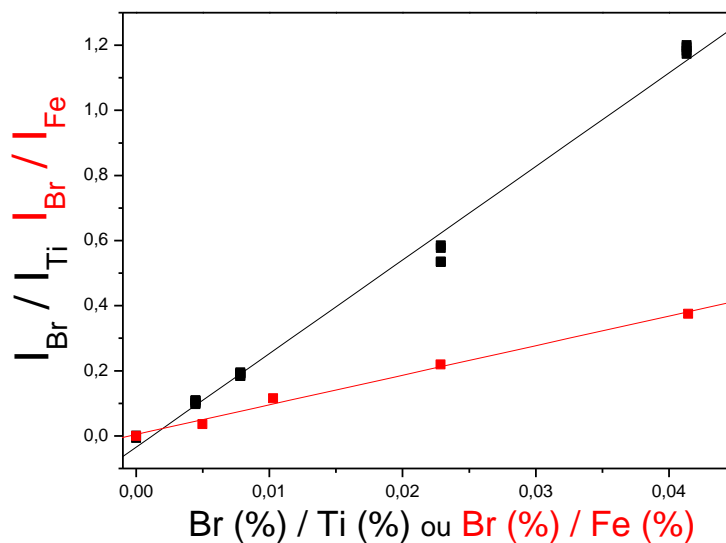


Figure 64 : Courbes d'étalonnages de CoFe₂O₄ (en noir) et TiO₂ (en rouge).

Nous avons ensuite analysé par spectroscopie de fluorescence X les échantillons de nanoparticules fonctionnalisées. En reportant le rapport I_{Br}/I_{Ti} (ou I_{Br}/I_{Fe}) des échantillons sur la courbe d'étalonnage, nous avons pu déterminer la quantité de brome présente dans les échantillons.

Références bibliographiques

-
- ¹ Matyjaszewski K., Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 2921-2990.
- ² Ohno K., Koh K.-M., Tsujii Y., Fukuda T., Synthesis of Gold Nanoparticles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2002, 35, 8989-8993.
- ³ Mandal T. K., Fleming M. S., Walt D. R., Preparation of Polymer Coated Gold Nanoparticles by Surface-Confining Living Radical Polymerization at Ambient Temperature, *Nano Letters*, 2002, 2, 3-7.
- ⁴ Von Werne T., Patten T. E., Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles : A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/ »Living » Radical Polymerizations from Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 7497-7505.
- ⁵ Carrot G., Diamanti S., Manuszak M., Charleux B., Vairon J.P., Atom Transfer Radical Polymerization of n-butyl Acrylate from Silica Nanoparticles, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39, 4294-4301.
- ⁶ Ohno K., Morinaga T., Koh K., Tsujii Y., Fukuda T., Synthesis of Monodisperse Silica Particles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2005, 38, 2137-2142.
- ⁷ Morinaga T., Ohkura M., Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T., Monodisperse Silica Particles Grafted with Concentrated Oxetane-Carrying Polymer Brushes: Their Synthesis by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Use for Fabrication of Hollow Spheres, *Macromolecules*, 2007, 40, 1159-1164.
- ⁸ Marutani E., Yamamoto S., Ninjbadgar T., Tsujii Y., Fukuda T., Takano M., Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles, *Polymer*, 2004, 45, 2231-2235.
- ⁹ Garcia I., Zafeiropoulos N. E., Janke A., Tercjak A., Eceiza A., Stamm M., Mondragon I., Functionalization of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with Poly(methyl methacrylate) Brushes via Grafting-From Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45, 925-932.
- ¹⁰ Raghuraman G. K., Dhamodharan R., Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate from Magnetite Nanoparticles at Ambient Temperature, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6, 2018-2024.
- ¹¹ Kobayashi M., Matsuno R., Otsuka H., Takahara A., Precise surface structure control of inorganic solid and metal oxide nanoparticles through surface-initiated radical polymerization, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, 7, 617-628.
- ¹² Raghuraman G. K., Rühle J., Dhamodharan R., Grafting of PMMA brushes on titania nanoparticulate surface via surface-initiated conventional radical and "controlled" radical polymerization (ATRP), *J. Nanopart Res*, 2008, 10, 415-427.
- ¹³ Marcinko S., Fadeev A. Y., Hydrolytic Stability of Organic Monolayers Supported on TiO₂ and ZrO₂, *Langmuir*, 2004, 20, 2270-2273.
- ¹⁴ Li G., Fan J., Jiang R., Gao Y., Cross-linking the Linear Polymeric Chains in the ATRP Synthesis of Iron Oxide/Polystyrene Core/Shell Nanoparticles, *Chem Mater.*, 2004, 16, 1835-1837.
- ¹⁵ Vestal C. R., Zhang Z. J., Atom Transfer Radical Polymerization Synthesis and Magnetic Characterization of MnFe₂O₄/Polystyrene Polystyrene Core/Shell Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14312-14313.

- ¹⁶ Daou T. J., Begin-Colin S., Greneche J. M., Thomas F., Derory A., Bernhardt P., Legare P., Pourroy G., Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 2007, 19, 4494-4505.
- ¹⁷ Daou T. J., Grenèche J., Pourroy G., Buathong S., Derory A., Ulhaq-Bouillet C., Donnio B., Guillon D., Begin-Colin S., Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2008, 20(18), 5869-5875.
- ¹⁸ Basly B., Felder-Flesch D., Perriat P., Billotey C., Taleb J., Pourroy G., Begin-Colin S., Dendronized iron oxide nanoparticles as contrast agent for MRI, *Chemical Communications*, 2010, 46(6), 985-987.
- ¹⁹ Babu K., Dhamodharan R., Grafting of Poly(methyl methacrylate) Brushes from Magnetite Nanoparticles Using a Phosphonic Acid Based Initiator by Ambient Temperature Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), *Nanoscale Res Lett*, 2008, 3, 109-117.
- ²⁰ Babu K., Dhamodharan R., Synthesis of Polymer Grafted Magnetite Nanoparticle with the Highest Grafting Density via Controlled Radical Polymerization, *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, 4, 1090-1102.
- ²¹ Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A., Polystyrene-Grafted Magnetite Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxyl-Mediated Radical Polymerization, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 3-5.
- ²² Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A., Polystyrene- and Poly(3-vinylpyridine)-Grafted Magnetite Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2004, 37, 2203-2209.
- ²³ Guerrero G., Mutin P. H., Vioux A., Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4367-4373.
- ²⁴ Rusu C. N., Yates J. T., Adsorption and decomposition of Dimethyl methylphosphonate on TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 12292-12298.
- ²⁵ Gravano S. M., Dumas R., Liu K., Patten T. E., Methods for the Surface Functionalization of γ -Fe₂O₄ Nanoparticles with Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization and the Formation of Core-Shell Inorganic-Polymer Structures, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 3675-3688.
- ²⁶ Bai Y., Teng B., Chen S., Chang Y., Li Z., Preparation of Magnetite Nanoparticles Coated with an Amphiphilic Block Copolymer: A potential Drug Carrier with a Core-Shell-Corona Structure for Hydrophobic Drug Delivery, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, 27, 2107-2112.
- ²⁷ Lattuada M., Hatton T. A., Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles, *Langmuir*, 2007, 23, 2158-2168.
- ²⁸ Fan Q.-L., Neoh K.-G., Kang E.-T., Shuter B., Wang S.-C., Solvent-free atom transfer radical polymerization for the preparation of poly(poly(ethyleneglycol) monomethacrylate)-grafted Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis, characterization and Cellular uptake, *Biomaterials*, 2007, 28, 5426-5436.
- ²⁹ Yan W., Yuan J., Zhou L., Wu S., Hong W., Fe₃O₄@poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(ϵ -caprolactone) magnetic nanoparticles with branched brush polymeric shell, *Polymer*, 2010, 51, 2540-2547.
- ³⁰ Parvin S., Matsui J., Sato E., Miyashita T., Side-chain effect on Langmuir-Blodgett film properties of poly(N-alkylmethacrylamide)-coated magnetic nanoparticle, *J. of Colloid and Interface Science*, 2007, 313, 128-134.
- ³¹ Douadi-Masrouki S., Frka-Petesic B., Save M., Charleux B., Cabuil V., Sandre O., Incorporation of magnetic nanoparticles into lamellar polystyrene-b-poly(n-butyl methacrylate) diblock copolymer films : Influence of the chain end-groups of nanostructuration, *Polymer*, 2010, 51, 4673-4685.

- ³² Ninjbadgar T., Yamamoto S., Fukuda T., Synthesis and magnetic properties of the γ -Fe₂O₄/poly(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles, *Solid State Sciences*, 2004, 6, 879-885.
- ³³ Sun Y., Ding X., Zheng Z., Cheng X., Hu X., Peng Y., Surface initiated ATRP in the synthesis of iron oxide/polystyrene core/shell nanoparticles, *European Polymer Journal*, 2007, 43, 762-772.
- ³⁴ Hu F., Neoh K. G., Cen L., Kang E.-T., Cellular Response to Magnetic Nanoparticles „PEGylated“ via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Biomacromolecules*, 2006, 7, 809-816.
- ³⁵ Wang Y., Teng X, Wang J-S., Yang H., Solvent-Free Atom Transfer Radical Polymerization in the Synthesis of Fe₂O₃/Polystyrene Core-Shell Nanoparticles, *Nanoletters*, 2003, 3, 789-793.
- ³⁶ Maliakal A., Katz H., Cotts P. M., Subramoney S., Mirau P., Inorganic Oxide Core, Polymer Shell Nanocomposite as a High K Gate Dielectric for Flexible Electronics Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 14655-14662.
- ³⁷ Guerrero G., Mutin P. H., Vioux A., Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4367-4373.
- ³⁸ Kim B. Y., Ratcliff E. L., Armstrong N. R., Kowalewski T., Pyun J., Ferrocene Functional Polymer Brushes on Indium Tin Oxide via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Langmuir*, 2010, 26, 2083-2092.

**CHAPITRE 4 : Polymérisation radicalaire par
transfert d'atome ; étude morphologique des
matériaux hybrides**

Dans ce quatrième chapitre, nous présenterons la polymérisation à la surface des nanoparticules fonctionnalisées et une première caractérisation morphologique des matériaux hybrides formés. Afin de contrôler au mieux la nanostructure du matériau hybride, nous avons choisi la polymérisation radicalaire par transfert d'atome ou ATRP. En première partie, le mécanisme et les avantages de la polymérisation par ATRP seront présentés. Nous verrons l'état de l'art en ce qui concerne la polymérisation à la surface de nanoparticules. En deuxième partie, nous décrirons le protocole expérimental de la polymérisation par ATRP ainsi que les différentes techniques utilisées pour caractériser les polymères formés. En troisième et quatrième parties, nous présenterons les résultats de la polymérisation du styrène et de monomères de la famille des méthacrylates à la surface des nanoparticules agrégées (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et non agrégées ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La morphologie des matériaux hybrides a été observée par microscopies électroniques en transmission et à balayage. En cinquième partie, nous présenterons les résultats d'expériences de diffraction et de diffusion de rayons X effectués sur les matériaux hybrides.

I. Polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire classique est une méthode de synthèse de polymères largement utilisée dans l'industrie car elle est facile à mettre en œuvre, ne nécessite pas de précautions particulières et permet de polymériser une grande variété de monomères. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir un contrôle de la structure macromoléculaire. Les distributions des masses molaires des polymères sont larges (indice de polymolécularité supérieur à 1,5 ou 2) et l'obtention d'architectures définies (composition, topologie, fonctionnalité) n'est donc pas possible. Ceci s'explique par la grande réactivité des radicaux alkyles produits lors de la polymérisation. Cette grande réactivité rend propice les réactions de terminaison irréversibles (terminaisons par recombinaison ou par dismutation). Ces réactions de terminaison rendent impossible le réamorçage de la polymérisation et donc la synthèse de structures contrôlées. Des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée ont été développées. Une polymérisation est dite contrôlée lorsque le polymère obtenu possède une masse molaire proche de celle définie à l'avance et donne une distribution des masses molaires étroite. Pour cela, trois conditions sont à remplir :

- la vitesse d'amorçage doit être élevée devant celle de la propagation,
- la vitesse d'échange entre espèces de différentes réactivités doit être rapide au regard de la vitesse de propagation,
- les réactions de transfert et de terminaison irréversibles doivent être réduites au maximum.

Les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée reposent sur le piégeage réversible des macroradicaux en croissance, ce qui rend les réactions de terminaison irréversibles peu probables. Elles permettent ainsi la synthèse de chaînes présentant une relative homogénéité en taille, définie par un faible indice de polymolécularité. De plus, du fait de l'absence de réactions de terminaison, les extrémités des chaînes restent actives, permettant la synthèse d'une grande variété d'architectures, de polymères fonctionnels, de copolymères à architectures contrôlées.

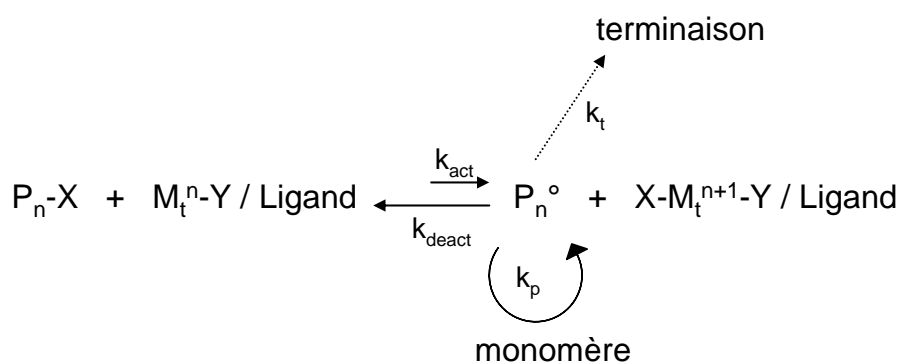
Parmi les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée, on trouve la NMP (Nitroxide Mediated Polymerization), la RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer), et l'ATRP (Atom Transfert Radical Polymerization). Toutes ces méthodes sont basées sur l'établissement rapide d'un équilibre dynamique entre une petite quantité d'espèces actives et une grande majorité d'espèces dormantes. Les espèces dormantes peuvent être des halogénures d'alkyle comme pour l'ATRP, des thioesters pour la RAFT, des alkoxyamines pour la NMP. Les espèces actives peuvent être générées par un procédé thermique spontané (NMP), une réaction de catalyse (ATRP), une réaction réversible par un procédé d'échange dégénératif avec les espèces dormantes (RAFT).

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.

1. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome fut découverte et décrite en 1995 par Krzysztof Matyjaszewski.¹ Au cours de la réaction par ATRP, les espèces actives, ou radicaux, sont générées par une réaction d'oxydo-réduction réversible, catalysée par un complexe de métal de transition (noté M_t^n -Y/Ligand). Ce catalyseur s'oxyde via le transfert d'un halogène provenant de l'espèce dormante (noté Pn-X) pour donner naissance au complexe dans son degré d'oxydation supérieur ($X-M_t^{n+1}$ -Y/Ligand) et à une espèce active (Pn^\bullet) sur laquelle le monomère pourra s'ajouter. Ce processus a lieu avec une constante d'activation k_{act} , et une constante de désactivation k_{deact} . L'équilibre réversible est fortement

déplacé vers les espèces dormantes. La cinétique de cette polymérisation est régie par l'effet radical persistant.² Les chaînes polymères croissent avec une constante de propagation k_p et les masses molaires des polymères formés augmentent linéairement avec le temps de réaction. Cette croissance uniforme de toutes les chaînes est obtenue si la réaction d'amorçage est rapide. Un autre aspect clé de l'ATRP est l'équilibre dynamique entre les espèces dormantes (P_n-X) et les espèces actives (P_n°). Les réactions de terminaison (k_t) ont également lieu en ATRP, principalement par couplage de radicaux et dismutation. Cependant, dans une polymérisation radicalaire effectivement contrôlée, seuls quelques pourcents de chaînes polymères subissent une réaction de terminaison.



P = Polymère M_t^n = Métal de transition X, Y = Halogènes

Figure 65 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome

L'amorçage de la polymérisation consiste en une rupture homolytique de la liaison carbone halogène (C-X) d'une petite molécule organique nommée amorceur, provoquée par la présence d'un atome métallique (M_t^n) qui vient capter l'atome d'halogène (X). La quantité de l'amorceur détermine la masse molaire finale du polymère pour une conversion totale du monomère. Un amorçage rapide (par rapport à la propagation) est nécessaire pour obtenir des polymères bien définis à faible polymolécularité.

La plupart du temps, le métal de transition utilisé est le cuivre tandis que l'halogène est le brome ou le chlore. Le ligand est généralement un composé porteur de deux ou plusieurs fonctions amines. Son rôle est de solubiliser le sel du métal de transition dans le milieu organique, d'ajuster le potentiel redox du métal donc les valeurs de k_{act} et k_{deact} et finalement la constante d'équilibre entre les espèces actives et les espèces dormantes.

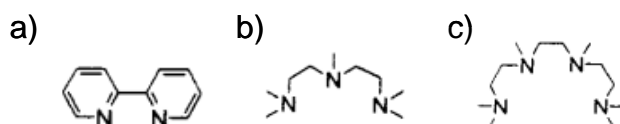


Figure 66 : Exemples de ligands : a) bipyridine, b) pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA), c) hexaméthyl-triéthylène-tétramine (Me₆TREN).

Le solvant est choisi peu ou pas polaire. Parmi les nombreux monomères polymérisables par ATRP, on trouve les styrènes, les (méth)acrylates, les acrylonitriles, les (méth)acrylamides, les acides (méth)acryliques. Dans les mêmes conditions et avec le même catalyseur, l'équilibre entre les espèces actives et dormantes est spécifique pour chaque monomère. Ainsi les conditions optimales de polymérisation, incluant la concentration et le type de catalyseur, la température, le solvant, sont différentes pour chaque monomère.

Les avantages de la polymérisation par ATRP sont le bon contrôle de la masse molaire des chaînes polymères, un faible indice de polymolécularité, une grande variété de monomères utilisables. De plus les extrémités des chaînes peuvent être fonctionnalisées par l'utilisation d'un réactif adapté. Enfin, les principaux réactifs (amorçeurs, ligands, sels métalliques) sont souvent commerciaux. Ainsi une grande variété d'architectures de fonctionnalités, de compositions bien définies peut être synthétisée. L'inconvénient majeur de cette méthode de polymérisation est la présence de complexes métalliques qui doivent être éliminés à la fin de la réaction.

2. ATRP à la surface de nanoparticules

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été publiés sur la fabrication de nouveaux matériaux hybrides par polymérisation radicalaire contrôlée sur différents supports. De nombreuses polymérisations ont été conduites à la surface de nanoparticules telles que l'or³, la silice,^{4,5,6,7,8,9,10} le dioxyde de titane,^{11,12} les oxydes de fer.^{12,13,14,15,16,17,18,19} Nous décrirons les travaux effectués par « grafting from » puis par polymérisation par ATRP à la surface de nanoparticules.

Von Werne et Patten^{4,5} ont décrit la synthèse de polymères greffés à la surface de nanoparticules de silice de 75 et 300 nm de diamètre. Ils ont utilisé la méthode du « grafting from » et ils ont polymérisé par ATRP du styrène et du méthacrylate de méthyle. Afin

d'assurer le contrôle de la polymérisation, un amorceur libre, appelé également amorceur sacrificiel, peut être rajouté à la réaction en plus de celui qui est greffé sur les nanoparticules. Il a été observé que si la quantité d'amorceur greffé est trop faible, alors la polymérisation n'est pas contrôlée, l'équilibre entre les espèces actives et dormantes n'étant pas établi. En effet, l'« effet radical persistant » a besoin d'une concentration minimale en espèces dormantes pour se mettre en place. De plus, le fait d'immobiliser les réactifs sur des surfaces diminue évidemment leur mobilité dans la solution, demandant une grande densité de greffage ou une grande concentration en particules pour atteindre cette concentration minimale. L'ajout d'amorceur libre en solution permet alors souvent de régler ce problème. Mais il faut noter que sa présence n'est pas obligatoire : des polymérisations parfaitement contrôlées ont été obtenues en l'absence d'amorceur libre en solution. De plus, l'ajout d'amorceur libre présente le désavantage de rajouter une étape pour séparer les polymères libres des polymères greffés sur les nanoparticules. Von Werne et Patten^{4,5} ont suivi la cinétique de leur système en présence et en l'absence d'amorceur sacrificiel dans la réaction. Ils constatent que la silice de 300 nm de diamètre impose la présence d'amorceur sacrificiel pour un bon contrôle de la polymérisation. Pour les particules de 75 nm de diamètre, les amorceurs greffés seuls suffisent à obtenir un bon contrôle de la polymérisation du styrène. Afin de contrôler la polymérisation par ATRP, certaines polymérisations sont conduites en présence de métal à un degré d'oxydation plus élevée Cu(II) pour favoriser l'apparition de l'espèce dormante dès le début de la polymérisation.¹⁷

Matyjaszewski et al.⁶ ont étudié la polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle (MMA) et de l'acrylate n-butyle (BA) à la surface de nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées. Ils ont montré que la polymérisation du BA est plus lente que celle du styrène et du MMA dans les mêmes conditions expérimentales. Dharmodharan et Babu¹⁶ ont étudié l'effet de la vitesse de polymérisation sur la densité de greffage du polymère à la surface de la magnétite. Ils ont donc polymérisé trois monomères (le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de benzyle et le styrène) qui présentent des vitesses de propagation différentes. L'étude montre que lorsque la cinétique de polymérisation est plus lente que le réarrangement conformationnel des chaînes polymères à l'interface, celui-ci empêche l'accès des monomères sur les sites amorceurs voisins, limitant ainsi la croissance de nouvelles chaînes. Ainsi la polymérisation du méthacrylate de benzyle, qui est très rapide, présente une densité de greffage élevée (2 chaînes/nm²) en comparaison à la polymérisation du méthacrylate de méthyle (1 chaînes/nm²) et du styrène (0,7 chaînes/nm²) qui ont une vitesse de polymérisation

plus lente. A côté de cela, par la synthèse de copolymères sans la présence d'amorceur libre, ils ont confirmé le caractère contrôlé et vivant de la polymérisation par ATRP à la surface de nanoparticules.

Fukuda et al.³ ont greffé des chaînes de polyméthacrylate de méthyle à la surface de nanoparticules d'or avec une densité de greffage de 0,3 molécules/nm². Les masses molaires (Mn) des chaînes obtenues sont de 15 000 et 25 000 g/mol. Les images de microscopie électronique en transmission montrent que la distance entre les particules d'or augmente avec la masse molaire des chaînes polymères. Le contrôle de la distance entre les particules de silice en fonction de la masse molaire a également été observé par Von Werne et Patten.⁵

Des matériaux hybrides ont également été synthétisés à partir de nanoparticules d'oxyde de fer séparées les unes des autres. Yang et al.²⁰ ont synthétisé de tels matériaux : les nanoparticules préalablement stabilisées par l'acide oléique ont subi un échange de ligand avec l'amorceur de polymérisation via un groupement carboxylate. La polymérisation par ATRP a par la suite été conduite sans solvant à partir des nanoparticules fonctionnalisées. Les images de microscopie électronique en transmission montrent la couronne de polymère recouvrant chaque nanoparticule magnétique. Alors que les chaînes polymères sont principalement greffées via un groupement carboxylate^{21,22,23,24,25,26,27} ou silane^{28,29,30} à la surface de nanoparticules magnétiques dispersées, aucune polymérisation par ATRP n'a été conduite, à notre connaissance, à la surface de ce type de nanoparticules dans le cas où l'amorceur est greffé via un groupement phosphonate.

II. Polymérisation par ATRP à la surface de nanoparticules fonctionnalisées

Dans cette partie, nous allons présenter le protocole expérimental des différentes polymérisations par ATRP que nous avons effectuées en fonction de la nature de l'oxyde métallique et de celle du monomère ; nous décrivons aussi les techniques utilisées pour caractériser le matériau hybride formé.

1. Protocoles expérimentaux

a) Choix des réactifs

Nous avons étudié la polymérisation par ATRP à la surface des nanoparticules que nous avons préalablement fonctionnalisées avec un groupement α -bromoester comme amorceur macromoléculaire. Le complexe de métal de transition que nous avons utilisé résulte de l'addition sur le bromure de cuivre CuBr de PMDETA (N,N,N',N'',N'''-pentaméthyl-diéthylène-triamine) comme ligand et cela dans un rapport molaire 1 : 1. Le solvant est soit de l'anisole, du tétrahydrofurane (THF) ou du toluène. Le THF et le toluène ont été utilisés après distillation sous atmosphère inerte et sur sodium (en présence de benzophénone pour le THF).

Les monomères que nous avons utilisés sont le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de butyle (BuMA), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) et le styrène.

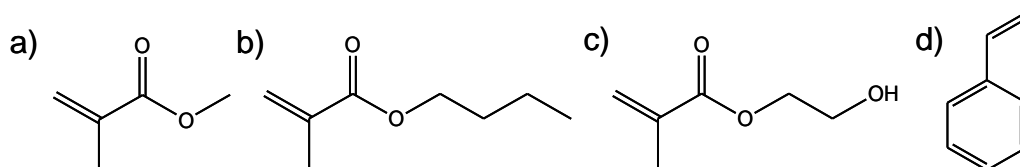


Figure 67 : Monomères : méthacrylate de méthyle (MMA), méthacrylate de butyle (BuMA), méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), styrène.

Le MMA conduit après polymérisation au polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui est un thermoplastique présentant une température de transition vitreuse T_g aux environs de 120°C . Il est largement utilisé dans la vie quotidienne pour ses propriétés mécaniques et optiques très intéressantes car il présente une très grande transparence et une transmission lumineuse supérieure à celle du verre (son indice optique est de 1,49).

Le BuMA conduit au polyméthacrylate de butyle qui se caractérise par une température de transition vitreuse de 20°C .

Le HEMA conduit au polyméthacrylate de 2-hydroxyéthyle qui a la propriété de former un hydrogel dans l'eau. En fonction de la structure physique et chimique du polymère, il est capable d'absorber de 10 à 600 % de son poids en eau par rapport au poids sec. Il est

largement utilisé en médecine comme biomatériau car la présence de groupes hydroxyéthyles assure l'hydrophilie du polymère ainsi que sa biocompatibilité.

Le styrène conduit au polystyrène qui est un thermoplastique dur possédant une bonne tenue aux chocs. Sa température de transition vitreuse se situe aux environs de 100°C. Le polystyrène est un polymère non polaire et par conséquent un excellent isolant électrique.

Avant utilisation, les monomères doivent être purifiés afin d'éliminer les stabilisants. Ainsi les méthacrylates d'alkyle et de 2-hydroxyéthyle sont purifiés par chromatographie sur alumine basique. Le styrène est distillé sur sodium sous pression réduite et est conservé sous argon avant son utilisation.

b) Protocole général

Les réactions de polymérisation ont lieu sous vide dans des tubes scellés afin d'éviter tout contact avec l'oxygène de l'air qui pourrait donner lieu à des réactions parasites.

En ce qui concerne la polymérisation par ATRP à la surface des nanoparticules fonctionnalisées, nous avons utilisé le protocole suivant : Les nanoparticules fonctionnalisées (CoFe₂O₄ greffé, α -Fe₂O₃ greffé ou TiO₂ greffé), le CuBr, le monomère, l'amine et le solvant sont ajoutés dans un tube en verre. Le mélange est dégazé trois fois afin d'éliminer toutes traces d'oxygène. Une fois le tube scellé sous vide, le mélange est ensuite agité magnétiquement à une température donnée. A la fin du temps désiré, la réaction est stoppée par refroidissement du tube. Le mélange est ensuite dissous dans un faible volume de THF puis le polymère est précipité dans un excès de méthanol. Après filtration, le polymère est lavé au méthanol puis séché dans une étuve sous vide. Cette méthode de purification permet d'éliminer le monomère qui n'a pas réagi, les solvants et les complexes de cuivre présents dans le milieu réactionnel.

Dans le cas de BuMA, l'étape de précipitation est effectuée dans du méthanol froid en raison de la température de transition vitreuse du polymère qui est de 20°C.

Dans le cas de HEMA, le polymère n'est pas soluble en milieu THF. Il a donc fallu trouver un autre couple solvant-précipitant. Ainsi, le contenu du tube est dissous dans la quantité minimale d'éthanol requise puis précipité dans l'éther à froid. Le produit est ensuite filtré, puis mis en solution dans de l'eau distillée afin d'éliminer les sels de cuivre résiduels. Une fois l'eau enlevée, le produit est à nouveau solubilisé dans de l'éthanol puis précipité dans de l'éther à froid.

Afin d'étudier l'effet des nanoparticules sur l'ATRP, nous avons effectué pour chaque polymérisation conduite à la surface des nanoparticules, une deuxième polymérisation dite « modèle », c'est-à-dire en l'absence de nanoparticules. Pour cela, nous avons utilisé comme amorceur de polymérisation, une molécule proche de celle greffée sur les nanoparticules et porteuse du même groupe α -bromoester, à savoir le 2-bromoisobutyrate d'éthyle. De même, une troisième polymérisation a été réalisée avec ce même amorceur, mais cette fois-ci en présence de nanoparticules pures, c'est-à-dire non greffées par l'amorceur de polymérisation. Pour les polymérisations modèles et les polymérisations en présence de nanoparticules non greffées, les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées : c'est-à-dire que nous avons utilisé la même quantité molaire d'amorceur ([amorceur greffé sur les nanoparticules] = [2-bromoisobutyrate d'éthyle]) et la même quantité pondérale de nanoparticules que pour les polymérisations effectuées à partir des nanoparticules fonctionnalisées. Il est important de noter que la polymérisation modèle a lieu dans un milieu monophasique alors qu'en présence de nanoparticules fonctionnalisées ou non, le milieu réactionnel est biphasique avec une phase solide dispersée par agitation dans le milieu liquide.

Pour résumer, nous avons effectué trois types de polymérisation :

- une polymérisation modèle (sans nanoparticules) avec comme amorceur le 2-bromoisobutyrate d'éthyle.
- une polymérisation en présence de nanoparticules non greffées et avec comme amorceur le 2-bromoisobutyrate d'éthyle.
- une polymérisation à la surface des nanoparticules greffées (ou fonctionnalisées) par l'amorceur de polymérisation.

Dans la suite de ce travail, nous distinguerons les nanoparticules agrégées (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) des nanoparticules non agrégées ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Le greffage de l'amorceur de polymérisation à la surface de ces nanoparticules a été présenté dans le chapitre précédent.

2. Caractérisations des polymères

Les échantillons ont été caractérisés par analyses thermogravimétriques afin de déterminer la proportion de polymère formé dans le matériau hybride. Les analyses ont été effectuées sous argon, jusqu'à une température de 800°C et avec une montée en température de 10°C/min.

Les pertes de masses ont été déterminées de la même façon que pour les nanoparticules fonctionnalisées par l'amorceur de polymérisation (annexe 2 du chapitre 3).

Les masses molaires et la polymolécularité des chaînes polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Avant de pouvoir réaliser cette analyse, il faut que les polymères soient séparés des nanoparticules. Les différentes méthodes de séparation sont détaillées en annexe 1. Pour les polymérisations effectuées en présence des nanoparticules non greffées, la séparation des deux parties se fait par centrifugation. En ce qui concerne les échantillons de polymères greffés à la surface des nanoparticules de CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, les oxydes de fer sont dissous à température ambiante dans de l'acide chlorhydrique. Un test sur un polymère modèle nous a montré, par spectroscopie d'absorption infrarouge, que le polymère ne présente pas ou très peu de dégradation après ce traitement acide. Par contre, la séparation du polymère greffé de la surface de la nanoparticule de TiO_2 s'avère être plus difficile : les nanoparticules ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique. Les spectres d'absorption infrarouge montrent que des traces de polymère sont toujours présentes sur les nanoparticules de TiO_2 après l'étape de séparation. Les analyses par SEC ne sont donc pas fiables car le polymère extrait n'est pas forcément représentatif de tout le polymère formé. De nombreuses expériences de séparation entre le polymère et le TiO_2 ont été menées au laboratoire en modifiant la nature de l'acide, la température ou le temps de réaction mais aucun résultat concluant n'a jusqu'alors été trouvé. Par la suite, les valeurs des masses molaires et de la polymolécularité des polymères greffés à la surface du dioxyde de titane seront donc données à titre indicatif.

A partir des analyses par thermogravimétrie et chromatographie d'exclusion stérique, nous avons pu déterminer le taux de conversion du monomère en polymère, la masse molaire théorique du polymère, la densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules, ainsi que l'efficacité de l'amorceur. Les calculs sont détaillés en annexe 2.

Les matériaux hybrides ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) afin d'observer la couche de polymère autour des nanoparticules. Certains échantillons ont également été caractérisés par diffraction et diffusion de rayons X.

III. Résultats de la polymérisation par ATRP à la surface des nanoparticules agrégées

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de la polymérisation par ATRP effectuée à la surface des nanoparticules agrégées (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et fonctionnalisées par l'amorceur de polymérisation en C11 (voir chapitre 3, partie III). Ensuite, nous étudierons l'effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'amorceur sur la polymérisation. Enfin, nous présenterons la morphologie des matériaux hybrides synthétisés.

1. Etude de la polymérisation

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la polymérisation de monomères de la famille des méthacrylates, tels que le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de butyle (BuMA), et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) à la surface des nanoparticules agrégées (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Nous avons ensuite étudié la polymérisation du styrène à la surface de ces mêmes nanoparticules agrégées.

a) Polymérisation du méthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle (MMA) étant un monomère réactif en ATRP,¹ nous avons effectué sa polymérisation à partir de la surface des nanoparticules agrégées à une température de 35°C. Les rapports molaires des réactifs $[\text{MMA}] : [\text{amorceur}] : [\text{CuBr}] : [\text{PMDETA}]$ ont été fixés à $[230\text{-}297] : [1] : [1] : [1]$ respectivement. La polymérisation a été effectuée dans l'anisole avec une concentration en monomère de 5,3 mmol/mL pendant 24h. Les polymérisations modèles (sans nanoparticules) et les polymérisations en présence des nanoparticules non greffées ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales. Le tableau 14 présente les résultats des différentes réactions. Les polymérisations modèles sont notées « PMMA », les polymérisations en présence de nanoparticules non greffées sont notées « PMMA+Nanoparticules », et les polymérisations effectuées à la surface des nanoparticules fonctionnalisées sont notées « PMMA/Nanoparticules ».

Polymérisations	Conversion du MMA (%)	M_n théo (10^4 g/mol)	M_n (10^4 g/mol)	Poly-molécularité	Densité de greffage (chaînes/nm ²)	Efficacité de l'amorceur (%)
PMMA	62	1,6	2,6	1,22	\	63
PMMA+CoFe ₂ O ₄	\	\	2,6	1,03	\	\
PMMA+ α -Fe ₂ O ₃	62	1,7	2,8	1,04	\	61
PMMA+TiO ₂	63	1,5	2,2	1,38	\	66
PMMA/CoFe ₂ O ₄	55	1,0	53,4	1,25	0,04	2
PMMA/ α -Fe ₂ O ₃	71	2,1	70,6	1,30	0,32	9
PMMA/TiO ₂	72	\	34,6	1,70	0,12	\

Tableau 14 : Résultats de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) par ATRP.

Les déterminations du taux de conversion du monomère en polymère, de la masse molaire théorique du polymère, de la densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules ainsi que de l'efficacité de l'amorceur sont détaillées dans l'annexe 2. La polymérisation modèle du MMA a permis d'obtenir du polyméthacrylate de méthyle avec un taux de conversion de 62 % (tableau 14). La masse molaire du PMMA est de 26000 g/mol, supérieure à la masse molaire théorique qui est de 16000 g/mol. Ceci signifie que 63 % des amorceurs libres ont amorcé la polymérisation, d'où des chaînes polymères plus longues. La polymolécularité est de 1,22. Cette valeur, proche de 1, montre que la polymérisation est contrôlée.

Lorsque la polymérisation est réalisée en présence des nanoparticules non greffées (PMMA+Nanoparticules), les taux de conversion et les masses molaires sont du même ordre de grandeur que pour la polymérisation modèle. De même, les polymolécularités restent faibles. Les conditions d'amorçage sont donc a priori préservées en présence de nanoparticules.

En ce qui concerne la polymérisation en présence de CoFe₂O₄ non greffé (PMMA+CoFe₂O₄), les nanoparticules magnétiques sont restées collées autour de l'aimant lors de la précipitation du polymère. Nous n'avons donc pas pu déterminer la proportion de nanoparticules par rapport au polymère par ATG. Les valeurs du taux de conversion, de la masse molaire théorique et de l'efficacité de l'amorceur sont donc manquantes.

Lorsque la polymérisation est conduite à la surface des nanoparticules (PMMA/Nanoparticules), nous constatons que la masse molaire des chaînes polymères est 15 fois plus élevée que ce qui est attendue. Les densités de greffage sont faibles. Le rapport de la densité de greffage des chaînes polymères sur la densité de greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules permet de déterminer l'efficacité de l'amorceur. Ainsi, moins de 10 % des amorceurs greffés sur les nanoparticules ont conduit à la polymérisation. Ces résultats traduisent une faible efficacité de la réaction d'amorçage ce qui conduit à la formation de peu de chaînes polymères à la surface des nanoparticules ; cependant ces chaînes ont une masse molaire nettement plus grande que celles du polymère modèle (PMMA). La faible efficacité de la réaction d'amorçage peut être due au caractère biphasique du milieu réactionnel, à une congestion stérique de l'amorceur à la surface des nanoparticules⁵ ou bien au fait que les chaînes en croissance bloqueraient l'accès du catalyseur aux sites amorceurs voisins présents à la surface de la nanoparticule.^{4,16} Il se peut également que des réactions de terminaison se produisent entre les espèces radicalaires en croissance.

En ce qui concerne la polymérisation à la surface des nanoparticules de TiO₂ (PMMA/TiO₂), nous ne sommes pas certains de la fiabilité des valeurs de la masse molaire et de la polymolécularité des chaînes polymères. En effet, comme nous l'avons expliqué précédemment, le « dégraffage » des chaînes à la surface du dioxyde de titane n'est pas quantitatif. Le polymère extrait n'est donc pas forcément représentatif de tout le polymère formé.

Dans ces conditions expérimentales de polymérisation, nous avons obtenu des taux de conversion du monomère le plus souvent supérieurs à 60 % (tableau 14). Nous n'avons donc pas cherché à modifier les conditions (concentration des réactifs, solvant, température, temps de réaction...) pour optimiser les résultats. Cependant, afin d'améliorer le contrôle de la polymérisation par ATRP, nous avons ajouté une faible quantité de CuBr₂ au milieu réactionnel pour augmenter la concentration molaire de la forme dormante Cu(II) et cela dès le début de la réaction de polymérisation. Les rapports molaires des réactifs [MMA] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] : [CuBr₂] sont respectivement [230-297] : [1] : [1] : [1] : [0,18]. Le tableau 15 présente les résultats de la polymérisation par ATRP du méthacrylate de méthyle en présence de CuBr₂.

Polymérisations	Conversion du MMA (%)	M_n théo (10^4 g/mol)	M_n (10^4 g/mol)	Poly-molécularité	Densité de greffage (chaînes/nm ²)	Efficacité de l'amorceur (%)
PMMA	83	2,1	3,6	1,22	\	58
PMMA+CoFe ₂ O ₄	60	1,6	3,2	1,07	\	51
PMMA+ α -Fe ₂ O ₃	90	2,3	5,0	1,06	\	47
PMMA+TiO ₂	68	1,7	2,1	1,02	\	82
PMMA/CoFe ₂ O ₄	50	0,9	51,2	1,31	0,04	2
PMMA/ α -Fe ₂ O ₃	56	1,7	47,0	1,26	0,56	16
PMMA/TiO ₂	72	\	\	\	\	\

Tableau 15 : Résultats de la polymérisation par ATRP du méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de CuBr₂.

La polymérisation modèle présente un taux de conversion de 83 %. La masse molaire est supérieure à la masse théorique. Ainsi l'efficacité de l'amorceur est de 58 %. La valeur de la polymolécularité est de 1,22. En présence des nanoparticules non greffées, les masses molaires et l'efficacité de l'amorceur sont du même ordre de grandeur. Les valeurs de polymolécularités sont proches de 1. Nous avons donc effectué une polymérisation contrôlée. Lorsque la polymérisation est effectuée à la surface des nanoparticules, les masses molaires sont plus élevées que la valeur théorique et l'efficacité de l'amorceur reste faible. Nous constatons donc que l'effet des nanoparticules sur la polymérisation n'est pas modifié par la présence de CuBr₂.

b) Polymérisation du méthacrylate de butyle et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

Les polymérisations du méthacrylate de butyle (BuMA) et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour le MMA, c'est-à-dire à 35°C pendant 24h dans l'anisole, avec une concentration en monomère de 3,5 mmol/ml. Les rapports molaires de [monomère] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] : [CuBr₂] sont respectivement de [249] : [1] : [1] : [1] : [0,18]. Les résultats des polymérisations du méthacrylate de butyle (BuMA) et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), en présence ou non de CuBr₂, sont présentés dans le tableau 16 :

Polymérisations	Conversion du BuMA (%)		Conversion du HEMA (%)
	sans CuBr ₂	avec CuBr ₂	avec CuBr ₂
Polymère	86	54	88
Polymère+CoFe ₂ O ₄	82	-	86
Polymère+ α -Fe ₂ O ₃	72	-	100
Polymère+TiO ₂	79	98	96
Polymère/CoFe ₂ O ₄	74	-	86
Polymère/ α -Fe ₂ O ₃	81	-	63
Polymère/TiO ₂	-	87	92

Tableau 16 : Résultats de la polymérisation par ATRP du méthacrylate de butyle (BuMA) et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA).

Les taux de conversion du BuMA et du HEMA sont très élevés (supérieurs à 63 %) et sont comparables dans tous les cas, que ce soit pour les polymérisations modèles, les polymérisations en présence des nanoparticules non greffées (Polymère+Nanoparticules) ou greffées (Polymère/Nanoparticules). La polymérisation par ATRP a donc permis de polymériser différents monomères de la famille des méthacrylates en présence de nanoparticules ou à la surface des nanoparticules avec des taux de conversion élevés.

En ce qui concerne les polymérisations du BuMA, seules les polymérisations modèles ont été caractérisées par SEC. La masse molaire du polymère PBuMA est de 52000 g/mol et 40000 g/mol lorsque la réaction est effectuée en présence ou non de CuBr₂ respectivement (pour une masse molaire théorique de 19000 et 29000 g/mol respectivement). L'efficacité de l'amorceur est donc de 40 et 70 % respectivement. Dans les deux cas, la polymolécularité est de 1,2.

D'autre part, les polymères PHEMA n'ont pas été caractérisés par SEC. Il aurait fallu pour cela mettre en place une chromatographie utilisant le diméthylformamide (DMF) comme solvant.

c) Polymérisation du styrène

Nous avons étudié la polymérisation par ATRP du styrène à la surface des nanoparticules agrégées (TiO₂, CoFe₂O₄ et α -Fe₂O₃). Alors que la polymérisation des monomères de la

famille des méthacrylates donne des taux de conversion élevés pour des conditions expérimentales douces (à température ambiante ou proche de l'ambiante), la polymérisation du styrène nécessite, le plus souvent, des températures beaucoup plus élevées. Les premières polymérisations que nous avons effectuées ont donné des taux de conversion faibles. Nous avons alors fait varier un certain nombre de paramètres tels que la nature du solvant (toluène ou anisole), la température (de 60 à 100°C), le temps de réaction (de 13 à 72 heures), le rapport molaire des réactifs [Styrène] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] de [249 à 700] : [1] : [1 à 3] : [1 à 3] et la concentration en monomère (de 1 à 6 mmol/mL). Les taux de conversion restant faibles, nous avons utilisé du styrène d'une autre provenance et nous avons aussi modifié la méthode de purification du monomère en faisant une chromatographie sur alumine basique du styrène juste avant utilisation. Cependant, aucune amélioration du taux de conversion n'a été observée.

Afin de déterminer les conditions optimales pour la polymérisation du styrène, une série de tests ont ensuite été menées en faisant varier d'autres paramètres tels que le solvant (THF), le ligand (PMDETA ou bipyridine), l'ordre d'ajout des réactifs et l'ajout de Cu(II) (CuBr₂). Nous avons fixé les rapports molaires des réactifs [Styrène] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] : [CuBr₂] à [249] : [1] : [1] : [1] : [0,18] et la concentration en monomère à 5 mmol/mL. Les différents réactifs ont été ajoutés sous flux continu d'argon afin d'éviter toute réaction parasite avec l'oxygène de l'air. Les polymérisations ont été effectuées à 100°C pendant 24h.

Le tableau 17 présente les résultats d'une partie des tests effectués, lorsque le ligand PMDETA est remplacé par de la bipyridine, et l'anisole par du THF :

Polymérisations	ligand	solvant	Conversion (%)
Polystyrène	PMDETA	anisole	30
Polystyrène	bipyridine	anisole	14
Polystyrène/CoFe ₂ O ₄	bipyridine	anisole	9
Polystyrène	PMDETA	THF	59
Polystyrène/CoFe ₂ O ₄	PMDETA	THF	1

Tableau 17 : Taux de conversion du styrène en fonction du ligand et du solvant utilisé.

Lorsque le ligand PMDETA est remplacé par de la bipyridine, le taux de conversion diminue et passe de 30 à 14 % pour une polymérisation modèle. Nous constatons que lorsque la polymérisation est effectuée à la surface du CoFe₂O₄, le taux de conversion est inférieur à 10 % quel que soit le solvant (anisole ou THF) et le ligand (PMDETA ou bipyridine) utilisés.

Le tableau 18 présente les résultats de la polymérisation lorsque l'ordre d'addition des réactifs est modifié, en présence ou non de CuBr₂ :

ordre d'addition des réactifs	Conversion (%)	
	sans CuBr ₂	avec CuBr ₂
CuBr-CuBr ₂ -PMDETA-amorceur-styrène-anisole	30	54
CuBr-CuBr ₂ -PMDETA-anisole-amorceur, agitation pendant 30 min puis styrène	20	30
CuBr-CuBr ₂ -PMDETA-anisole, agitation pendant 30 min puis amorceur et styrène	43	44
CuBr-CuBr ₂ -CoFe ₂ O ₄ non greffé –PMDETA-amorceur-styrène- anisole	57	68
CuBr-CuBr ₂ -CoFe ₂ O ₄ non greffé-PMDETA-anisole, agitation pendant 30 min puis amorceur et styrène	75	40
CuBr-CuBr ₂ -CoFe ₂ O ₄ greffé-PMDETA-styrène-anisole	9	2
CuBr-CuBr ₂ -PMDETA-anisole, agitation pendant 30 min puis CoFe ₂ O ₄ greffé et styrène	0	2

Tableau 18 : Taux de conversion du styrène en fonction de l'ordre d'addition des réactifs.

Les résultats présentés dans le tableau 18 ont permis de mettre en évidence une augmentation du taux de conversion lors de l'addition en deux temps des réactifs, tout d'abord le sel de cuivre CuBr, l'amine et le solvant suivi de l'amorceur et du styrène. En présence de Cu(II), l'addition des réactifs en une fois est la plus favorable. Le même comportement est observé en présence des nanoparticules de CoFe₂O₄ non greffées. Cependant, quel que soit l'ordre d'addition des réactifs, la polymérisation conduite à la surface de CoFe₂O₄ n'a pas ou presque pas lieu.

L'augmentation du taux de conversion lors de la polymérisation du styrène par ATRP a fait l'objet de plusieurs études. L'addition d'un acide organique fort tel que l'acide camphrosulfonique³¹ (initialement utilisé pour réduire l'autopolymérisation du styrène), ou d'un sel acide organique tel que le 2-fluoro-1-méthyl pyridinium p-toluène sulfonate³² dans la réaction de polymérisation ont permis d'augmenter le taux de conversion du styrène.

En 2007, Yousi et al.³³ ont montré que l'ajout d'un accélérateur de polymérisation, en quantité catalytique, permet d'améliorer les taux de conversion du styrène. Ainsi, la présence de

malononitrile dans un rapport molaire optimal malononitrile/amorceur (α -bromoester) de 4 leur a permis d'obtenir un taux de conversion de 87 % après 4,3 heures alors que l'obtention d'un taux de conversion de 79,7 % sans malononitrile nécessite 10 heures de réaction. La polymérisation du styrène s'est donc produite plus rapidement et cependant de manière contrôlée en présence de malononitrile.

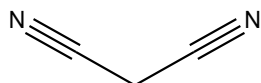


Figure 68 : Malononitrile, noté MN.

D'après le mécanisme proposé par Yousi et al.³³ et présenté figure 69, l'addition du malononitrile affaiblit la coordination entre l'atome de cuivre et le ligand et facilite le processus de transfert d'atome.

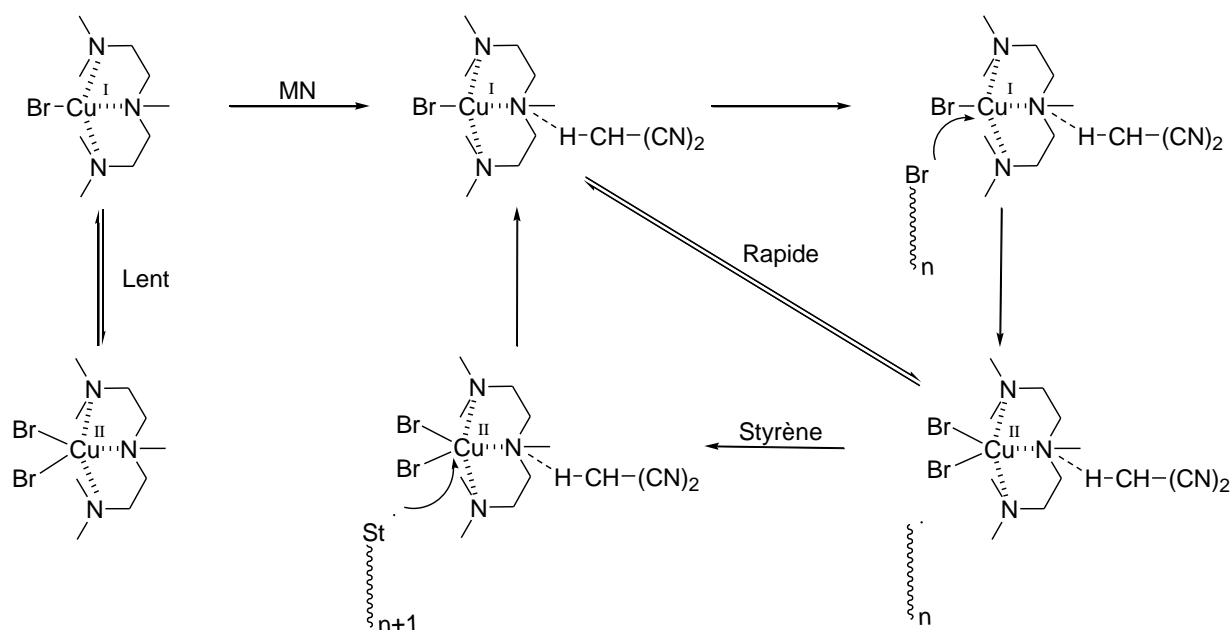


Figure 69 : Mécanisme possible de la polymérisation par ATRP en présence de malononitrile.³³

Il est intéressant de voir si la présence de malononitrile en quantité catalytique, permet également d'améliorer les taux de conversion du styrène lorsque la polymérisation est conduite en présence des nanoparticules non greffées ou à la surface des nanoparticules fonctionnalisées. Nous avons donc effectué des polymérisations du styrène dans différentes conditions expérimentales afin de comparer l'influence du milieu (solvant, nanoparticules, amorceur greffé ou non) sur le taux de conversion, en présence ou non de malononitrile. Pour

chaque polymérisation, les rapports molaires sont les suivants : [styrène] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] : [malononitrile] = [200] : [1] : [1] : [1] : [4], et la concentration du monomère est de 5 mmol/mL. Les différents réactifs ont été ajoutés sous flux continu d'argon afin d'éviter toute réaction parasite avec l'oxygène de l'air. Les réactions ont été effectuées à 100°C pendant 24 heures dans trois solvants (toluène, anisole et THF) de polarité croissante. Les résultats des polymérisations du styrène sont présentés dans le tableau 19. Les colonnes (\\) et (MN) correspondent respectivement aux polymérisations effectuées en absence et en présence de malononitrile.

Particules	Solvant	Conversion du styrène (%)		M_n théorique (10^4 g/mol)		M_n (10^4 g/mol)		Poly-molécularité		densité de greffage (chaînes/nm ²)		efficacité de l'amorceur (%)	
		\\	MN	\\	MN	\\	MN	\\	MN	\\	MN	\\	MN
	anisole	30	85	0,6	1,6	0,8	2,3	1,04	1,19			77	71
	toluène	40	82	0,8	1,6	1,1	1,9	1,08	1,12			73	83
	THF	59	87	1,2	1,7	2,3	2,1	1,06	1,25			53	80
TiO ₂ non greffé	anisole	23	85	0,4	1,6	0,8	1,8	1,18	1,14			54	90
	toluène	53	87	1,0	1,7	1,6	1,9	1,07	1,16			64	90
	THF	30	93	0,6	1,8	0,8	2,7	1,08	1,46			74	65
CoFe ₂ O ₄ non greffé	anisole	66	80	1,6	1,5	2,0	2,7	1,06	1,10			80	56
	toluène	81	73	1,5	1,4	2,0	2,0	1,13	1,13			77	71
	THF	88	99	1,7	1,9	2,1	2,8	1,06	1,19			82	68
α-Fe ₂ O ₃ non greffé	anisole	45	98	1,1	1,9	1,4	3,3	1,03	1,28			81	57
	toluène	82	87	1,6	1,7	2,4	3,1	1,12	1,27			65	54
TiO ₂ greffé	anisole	13	62		2,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	toluène	72	84	3,0	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-
	THF	82	84	3,4	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-
CoFe ₂ O ₄ greffé	anisole	9	39			-	15,8	-	2,02	-	-	-	-
	toluène	6	68	0,1	1,5	-	26,0	-	1,39	-	0,06	-	5
	THF	1	4		0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Fe ₂ O ₃ greffé	anisole	9	65	0,2	1,5	-	31,2	-	1,96	-	0,10	-	3
	toluène	1	64	0,0	1,1	-	52,5	-	1,38	-	0,07	-	2
	THF	66	86	1,1	2,4	25,8	23,6	1,29	2,22	0,17	0,18	4	6

Tableau 19 : Résultats de la polymérisation par ATRP du styrène en présence de malononitrile (MN) ou sans malononitrile (\\).

Nous allons tout d'abord comparer les résultats des polymérisations effectuées en absence de malononitrile (tableau 19). Lorsque les nanoparticules de CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ non greffées sont ajoutées dans la réaction, le taux de conversion du styrène a tendance à augmenter de 20 % dans le toluène et de 40 % dans le THF. Par contre, lorsque du TiO_2 est ajouté, le taux de conversion augmente uniquement de 13 % dans le toluène et diminue de 7 et 29 % dans l'anisole et le THF. Les masses molaires des polymérisations modèles et en présence des nanoparticules non greffées sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques et les polymolécularités sont faibles, proches de 1,1. Les polymérisations modèles sont donc contrôlées. Lorsque l'amorceur est greffé à la surface des nanoparticules, le taux de conversion est généralement très faible, inférieur à 13 %. Nous n'avons pas obtenu assez de produits pour pouvoir caractériser les chaînes polymères par SEC. Cependant, lorsque la polymérisation est conduite à la surface du dioxyde de titane dans le toluène ou le THF, et à la surface de l'hématite dans du THF, le taux de conversion est supérieur à 60 %. Dans ce dernier cas, la masse molaire est beaucoup plus élevée que la masse molaire théorique et la polymolécularité est égale à 1,3.

Lorsque du malononitrile est ajouté au milieu réactionnel, les taux de conversion des polymérisations modèles et en présence des nanoparticules augmentent et atteignent des valeurs de 80 % ou plus et cela quel que soit le solvant (tableau 19).

Les masses molaires sont toujours légèrement supérieures aux valeurs théoriques et les polymolécularités (proches de 1,2) sont plus élevées que celles obtenues en l'absence de malononitrile. Lorsque les nanoparticules fonctionnalisées constituent l'amorceur, la présence de malononitrile conduit à un taux de conversion élevé du styrène, excepté pour la polymérisation dans le THF à partir de CoFe_2O_4 fonctionnalisé où le taux de conversion reste faible (4%). La polymolécularité est comprise entre 1,4 et 2,2 et les masses molaires sont élevées (supérieures à 10^5).

Ainsi l'addition d'une quantité catalytique de malononitrile a conduit à l'amélioration du taux de conversion du styrène. Un effet plus remarquable est observé lorsque l'amorceur α -bromoester est greffé sur les nanoparticules d'hématite et de ferrite de cobalt. L'amélioration est plus flagrante lorsque l'anisole est utilisé comme solvant, bien que les taux de conversion ne soient pas si élevés. Les masses molaires et polymolécularités sont plus élevées dans la majorité des cas étudiés.

La densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules est comprise entre 0,1 et 0,2 chaînes polymères/nm² (tableau 19). Ainsi, seulement 5 % des amorceurs greffés sur les nanoparticules ont conduit à la polymérisation. Tout comme pour la polymérisation du MMA, l'efficacité de l'amorceur est très faible à la surface des nanoparticules alors qu'elle est de plus de 50 % pour les polymérisations modèles et en présence des nanoparticules non greffées. Plusieurs explications peuvent être proposées, telles que le caractère biphasique du milieu réactionnel, une congestion stérique de l'amorceur à la surface des nanoparticules⁵, les chaînes en croissance qui bloqueraient l'accès du catalyseur aux sites amorceurs voisins à la surface de la nanoparticule,^{4,16} ou une réaction de terminaison entre les espèces radicalaires en croissance.

2. Variation de la taille de l'amorceur de polymérisation

Récemment, Green et al.³⁴ ont montré que la longueur de la chaîne alkyle, située entre le groupement de greffage et la fonction amorceur de polymérisation, a une influence considérable sur l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation à la surface des nanoparticules et donc sur la densité de greffage des chaînes polymères. Ces dernières sont plus élevées pour une chaîne alkyle longue (15 atomes de carbone) ou courte (3 atomes de carbone), (0,7 chaînes/nm²) que pour une chaîne alkyle composée de 11 atomes de carbone (0,2 chaînes/nm²). Cette diminution de la densité de greffage s'accompagne d'une augmentation de la masse molaire des chaînes polymères. Ainsi, 30 % des amorceurs en C3 et en C15 ont conduit à une polymérisation contre seulement 10 % des amorceurs en C11.

Green et al.³⁴ expliquent que pour une chaîne alkyle longue, le nombre de conformations possibles pour la chaîne augmente et ainsi l'accessibilité de l'amorceur est importante. D'un autre côté, pour une chaîne alkyle courte, le nombre de conformations est faible, l'amorceur est dirigé la plupart du temps vers l'extérieur (point outer), il est donc accessible par le complexe de cuivre et le monomère. Dans le cas d'une chaîne de taille moyenne (en C11), et parmi les conformations possibles, certaines permettent une interaction du groupe α -bromoester de l'amorceur sur la surface de l'oxyde, limitant ainsi son accessibilité et donc sa réactivité.

Les faibles densités de greffage obtenues précédemment pourraient donc s'expliquer par la taille de l'amorceur de polymérisation en C11. Les chaînes auraient tendance à se replier sur elles-mêmes, empêchant la polymérisation de se produire. Dans le chapitre 3, nous avons

greffé à la surface des nanoparticules d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) deux amorceurs, composés respectivement d'une chaîne alkyle de 6 et de 11 atomes de carbone. Nous allons donc étudier l'effet de la taille de l'amorceur sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène.

a) Polymérisation du méthacrylate de méthyle

Les polymérisations du méthacrylate de méthyle (MMA) ont été effectuées dans l'anisole à 35°C pendant 24h. Les rapports molaires des réactifs [MMA] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] : [CuBr₂] sont de [249] : [1] : [1] : [1] : [0,18] respectivement et la concentration en monomère est de 5 mmol/mL. Les différents réactifs ont été ajoutés sous flux continu d'argon afin d'éviter toutes réactions parasites avec l'oxygène de l'air. Le tableau 20 présente les résultats de la polymérisation du MMA en fonction de la longueur de l'espaceur de l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (amorceur en C6 et en C11) et en présence ou non de CuBr₂.

CuBr ₂	Conversion du MMA (%)		M _n théorique (10 ⁴ g/mol)		M _n (10 ⁴ g/mol)		Poly-molécularité		densité de greffage (chaînes/nm ²)		efficacité de l'amorceur (%)	
	C6	C11	C6	C11	C6	C11	C6	C11	C6	C11	C6	C11
sans	68	72	2,5	2,1	55,2	70,6	1,17	1,3	0,1	0,32	3	9
avec	56	56	2,0	2,0	51,7	46,9	1,25	1,26	0,09	0,56	3	16

Tableau 20 : Résultats de la polymérisation par ATRP du méthacrylate de méthyle (MMA) en fonction de la taille de l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Les polymérisations effectuées à partir de l'amorceur en C6 et en C11 présentent des taux de conversion comparables. Cependant, nous constatons que l'efficacité de l'amorceur est beaucoup plus élevée lorsque la chaîne alkyle est composée de 11 atomes de carbone.

b) Polymérisation du styrène

Les polymérisations du styrène ont été effectuées dans l'anisole et le THF à 100°C pendant 24h. Les rapports molaires des réactifs [styrène] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] : [malononitrile] sont de [249] : [1] : [1] : [1] : [4] respectivement et la concentration en monomère est de 5 mmol/mL. Les différents réactifs ont été ajoutés sous flux continu d'argon afin d'éviter toutes les réactions parasites avec l'oxygène de l'air. Le tableau 21 présente les résultats de la polymérisation du styrène en fonction de la taille de l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de α -Fe₂O₃ (amorceur en C6 et en C11) et en présence ou non de malononitrile (MN).

solvant	MN	Conversion du styrène (%)		M _n théorique (10 ⁴ g/mol)		M _n (10 ⁴ g/mol)		Poly-molécularité		densité de greffage (chaînes/nm ²)		efficacité de l'amorceur (%)	
		C6	C11	C6	C11	C6	C11	C6	C11	C6	C11	C6	C11
anisole	avec	62	65	1,4	1,5	18 150	31	1,14 1,43	1,9	0,2 0,02	0,1	5 1	3
	sans	28	66	0,7	1,1	29	25	1,34	1,3	0,05	0,2	2	4
THF	avec	97	86	2,5	2,4	6 14	23	1,02 1,05	2,2	0,8 0,4	0,2	30 12	6

Tableau 21 : Résultats de la polymérisation par ATRP du styrène en fonction de la taille de l'amorceur greffé à la surface des nanoparticules de α -Fe₂O₃.

La polymérisation effectuée à partir de l'amorceur en C6 présente un taux de conversion plus élevé lorsque du malononitrile est ajouté à la réaction (tableau 21). Comme nous l'avons montré précédemment avec l'amorceur en C11, la présence de malononitrile a permis d'augmenter le taux de conversion du styrène. Si nous comparons les résultats des polymérisations effectuées à partir de l'amorceur en C6 et en C11, nous constatons que les taux de conversion sont comparables pour une réaction effectuée en présence de malononitrile, quel que soit le solvant.

Cependant, lorsque la polymérisation est conduite sans malononitrile dans du THF, la conversion du styrène obtenue à partir de l'amorceur en C6 est deux fois plus faible que celle obtenue à partir de l'amorceur en C11.

Les spectres de SEC obtenus lorsque la polymérisation est conduite à partir de l'amorceur en C6 montrent de multiples pics à différentes masses molaires, caractéristiques d'une distribution plurimodale des chaînes polymères formées. La polymérisation n'est donc pas contrôlée. Ce résultat, déjà présent sans ajout de malononitrile, se trouve considérablement amplifié par l'ajout de l'accélérateur de polymérisation. Nous avons donc calculé la densité de greffage et l'efficacité de l'amorceur pour chacune des masses molaires.

Lorsque la polymérisation est conduite sans malononitrile dans du THF ou dans l'anisole, l'efficacité de l'amorceur est faible (inférieure à 6 %) que ce soit pour une chaîne alkyle en C6 ou en C11. Par contre, lorsque la polymérisation est conduite en présence de malononitrile et dans le THF, l'efficacité de l'amorceur augmente jusqu'à 30 % pour une chaîne alkyle en C6.

c) Conclusion

La longueur de la chaîne alkyle a un impact sur la polymérisation par ATRP à la surface des nanoparticules, nous pouvons dire que :

- pour la polymérisation du MMA, un meilleur amorçage est obtenu lorsque l'amorceur est composé d'une chaîne alkyle de 11 atomes de carbone par rapport à une chaîne alkyle plus courte en C6. Cependant, l'efficacité des deux amorceurs reste faible, inférieure à 16 %.
- pour la polymérisation du styrène, une augmentation de l'efficacité de l'amorçage (30 %) est obtenue lorsque la polymérisation est conduite à partir d'un amorceur en C6 et en présence de malononitrile dans le THF. La polymérisation n'est cependant pas contrôlée.

Une chaîne beaucoup plus courte en C3 ou beaucoup plus longue en C16 permettrait peut-être d'obtenir de meilleurs résultats comme l'expliquent Green et al.³⁴

3. Caractérisation morphologique des matériaux hybrides

La morphologie des matériaux hybrides a été observée par microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons utilisé un appareil JEOL 6700 équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Les échantillons sous forme de poudre sont déposés sur une surface puis sont carbonés avant d'être observés au MEB. Les zones claires correspondent aux nanoparticules alors que les zones foncées correspondent au polymère.

La figure 70 présente les images de microscopie électronique à balayage des échantillons de polystyrène en présence de nanoparticules non greffées (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

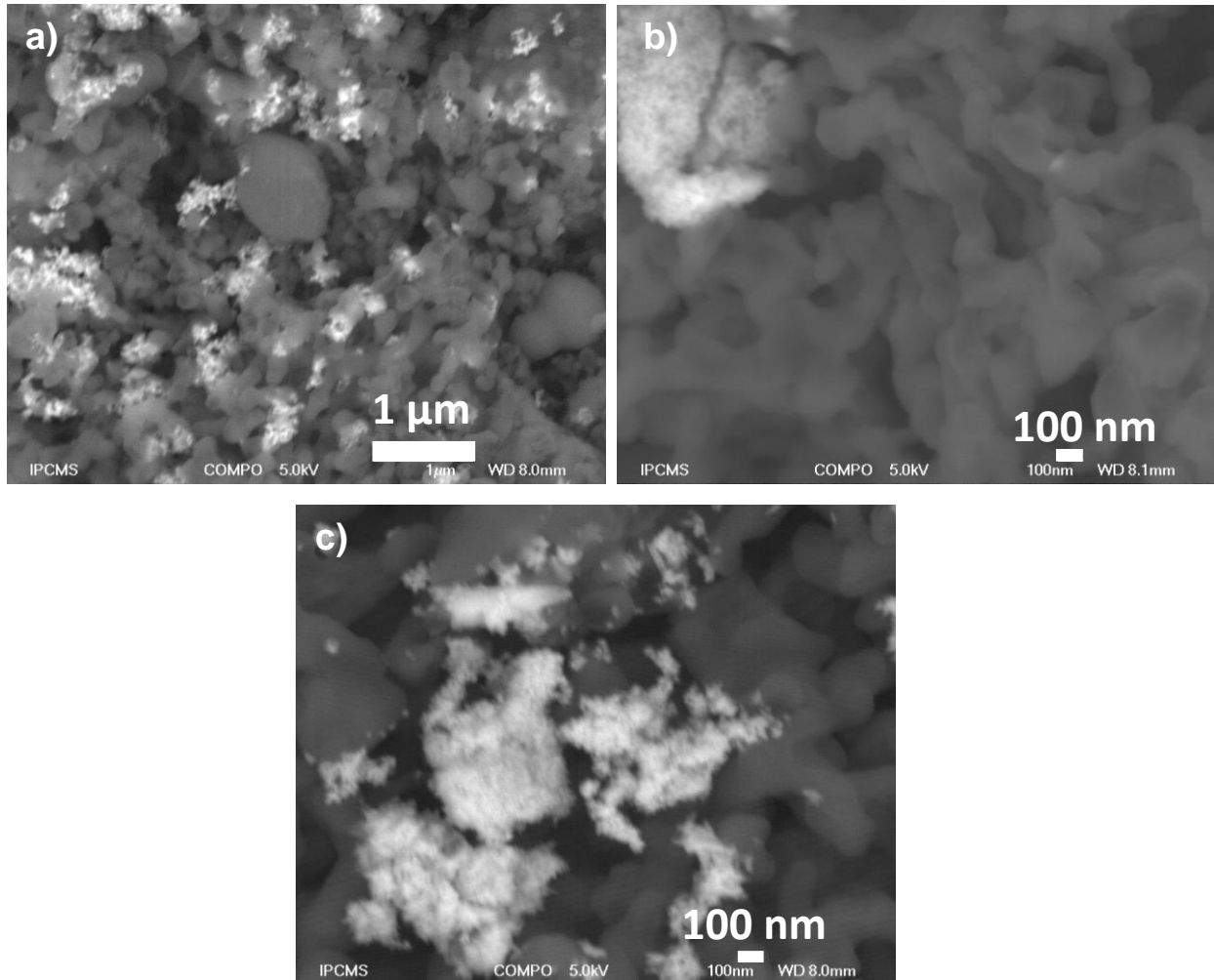


Figure 70 : Micrographie MEB des échantillons de polystyrène en présence de nanoparticules pures : a) Polystyrène+ TiO_2 (TiO_2 : 6 % en vol., 18 % en masse), b) Polystyrène+ CoFe_2O_4 , c) Polystyrène+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 4 % en vol., 16 % en masse).

Lorsque la polymérisation est effectuée à partir de l'amorceur libre de 2-bromoisobutyrate et en présence de nanoparticules non greffées, nous observons une séparation nette entre les nanoparticules d'un côté (zone claire) et le polymère de l'autre (zone foncée) (figure 70).

La figure 71 présente les images de microscopie électronique à balayage des échantillons de polystyrène greffés à la surface des nanoparticules de TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

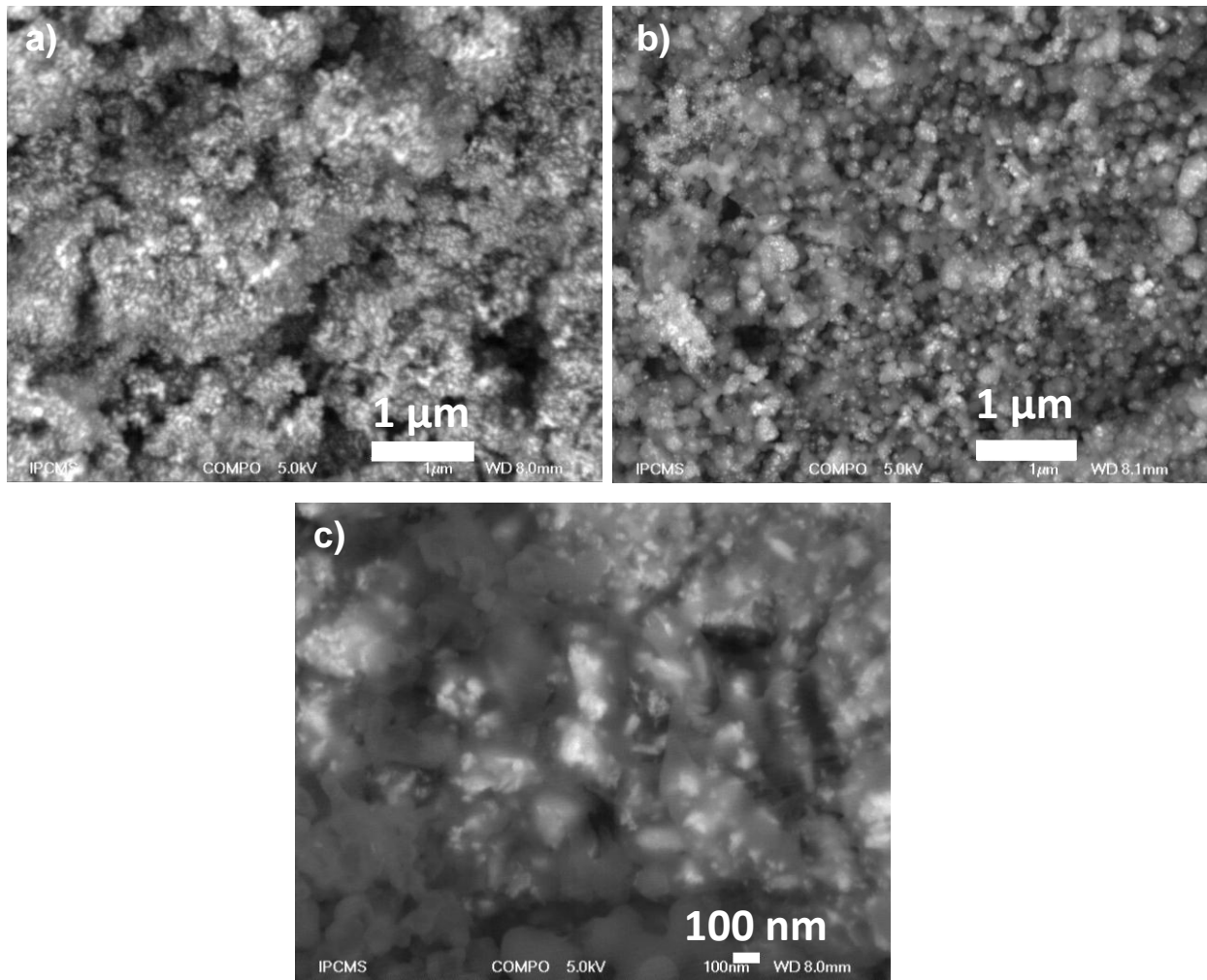


Figure 71 : Micrographie MEB des échantillons de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules : a) Polystyrène/TiO₂ (TiO₂: 18 % en vol., 46 % en masse), b) Polystyrène/CoFe₂O₄ (CoFe₂O₄: 9 % en vol., 34 % en masse), c) Polystyrène/ α -Fe₂O₃ (α -Fe₂O₃: 1 % en vol., 4 % en masse).

Lorsque la polymérisation est conduite à partir des amorceurs greffés sur les nanoparticules, les images MEB de la figure 71 confirment la présence d'une couronne de polymère autour des nanoparticules. Le matériau nous paraît plus homogène que précédemment. Le greffage covalent des chaînes polymères à la surface des nanoparticules a donc permis d'obtenir un matériau hybride cœur/écorce.

Les matériaux hybrides ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET). Les poudres de nanoparticules polymérisées sont mises dans du THF puis une goutte du mélange est déposée sur une grille de cuivre carbonée. Une fois le solvant évaporé, les échantillons peuvent être observés au microscope.

La figure 72 présente les images de microscopie électronique en transmission des échantillons de polystyrène greffés à la surface des nanoparticules de TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

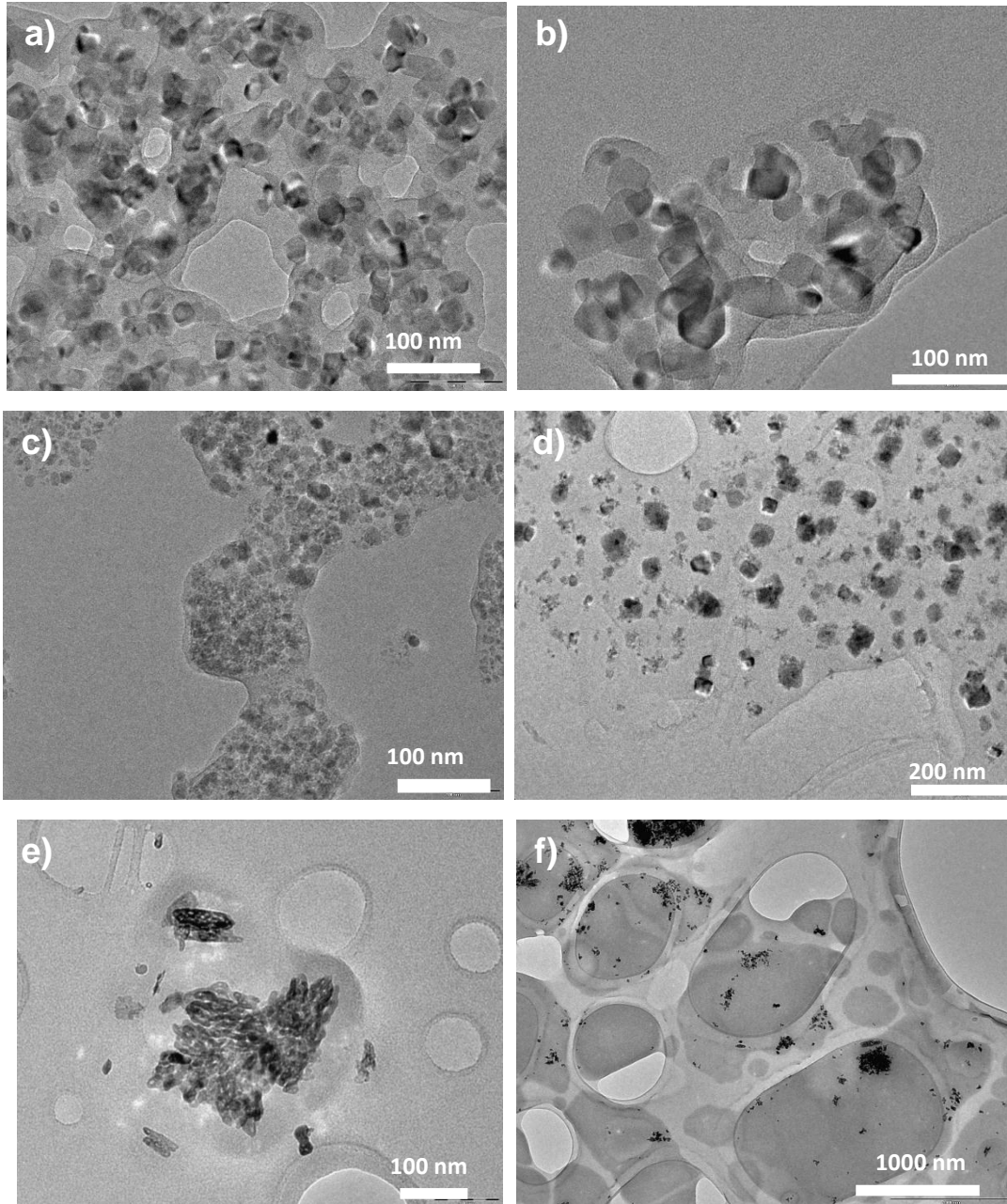


Figure 72 : Micrographie MET des échantillons de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules : a et b) Polystyrène/ TiO_2 (TiO_2 : 18 % en vol., 46 % en masse), c) Polystyrène/ CoFe_2O_4 (CoFe_2O_4 : 31 % en vol., 71 % en masse), d) Polystyrène/ CoFe_2O_4 (CoFe_2O_4 : 4 % en vol., 19 % en masse), e) Polystyrène/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 4 % en vol., 20 % en masse), f) Polystyrène/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 16 % en vol., 53 % en masse).

De la même façon que pour le greffage de l'amorceur à la surface des nanoparticules agrégées (CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2), nous constatons qu'en réalité le polymère n'est pas greffé autour de chaque nanoparticule mais autour des agrégats. Nous pouvons observer sur les images c et d de la figure 72 que la distance entre les agrégats de nanoparticules augmente avec la quantité de polymère présente dans le matériau hybride.

IV. Résultats de la polymérisation par ATRP à la surface des nanoparticules non agrégées

Contrairement aux nanoparticules agrégées utilisées précédemment (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les nanoparticules d'oxyde de fer ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) synthétisées par décomposition thermique sont bien séparées les unes des autres, même après la fonctionnalisation par l'amorceur de polymérisation (voir chapitres 2 et 3). Nous nous attendons donc à ce que le polymère se greffe autour de chaque nanoparticule. L'objectif de cette partie est d'obtenir un matériau hybride dans lequel chaque nanoparticule d'oxyde de fer est entourée par une couronne de polymère. De plus, les polymérisations effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment permettront d'étudier l'effet de l'agrégation des nanoparticules sur l'ATRP.

1. Etude de la polymérisation

La surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées a été polymérisée avec du méthacrylate de méthyle (MMA) et du styrène.

La polymérisation du MMA à la surface des nanoparticules a été effectuée à 35°C pendant 24h dans le THF. Les rapports molaires des réactifs $[\text{MMA}] : [\text{amorceur}] : [\text{CuBr}] : [\text{PMDETA}]$ est de $[310] : [1] : [1] : [1]$ respectivement et la concentration en monomère est de 5 mmol/mL. Le tableau 22 présente les résultats de la polymérisation du MMA à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées.

Polymérisations	Conversion du MMA (%)	M_n théorique (10^4 g/mol)	M_n (10^4 g/mol)	Poly-molécularité	densité de greffage (chaînes/nm ²)	efficacité de l'amorceur (%)
PMMA	54	1,3	2,9	1,17	\	43
PMMA/oxyde de fer	62	1,9	12	1,52	0,5	15

Tableau 22 : Résultats de la polymérisation par ATRP du méthacrylate de méthyle (MMA) à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées.

Le taux de conversion du méthacrylate de méthyle est de 54 % pour la polymérisation modèle et de 62 % pour la polymérisation conduite à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées (tableau 22). Nous constatons que la masse molaire des chaînes polymères greffées à la surface de l'oxyde est six fois plus élevée que ce qui est attendue et la densité de greffage est faible. Ceci s'explique par une faible efficacité de l'amorceur. En effet, lorsque la polymérisation est conduite à la surface des nanoparticules, l'efficacité de l'amorceur est seulement de 15 %, alors qu'elle est de 43 % pour la polymérisation modèle. Nous constatons le même phénomène que lorsque la polymérisation est conduite à la surface des nanoparticules agrégées de CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2 (tableau 14). Ainsi, l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation est faible à la surface des nanoparticules, qu'elles soient agrégées ou non agrégées.

Nous avons ensuite étudié la polymérisation du styrène à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées à une température de 100°C pendant 24h et sans solvant. Les rapports molaires des réactifs [styrène] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] est de [440] : [1] : [1] : [1] respectivement. Le tableau 23 présente les résultats de cette polymérisation.

Polymérisations	Conversion du styrène (%)	M_n théorique (10^4 g/mol)	M_n (10^4 g/mol)	Poly-molécularité	densité de greffage (chaînes/nm ²)	efficacité de l'amorceur (%)
PS/oxyde de fer	45	1,6	29,7	1,23	0,2	5

Tableau 23 : Résultats de la polymérisation par ATRP du styrène à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées. Polymérisation effectuée sans solvant.

Tout comme pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle, la masse molaire des chaînes de polystyrène greffées à la surface de l'oxyde est presque vingt fois plus élevée que ce qui est attendue, la densité de greffage est faible et l'efficacité de l'amorceur greffé est seulement de 5 %. Alors que la polymérisation du styrène a été effectuée sans solvant, l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation reste faible à la surface des nanoparticules. La concentration en monomère qui est ici la plus élevée possible n'est donc pas un facteur décisif pour augmenter l'efficacité de l'amorçage.

Nous avons ensuite conduit la polymérisation du styrène dans les mêmes conditions que les polymérisations effectuées à la surface des nanoparticules agrégées (CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2). La polymérisation du styrène à la surface de l'oxyde de fer a été effectuée à 100°C pendant 24h dans l'anisole, en présence ou sans malononitrile. Les rapports molaires des réactifs [styrène] : [amorceur] : [CuBr] : [PMDETA] : [malononitrile] est de [202] : [1] : [1] : [1] : [4] respectivement et la concentration en monomère est de 5 mmol/mL. Il est à noter que l'échantillon d'oxyde de fer fonctionnalisé que nous avons utilisé pour ces polymérisations contient de l'amorceur libre. Ainsi, la polymérisation a été conduite à partir des amorceurs greffés à la surface des nanoparticules et à partir des amorceurs libres. A la fin de la réaction de polymérisation, nous avons donc séparé les chaînes polymères libres des chaînes polymères greffées à la surface des nanoparticules par centrifugation. Par conséquent, nous n'avons pas pu déterminer la densité de greffage et l'efficacité de l'amorceur à la surface des nanoparticules. Nous pouvons uniquement donner le taux de conversion total du styrène ainsi que le rapport massique et les masses molaires des chaînes polymères libres et greffées. Le tableau 24 présente les résultats de la polymérisation du styrène effectuée dans l'anisole, en présence ou sans malononitrile (MN).

Polymérisations	MN	Conversion totale du styrène (%)	Polymère	Rapport massique (%)	M _n (10 ⁴ g/mol)	Poly-molécularité	densité de greffage (chaînes/nm ²)
Polystyrène (PS)	sans	35	libre	-	1,6 et 0,8	1,03 et 1,02	-
PS/oxyde de fer	sans	17	greffé	72	71,7 et 19	2,36 et 1,06	-
			libre	28	39,1 et 14,5	3,73 et 1,52	-
PS/oxyde de fer	avec	51	greffé	78	29,9	2,00	0,19
			libre	22	13,3	2,02	-

Tableau 24 : Résultats de la polymérisation par ATRP du styrène à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées et en présence d'amorceurs libres. Les polymérisations ont été effectuées dans l'anisole, en présence ou sans malononitrile (MN).

Les résultats (tableau 24) montrent que la présence de malononitrile (MN) lors de la réaction de polymérisation permet d'obtenir un taux de conversion total du styrène supérieur à celui des polymérisations effectuées sans malononitrile. Ainsi, comme nous avons pu l'observer précédemment, l'addition d'une quantité catalytique de malononitrile conduit à l'amélioration du taux de conversion du styrène, quel que soit le type de polymérisation : modèle, en présence de nanoparticules non greffées et à la surface des nanoparticules agrégées ou non agrégées.

Lorsque la polymérisation est conduite en présence de l'oxyde de fer fonctionnalisé par l'amorceur de polymérisation ainsi qu'en présence d'amorceurs libres (tableau 24), nous constatons que les masses molaires des chaînes polymères (libres et greffées) sont très élevées par rapport aux masses molaires du polymère modèle. Ceci signifie que tous les amorceurs n'ont pas réagi, d'où des chaînes polymères plus longues. Par contre, en ce qui concerne la polymérisation modèle, l'efficacité de l'amorceur est de 97 %.

Si nous regardons les rapports massiques des polymères libres et greffés, nous constatons qu'en moyenne 75 % du polymère est greffé à la surface des nanoparticules alors que 25 % du polymère est libre. De plus, les chaînes polymères greffées ont des masses molaires supérieures à celles des chaînes polymères libres. Cependant, comme nous ne connaissons pas

la proportion d'amorceurs libres et greffés et comme tous les amorceurs (greffés et libres) n'ont pas amorcé la polymérisation, nous ne pouvons rien en conclure en ce qui concerne leur efficacité. Nous ne pouvons, par conséquent, pas comparer les résultats de polymérisation effectuées à la surface des nanoparticules non agrégées avec ceux obtenus à la surface des nanoparticules agrégées (CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2). De nouvelles polymérisations effectuées en l'absence d'amorceurs libres permettraient d'étudier, plus précisément, l'effet de l'agrégation des nanoparticules sur l'ATRP.

2. Caractérisation des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides ont été caractérisés par microscopies électroniques en transmission (MET) et à balayage (MEB).

La figure 73 présente les images MET d'un échantillon de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer (Polystyrène/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

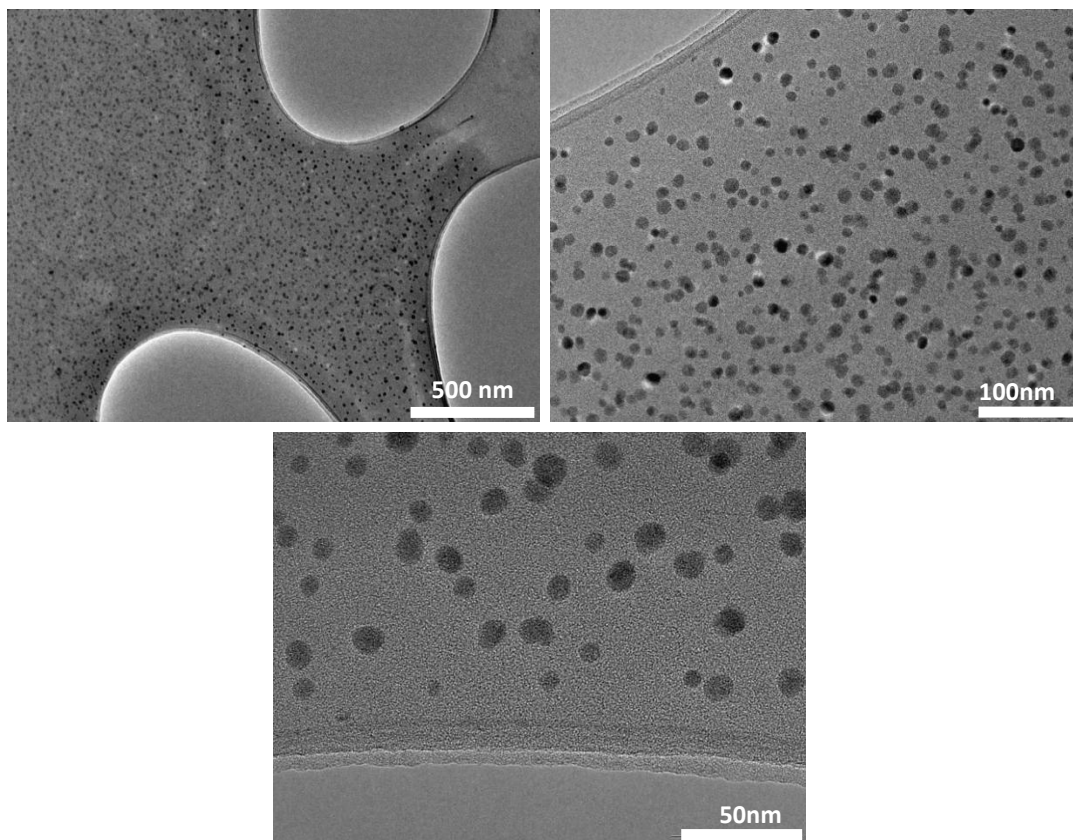


Figure 73 : Micrographies MET de l'échantillon de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 2 % en vol., 11 % en masse).

La figure 74 présente la morphologie d'un échantillon de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer (Polystyrène/ γ -Fe₂O₃).

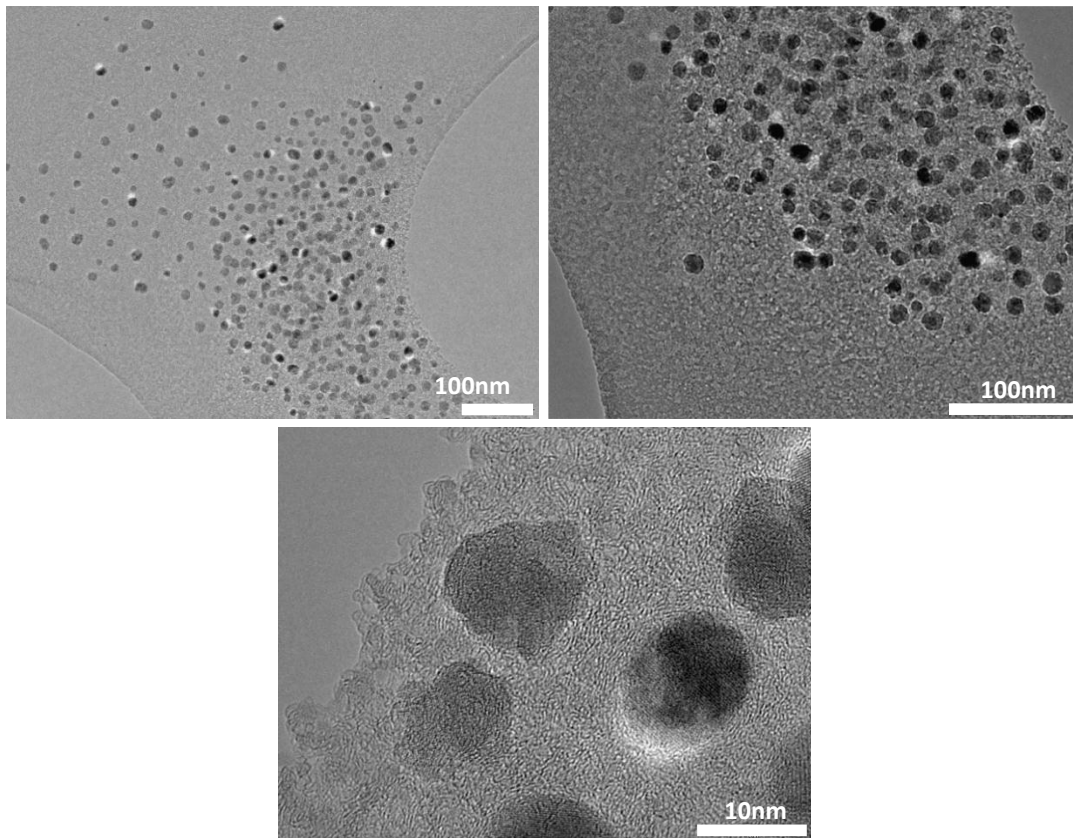


Figure 74 : Micrographies MET de l'échantillon de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées (γ -Fe₂O₃ : 2 % en vol., 10 % en masse).

Nous constatons que les nanoparticules restent non agrégées après la polymérisation du styrène et du MMA.

Afin de contrôler la distance entre chaque nanoparticule, il serait intéressant de faire varier la quantité de monomère lors de la polymérisation. En effet, en augmentant cette quantité pour une quantité d'amorceur constante, les chaînes polymères devraient être plus longues et donc la distance entre chaque nanoparticule devrait augmenter. Ceci reviendrait à modifier les proportions relatives de nanoparticules et de polymère dans le matériau hybride.

V. Diffraction et diffusion de rayons X

Les échantillons de polymère (polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et polystyrène) greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées ont été caractérisés par diffraction et diffusion de rayons X.

1. Diffraction de rayons X aux grands angles

Les mesures de diffraction de rayons X aux grands angles ont été effectuées au laboratoire afin de caractériser le polymère greffé à la surface des nanoparticules. Le principe de l'appareil est décrit en annexe 3.

La figure 75 présente les résultats obtenus pour les échantillons de polymère (polyméthacrylate de méthyle et polystyrène) greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées (2 % en volume et 10 % en masse d'oxyde de fer). Nous avons également caractérisé les polymères purs.

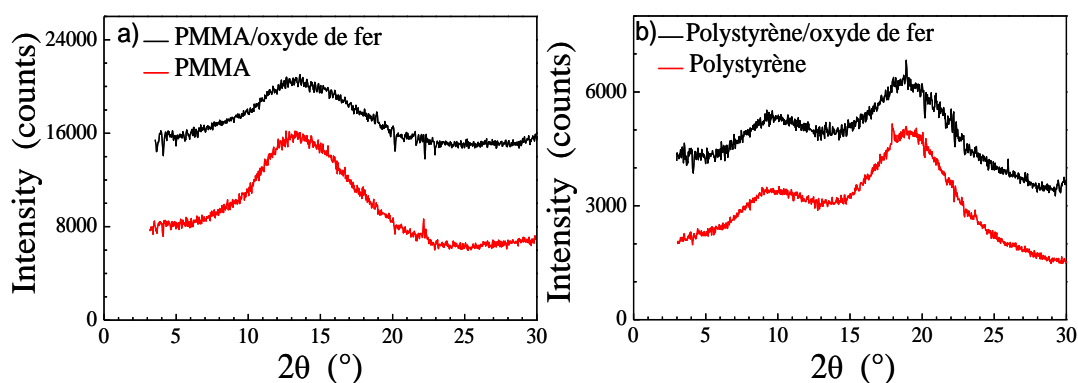


Figure 75 : Diffraction de rayons X aux grands angles des échantillons de polymère greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées (en noir) et des échantillons de polymère pur (en rouge) : a) PMMA/oxyde de fer (oxyde de fer : 2 % en vol., 11 % en masse) et PMMA pur, b) Polystyrène/oxyde de fer (oxyde de fer : 2 % en vol., 10 % en masse) et polystyrène pur.

Aussi-bien dans le cas du PMMA que du polystyrène, le polymère enrobant les nanoparticules d'oxyde de fer est dans le même état amorphe que le polymère en masse. Les clichés sont identiques, au fond continu de fluorescence du fer près.

2. Diffusion de rayons X aux petits angles

La diffusion de rayons X aux petits angles est une technique non destructive qui permet de déterminer la forme et l'organisation d'objets dispersés en milieu homogène. Les analyses ont été effectuées à l'Institut Charles Sadron par Michel Rawiso et Guillaume Fleith. Un faisceau de rayons X de longueur d'onde donnée est envoyé sur l'échantillon. La variation d'intensité diffusée $I(q)$ est collectée en fonction du vecteur de diffusion. Ce vecteur de diffusion q est relié à l'angle de diffusion θ et à la longueur d'onde λ du faisceau incident par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Ce paramètre q permet de regrouper sur une même courbe d'intensité diffusée $I(q)$, les données acquises avec différentes valeurs de θ et λ . Dimensionnellement, q est homogène à l'inverse d'une longueur. Le domaine de valeurs du vecteur de diffusion q doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances entre objets mesurées : $q = 2\pi/D$. Dans ces conditions, il est alors possible d'étudier des objets de taille $R \sim 1/q$. Pour nos mesures, q est compris entre 0,006 et 0,16 \AA^{-1} . Pour que l'intensité diffusée ne soit pas négligeable, il est nécessaire d'avoir un contraste suffisant des objets diffusants dans le milieu. Ce contraste provient de la différence entre les densités de longueur de diffusion ρ de l'objet et du milieu. Le calcul des densités de longueur de diffusion (ρ), de l'intensité totale diffusée ($I(q)$) ainsi que celui du facteur de forme ($P(q)$) sont détaillés en annexe 4.

Le facteur de forme rend compte de la forme d'un objet individuel. Il existe différentes expressions du facteur de forme selon le type d'objet considéré. Pour une sphère de rayon R :

$$V_p P(q) = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{9}{(qR)^4} \left(\frac{\sin(qR)}{qR} - \cos(qR) \right)^2$$

Aux très petites valeurs de q , c'est-à-dire à des distances dépassant la taille des particules, la décroissance du facteur de forme suit une loi exponentielle qui ne dépend pas de la forme de la particule, mais uniquement de son rayon de giration. Dans le domaine de Guinier ($qR \ll 1$), le facteur de forme d'une sphère s'écrit :

$$P(q) \approx e^{-\frac{(qR_g)^2}{3}} \approx 1 - \frac{(qR_g)^2}{3} \text{ avec } R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$$

avec R_g le rayon de Guinier (ou de giration) des particules diffusantes.

Aux grandes valeurs de q , c'est-à-dire aux distances plus petites que la taille des particules, le facteur de forme s'écrit alors dans ce domaine de Porod ($qR \gg 1$) :

$$P(q) \propto \frac{9}{2}(qR)^{-4}$$

Cette décroissance de l'intensité diffusée aux grands q en q^{-4} est typique des interfaces d'objets compacts, dont l'interface avec l'extérieur est abrupte.

Nous avons donc caractérisé par cette technique des suspensions de nanoparticules non agrégées d'oxyde de fer entourées de polymère (PMMA et polystyrène) dans du THF. Les mesures ont été effectuées dans le THF car la densité de longueur de diffusion ρ de ce solvant ($\rho = 8,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) est très proche de celles des polymères ($\rho_{\text{PMMA}} = 10,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et $\rho_{\text{polystyrène}} = 9,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et est très inférieure à celle de l'oxyde de fer ($\rho = 39,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Ainsi, le très bon contraste de densité électronique entre les nanoparticules et la solution nous permettra d'observer les oxydes de fer, alors que l'enrobage organique devrait être invisible. Nous avons donc préparé une solution mère à 2 % massique d'oxyde de fer et sa dilution à 1 %. A côté de cela, nous avons préparé deux solutions de 1 et 2 % massiques de ferrocène dans le THF, qui permettront de soustraire le signal de la fluorescence du fer, du signal des échantillons. Durant les mesures, nous avons constaté que les suspensions dans le THF sont hétérogènes et que les nanoparticules greffées sédimentent dans les cellules de mesure. Les intensités absolues obtenues varient d'un facteur 20 entre les deux échantillons et donc les concentrations des solutions ne sont pas exactes. Nous pouvons néanmoins tirer des informations des mesures relatives, en ajustant la concentration des diffuseurs de la solution diluée et la contribution du fond continu de fluorescence sur la base d'interfaces franches (plateau à grands q dans la représentation de Porod). Ces ajustements ont permis d'arriver aux courbes de diffusion présentées ci-dessous :

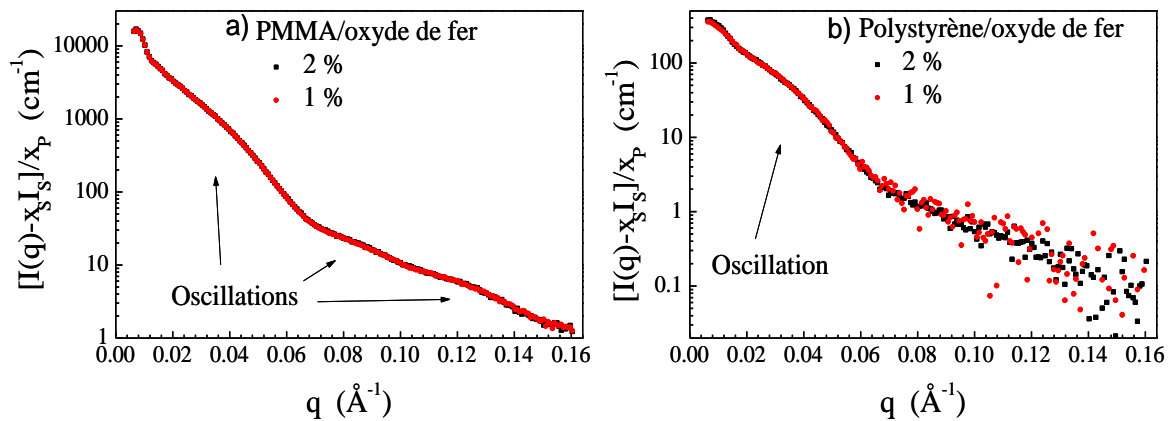


Figure 76 : Courbe de diffusion des échantillons de polymère greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées : a) PMMA/oxyde de fer (oxyde de fer : 2 % en vol., 11 % en masse), b) Polystyrène/oxyde de fer (oxyde de fer : 2 % en vol., 10 % en masse).

Si nous examinons les courbes de diffusion renormalisées au facteur de forme, nous voyons que la variation du facteur de forme mesuré à partir de la solution mère et celle mesurée à partir de la dilution au demi coïncident aux grandes comme aux petites valeurs de q après renormalisation par rapport à la concentration. Ceci montre que nous avons bien fait de négliger le terme d'interaction $S(q)$ proportionnel à la concentration et que les courbes représentent bien le signal diffusé par les objets isolés. Les courbes présentent une décroissance du facteur de forme à laquelle se superposent des oscillations, ce qui implique que la polydispersité en taille et en forme des nanoparticules est réduite.

Nous avons représenté (figure 77 et figure 78) les courbes $q^4 V_p P(q) = f(q)$ afin d'isoler le terme oscillatoire et pouvoir déterminer la taille des objets diffusants à partir de la position des maximums et des minimums de la fonction de Bessel et avec $q = x/R$. Les valeurs de x_{\max} et x_{\min} sont données en annexe 4.

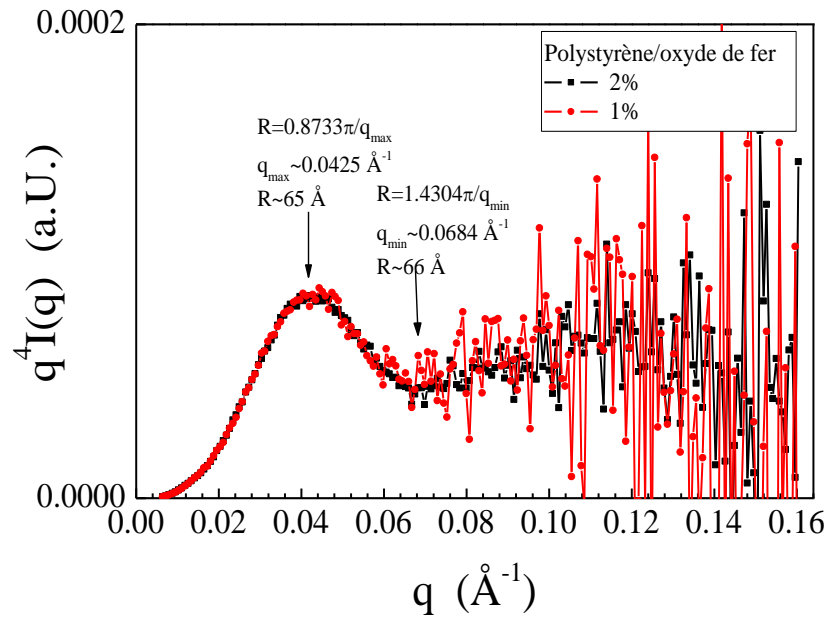


Figure 77 : Facteur de forme de l'échantillon de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées (Polystyrène/oxyde de fer).

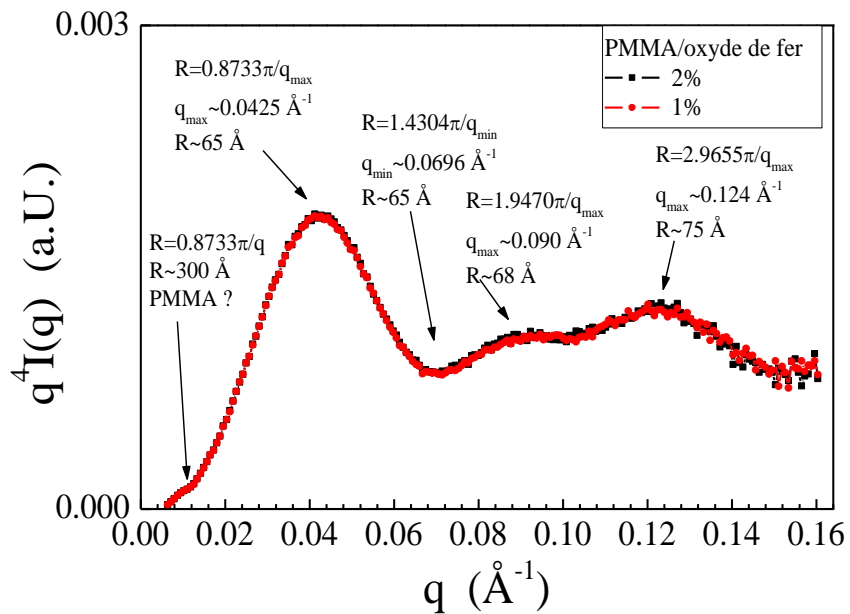


Figure 78 : Facteur de forme de l'échantillon de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées (PMMA/oxyde de fer).

Avec l'hypothèse que nous avons des particules monodisperses de forme sphérique, la position des premiers maximums et minimums des courbes expérimentales dans la représentation de Porod correspond à un rayon de 6,5 nm, en assez bon accord avec la valeur de 7,1 nm déterminée à partir de la microscopie électronique en transmission (MET). Dans le cas des nanoparticules entourées de polystyrène (figure 77), nous ne pouvons pas aller plus loin dans l'interprétation, étant donné la faible intensité du signal qui résulte du petit nombre de diffuseurs restant en suspension pendant la mesure. Cependant, des oscillations d'ordre supérieur sont observées dans le cas des nanoparticules entourées de PMMA (figure 78), mais avec une dérive de la valeur moyenne, qui pourrait expliquer les écarts sur la position des maximums et sur les valeurs du rayon mesurées. Les causes potentielles de cette dérive sont multiples :

- Erreur sur la prise en compte de la fluorescence, de la cellule vide, du solvant...
- Dérivation par rapport au modèle sphérique
- Présence d'une deuxième population de nanoparticules plus petites
- Modulation supplémentaire liée à une stratification.

Le contraste de densité de longueur de diffusion entre la coquille et le solvant est beaucoup plus faible que celui entre le cœur et le même solvant, mais il n'est pas négligeable et le rapport des volumes moléculaires partiels est de surcroît très en faveur du polymère. Il est possible que le décrochement observé aux très petites valeurs de q sur la courbe de diffusion provienne du facteur de forme de la coquille : sa localisation dans la courbe de diffusion serait en accord avec la taille théorique de la nanoparticule enrobée qui est de 60 nm de diamètre (le calcul de ce diamètre est détaillé en annexe 4).

Si nous parvenons à nous affranchir de la sédimentation, il devrait être possible d'arriver à des mesures absolues fiables et peut-être d'éliminer ou d'expliquer la dérive affectant le plateau de Porod. Étant donné la taille des objets, le domaine de Guinier est de toute manière hors d'atteinte, mais l'ordonnée du plateau de Porod permettrait de remonter au rapport surface sur volume des nanoparticules et donc de calculer un facteur de forme. Si avec le THF nous n'avons pas obtenu de suspension homogène dans le temps, un autre solvant comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) pourrait être envisagé car sa densité de longueur de diffusion ρ ($10,05 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) ainsi que sa densité volumique ρ_v ($1,101 \text{ g.cm}^{-3}$) sont a priori favorables.

Il serait intéressant par la suite de caractériser les échantillons par diffusion de neutrons. Ainsi, en jouant sur les contrastes des densités électroniques, il serait possible d'observer soit les nanoparticules (avec du THF comme solvant) soit la couche polymère (avec du TDF comme solvant). Nous sommes dans l'attente de ces caractérisations par diffusion de neutrons.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la polymérisation par ATRP de différents monomères en présence ou à la surface des nanoparticules de CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2 . Les taux de conversions des monomères de la famille des méthacrylates (MMA, BuMA, HEMA) sont supérieurs à 60 % pour une température de réaction de 35°C. En ce qui concerne la polymérisation du styrène, l'ajout d'un accélérateur de polymérisation, le malononitrile, est nécessaire pour obtenir des taux de conversion comparables aux monomères de la série méthacrylique.

Quel que soit le monomère utilisé et la nature des nanoparticules étudiées (agrégées, non agrégées), les polymères formés à la surface de ces nanoparticule se caractérisent par des masses molaires bien plus élevées que celles attendues par le rapport molaire monomère sur amorceur même en tenant compte du taux de conversion. Ceci signifie que la densité de greffage du polymère est faible par rapport à la densité de greffage de l'amorceur et donc que l'amorçage de la polymérisation n'a pas été efficace. Cependant, il est à noter que pour les polymérisations modèles ou en présence de nanoparticules non greffées, l'efficacité de l'amorçage est élevée.

Pour expliquer cette faible efficacité de l'amorçage de polymérisation à la surface des nanoparticules, plusieurs hypothèses peuvent être avancées telles que les réactions de terminaison entre les espèces radicalaires en croissance, les chaînes en croissance qui bloqueraient l'accès du monomère aux sites amorceurs voisins à la surface de la nanoparticule, le caractère biphasique (ou hétérogène) du milieu réactionnel ou encore une congestion stérique de l'amorceur à la surface des nanoparticules.

- Une réaction de terminaison entre les espèces radicalaires en croissance pourrait conduire à de faibles densités de greffage. Cependant, si la polymérisation par ATRP a bien été contrôlée, peu de réactions de terminaisons entre les espèces radicalaires en croissance

devraient avoir eu lieu et l'extrémité des chaînes polymères devrait être toujours active.² L'absence de réaction de terminaison peut alors se vérifier par la synthèse de copolymères ou par la fonctionnalisation ou la réticulation des extrémités des chaînes.

- Les chaînes polymères en croissance pourraient bloquer l'accès du monomère aux sites amorceurs voisins à la surface de la nanoparticule. D'après Dhamodharan,¹⁶ lorsque la cinétique de polymérisation est plus lente que le réarrangement conformationnel des chaînes polymères à l'interface, celui-ci empêche l'accès des monomères sur les sites amorceurs voisins, limitant ainsi la croissance de nouvelles chaînes. Cependant l'amorçage de la polymérisation se fait mal que ce soit pour le MMA ou le styrène. Le MMA qui présente une vitesse de polymérisation plus élevée que le styrène, devrait avoir une meilleure efficacité lors de la réaction d'amorçage.

- Le caractère biphasique (ou hétérogène) du milieu réactionnel pourrait être un facteur limitant la densité de greffage du polymère à la surface des nanoparticules. En effet, lorsque les nanoparticules agrégées sont présentes dans la réaction, le milieu n'est plus monophasique car les nanoparticules sont dispersées dans le solvant. Or nous constatons que l'amorçage de la polymérisation est faible uniquement dans le cas où l'amorceur est greffé à la surface des nanoparticules ; lorsque les nanoparticules non greffées sont présentes dans la réaction, l'amorçage de la polymérisation est d'une efficacité comparable à la polymérisation modèle. L'effet du caractère biphasique sur l'efficacité de l'amorceur peut être étudié en comparant les résultats des polymérisations à la surface des nanoparticules agrégées et non agrégées. En effet, avec les nanoparticules non agrégées, on tend vers un milieu monophasique. Ces nanoparticules sont en suspension (finement dispersées) et les groupements α -bromoester devraient être nettement plus accessibles. Ainsi, l'amorçage de la polymérisation devrait se faire plus facilement. Or les résultats montrent que l'efficacité des amorceurs greffés à la surface des nanoparticules non agrégées est également faible. L'utilisation de trois solvants de polarité différente (THF, anisole, toluène) ainsi que dans un cas spécifique la polymérisation du styrène pur, sans solvant, n'ont pas permis d'améliorer l'efficacité de l'amorçage à la surface des nanoparticules agrégées et non agrégées. De même, la modification de l'ordre d'addition des différents réactifs afin de former, par exemple, le complexe catalytique avant d'ajouter le monomère, n'ont pas permis d'améliorer l'efficacité de l'amorçage.

- Le faible amorçage de polymérisation pourrait être dû à une ou des interactions entre le groupe α -bromoester de l'amorceur et la surface des nanoparticules. Aussi des chaînes alkyles

de différentes longueurs en C6 et en C11 ont été utilisées pour séparer le groupe α -bromoester de la fonction acide phosphonique, nous avons pu ainsi étudier l'influence de ce paramètre sur la polymérisation par ATRP à la surface des nanoparticules. Une augmentation de l'efficacité de l'amorceur a été obtenue avec une chaîne alkyle en C6 pour la polymérisation du styrène en présence de malononitrile dans du THF, bien que cette polymérisation ne soit pas contrôlée. Dans les autres cas (polymérisation du MMA dans l'anisole en présence ou non de CuBr_2 , polymérisation du styrène dans l'anisole en présence de malononitrile ou dans le THF sans malononitrile), l'efficacité reste faible pour les deux amorceurs. Il serait intéressant de synthétiser un amorceur composé d'une chaîne alkyle beaucoup plus courte en C3 ou beaucoup plus longue en C16 afin de préciser l'influence de la longueur de la chaîne alkyle. Une étude fouillée des différents paramètres qui interviennent lors de la polymérisation et plus particulièrement lors de la réaction d'amorçage ne nous a pas permis d'identifier de facteur dominant. Aussi la faible efficacité de la réaction d'amorçage à la surface des nanoparticules, donc les faibles densités de greffage ainsi que les masses molaires élevées des polymères peuvent très probablement s'expliquer par une combinaison des hypothèses citées ci-dessus.

Les analyses morphologiques ont permis d'observer une différence entre une polymérisation effectuée en présence de nanoparticules pures et une polymérisation conduite à la surface des nanoparticules. Lorsque la réaction de polymérisation est effectuée en présence de nanoparticules pures (non greffées), une séparation des deux matériaux est visible sur les images de microscopie électronique en transmission. Le greffage covalent de chaînes polymères à la surface des nanoparticules a permis de recouvrir les particules d'une couronne de polymère. Cependant, nous constatons que pour des nanoparticules qui sont agrégées après le greffage de l'amorceur (CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2), le polymère se greffe autour des agrégats de nanoparticules alors que pour des nanoparticules bien séparées les unes des autres avant la polymérisation, le polymère est bien greffé autour de chaque nanoparticule. Le polymère greffé à la surface des nanoparticules est dans le même état amorphe que le polymère pur. La diffusion de rayons X confirme les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission : les nanoparticules non agrégées ont un rayon de 6,5 nm et sont monodisperses en taille et en forme. Nous verrons dans le chapitre suivant quel impact la morphologie des échantillons a sur les propriétés physiques du matériau hybride.

Annexes

1. Chromatographie d'exclusion stérique

a) Principe de la chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography) est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Pour cela, le polymère est dissout dans un solvant. Les chaînes les plus longues seront éluées les premières car elles sont moins retenues par les pores du gel polymère présents dans la colonne que les chaînes les plus courtes. La forme de la distribution caractérise la fonction de distribution du polymère en première approximation et la largeur des pics donne une idée de la polymolécularité du polymère. Le volume d'élution peut être mesuré facilement et, par comparaison avec une courbe d'étalonnage préalablement établie avec des standards de distribution étroite, il peut conduire à une détermination de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et en poids (M_w) du polymère et donc de la polymolécularité (M_w/M_n). Les masses molaires des polymères peuvent être connues directement si un détecteur par diffusion de lumière est placé en sortie de colonne.

La chromatographie d'exclusion stérique couplée à un détecteur de diffusion de lumière (LS-SEC) a été effectuée à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg. Le THF a été utilisé comme solvant. L'appareil est composé d'un chromatographe Waters équipé de 5 colonnes de gel de polystyrène (PLGel mixed B de 10 μm) et est équipé de trois détecteurs : un réfractomètre différentiel (Shimadzu RID-10A) calibré avec des échantillons standard de polystyrène, un détecteur UV ($\lambda = 254$ et 280 nm) et un détecteur par diffusion de lumière multi-angles (Wyatt DAWN DSP, $\lambda = 632,8$ nm).

b) Préparation des échantillons

Avant de pouvoir réaliser les analyses de chromatographie d'exclusion stérique, il faut que les polymères soient séparés des nanoparticules.

- Séparation du polymère en présence de nanoparticules non greffées :

Dans un ballon, 100 mg de produit (polymère en présence de nanoparticules non greffées) sont dispersés dans un grand volume de THF. La solution est centrifugée à 14000 tours/minutes durant 20 minutes afin de séparer les nanoparticules précipitées du polymère en solution dans le THF. Ce processus est répété plusieurs fois sur la phase non soluble afin d'extraire tout le polymère. Le polymère présent dans le surnageant est ensuite récupéré par précipitation dans du méthanol puis filtration. Une fois la séparation terminée, une analyse d'absorption infrarouge est effectuée afin de vérifier l'absence de nanoparticules dans le polymère.

- Séparation du polymère greffé à la surface des nanoparticules d'oxyde de fer :

Dans un ballon, 100 mg de produit (polymère greffé à la surface des nanoparticules), 10 mL de THF et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (37%) sont agités magnétiquement durant 15h. Une fois le THF évaporé, 10 mL de chloroforme et 5 mL d'eau distillé sont ajoutés au mélange. La phase organique contenant le polymère est récupérée par décantation et la phase aqueuse dans laquelle l'oxyde de fer est dissout est lavée plusieurs fois au chloroforme. L'excès de chloroforme est ensuite évaporé et le polymère dissout dans du THF est récupéré par précipitation dans un excès de méthanol suivit d'une filtration. Une fois la séparation terminée, une analyse d'absorption infrarouge est effectuée afin de vérifier l'absence de nanoparticules dans le polymère.

A côté de cela, nous avons vérifié que les polymères purs (polystyrène et polyméthacrylate de méthyle) ne sont pas dégradés après le traitement à l'acide. Pour cela, nous avons ajouté dans un ballon 100 mg de polymère pur, 10 mL de THF et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (37 %) et nous avons laissé agiter magnétiquement durant 15 heures. Nous avons ensuite analysé les polymères par spectroscopie d'absorption infrarouge et par chromatographie SEC. Les spectres d'absorption infrarouge et les analyses de chromatographie SEC sont comparables avant et après le traitement à l'acide.

- Séparation du polymère greffé à la surface du dioxyde de titane :

La séparation entre le polymère et le TiO_2 s'avère être plus difficile étant donné que les nanoparticules ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique. Les spectres d'absorption infrarouge montrent des traces de polymère toujours présent sur les nanoparticules de TiO_2

après séparation. Les analyses par SEC ne sont donc pas fiables car le polymère extrait n'est pas forcément représentatif de tout le polymère formé.

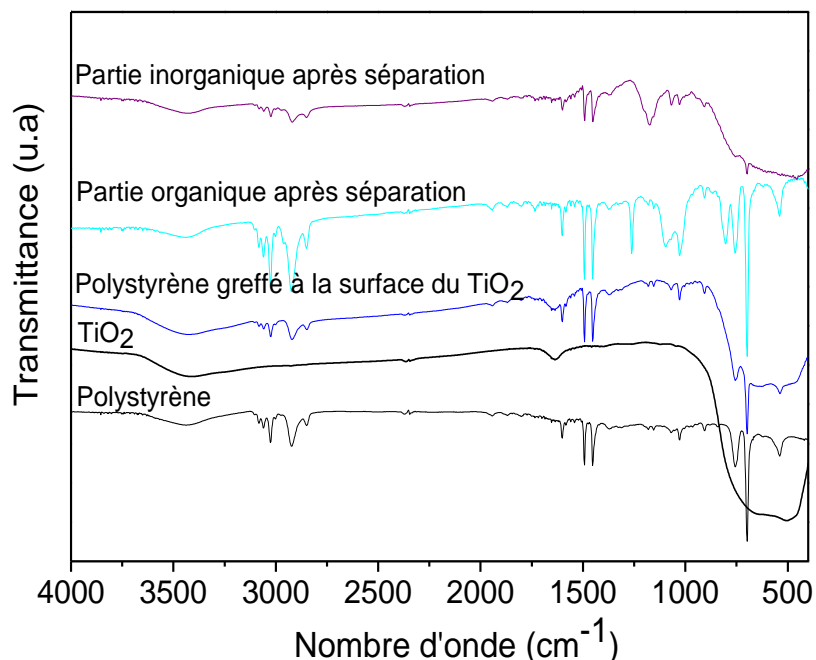


Figure 79 : Spectres d'absorption infrarouge.

Afin de séparer tout le polymère des nanoparticules, différentes expériences ont été menées au laboratoire en modifiant la nature de l'acide, le solvant, la température ou le temps de réaction :

acide / solvant (pour 100 mg de produit)	Température (°C)	Temps (heures)	M_n (g/mol)
HCl (10 mL)	25	12	$1,15 \cdot 10^6$
HCl (10 mL) / THF (10 mL) ¹¹	65	24	
HCl (10 mL) / xylène (mélange isomère, 10 mL)	100	24	$5,85 \cdot 10^5$
acide sulfurique (5mL) / THF ou chloroforme (15 mL)	25	12	
réaction d'estérification ³⁵ Toluène (30 mL) / acide paratoluène sulfonique (15 mg) / méthanol (2mL)	100	48	

Tableau 25 : Tests pour séparer le polymère des nanoparticules de dioxyde de titane.

Aucun résultat concluant n'a jusqu'alors été trouvé : il reste du polymère greffé à la surface des nanoparticules après l'étape de séparation. De même, nous constatons que les masses molaires sont différentes pour un même échantillon en fonction du traitement effectué, en particulier quand du xylène est utilisé à 100°C.

2. Détermination des caractéristiques des polymérisations

A partir des analyses par thermogravimétrie (ATG) et chromatographie d'exclusion stérique (SEC), il est possible de déterminer le taux de conversion du monomère en polymère, la masse molaire théorique du polymère, la densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules, ainsi que l'efficacité de l'amorceur. Le détail des calculs est donné ci-dessous :

a) Taux de conversion du monomère

Le taux conversion du monomère en polymère est défini comme étant la quantité de monomères consommés.

$$\text{conversion (\%)} = \frac{m \times W_2}{d \times V} \times 100$$

m : la masse de l'échantillon après polymérisation,

W_2 : la perte de masse en pourcentage de la partie organique après polymérisation (ATG),

d : la densité du monomère,

V : le volume du monomère.

b) Masse molaire théorique

La masse molaire théorique ($M_{n \text{ théo}}$) du polymère est définie en supposant que tous les amorceurs ont réagi et en prenant en compte le taux de conversion :

$$M_{n \text{ théo}} \text{ (g/mol)} = \frac{\frac{[M]_0}{[I]_0} \times M_{\text{monomère}} \times \text{conversion}}{100}$$

$[M]_0/[I]_0$: la quantité de monomère par rapport à la quantité d'amorceur,

$M_{\text{monomère}}$: la masse molaire du monomère utilisé,

Conversion : le taux de conversion déterminé ci-dessus.

c) Densité de greffage

La densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules est déterminée par :

$$\text{densité de greffage (chaînes/nm}^2\text{)} = \frac{\left[\left(\frac{W_2}{100 - W_2} \right) \times 100 \right] - W_1}{M_n \times S_{\text{spé}} \times 100} \times N_A$$

W_1 : la quantité d'amorceur greffé à la surface des nanoparticules en pourcentage (déterminée par analyse élémentaire),

W_2 : la perte de masse en pourcentage de la partie organique après polymérisation (déterminée par ATG),

M_n : la masse molaire du polymère formé (déterminée par SEC),

$S_{\text{spé}}$: la surface spécifique de la nanoparticule (déterminée par la méthode BET),

N_A : le nombre d'Avogadro.

d) Efficacité de l'amorceur

L'efficacité de l'amorceur détermine le pourcentage d'amorceurs qui ont « amorcé » une polymérisation.

Pour une polymérisation modèle ou en présence de nanoparticules :

$$\text{Efficacité de l'amorceur (\%)} = \frac{M_n^{\text{théorique}}}{M_n} \times 100$$

Pour une polymérisation effectuée à la surface des nanoparticules :

$$\text{Efficacité de l'amorceur (\%)} = \frac{\text{densité de greffage du polymère}}{\text{densité de greffage de l'amorceur}} \times 100$$

3. Diffraction de rayons X aux grands angles

Les diffractions de rayons X aux grands angles (WAXS, Wide Angle X-ray Scattering) ont été réalisées au laboratoire pour caractériser les polymères greffés à la surface des nanoparticules. Le montage utilisé comprend un générateur à tube scellé et une optique à monochromateur à quartz courbe délivrant un faisceau monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). L'échantillon à analyser en transmission a une épaisseur de quelques dizaines de microns. La détection est réalisée avec un détecteur courbe Inel CPS 120.

4. Diffusion de rayons X aux petits angles

La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS, Small-Angle X-ray Scattering) permet de déterminer la forme et l'organisation d'objets dispersés en milieu homogène.³⁶ Les analyses ont été effectuées à l'Institut Charles Sadron par Michel Rawiso et Guillaume Fleith. Le montage est composé d'un générateur Elexience Rigaku à anode tournante à anticathode de cuivre, de miroirs multicouches paraboliques croisés, et d'un détecteur bidimensionnel à gaz, toute la ligne de l'optique au détecteur étant sous vide.

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde donnée sur l'échantillon. La variation d'intensité diffusée $I(q)$ est collectée en fonction du vecteur de diffusion. Ce vecteur de diffusion q est relié à l'angle de diffusion θ et à la longueur d'onde λ du faisceau incident par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Ce paramètre q permet de regrouper sur une même courbe d'intensité diffusée $I(q)$, les données acquises avec différentes valeurs de θ et λ . Dimensionnellement, q est homogène à l'inverse d'une longueur. Le domaine de valeurs du vecteur de diffusion q doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances entre objets mesurées : $q = 2\pi/D$. Dans ces conditions, il est alors possible d'étudier des objets de taille $R \sim 1/q$. Pour nos mesures, q est compris entre $0,006$ et $0,16 \text{ \AA}^{-1}$.

Contraste :

Pour que l'intensité diffusée ne soit pas négligeable, il est nécessaire d'avoir un contraste suffisant des objets diffusants dans le milieu. Ce contraste provient de la différence entre les densités de longueur de diffusion ρ de l'objet et du milieu.

La densité de longueur de diffusion ρ est définie par :

$$\rho = \frac{n_e \times d \times N_A}{M} \times 28,2$$

n_e étant le nombre d'électrons, M étant la masse molaire, d la densité à 20°C et N_A le nombre d'Avogadro, le facteur $28,2 \cdot 10^{-14}$ correspondant à la longueur de diffusion de l'électron (en cm).

Le tableau ci-dessous indique les valeurs de ρ des composés que nous avons utilisés.

Composé	M (g/mol)	d (g/cm ³)	V (Å ³)	n_e	ρ (10 ¹⁰ cm ⁻²)
Fe ₃ O ₄	231,5476	5,2	73,943	110	41,95
Fe ₂ O ₃	159,6982	4,86	54,566	76	39,28
THF	72,11	0,889	134,7	40	8,374
PMMA	100,12	1,18	140,9	54	10,808
Polystyrène	104,15	1,05	164,71	56	9,588

Tableau 26 : Densités de longueur de diffusion ρ .

Intensité totale diffusée :

L'intégration des intensités diffusées autour du cône de diffusion et des procédures de normalisation permettent d'arriver à la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q . Ces intensités normalisées sont exprimées en cm⁻¹, c'est-à-dire en cm² de section efficace par cm³ de solution.

L'intensité d'une solution de particules est donnée par :

$$I(q) - (1 - \Phi_V)I_s(q) = \Delta\rho^2 \Phi_V V_p P(q) S(q)$$

avec la contribution du solvant $(1 - \Phi_V)I_s$, le contraste $\Delta\rho^2 = (\rho - \rho_{\text{solvant}})^2$, Φ_V la fraction volumique des particules, V_p le volume d'une particule sèche. $P(q)$ est le facteur de forme de la particule et ne dépend que de sa géométrie, $S(q)$ est le facteur de structure et décrit les corrélations entre particules.

Facteur de forme :

Après soustraction de la contribution du solvant $(1 - \Phi_v)I_s$, l'intensité est renormalisée avec la fraction volumique de l'échantillon et avec le contraste de densité électronique, pour aboutir au facteur de forme des particules. Cette opération est valable si on peut négliger le terme d'interaction entre particules, qui est proportionnel à la concentration. En effet, si l'on veut s'affranchir du facteur de structure, il faut diluer suffisamment les objets pour éliminer toute interaction entre eux.

$$V_p P(q) = \frac{I(q) - (1 - \Phi_v)I_s(q)}{\Phi_v (\rho - \rho_s)^2}$$

Le facteur de forme rend compte de la forme d'un objet individuel. Il tend vers 1 aux petites valeurs de q .

Il existe différentes expressions du facteur de forme selon le type d'objet considéré. Pour une sphère de rayon R :

$$V_p P(q) = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{9}{(qR)^4} \left(\frac{\sin(qR)}{qR} - \cos(qR) \right)^2$$

Aux moyens et grands q , cette fonction présente dans sa décroissance des oscillations dues aux termes en cosinus et sinus. L'amplitude de ces oscillations est rapidement amortie lorsque la distribution des tailles devient polydisperse.

Dans le cas de particules sphériques, la décroissance du facteur de forme suit une loi en q^{-4} , à laquelle se superpose des oscillations caractéristiques de la taille des particules. Ces oscillations ne sont toutefois visibles que si l'écart par rapport à la forme sphérique et la polydispersité en taille sont faibles. Sinon, la décroissance en q^{-4} masque les oscillations...

Une manière de séparer la décroissance en q^{-4} et les oscillations du facteur de forme consiste à porter $q^4 V_p P(q)$ en fonction de q , moyennant quoi la décroissance en q^{-4} se traduit par un plateau (en bleu sur l'équation) et les oscillations du facteur de forme par un terme oscillant à peu près entre -1 et +1 (en rouge).

$$q^4 V_p P(q) = \frac{6\pi}{R} \left[\textcircled{1} + \left\{ 2 \left(\frac{\sin(qR)}{qR} - \cos(qR) \right)^2 - 1 \right\} \right]$$

Le terme oscillatoire suit la fonction de Bessel sphérique j_1 :

$$f(x) = \left(\frac{\sin(x)}{x} - \cos(x) \right)^2 \text{ avec } x = qR$$

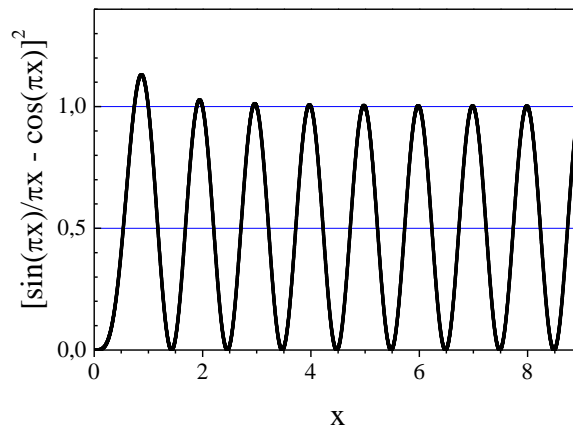


Figure 80 : Représentation de la fonction de Bessel.

$$X_{\min} = 0,8733/1,9470/2,9655/3,9743/4,9797/5,9830/6,9854/7,9873$$

$$\text{et } X_{\max} = 1,4304/2,4590/3,4709/4,4774/5,4816/6,4844/7,4866/8,4881.$$

Domaine de Guinier à $qR \ll 1$: Aux très petites valeurs de q , c'est-à-dire à des distances dépassant la taille des particules, la décroissance du facteur de forme suit une loi exponentielle qui ne dépend pas de la forme de la particule, mais uniquement de son rayon de giration. En utilisant la représentation de Guinier, on peut mesurer ce rayon de giration et le volume de la particule. Dans le cas de particules parfaitement sphériques et monodisperses les deux paramètres sont bien sûr directement reliés, mais s'il y a polydispersité de taille ou de forme, celle-ci affecte différemment les deux moyennes, et nous renseigne donc sur cette polydispersité.

Dans le domaine de Guinier, le facteur de forme d'une sphère s'écrit :

$$P(q) \approx e^{-\frac{(qR_g)^2}{3}} \approx 1 - \frac{(qR_g)^2}{3} \text{ avec } R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$$

avec R_g le rayon de Guinier (ou de giration) des particules diffusantes.

Domaine de Porod à $qR \gg 1$: Aux grandes valeurs de q , c'est-à-dire aux distances plus petites que la taille des particules, le facteur de forme s'écrit :

$$P(q) \propto \frac{9}{2}(qR)^{-4}$$

Cette décroissance de l'intensité diffusée aux grands q en q^{-4} est typique des interfaces d'objets compacts, dont l'interface avec l'extérieur est abrupte.

Dans ce cas, le centre des particules ne contribue plus à la diffusion qui se réduit à la diffusion par les interfaces. Dans la mesure où les interfaces sont franches, c'est-à-dire ni diffuses ni rugueuses, on obtient l'expression suivante, avec un plateau Q_p qui ne dépend que du rapport surface sur volume des particules, et qui se superpose aux oscillations du facteur de forme.

$$q^4 V_p P(q) = 2\pi \frac{S}{V} (1 + t.o.)$$

avec

$$Q_p = 2\pi \frac{S}{V}$$

Pour une sphère :

$$Q_p = \frac{6\pi}{R}$$

Facteur de structure :

Le facteur de structure permet de caractériser l'état de dispersion des objets dans le milieu dans lequel ils se trouvent. Grâce au facteur de structure, on peut en déduire si le système comprend des phénomènes d'attraction (état d'agrégation), de répulsion, ainsi que l'intensité de ces interactions. Le facteur de structure est, par définition égal à 1 aux grands q c'est-à-dire à l'échelle des objets individuels. Si l'on veut s'affranchir du facteur de structure, il faut diluer suffisamment les objets pour éliminer toute interaction entre eux.

Détermination de la taille théorique d'une nanoparticule enrobée de polymère :

Les nanoparticules que nous avons utilisées ont un diamètre de 14,2 nm (MET) et une densité de 5,2 g/cm³. Le volume d'une nanoparticule est donc égal à :

$$V_{\text{particule}} = \frac{\pi}{6} d^3 = 1,5 10^{-24} \text{ m}^3$$

Les nanoparticules entourées de PMMA ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) présentent une perte de masse de matière organique W_2 de 94 %. Les nanoparticules entourées de polystyrène ($\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$) présentent une perte de masse W_2 égale à 93,5 %. Le volume de la coquille de polymère est déterminée par :

$$V_{\text{coquille}} = \frac{m_{\text{coquille}}}{\rho_{\text{coquille}}} = \frac{m_{\text{particule}}}{\rho_{\text{coquille}}} \left(\frac{100}{100 - W_2} \right) = \frac{\rho_{\text{particule}} V_{\text{particule}}}{\rho_{\text{coquille}}} \left(\frac{100}{100 - W_2} \right)$$

Ainsi le diamètre total d'une nanoparticule enrobée par une coquille de polymère s'écrit :

$$\text{Diamètre total de l'objet} = \left[\frac{6}{\pi} (V_{\text{particule}} + V_{\text{coquille}}) \right]^{-3}$$

Pour une nanoparticule enrobée de PMMA ou le polystyrène, le diamètre total est de 59,5 nm et 60,6 nm respectivement.

Références bibliographiques

-
- ¹ Matyjaszewski K., Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 2921-2990.
- ² Fischer H., The persistent radical effect in “living” radical polymerization, *Macromolecules*, 1997, 30, 5666-5672.
- ³ Ohno K., Koh K., Tsujii Y., Fukuda T., Synthesis of Gold Nanoparticles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2002, 35, 8989-8993.
- ⁴ Von Werne T., Patten T. E., Preparation of Structurally Well-Defined Polymer-Nanoparticles Hybrids with Controlled/Living Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 7409-7410.
- ⁵ Von Werne T., Patten T. E., Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles : A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/ »Living » Radical Polymerizations from Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 7497-7505.
- ⁶ Pyun J., Jia S., Kowalewski T., Patterson G. D., Matyjaszewski K., Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles: Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Morphology of Hybrid Nanoparticle Ultrathin Films, *Macromolecules*, 2003, 36, 5094-5104.
- ⁷ Ohno K., Morinaga T., Koh K., Tsujii Y., Fukuda T., Synthesis of Monodisperse Silica Particles Coated with Well-Defined, High-Density Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2005, 38, 2137-2142.
- ⁸ Carrot G., Diamanti S., Manuszak M., Charleux B., Vairon J.-P., Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate from Silica Nanoparticles, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 4294-4301.
- ⁹ Pyun J., Matyjaszewski K., Kowalewski T., Savin D., Patterson G., Kickelbick G., Huesing N., Synthesis of Well-Defined Block Copolymers Tethered to Polysilsesquioxane Nanoparticles and Their Nanoscale Morphology on Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 9445-9446.
- ¹⁰ Wang T.-L., Ou C.-C., Yang C.-H., Synthesis and Properties of Organic/Inorganic Hybrid Nanoparticles Prepared Using Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109, 3421-3430.
- ¹¹ Raghuraman G. K., Rühle J., Dhamodharan R., Grafting of PMMA brushes on titania nanoparticulate surface via surface-initiated conventional radical and « controlled » radical polymerization (ATRP), *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10, 415-427.
- ¹² Kobayashi M., Matsuno R., Otsuka H., Takahara A., Precise surface structure control of inorganic solid and metal oxide nanoparticles through surface-initiated radical polymerization, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, 7, 617-628.
- ¹³ Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A., Polystyrene- and Poly(3-vinylpyridine)-Grafted Magnetite Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2004, 37, 2203-2209.
- ¹⁴ Raghuraman G. K., Dhamodharan R., Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate from Magnetite Nanoparticles at Ambient Temperature, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6, 2018-2024.
- ¹⁵ Babu K., Dhamodharan R., Grafting of Poly(methyl methacrylate) Brushes from Magnetite Nanoparticles Using a Phosphonic Acid Based Initiator by Ambient Temperature Atom Transfer Radical Polymerization (ATATRP), *Nanoscale Res. Lett.*, 2008, 3, 109-117.

- ¹⁶ Babu K., Dhamodharan R., Synthesis of Polymer Grafted Magnetite Nanoparticle with the Highest Grafting Density via Controlled Radical Polymerization, *Nanoscale Res. Lett.*, 2009, 4, 1090-1102.
- ¹⁷ Garcia I., Zafeiropoulos N. E., Janke A., Tercjak A., Eceiza A., Stamm M., Mondragon I., Functionalization of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with Poly(methyl methacrylate) Brushes Via Grafting-From Atom Transfer Radical polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, 2007, 45, 925-932.
- ¹⁸ Garcia I., Tercjak A., Zafeiropoulos N. E., Stamm M., Mondragon I., Generation of Core/Shell Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with Polystyrene Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, 2007, 45, 4744-4750.
- ¹⁹ Marutani E., Yamamoto S., Ninjbadgar T., Yoshinobu T., Fukuda T., Takano M., Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles, *Polymer*, 2004, 45, 2231-2235.
- ²⁰ Wang Y., Teng X., Wang J.-S., Yang H., Solvent-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Fe₂O₃@Polystyrene Core-Shell Nanoparticles, *Nano Lett.*, 2003, 3, 789-793.
- ²¹ Gravano S. M., Dumas R., Liu K., Patten T. E., Methods for the Surface Functionalization of γ -Fe₂O₄ Nanoparticles with Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization and the Formation of Core-Shell Inorganic-Polymer Structures, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 3675-3688.
- ²² Bai Y., Teng B., Chen S., Chang Y., Li Z., Preparation of Magnetite Nanoparticles Coated with an Amphiphilic Block Copolymer: A potential Drug Carrier with a Core-Shell-Corona Structure for Hydrophobic Drug Delivery, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, 27, 2107-2112.
- ²³ Lattuada M., Hatton T. A., Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles, *Langmuir*, 2007, 23, 2158-2168.
- ²⁴ Fan Q.-L., Neoh K.-G., Kang E.-T., Shuter B., Wang S.-C., Solvent-free atom transfer radical polymerization for the preparation of poly(poly(ethyleneglycol) monomethacrylate)-grafted Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis, characterization and Cellular uptake, *Biomaterials*, 2007, 28, 5426-5436.
- ²⁵ Yan W., Yuan J., Zhou L., Wu S., Hong W., Fe₃O₄@poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(ϵ -caprolactone) magnetic nanoparticles with branched brush polymeric shell, *Polymer*, 2010, 51, 2540-2547.
- ²⁶ Parvin S., Matsui J., Sato E., Miyashita T., Side-chain effect on Langmuir-Blodgett film properties of poly(N-alkylmethacrylamide)-coated magnetic nanoparticle, *J. of Colloid and Interface Science*, 2007, 313, 128-134.
- ²⁷ Douadi-Masrouki S., Frka-Petesic B., Save M., Charleux B., Cabuil V., Sandre O., Incorporation of magnetic nanoparticles into lamellar polystyrene-b-poly(n-butyl methacrylate) diblock copolymer films : Influence of the chain end-groups of nanostructuration, *Polymer*, 2010, 51, 4673-4685.
- ²⁸ Ninjbadgar T., Yamamoto S., Fukuda T., Synthesis and magnetic properties of the γ -Fe₂O₄/poly(methyl methacrylate)-core/shell nanoparticles, *Solid State Sciences*, 2004, 6, 879-885.
- ²⁹ Sun Y., Ding X., Zheng Z., Cheng X., Hu X., Peng Y., Surface initiated ATRP in the synthesis of iron oxide/polystyrene core/shell nanoparticles, *European Polymer Journal*, 2007, 43, 762-772.
- ³⁰ Hu F., Neoh K. G., Cen L., Kang E.-T., Cellular Response to Magnetic Nanoparticles „PEGylated“ via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Biomacromolecules*, 200-, 7, 809-816.
- ³¹ George M. K., Veregin R. P. N., Kanzmaier P. M., Saban M., Narrow Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process-Rate Enhancement, *Macromolecules*, 1994, 27, 7228- 7229.

³² Odell P. G., Veregin R. P. N., George M. K., Rate Enhancement of Living Free-Radical Polymerizations by an Organic Acid Salt, *Macromolecules*, 1995, 28, 8453– 8455.

³³ Jiaming Z., Rui L., Jianying H., Jiayan C., Xurong L., Yutai L., Yousi Z., A Novel Rate-Accelerating Additive for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *J. Polym Sci Part A : Polym. Chem.*, 2007, 45, 4082-4090.

³⁴ Sunday D., Curras-Medina S., Green D. L., *Macromolecules*, 2010, 43, 4871- 4878.

³⁵ Wang W., Cao H., Zhu G., Wang P., A Facile Strategy to Modify TiO₂ Nanoparticles via Surface-Initiated ATRP of styrene, *Journal of Polymer Science: Part A: Polym. Scie.*, 2010, 48, 1782-1790.

³⁶ Schmidt R., Schmutz M., Mathis A., Decher G., Rawiso M., Mesini Ph. J., New synthetic oligomide gelators: structured study by X-ray and neutron scattering, *Langmuir*, 2002, 18, 7167-7173.

Chapitre 5 :

Propriétés physiques des matériaux hybrides

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux modifications des propriétés des polymères suite à l'introduction de nanoparticules. Avant cela, nous avons contrôlé par diffraction de rayons X que les nanoparticules de ferrite de cobalt restent cristallisées après le greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules. De même, nous avons vérifié par des mesures de magnétométrie à échantillon vibrant (Foner) que les nanoparticules conservent leurs propriétés magnétiques lorsque celles-ci sont recouvertes par une couche organique. Ainsi, nous avons mesuré l'aimantation à température ambiante du ferrite de cobalt pur (CoFe_2O_4), du ferrite de cobalt après le greffage de l'amorceur de polymérisation (Amorceur/ CoFe_2O_4 , 11 % de matière organique) et de l'échantillon de polystyrène greffé à la surface du ferrite de cobalt (Polystyrène/ CoFe_2O_4 , 65 % de matière organique) (figure 81). L'aimantation à saturation est déterminée d'après la masse d'échantillon analysée, en retranchant la contribution organique présente à la surface des nanoparticules (amorceur de polymérisation, polymères) calculée à partir des analyses thermogravimétriques.

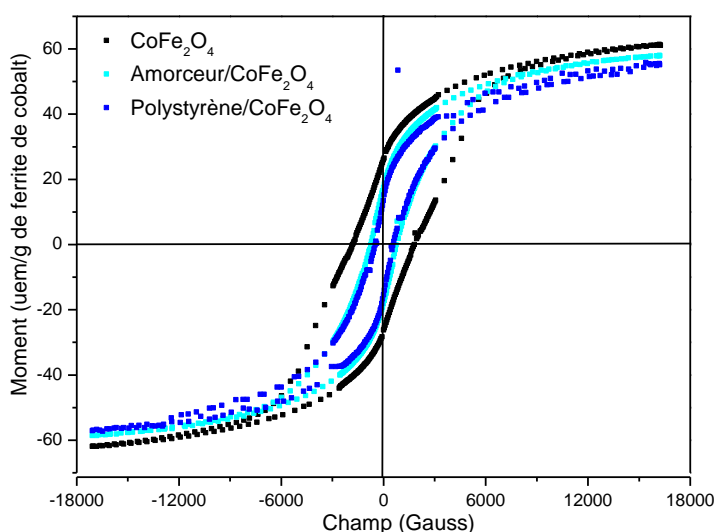


Figure 81 : Cycles d'aimantation déterminés par magnétométrie à échantillon vibrant (foner) à température ambiante du ferrite de cobalt CoFe_2O_4 , du ferrite de cobalt fonctionnalisé avec l'amorceur de polymérisation (Amorceur/ CoFe_2O_4 , 11 % de matière organique), et de l'échantillon de polystyrène greffé à la surface du ferrite de cobalt (Polystyrène/ CoFe_2O_4 , 65 % de matière organique).

Nous constatons que la valeur de l'aimantation à saturation du ferrite de cobalt entouré d'une couche organique (amorceur de polymérisation et polystyrène) est globalement comparable à celle du ferrite de cobalt pur, à la précision de la pesée de l'échantillon analysé et de la

détermination de la contribution organique présente à la surface des nanoparticules obtenue par analyse thermogravimétrique. La valeur de l'aimantation à saturation du ferrite de cobalt pur est de 61 uem/g, elle est de 58 uem/g pour le ferrite de cobalt entouré d'amorceur et de 55 uem/g pour le matériau hybride Polystyrène/CoFe₂O₄. Les propriétés magnétiques du ferrite de cobalt sont donc conservées après le greffage de l'amorceur et la polymérisation du styrène à la surface des nanoparticules.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les caractérisations physiques effectuées sur les matériaux hybrides polymère/nanoparticules. Afin d'étudier l'effet des nanoparticules sur les propriétés des polymères, des mesures mécaniques (nano-indentations, nanorayures), de rhéologie et de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées. Notre objectif est de mettre en évidence les paramètres qui influencent les propriétés physiques des matériaux hybrides par rapport aux propriétés des polymères ou des nanoparticules. A priori, la nature et la quantité des nanoparticules, la nature de l'interaction entre les nanoparticules et le polymère ainsi que l'état de dispersion des nanoparticules dans le polymère devraient jouer un rôle dans la modification des propriétés physiques.

Pour rappel, les matériaux hybrides nommés Polymère+Nanoparticules ont été préparés par polymérisation du monomère en présence des nanoparticules de CoFe₂O₄, TiO₂ et α -Fe₂O₃. Ces matériaux hybrides présentent une séparation de phase entre les nanoparticules agrégées d'un côté et le polymère de l'autre. Les matériaux hybrides nommés Polymère/Nanoparticules ont été préparés par la méthode « grafting from » : les chaînes polymères sont greffées de manière covalente à la surface des nanoparticules. Alors que les chaînes polymères sont greffées autour des agrégats de nanoparticules de CoFe₂O₄, TiO₂ et α -Fe₂O₃, chaque nanoparticule de γ -Fe₂O₃ est entourée par une couronne de polymère. Dans chaque cas, le polymère est soit du polystyrène, soit du polyméthacrylate de méthyle. Nous discuterons tout d'abord des propriétés thermiques puis des propriétés rhéologiques et enfin des propriétés mécaniques des différents matériaux hybrides.

I. Propriétés thermiques

Il est connu que les températures de transition vitreuse des polymères peuvent être modifiées par la présence de charges inorganiques. Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter

les différents paramètres qui peuvent influencer la température de transition vitreuse du polymère. Nous présenterons ensuite les températures de transition vitreuse des matériaux hybrides que nous avons synthétisés.

1. Etat de l'art

L'évolution des températures de transition vitreuse des polymères en présence de nanoparticules a fait l'objet, depuis une dizaine d'années, de nombreuses études qui montrent que la présence d'une petite quantité de nanoparticules peut suffire à modifier la température de transition vitreuse du polymère. Ainsi, Zhang et al.¹ ont montré que la présence de 1 % en volume de nanoparticules de SiO₂, ou de TiO₂ (avec ou sans modification de la surface) ou encore d'Al₂O₃ a permis d'augmenter la température de transition vitreuse du polyamide de 10°C. Ce même phénomène a été observé par Kontou et al.² ; la température de transition vitreuse du polyéthylène linéaire basse densité présente une augmentation de 25°C en présence de 10 % en poids de nanoparticules de SiO₂. Cette augmentation des températures de transition vitreuse a été associée à une réduction de la flexibilité des chaînes polymères imposée par la présence des nanoparticules.

La température de transition vitreuse varie également avec la quantité de charges ajoutées dans le polymère. Li et al.³ ont observé une augmentation de la température de la transition vitreuse avec l'augmentation du taux de silice dans du polyéthylène téréphtalate (6°C pour un taux de charge de 3,5 % en poids). Malucelli et al.⁴ ont préparé par la méthode sol-gel un matériau hybride polymère/SiO₂ dont la température de transition vitreuse augmente avec la quantité de composé inorganique.

Une interaction attractive ou répulsive entre la surface des nanoparticules et les chaînes polymères altère la mobilité de ces dernières au niveau de l'interface polymère/nanoparticules. Des études récentes ont révélé que la température de transition vitreuse est supérieure à celle du polymère pur lorsque l'interaction entre le polymère et les charges est attractive alors que l'inverse est observé lorsque l'interaction est répulsive.^{5,6} L'influence de l'interaction entre la silice et le polymère sur la température de transition vitreuse du matériau hybride a été étudiée. Sangermano et al.⁵ ont lié par des interactions fortes les nanoparticules de silice avec le polymère par l'intermédiaire d'un agent de couplage, le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane. La température de transition vitreuse augmente avec la quantité de matière inorganique. Hamming et al.⁶ ont mélangé du PMMA

avec des nanoparticules de TiO_2 . Dans un cas, la surface des nanoparticules de TiO_2 a été modifiée par un agent de couplage dit « biomimétique ». Les auteurs ont montré que lorsque la surface des nanoparticules est modifiée, la température de transition vitreuse augmente par rapport au polymère pur. Par contre, lorsque la quantité de nanoparticules non modifiées augmente, la température de transition vitreuse diminue. En effet, les nanoparticules non modifiées ont une interaction répulsive avec le polymère, il y a donc une augmentation de la mobilité des chaînes polymères près des particules. Par conséquent, la température de transition vitreuse diminue. Dans le cas des nanoparticules modifiées, il y a une interaction attractive entre les charges et le polymère entraînant une diminution de la mobilité moléculaire du polymère, d'où une augmentation de la température de transition vitreuse. Qiu et al.⁷ ont préparé par voie sol-gel des matériaux hybrides PMMA/ SiO_2 . Dans un premier cas, le polymère a été fonctionnalisé à son extrémité par un triméthoxysilane, alors que dans un deuxième cas, le polymère n'a pas été fonctionnalisé. La fonctionnalisation du PMMA a permis de lier de manière covalente le polymère et la silice et d'obtenir un matériau homogène. Alors que le matériau PMMA non fonctionnalisé/ SiO_2 présente la même température de transition vitreuse que le PMMA pur, le matériau PMMA fonctionnalisé/ SiO_2 présente, quant à lui, une augmentation de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la quantité de SiO_2 . Cependant, au-delà de 43 % en poids de SiO_2 , la température de transition vitreuse disparaît. Ce même phénomène a été observé par Coltrain et al.⁸ Ils ont expliqué ce phénomène par une diminution de la mobilité des chaînes due à une augmentation progressive du confinement du polymère par le réseau de silice.

Certains auteurs ont mis en évidence l'influence d'autres paramètres sur la température de transition vitreuse tels que la qualité de la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, l'état d'agglomération, la distance entre les particules et la taille des nanoparticules. Bansal et al.⁹ ont observé une diminution de la température de transition vitreuse quand la distance entre les nanoparticules de SiO_2 dans le polystyrène diminue.

Nous allons présenter les températures de transition vitreuse des matériaux hybrides.

2. Mesures des températures de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse des échantillons ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC modulée). Les analyses ont été réalisées avec un appareil TA-Instruments Q1000 sous atmosphère inerte (azote). Nous avons effectué deux cycles de

chauffage/refroidissement à 5°C/min puis un chauffage à 2°C/min dans un domaine de température compris entre 70 et 120°C pour les échantillons de polystyrène et entre 90 et 140°C pour les échantillons de PMMA.

Les tableaux 27 et 28 présentent la température de transition vitreuse (T_g) des matériaux hybrides, ainsi que celle des polymères purs (polystyrène et polyméthacrylate de méthyle (PMMA)). Pour les matériaux hybrides nommés Polymère+Nanoparticules, la polymérisation du monomère a été conduite en présence de nanoparticules pures. Les matériaux hybrides nommés Polymère/Nanoparticules ont été préparés par la méthode « grafting from » : les chaînes polymères sont greffées de manière covalente à la surface des nanoparticules. Alors que les nanoparticules de CoFe₂O₄, TiO₂ et α-Fe₂O₃ forment des agrégats dans le polymère, les nanoparticules de γ-Fe₂O₃ sont bien séparées les unes des autres. De plus, chaque échantillon se distingue des autres par la masse molaire des chaînes polymères, la nature et la quantité de nanoparticules dans le polymère, ainsi que par l'interaction entre le polymère et les nanoparticules (liaison covalente ou simple mélange).

Echantillons	Mn (10 ⁴ g/mol)	charges (% masse)	charges (% volume)	Tg (°C)
Polystyrène	1,0	\	\	98
Polystyrène	43,0	\	\	107
Polystyrène+CoFe ₂ O ₄	1,4	11,4	2,5	100
Polystyrène+α-Fe ₂ O ₃	1,4	19,4	4,6	92
Polystyrène+TiO ₂	\	39,1	14,0	94
Polystyrène/CoFe ₂ O ₄	\	34,5	9,5	101
Polystyrène/TiO ₂	\	46,2	17,9	106
Polystyrène/TiO ₂	63,1	18,2	5,3	106
Polystyrène/γ-Fe ₂ O ₃	29,7	10,8	2,4	106

Tableau 27 : Température de transition vitreuse (T_g) du polystyrène pur, des mélanges Polystyrène + Nanoparticules et des chaînes de polystyrène greffées à la surface des nanoparticules (Polystyrène/Nanoparticules), en fonction de la masse molaire Mn des chaînes polymères et de la proportion massique et volumique de nanoparticules dans le matériau.

Echantillons	Mn (10 ⁴ g/mol)	charges (% masse)	charges (% volume)	Tg (°C)
PMMA	2,6	\	\	125
PMMA	3,0	\	\	125
PMMA	3,6	\	\	126
PMMA	12,1	\	\	128
PMMA+CoFe ₂ O ₄	2,6	2,4	0,6	124
PMMA+CoFe ₂ O ₄	11,7	0,2	0,04	122
PMMA+ α -Fe ₂ O ₃	2,8	16,3	4,3	125
PMMA+TiO ₂	2,1	20,6	7,0	124
PMMA+TiO ₂	2,2	22,8	7,9	125
PMMA+TiO ₂	2,3	47,0	20,5	123
PMMA+TiO ₂	11,8	10,3	3,2	124
PMMA/CoFe ₂ O ₄	53,4	13,9	3,5	121
PMMA/CoFe ₂ O ₄	64,9	10,7	2,7	127
PMMA/ α -Fe ₂ O ₃	70,6	3,3	0,8	125
PMMA/TiO ₂	34,6	22,9	7,9	121
PMMA/TiO ₂	58,5	9,9	3,1	126
PMMA/TiO ₂	109,0	3,4	1,0	121
PMMA/ γ -Fe ₂ O ₃	12,3	9,5	2,4	127

Tableau 28 : Température de transition vitreuse (Tg) du polyméthacrylate de méthyle pur (PMMA), des mélanges PMMA + Nanoparticules et des chaînes de PMMA greffées à la surface des nanoparticules (PMMA/Nanoparticules), en fonction de la masse molaire Mn des chaînes polymères et de la proportion massique et volumique de nanoparticules dans le matériau.

Nous constatons que la température de transition vitreuse des polymères purs augmente avec la masse molaire (Mn). La température de transition vitreuse du polystyrène est égale à 98 et 107°C pour une masse molaire de 1.10⁴ et 43.10⁴ g/mol respectivement (tableau 27). La température de transition vitreuse du polyméthacrylate de méthyle est comprise entre 125°C et 128°C pour une masse molaire comprise entre 2,6.10⁴ et 12,1.10⁴ g/mol (tableau 28).

Les résultats obtenus pour les matériaux hybrides (Polymère+Nanoparticules et Polymère/Nanoparticules) montrent que la température de transition vitreuse est modifiée de quelques degrés par rapport à celle du polymère pur. Étant donné que les échantillons présentent des différences sur plusieurs paramètres (masse molaire des chaînes polymères, nature et quantité des nanoparticules, nature de l'interaction nanoparticule-polymère, état de dispersion des nanoparticules dans le polymère), nous n'avons pas pu comparer directement les échantillons entre eux afin de déterminer l'influence de chaque paramètre sur la température de transition vitreuse pour une masse molaire donnée. Cependant, nous avons tout de même pu observer certaines tendances.

Nous constatons que pour une masse molaire comparable, la température de transition vitreuse des matériaux hybrides Polymère+Nanoparticules a tendance à être inférieure à celle du polymère pur, hormis pour les échantillons Polystyrène+CoFe₂O₄ et PMMA+ α -Fe₂O₃. Ainsi, si nous comparons l'échantillon de PMMA pur ($M_n = 2,6 \cdot 10^4$ g/mol) avec l'échantillon PMMA+CoFe₂O₄ ($M_n = 2,6 \cdot 10^4$ g/mol, CoFe₂O₄ = 0,6 % en volume), nous constatons que pour une masse molaire comparable, la présence de 0,6 % en volume de nanoparticules de CoFe₂O₄ entraîne une diminution de 1,3°C de la température de transition vitreuse par rapport à celle du polymère pur (tableau 28). D'après les études bibliographiques, la diminution de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par une faible interaction entre les nanoparticules et le polymère. Dans le cas des matériaux hybrides Polymère+Nanoparticules, les nanoparticules sont simplement mélangées au polymère, il n'y a donc pas de fortes interactions entre les deux composants et une séparation de phase entre les nanoparticules et le polymère a été observé précédemment sur les images microscopiques.

En ce qui concerne les matériaux hybrides Polymère/Nanoparticules dans lesquels le polymère est greffé de manière covalente à la surface des nanoparticules, nous nous attendons à ce que la température de transition vitreuse soit supérieure à celle du polymère pur. En effet, des études récentes^{5,6} ont révélé que la température de transition vitreuse est supérieure à celle du polymère pur lorsque l'interaction entre le polymère et les charges inorganiques est attractive. Cette modification a été associée à une réduction de la flexibilité des chaînes polymères imposée par la présence des nanoparticules. Nous n'avons pas pu comparer les matériaux hybrides Polymère/Nanoparticules avec le polymère pur étant donné que les masses molaires des polymères greffés sur les nanoparticules sont beaucoup plus élevées que celles des polymères purs. Cependant, nous constatons que malgré des masses molaires supérieures

pour les polymères greffés, la température de transition vitreuse des matériaux Polymère/Nanoparticules est inférieure à celle du polymère pur.

Pour les matériaux hybrides Polymère+Nanoparticules et Polymère/Nanoparticules, nous n'avons pas pu établir de relation entre la nature, la quantité de nanoparticules dans le matériau hybride et la température de transition vitreuse.

3. Conclusion

Ainsi, nous constatons que la température de transition vitreuse du polymère a tendance à diminuer suite à l'incorporation de nanoparticules. Lorsque les nanoparticules sont mélangées au polymère, la diminution de la température de transition vitreuse par rapport à celle du polymère pur s'explique par une faible interaction entre les deux composants. Lorsque le polymère est greffé de manière covalente à la surface des nanoparticules, la température de transition vitreuse est inférieure à celle du polymère pur, malgré des masses molaires supérieures pour le polymère greffé. Les masses molaires étant différentes d'un échantillon à l'autre, ceci a rendu l'interprétation des résultats difficile. Afin de pouvoir déterminer de façon précise le rôle de chaque paramètre (nature et quantité des nanoparticules, nature de l'interaction nanoparticule-polymère, état de dispersion des nanoparticules) sur la température de transition vitreuse, il serait intéressant de synthétiser de nouveaux échantillons de matériaux hybrides de composition variée et possédant des masses molaires comparables.

II. Propriétés rhéologiques

La rhéologie consiste à étudier le comportement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte appliquée. De nombreuses études ont montré que la présence de nanoparticules dans une matrice polymère a un effet sur le module de conservation aux faibles fréquences. Nous allons tout d'abord présenter l'état de l'art en ce qui concerne le comportement rhéologique de matériaux hybrides Polymère/Nanoparticules. Ensuite, nous présenterons le comportement rhéologique des matériaux hybrides que nous avons synthétisé. Quelques rappels sur les mesures rhéologiques, l'obtention des modules de conservation (ou d'élasticité) G' et de perte G'' sont présentés en annexe.

1. Etat de l'art

Förster et al.¹⁰ ont étudié le comportement rhéologique de matériaux hybrides polystyrène/Fe₃O₄. Les nanoparticules de 5,4 nm de diamètre ont été synthétisées en grande quantité par décomposition thermique¹¹ et les chaînes de polystyrène enrobant les nanoparticules ont été greffées par la méthode « grafting to ». Les auteurs ont ensuite mélangé un certain pourcentage (compris entre 0 et 100 %) du matériau hybride polystyrène/Fe₃O₄ dans une matrice de polystyrène. Ceci correspond à une fraction volumique de nanoparticules comprise entre 0 et 8,9 %. Le polystyrène constituant la matrice et le polystyrène greffé à la surface des nanoparticules ont été synthétisés de la même façon et possèdent la même masse molaire. Les mesures de rhéologie ont été conduites à une température de 100°C correspondant à la température de transition vitreuse de la matrice polymère. Pour des fréquences élevées, aucun effet de la présence de nanoparticules n'est observé sur le module d'élasticité, même pour des fractions volumiques élevées. Par contre, aux faibles fréquences, le module d'élasticité augmente avec la fraction volumique des nanoparticules. Cet effet est d'autant plus marqué lorsque la température augmente. L'augmentation du module de conservation avec l'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules est liée à la réduction de mobilité des chaînes polymères causées par la présence des nanoparticules.

Mondragon et al.¹² ont mélangé des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques dans une matrice de copolymère polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène avec un pourcentage de 1, 2 et 4 % en volume de nanoparticules. Dans un cas, les nanoparticules ont été préalablement modifiées par le greffage de chaînes de polystyrène à la surface des oxydes. Dans un autre cas, les nanoparticules d'oxyde de fer n'ont pas été modifiées. Les études de rhéologie montrent que, dans les deux cas, l'augmentation de la quantité de nanoparticules dans la matrice de copolymère conduit à l'augmentation des modules de conservation G' et de perte G''. Cependant, pour une quantité de nanoparticules équivalente, les modules G' et G'' sont plus élevés dans le cas où des chaînes de polystyrènes sont greffées à la surface des nanoparticules par rapport aux nanoparticules non modifiées. Ceci a été attribué à une meilleure interaction entre les nanoparticules modifiées par les chaînes de polystyrène et la matrice.

Beyou et al.¹³ ont greffé par la méthode « grafting from » du polystyrène à la surface de nanoparticules de silice. Après avoir dispersé le matériau hybride Polystyrène/SiO₂ dans une matrice de polystyrène, ils ont étudié l'influence de la masse molaire et de la densité de

greffage des chaînes polymères sur les propriétés viscoélastiques du matériau hybride. Ils ont montré que les chaînes polymères greffées à la surface des nanoparticules entraînent une répulsion stérique entre les particules de silice empêchant la formation d'un réseau de silice dans la matrice de polymère.

Peyrelasse et al.¹⁴ ont greffé des chaînes de polyacrylate de butyle à la surface de nanoparticules de silice. Ils ont ensuite mélangé les nanoparticules greffées dans une matrice de polyacrylate de butyle de façon à obtenir une fraction volumique de silice comprise entre 1,8 et 4,7 %. L'introduction des nanoparticules greffées dans une matrice polymère a conduit à l'apparition d'un comportement rhéologique secondaire à faible fréquence. Ainsi, pour de faibles quantités de silice (1,8 %), ils ont observé une relaxation secondaire qu'ils ont attribuée à la diffusion de particules dans la matrice polymère. En augmentant le pourcentage de silice jusqu'à une valeur critique, ils ont observé un comportement de gel. Pour une concentration de silice supérieure (4,7 %), le composite présente un comportement solide à faible fréquence. Une corrélation quantitative entre le comportement rhéologique d'un côté, et les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'un autre côté, a conduit à l'idée que le comportement viscoélastique des polymères chargés est gouverné par l'organisation spatiale des charges dans la matrice polymère.

2. Préparation des échantillons et mesures de rhéologie

Nous avons effectué des mesures de rhéologie sur les matériaux hybrides avec un rhéomètre ARES à déformation contrôlée à l'Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM) en collaboration avec René Muller et Christophe Melart.

Auparavant, nous avons préparé les échantillons sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 1,8 mm d'épaisseur. Pour cela, le matériau sous forme de poudre (500 mg) est introduit dans un moule puis est pressé à 50 bars. L'échantillon est placé entre deux plans de 8 mm de diamètre (géométrie plan-plan). L'échantillon est positionné sur le plateau inférieur du rhéomètre et le plateau supérieur est abaissé à une distance de 1,3 mm du plateau inférieur. Cette distance entre les deux plateaux est appelée « gap ». Nous avons effectué des mesures de déformation oscillatoire (cisaillement dynamique). La partie inférieure impose une déformation constante de 5 % à l'échantillon, dans une gamme de fréquences de 100 à 0,01 rad/s, et une température de 210°C. Un capteur situé sur la partie supérieure mesure le module

résultant, qui est caractérisé par deux grandeurs : le module de conservation (ou d'élasticité) G' et le module de perte G'' .

3. Résultats

Nous avons effectué les tests sur deux séries de matériaux hybrides : pour la première série (PMMA/Nanoparticules), le polymère est greffé à la surface des nanoparticules par la méthode « grafting from » ; pour la deuxième série (PMMA+Nanoparticules), le polymère est synthétisé en présence de nanoparticules pures. Pour chaque série, la nature, la concentration et l'état de dispersion des nanoparticules ainsi que la masse molaire du polymère est différente. Pour tous les échantillons, le polymère est du PMMA et la quantité de nanoparticules est inférieure à 3 % en volume. Afin d'étudier l'effet des nanoparticules sur les propriétés rhéologiques du matériau, nous avons également effectué les mesures sur du PMMA pur. Le tableau 29 présente les différents échantillons que nous avons caractérisés.

Echantillons	Mn (g/mol)	quantité de nanoparticules (% vol.)
PMMA	59 000	\
PMMA	120 000	\
PMMA+TiO ₂	120 000	3
PMMA+CoFe ₂ O ₄	120 000	0,5
PMMA/TiO ₂	580 000	3
PMMA/CoFe ₂ O ₄	650 000	3
PMMA/ α -Fe ₂ O ₃	710 000	1
PMMA/ γ -Fe ₂ O ₃	120 000	2,5

Tableau 29 : Récapitulatif des échantillons.

Les mesures de rhéologie ont été conduites à une température supérieure à la température de transition vitreuse du PMMA, à 210°C. Contrairement aux études de rhéologie présentées dans la bibliographie, les échantillons n'ont pas été mélangés avec une matrice de polymère libre.

Afin d'étudier l'effet de la présence des nanoparticules sur le comportement rhéologique des matériaux hybrides, nous avons tout d'abord mesuré le comportement viscoélastique du polymère pur. La figure 82 présente les modules de conservation G' et de perte G'' du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en fonction de la fréquence ω . Les masses molaires des échantillons sont de 59 000 et 120 000 g/mol.

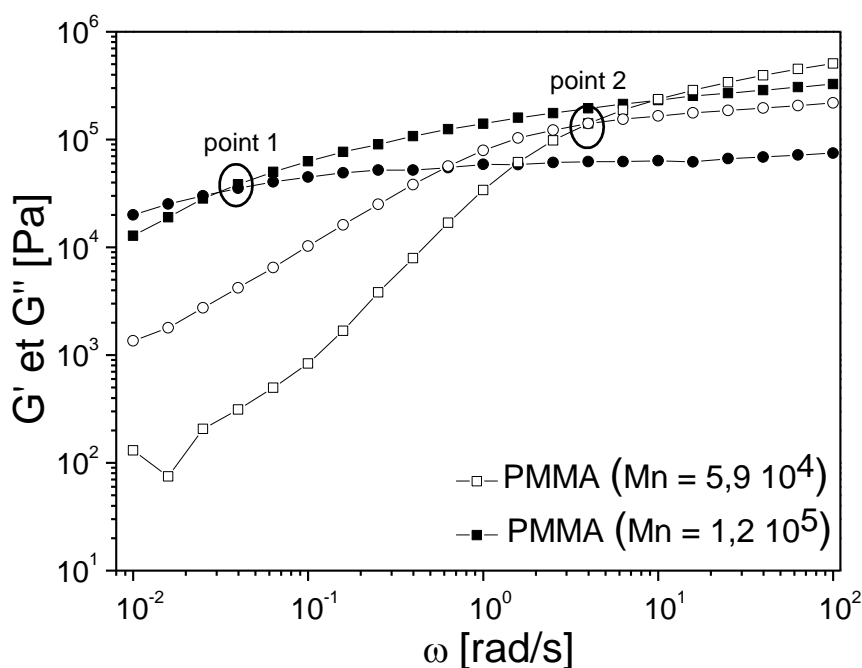


Figure 82 : Variation des modules de conservation G' (■) et de perte G'' (●) du PMMA de masse molaire $M_n = 59\,000$ g/mol (□ et ○) et $M_n = 120\,000$ g/mol (■ et ●) en fonction de la fréquence ω , à une température de 210°C.

L'influence de la longueur des chaînes polymères sur les modules de conservation et de perte est bien établie. Théoriquement, plus les chaînes sont longues, plus le plateau caoutchoutique est étendu et la zone d'écoulement terminale décalée vers les basses fréquences. C'est ce que nous pouvons observer sur la figure 82 : le point d'intersection 1 entre les courbes des modules de conservation G' et de perte G'' de l'échantillon de PMMA de masse molaire égale à 120 000 g/mol se situe à une fréquence de 4×10^{-2} rad/s alors que le point d'intersection 2 de l'échantillon PMMA de masse molaire égale à 59 000 g/mol se situe à une fréquence de 4 rad/s.

Sur la figure 83, nous avons représenté le module de conservation G' des différents échantillons en fonction de la fréquence ω .

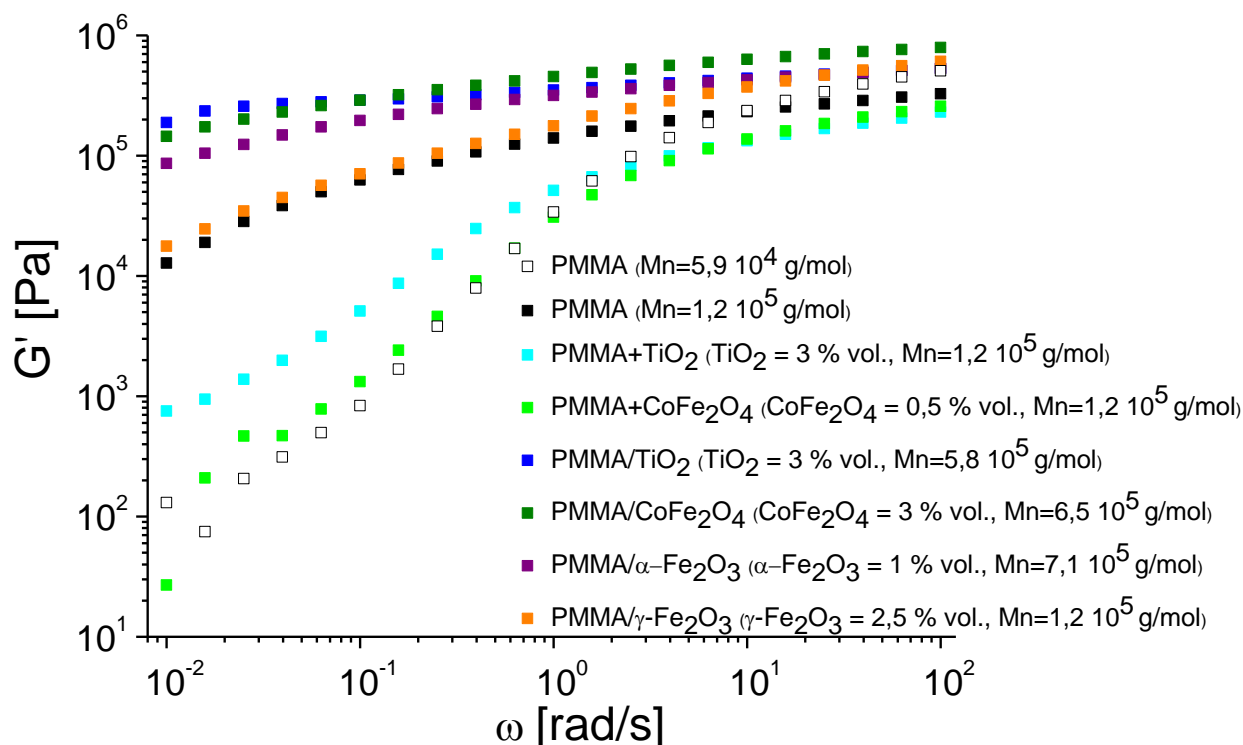


Figure 83 : Variation du module de conservation G' du polyméthacrylate de méthyle pur (PMMA), des mélanges PMMA + Nanoparticules et des chaînes de PMMA greffées à la surface des nanoparticules (PMMA/Nanoparticules), en fonction de la fréquence ω , à une température de 210°C.

Pour des fréquences élevées, la présence de nanoparticules a peu d'effet sur le module de conservation (figure 83). Par contre, aux faibles fréquences, la présence des nanoparticules semble avoir un effet considérable sur le module de conservation.

Nous allons tout d'abord observer le comportement des échantillons de polymère mélangé aux nanoparticules pures (PMMA+Nanoparticules). A faible fréquence, les échantillons PMMA+TiO₂ et PMMA+CoFe₂O₄ ont un module de conservation bien inférieur à celui du PMMA pur de même masse molaire ($M_n = 120\,000$ g/mol). Par contre, l'allure de la courbe des échantillons de polymère mélangé aux nanoparticules est proche de celle du PMMA pur de masse molaire inférieure ($M_n = 59\,000$ g/mol). Sur la figure 84, nous avons représenté le

module de conservation G' et le module de perte G'' des échantillons de polymère mélangé aux nanoparticules et du polymère pur.

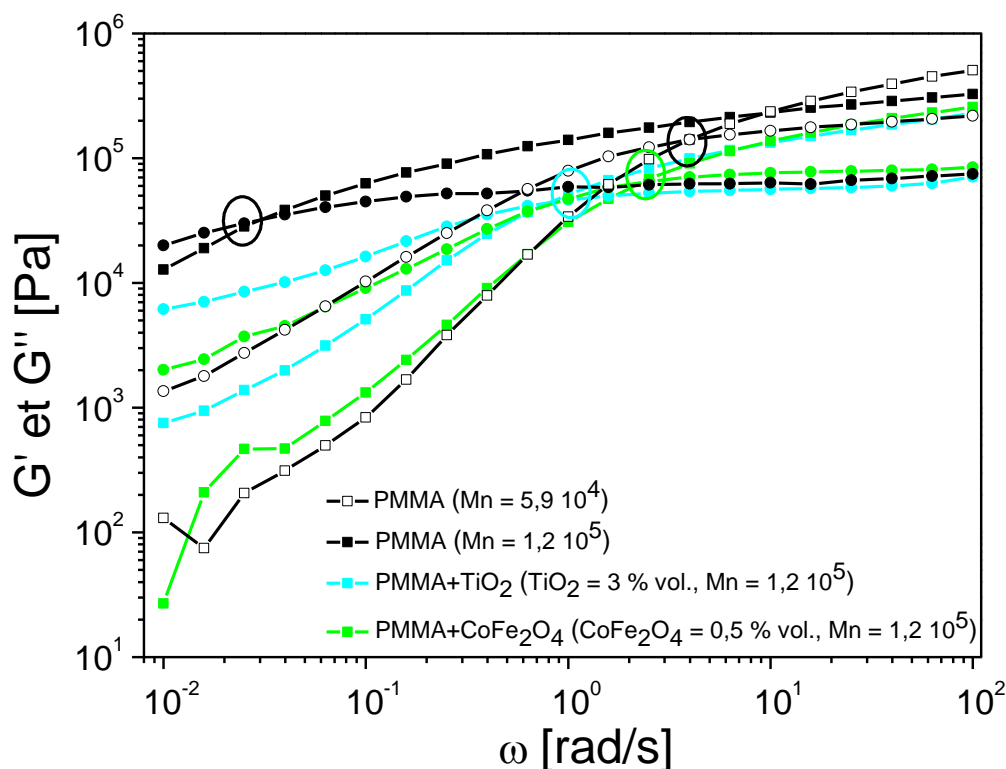


Figure 84 : Variation des modules de conservation G' (■) et de perte G'' (●) du polyméthacrylate de méthyle pur (PMMA) et des mélanges PMMA + Nanoparticules, en fonction de la fréquence ω , à une température de 210°C.

Nous pouvons observer sur la figure 84 que les échantillons de polymère mélangé aux nanoparticules pures présentent une zone d'écoulement terminale décalée vers les hautes fréquences par rapport au PMMA pur de même masse molaire ($M_n = 1,2 \cdot 10^5$ g/mol). Ainsi le comportement des modules de conservation G' et de perte G'' des échantillons PMMA+Nanoparticules est proche de celui du PMMA de masse molaire inférieure ($M_n = 5,9 \cdot 10^4$ g/mol). La présence de nanoparticules pures a donc un effet plastifiant sur le comportement rhéologique des polymères.

Sur la figure 85, nous avons représenté les modules de conservation G' et de perte G'' des échantillons de polymère greffé à la surface des nanoparticules (PMMA/Nanoparticules).

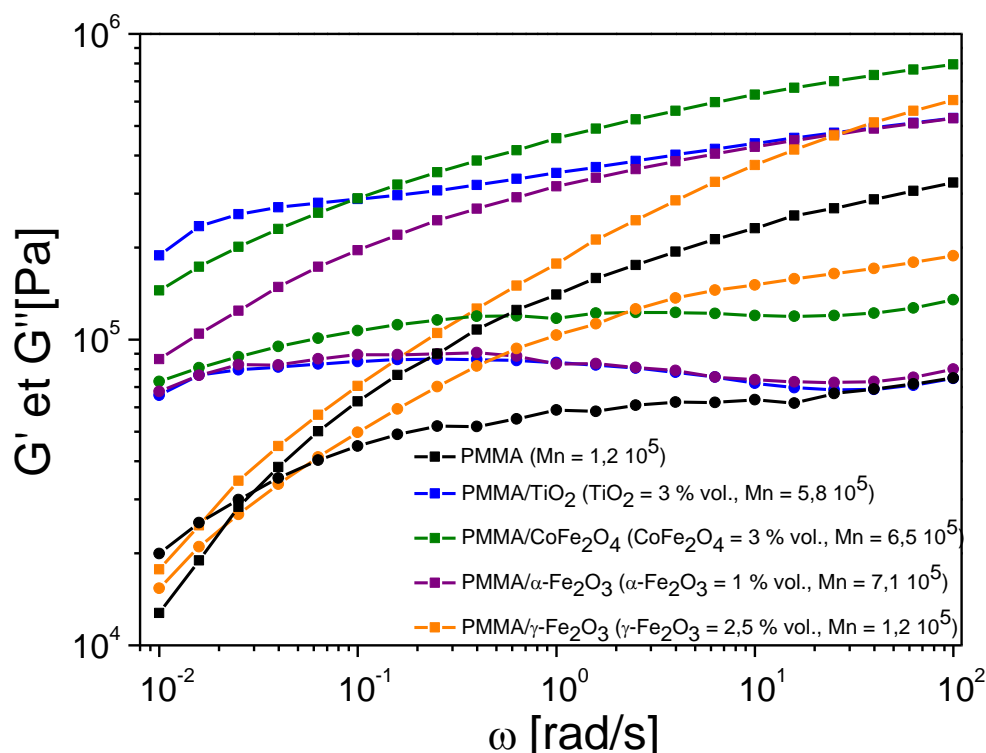


Figure 85 : Variation des modules de conservation G' (■) et de perte G'' (●) du polyméthacrylate de méthyle pur (PMMA) et des chaînes de PMMA greffées à la surface des nanoparticules (PMMA/Nanoparticules), en fonction de la fréquence ω , à une température de 210°C.

Les polymères greffés à la surface des nanoparticules présentent des masses molaires bien plus élevées que les polymères purs. Pour ces échantillons préparés par la méthode « grafting from », nous constatons que le caractère élastique (G') est prédominant par rapport au caractère visqueux (G''), même pour de petites fréquences (figure 85). Nous n'observons donc pas de zone d'écoulement, ces échantillons présentent un comportement solide.

4. Conclusion

Nous avons étudié le comportement rhéologique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en présence de nanoparticules. Pour des fréquences élevées, la présence de nanoparticules a peu d'effet sur le module de conservation G' . Par contre, aux faibles fréquences, la présence des nanoparticules semble avoir un effet sur le module de conservation. Nous avons pu observer

un comportement différent lorsque les nanoparticules sont simplement mélangées dans une matrice de polymère ou lorsque le polymère est greffé de manière covalente à la surface des nanoparticules. Ainsi, la présence de nanoparticules pures a un effet plastifiant sur le polymère alors que les matériaux constitués de chaînes polymères greffées de manière covalente à la surface des nanoparticules présentent un comportement solide.

Il serait intéressant par la suite d'étudier le comportement rhéologique des polymères en faisant varier la quantité de nanoparticules dans le polymère et par conséquent la distance entre les nanoparticules. Ceci permettrait de relier la morphologie du matériau hybride aux propriétés rhéologiques.

III. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères peuvent a priori être renforcées par la présence de nanoparticules inorganiques. Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter l'état de l'art en ce qui concerne les propriétés mécaniques locales de matériaux hybrides polymères/nanoparticules. Nous verrons quels sont les paramètres qui influencent les propriétés mécaniques des polymères. Ensuite nous présenterons les résultats de tests de nano-indentation et de nanorayures effectués sur les matériaux hybrides.

1. Etat de l'art

Il est connu que les propriétés mécaniques des polymères peuvent être renforcées par l'incorporation de nanoparticules et cela même à faibles charges, c'est-à-dire pour de faibles concentrations massiques ou volumiques en nanoparticules dans le matériau. Nous allons présenter quelques études des propriétés mécaniques qui ont été effectuées sur des matériaux hybrides et mettre en évidence les paramètres qui peuvent influencer les propriétés des polymères. Les publications citées ci-dessous présentent les résultats des tests mécaniques (nano-indentation et nanorayures) effectués sur des polymères chargés de nanoparticules.

Sanchez et al.¹⁵ ont préparé des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ de classe II par voie sol-gel. Les résultats de nano-indentation présentent avec une bonne reproductibilité une nette augmentation du module d'élasticité et de la dureté lorsque la teneur en silice augmente. Zhang et al.¹⁶ ont préparé des matériaux hybrides à base d'acrylate chargé avec 10, 25 et 40 % en poids de nanoparticules de SiO₂. Les images de microscopie électronique en transmission

montrent une bonne dispersion des nanoparticules dans le matériau. Le module d'élasticité et la dureté augmentent avec le pourcentage de nanoparticules. Pour un pourcentage de 40 % de SiO₂, le module d'élasticité et la dureté augmentent de 53 et 56 % respectivement. La résistance à l'usure est aussi améliorée lors de l'augmentation du pourcentage de nanoparticules. Des fissures sont observées tout le long de la rayure pour le matériau non chargé, alors que pour les matériaux chargés aucune fissure n'apparaît et les rayures sont de moins en moins visibles au fur et à mesure que le pourcentage de nanoparticules augmente indiquant une meilleure résistance à la pénétration du matériau chargé. Dhakal et al.¹⁷ ont mélangé du polyester avec des nano-argiles de silicates par agitation mécanique. Ils ont montré que les résultats de nano-indentation sont fortement influencés par la présence d'argile et par l'état de dispersion de l'argile dans le polymère. Pour un pourcentage de silicate de 1, 3 et 5 % en poids, ils ont obtenu une augmentation de la dureté de 29, 24 et 14 % et du module d'élasticité de 15, 13 et 23 % respectivement. L'augmentation de la dureté peut être corrélée à l'état de dispersion de l'argile qui est plus homogène pour les échantillons contenant 1 et 3 % d'argile. Il a été montré que l'interface nanoparticule-polymère ainsi que l'interaction entre les deux composants jouent un rôle important dans la modification des propriétés physiques. Contrairement aux microparticules, les nanoparticules ont une plus grande interface avec le polymère, ce qui devrait améliorer les propriétés mécaniques du composite. Inkson et al.^{18,19} ont étudié l'influence des structures à l'échelle micro- ou nanométrique sur les propriétés mécaniques de matériaux composites polymère-particules de SiO₂. Lorsque des microparticules de SiO₂ sont introduites dans une matrice polymère, avec une distribution non uniforme, les valeurs des modules d'élasticité et de dureté sont hétérogènes d'un point de mesure à l'autre sur la surface du matériau. En revanche, lorsque des particules de taille nanométrique sont réparties uniformément dans la matrice, le nanocomposite présente des résultats homogènes. Les nanocomposites présentent de meilleures propriétés mécaniques comparés aux microcomposites. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques, Aleksic et al.²⁰ ont modifié l'interaction entre le PMMA et les nanoparticules de SiO₂ en fonctionnalisant ces dernières par un agent de couplage à base de silane. Sanchez et al.²¹ ont élaboré un matériau hybride par la polymérisation du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) en présence de nanoparticules de goethite (α -FeOOH). La présence de moins de 10 % en volume de nanoparticules a conduit à un renforcement du polymère avec des modules d'élasticité et des duretés qui augmentent avec la teneur en nanoparticules. Ceci a été attribué à l'existence d'une forte interaction qui se fait entre la goethite et le PHEMA. De plus, une dispersion

homogène des nanoparticules dans la matrice permet d'optimiser la taille de l'interface et ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques du polymère. Cependant, Pu et al.²² ont montré que les nanoparticules de silice agrégées incorporées dans du polyacrylate d'éthyle ont un effet de renforcement supérieur par rapport aux mêmes nanoparticules régulièrement dispersées dans le polymère. Sanchez et al.²³ ont comparé deux matériaux de PMMA renforcés par des nanoparticules de SiO₂ synthétisés de manières différentes afin d'étudier l'effet de la nature et de la taille de l'interface. Le premier matériau a été synthétisé par la polymérisation in situ du tétraéthoxysilane (TEOS) en présence du polymère PMMA non fonctionnalisé afin d'obtenir un matériau de classe I. Le deuxième matériau a été préparé en introduisant des nanoparticules de silice préformées dans du PMMA fonctionnalisé par un trialkoxysilane afin de former un matériau de classe II. Le matériau de classe I présente une séparation entre les deux composants, entraînant des inhomogénéités des résultats mécaniques. Par contre, l'interaction covalente entre le SiO₂ et le PMMA fonctionnalisé dans le matériau de classe II a permis d'éviter la séparation de phase et les modules obtenus pour cet échantillon sont supérieurs à ceux du matériau de classe I. Les interactions entre les deux constituants entraînent une diminution de la mobilité du polymère et une augmentation de la dureté lorsque la taille de l'interface augmente. Tannenbaum et al.²⁴ ont étudié l'effet de la structure de l'interface polymère-nanoparticules sur les propriétés mécaniques. Ils ont obtenu une diminution du module d'élasticité des nanocomposites par rapport aux polymères purs. Ceci a été attribué à une faible interaction entre les nanoparticules et la matrice polymère entraînant une diminution du module d'élasticité.

Sangermano et Messori²⁵ ont écrit un article de synthèse sur l'amélioration de la résistance à la rayure de revêtements polymères par l'addition de charges inorganiques (SiO₂, Al₂O₃).^{26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33} La résistance à la rayure dépend de la quantité, de la dureté et de l'état de dispersion des nanoparticules ainsi que de la nature de l'interaction entre les nanoparticules inorganiques et le polymère.²⁹ La modification de la surface des nanoparticules peut permettre d'améliorer l'interaction avec le polymère et donc les propriétés du polymère. Ainsi Bauer et al.²⁸ ont modifié la surface des nanoparticules par un trialkoxysilane afin d'améliorer l'interaction entre les nanoparticules inorganiques et le polyacrylate. Le nanocomposite présente une meilleure résistance à la rayure et à l'abrasion que le polyacrylate pur. Amerio et al.²⁶ ont réalisé des tests de rayures en appliquant une charge progressive comprise entre 0,1 et 10 N sur la surface d'un matériau hybride poly(di 4,4'-oxyéthylméthacrylate de bisphénol A)

/ polysilsesquioxanes polyédriques (POSS). La profondeur de pénétration de l'indenteur diminue avec l'augmentation de la quantité de matière inorganique. Ainsi, le matériau hybride présente une meilleure résistance à la pénétration que la résine pure. De plus, ils ont observé un meilleur recouvrement (sous forme de retour viscoélastique) de la rayure sur le matériau hybride par rapport à la résine pure. Ces résultats ont été attribués aux fortes interactions entre les nanoparticules inorganiques et le polymère dues à une copolymérisation entre les groupes fonctionnels présents à la surface des POSS et la résine. Cependant, la valeur de la charge critique à partir de laquelle le matériau commence à se fissurer n'est pas influencée par la quantité de matière inorganique. Enfin, le matériau hybride présente une diminution du coefficient de frottement par rapport au polymère pur et la valeur du coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la quantité de nanoparticules.

Amerio et al.²⁹ ont comparé des revêtements acryliques contenant soit de la silice préformée mélangée à la résine par ultrasons et agitation mécanique, soit de la silice synthétisée in-situ par voie sol-gel en même temps que la polymérisation de la résine. Dans le premier cas, le matériau hybride présente une faible résistance à la rayure caractérisée par une grande déformation plastique, un grand nombre de fissures, et un faible recouvrement élastique. Au contraire, le second matériau présente une excellente résistance à la rayure caractérisée par une charge critique élevée, de petites fissures, et un recouvrement élastique élevé.

Pour les tests de nano-indentation et de nanorayures, les échantillons sont la plupart du temps préparés sous forme de couches minces par spin coating.^{15,11,21,23} Les échantillons peuvent également être préparés sous forme de pastilles.^{17,34}

Alors que la plupart des publications décrivent les propriétés mécaniques de matériaux hybrides de classe I ou de classe II, préparés par voie sol-gel ou par mélange de polymères avec des nanoparticules modifiées en surface, peu d'études, à notre connaissance, ont été effectuées sur des matériaux hybrides polymère/oxydes métalliques dont les chaînes polymères sont greffées de manière covalente à la surface des nanoparticules.³⁵ Dans la suite de cette partie, nous allons présenter les résultats de nano-indentation et de nanorayures obtenus sur les matériaux hybrides polymère/oxydes métalliques préparés par la méthode « grafting from ».

2. Nano-indentation

La nano-indentation est une technique de caractérisation du comportement mécanique local d'un matériau. Elle peut être utilisée pour mettre en évidence des hétérogénéités locales par exemple de dureté. La technique consiste à appliquer une force sur la surface d'un matériau à l'aide d'un indenteur souvent en diamant et d'observer la réponse du matériau à partir de l'empreinte laissée par l'indenteur. Pendant le test d'indentation, la force appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge donnant ainsi une courbe de charge-décharge, appelée courbe p-H. A partir de cette courbe, il est possible de déterminer les modules d'élasticité E et de dureté H du matériau à partir de la méthode décrite ci-après (partie 2b). Les mesures ont été effectuées à l'Institut National des Sciences Appliquées de Strasbourg (INSA) en collaboration avec Thierry Roland.

a) Préparation des échantillons et mesures de nano-indentations

Pour les tests de nano-indentation, l'échantillon indenté doit avoir une surface plane et une épaisseur d'au moins 200 nm afin d'éviter l'influence du substrat sur les mesures. Nous avons donc préparé des pastilles de 8 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Pour cela, l'échantillon sous forme de poudre (100 mg) est incorporé dans une pastilleuse puis pressé à 25 bars. La pastille est ensuite collée sur un support métallique afin qu'elle ne bouge pas pendant les tests.

Nous avons également essayé de préparer les échantillons par spin coating. Pour cela, le matériau hybride (10 mg) est mis en suspension dans 1 mL de THF puis chauffé afin de mettre en solution correctement le polymère. Ensuite quelques gouttes de la suspension sont déposées par spin coating sur un support rigide. D'après des mesures réalisées au profilomètre, une couche de 460 nm d'épaisseur a été obtenue. Cependant, l'échantillon présente des agglomérats de nanoparticules et la surface n'est pas régulière. Afin d'homogénéiser la surface, l'échantillon a été chauffé à une température supérieure à la température de transition vitreuse durant 8h. Aucun changement n'a été observé. D'autres méthodes de préparation des échantillons existent telle que l'utilisation de presse à injection. Cependant cette méthode requiert une grande quantité de produit.

Les tests de nano-indentation ont été effectués avec un indenteur de type Berkovich en diamant, de forme pyramidale à base triangulaire. L'angle α des pointes Berkovich est égal à $65,35^\circ$.

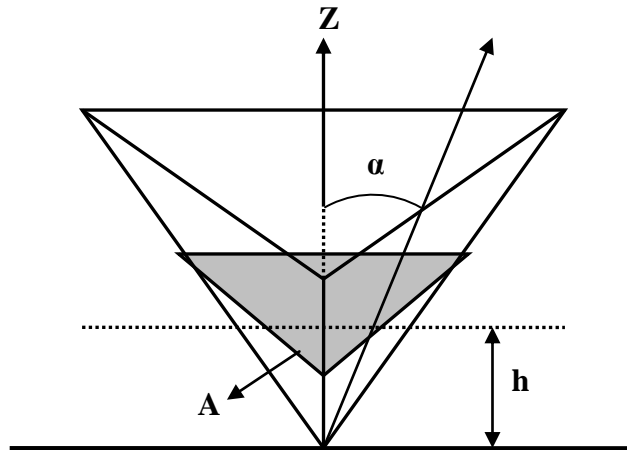


Figure 86 : Indenteur Berkovich. A est la surface de contact, h est la profondeur d'indentation et α est le semi-angle.³⁶

Les tests sont pilotés en charge imposée à température et atmosphère ambiantes. Le chargement est incrémental et la charge maximale appliquée est de 1 mN. Pour chaque échantillon, neuf indentations ont été effectuées à $75 \mu\text{m}$ d'intervalles formant ainsi une matrice $3*3$.

b) Détermination du module d'élasticité et de la dureté d'un matériau

Une représentation schématique d'un cycle de charge-décharge est présentée figure 87.

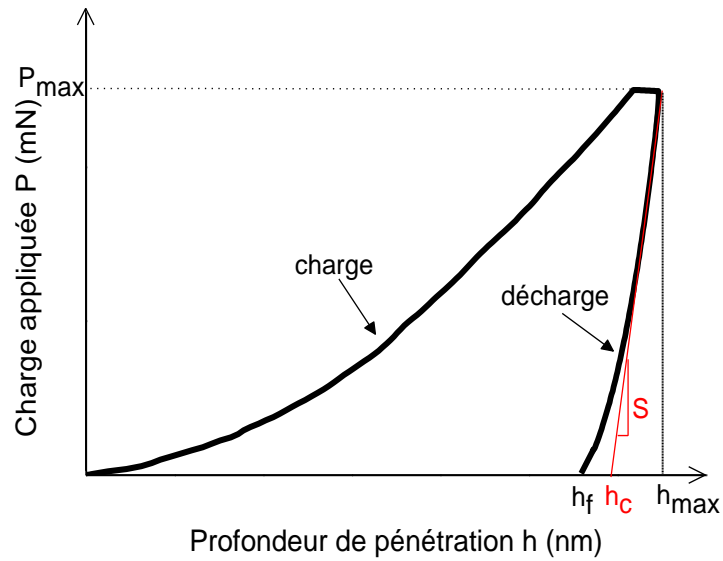


Figure 87 : Charge appliquée P en fonction de la profondeur de pénétration h.

La charge correspond à une déformation élasto-plastique du matériau tandis que la décharge rend compte de la restitution de l'énergie élastique au matériau. Sur ce schéma, P_{\max} correspond à la charge maximale appliquée et h_{\max} à la profondeur maximale atteinte. Si le matériau subit une déformation plastique, la courbe de décharge est différente de la courbe de charge. La force s'annule pour une profondeur de pénétration non nulle, caractéristique de la présence d'une empreinte permanente due à la déformation plastique. La profondeur de pénétration résiduelle est notée h_f . La pente S de la tangente à la courbe de décharge au maximum de charge est connue sous le nom de rigidité de contact.

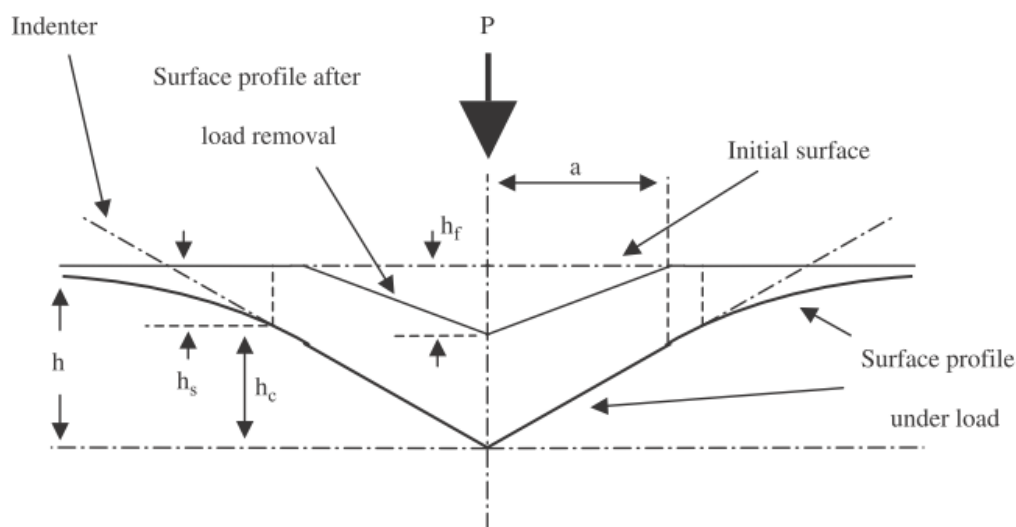


Figure 88 : Schéma explicatif du processus Charge-décharge, lors d'un essai de nano-indentation, reproduit d'après Bruzaud et al.³⁷

Dans une première approche et en accord avec la bibliographie, la dureté H et le module d'élasticité E ont été déterminés à partir de la méthode développée par Oliver et Pharr.³⁸ Cette méthode consiste à approcher la courbe de décharge par une loi de puissance :

$$P = B(h_{\max} - h_f)^m \text{ où } 1 < m < 2$$

La profondeur de contact h_c entre l'indenteur et le matériau est alors définie par $h_c = h_{\max} - h_s$, où h_s représente l'enfoncement de la ligne de contact par rapport à la surface initiale. L'évaluation de h_s repose sur l'analyse de Sneddon³⁹ :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

Le paramètre ε dépend de la géométrie de l'indenteur. Dans le cas d'un indenteur de type Berkovitch, la valeur de ε est égale à 0,75. Ainsi la profondeur de contact h_c s'écrit :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

La dureté H d'un matériau est définie comme le rapport entre la charge maximale appliquée P_{\max} et la surface de contact A_c projetée lors de la charge maximale :

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c}$$

Pour une pointe Berkovich réelle,

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{1/2} + \dots + C_8 \cdot h_c^{1/128}$$

Le 1^{er} terme correspond à une pointe parfaite, les autres termes sont des correctifs au défaut de la pointe.

Le module d'élasticité (appelé également module d'Young) est déterminé à partir de la courbe de décharge.

Le module d'élasticité réduit (comprenant les contributions de l'indenteur et du matériau) s'écrit :

$$E_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_C}}$$

Le facteur de correction de géométrie β pour une pointe de Berkovich est égal à 1,034. Le module d'élasticité réduit prend en compte le fait que le déplacement élastique se produit dans l'indenteur et dans l'échantillon.

Le module d'élasticité E de l'échantillon s'écrit :

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

ν est le coefficient de Poisson du matériau indenté, ν_i et E_i sont respectivement le coefficient de Poisson et le module d'élasticité de l'indenteur. Dans le cas d'un indenteur en diamant, ν_i est égal à 0,07 et E_i est égal à 1140 GPa.

c) Résultats

Nous avons effectué les tests de nano-indentation sur deux séries de matériaux hybrides Polystyrène-TiO₂. Pour la première série, nommée Polystyrène/TiO₂, les matériaux ont été préparés suivant la méthode « grafting from » : les chaînes de polystyrène sont greffées de manière covalente à la surface du TiO₂. Pour la deuxième série, nommée Polystyrène+TiO₂, la polymérisation du styrène a été conduite en présence de TiO₂ pur. Les deux séries se distinguent donc par la nature de leur interaction entre le polymère et les nanoparticules :

liaison covalente ou simple mélange. Pour chaque série, la concentration en TiO_2 varie de 4 à 58 % en volume.

Sur certains échantillons, lorsque la concentration en TiO_2 est faible, nous avons pu observer à partir des images de microscopie optique (figure 89) la présence de deux zones bien distinctes dont la texture laisse penser qu'il s'agit d'une zone composée de nanoparticules d'un côté et de polymère de l'autre. Dans ce cas, les tests ont été effectués sur chacune de ces deux zones.

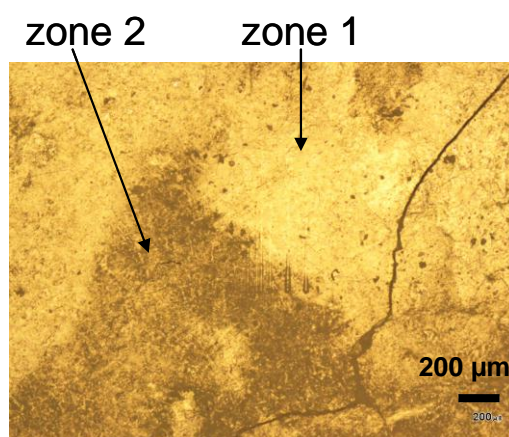


Figure 89 : Image de microscopie optique du matériau hybride Polystyrène+TiO₂ (TiO₂ = 9 % vol.) avant le test de nano-indentation.

Les valeurs moyennes du module d'élasticité et de la dureté des différents échantillons sont données dans le tableau 30 :

Echantillons	TiO ₂ (% vol.)	Zone	Module élastique GPa	Dureté MPa
Polystyrène+TiO ₂	9	zone 1	1,1 ± 0,6	65 ± 105
		zone 2	4,0 ± 0,7	125 ± 34
	59		3,7 ± 0,3	66 ± 9
Polystyrène/TiO ₂	5	zone 1	1,6 ± 0,3	47 ± 15
		zone 2	4,6 ± 0,3	204 ± 23
	10		2,8 ± 0,6	78 ± 36
	18		3,8 ± 1,1	112 ± 50
	50*		2,1 ± 0,8*	45 ± 28*

Tableau 30 : Module d'élasticité et dureté des matériaux hybrides. *Matériau d'aspect poudreux.

Nous constatons que les valeurs du module d'élasticité et de la dureté sont hétérogènes pour un même échantillon, d'où des barres d'erreurs importantes. Les échantillons que nous avons préparé sous forme de pastilles sont friables et présentent une surface rugueuse. L'hétérogénéité des résultats peut s'expliquer par la rugosité de la surface des matériaux ainsi que par l'inhomogénéité du matériau hybride. Nous avons observé au microscope électronique à balayage que les échantillons de polystyrène mélangé aux nanoparticules pures présentent une séparation entre les deux composants. Il est donc difficile d'interpréter les résultats obtenus. Cependant, nous constatons que pour les matériaux présentant deux zones bien distinctes à leur surface, les zones 2 (parties foncées sur les images optiques) présentent des valeurs des modules d'élasticité et de dureté plus élevées que les zones 1 (parties claires sur les images optiques). Ainsi, les zones 2 semblent constituées principalement de nanoparticules de TiO_2 . Hormis pour l'échantillon Polystyrène/ TiO_2 constitué de 50 % en volume de TiO_2 où les valeurs restent faibles, les valeurs des modules d'élasticité des échantillons de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules ont tendance à être plus élevées que celles des échantillons de polymère en présence de nanoparticules pures bien que le pourcentage de TiO_2 soit plus faible.

3. Nanorayures

Avec un nano-indenteur, il est également possible d'effectuer des tests de nanorayure à la surface d'un matériau afin d'étudier ses propriétés en tribologie. Cette technique reproduit l'usure mécanique par la translation d'un indenteur sujet à une charge normale constante ou progressive sur une surface de longueur finie, à vitesse constante ou croissante. Le test de nanorayure est schématisé figure 90. Le test de rayure mesure la force normale appliquée, la force tangentielle (friction), la profondeur de pénétration et la profondeur résiduelle. L'empreinte laissée en début de rayure peut être considérée comme une véritable représentation de la résistance du matériau.

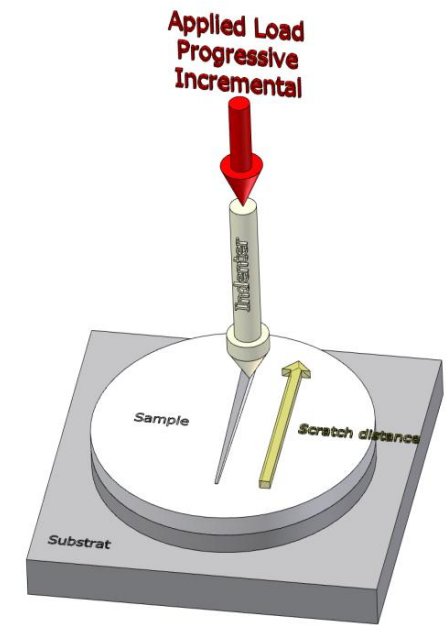


Figure 90 : Schéma de l'appareillage utilisé pour un test de nanorayure.

a) Tests de nanorayures

Nous avons préparé les échantillons de la même façon que pour les tests de nano-indentation. L'indenteur utilisé est de géométrie sphérique de rayon égal à 50 μm . Une expérience typique de rayure se fait en trois étapes : détermination du profil initial de la surface du matériau avant la rayure, rayure de l'échantillon et détermination du profil résiduel de la surface de l'échantillon après la rayure. Les tests ont été effectués sur une longueur de 500 μm . Alors que les profils initial et résiduel sont obtenus avec une charge appliquée très faible, la rayure se fait à une vitesse constante avec une charge normale P progressive, allant de 1 mN à P_{max} . Pour chaque échantillon, nous avons effectué six rayures : deux rayures réalisées avec une charge progressive de 1 à 10 mN, deux rayures avec une charge allant de 1 à 20 mN et enfin deux rayures avec une charge comprise entre 1 et 50 mN. Les rayures ont ensuite été observées et analysées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Nous avons effectué les tests de nanorayures sur les différents échantillons que nous avons synthétisés précédemment.

Premièrement, afin d'étudier l'effet de l'interaction polymère-nanoparticules sur la résistance à la rayure des matériaux hybrides, nous avons comparé un échantillon de polystyrène greffé de manière covalente à la surface du TiO_2 (Polystyrène/ TiO_2 , méthode « grafting from ») avec un échantillon de polystyrène synthétisé en présence de TiO_2 pur (Polystyrène+ TiO_2 , simple mélange). La quantité de nanoparticules dans le polymère est comparable pour les deux matériaux.

Deuxièmement, afin d'étudier l'effet de la quantité de nanoparticules sur les propriétés mécaniques, nous avons comparé les matériaux hybrides Polystyrène/ TiO_2 préparés par la méthode « grafting from », en faisant varier le pourcentage de TiO_2 de 0 %, 10 %, 18 % et 50 % en volume.

Troisièmement, afin d'étudier l'effet de la nature des nanoparticules et de leur état d'agrégation sur les propriétés mécaniques, nous avons comparé les matériaux hybrides Polystyrène/Nanoparticules en faisant varier la nature des nanoparticules (CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$) ainsi que l'état de dispersion des nanoparticules dans le polymère (agrégées ou non agrégées).

b) Effet de l'interaction polymère- TiO_2 sur les propriétés mécaniques

Dans cette partie nous allons comparer la résistance à la rayure des matériaux hybrides Polystyrène- TiO_2 préparés de différentes façons. Le premier échantillon (Polystyrène/ TiO_2) a été préparé par la méthode « grafting from » : le polystyrène est greffé de manière covalente à la surface du dioxyde de titane. Le matériau est constitué de 50 % en volume de TiO_2 . Le deuxième échantillon (Polystyrène+ TiO_2) est un simple mélange : le polystyrène est synthétisé en présence de dioxyde de titane pur. Le matériau est constitué de 59 % en volume de TiO_2 . Sur chacun des échantillons, nous avons effectué 6 rayures de 500 μm de longueur avec une charge progressive variant linéairement de 1 à 10 mN, de 1 à 20 mN et de 1 à 50 mN.

Nous allons étudier tout d'abord le comportement des matériaux sous une charge appliquée entre 1 et 50 mN. Les figures suivantes (figure 91a et b) présentent le profil initial de la surface des échantillons avant la rayure (en bleu), le profil pendant la rayure (en rouge) et le profil résiduel après la rayure (en vert).

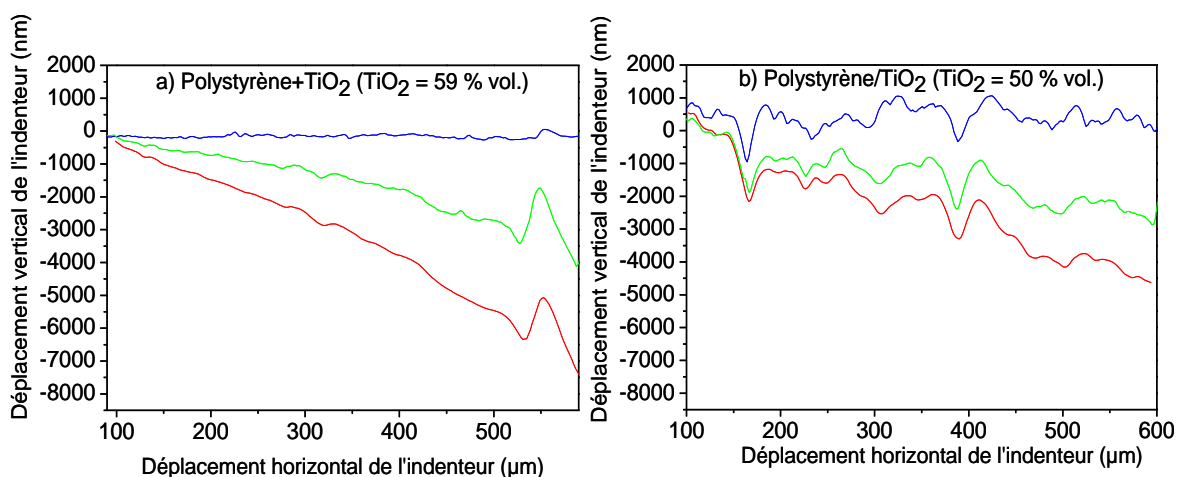


Figure 91 : Profil initial de l'échantillon avant la rayure (bleu), profil de l'échantillon pendant la rayure (rouge) et profil résiduel après la rayure (vert). La rayure est effectuée avec une charge progressive comprise entre 1 et 50 mN : a) Polystyrène en présence de TiO₂ pur (TiO₂ = 59 % en volume), b) Polystyrène greffé à la surface du TiO₂ (TiO₂ = 50 % en volume).

L'échantillon de polymère mélangé aux nanoparticules a une surface lisse (figure 91a). Par contre, en ce qui concerne l'échantillon de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules, le profil initial présente des oscillations dues à une surface rugueuse (figure 91b). Lorsque l'indenteur vient rayer l'échantillon Polystyrène+TiO₂ avec une charge progressive entre 1 et 50 mN, l'indenteur pénètre dans l'échantillon de manière linéaire. A une charge maximale de 50 mN, l'indenteur s'est enfoncé de 6900 nm de profondeur par rapport au profil initial. Le profil résiduel (en vert) montre que l'échantillon ne revient pas à sa position initiale après la rayure, on parle de non recouvrement. En effet, à $P_{\max} = 50$ mN, le matériau présente une profondeur résiduelle de 3700 nm par rapport au profil initial. Ceci signifie que l'échantillon est remonté de 3200 nm une fois l'indenteur relevé. En ce qui concerne l'échantillon Polystyrène/TiO₂, à $P_{\max} = 50$ mN, l'indenteur pénètre de 4700 nm de profondeur par rapport au profil initial. Une fois la rayure effectuée, l'échantillon reste enfoncé de 2800 nm par rapport au profil initial, il est donc remonté de 1900 nm.

A partir des figures des profils (figure 91), nous pouvons représenter la profondeur de pénétration de l'indenteur durant la rayure en fonction de la charge appliquée. La profondeur de pénétration de l'indenteur (figure 92a) est obtenue en comparant le déplacement vertical de l'indenteur pendant la rayure par rapport au profil initial de la surface, et ceci pour toute la longueur de la rayure. La rugosité de la surface est ainsi prise en compte dans la détermination

de la profondeur de pénétration de l'indenteur. De même, nous pouvons déterminer le pourcentage de recouvrement de l'échantillon le long de la rayure, une fois la rayure effectuée. Le pourcentage de recouvrement (figure 92b) est obtenu en faisant le rapport du déplacement vertical de l'échantillon mesuré via l'indenteur une fois la rayure effectuée sur la profondeur de pénétration pendant la rayure, c'est-à-dire :

$$\frac{[(\text{Profil pendant la rayure} - \text{Profil résiduel}) / (\text{Profil pendant la rayure} - \text{Profil initial})] \times 100.}$$

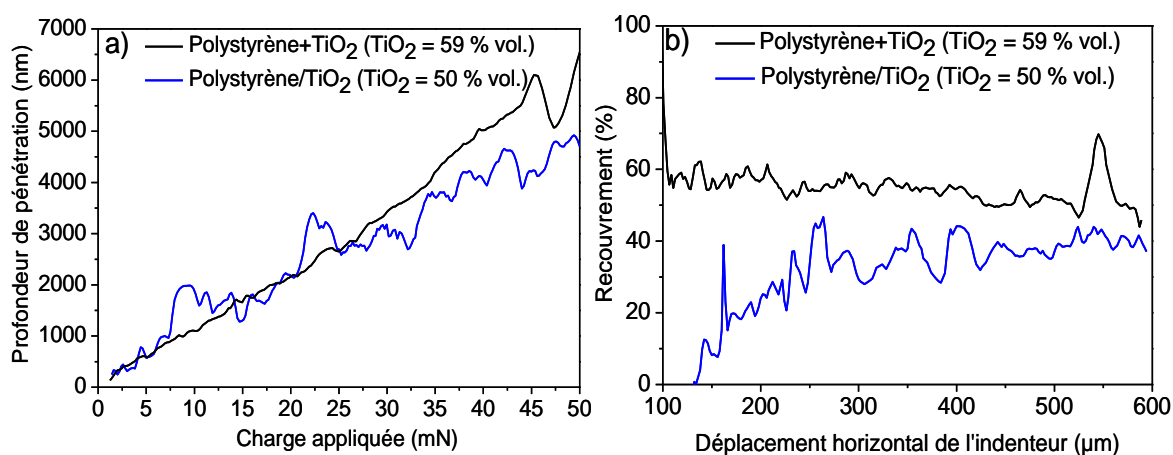


Figure 92 : a) Profondeur de pénétration de l'indenteur en fonction de la charge appliquée ($P_{max} = 50$ mN) et b) Pourcentage de recouvrement de l'échantillon le long de la rayure : (en bleu) Polystyrène greffé à la surface du TiO₂ (TiO₂ = 50 % en volume), (en noir) Polystyrène en présence de TiO₂ pur (TiO₂ = 59 % en volume).

Pour chaque échantillon la profondeur de pénétration augmente avec la charge appliquée (figure 92a). Bien qu'il y ait des oscillations dues à la topographie de la surface de l'échantillon Polystyrène/TiO₂, nous constatons que pour une charge supérieure à 25 mN, l'indenteur pénètre plus profondément dans l'échantillon de polymère mélangé avec des nanoparticules pures. Ainsi, l'échantillon de polymère greffé à la surface des nanoparticules semble plus dur que le polymère mélangé avec des nanoparticules. Le pourcentage de recouvrement est égal à 50 % pour l'échantillon Polystyrène+TiO₂ alors qu'il est de 40 % pour l'échantillon Polystyrène/TiO₂ (figure 92b). Le polymère mélangé avec des nanoparticules présente donc un comportement plus élastique que le polymère greffé sur les nanoparticules.

Le tableau 31 résume la profondeur de pénétration de l'indenteur pendant la rayure, ainsi que la profondeur de pénétration résiduelle et le pourcentage de recouvrement de l'échantillon une fois la rayure effectuée, pour une charge maximale de 50 mN.

Echantillons	Profondeur de pénétration pendant la rayure (nm)	Profondeur de pénétration résiduelle (nm)	Recouvrement de l'échantillon (%)
Polystyrène+TiO ₂ (TiO ₂ = 59 % vol.)	6900	3700	50
Polystyrène/TiO ₂ (TiO ₂ = 50 % vol.)	4700	2800	40

Tableau 31 : Profondeur de pénétration de l'indenteur pendant la rayure, profondeur de pénétration résiduelle et pourcentage de recouvrement de l'échantillon après la rayure, pour une charge appliquée de 50 mN.

D'après les valeurs de la profondeur de pénétration résiduelle, les empreintes des rayures seront plus ou moins visibles sur les images de microscopie électronique à balayage. Nous constatons que pour une charge de 50 mN, la profondeur de pénétration résiduelle, et par conséquent l'empreinte de la rayure, est plus profonde pour l'échantillon de polystyrène mélangé aux nanoparticules pures.

Microscopie électronique à balayage :

Nous avons observé aux microscopes les six rayures effectuées sur les deux matériaux hybrides avec une charge croissante comprise entre 1 et 10 mN, 1 et 20 mN et entre 1 et 50 mN. La figure 93a correspond à l'échantillon de polymère en présence de TiO₂ alors que la figure 93b correspond à l'échantillon de polymère greffé à la surface des nanoparticules de TiO₂.

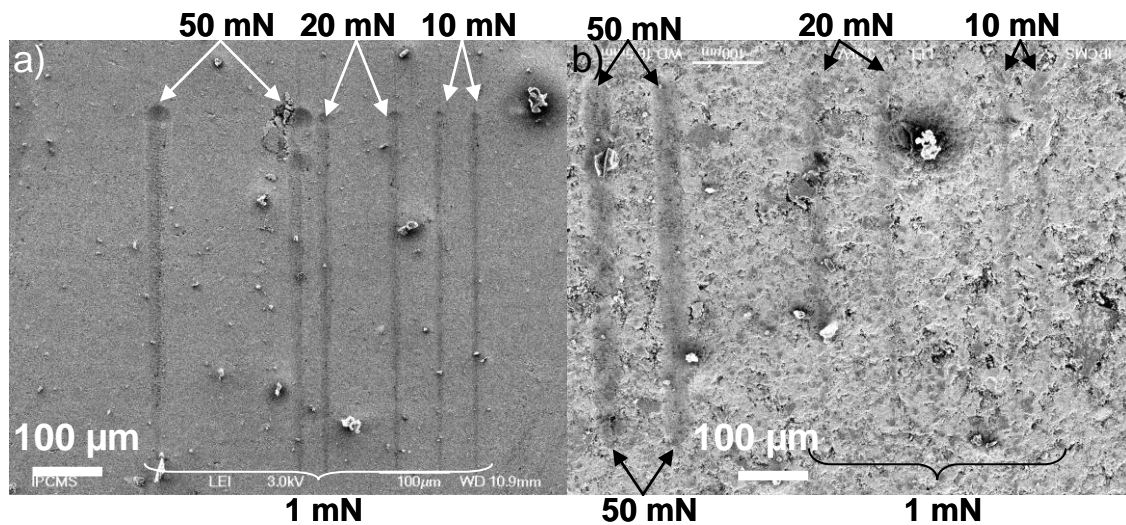


Figure 93 : Images des rayures en microscopie électronique à balayage : a) Polystyrène+TiO₂ (TiO₂ = 59 % vol.), b) Polystyrène/TiO₂ (TiO₂ = 50 % vol.).

L'échantillon constitué de polymère en présence de nanoparticules pures présente une surface lisse comme nous avons pu le constater sur la courbe du profil initial (figure 91a). Une empreinte est laissée dès le commencement de la rayure comme observé sur les images MEB à très faible charge (1 mN). L'échantillon constitué de polymère greffé à la surface des nanoparticules présente une surface plus rugueuse (figure 93b). Nous observons difficilement le début de la rayure à faible charge.

Afin de préciser ces observations, les extrémités des rayures obtenues avec une charge de 10, 20 et 50 mN sont représentées figure 94 et 95.

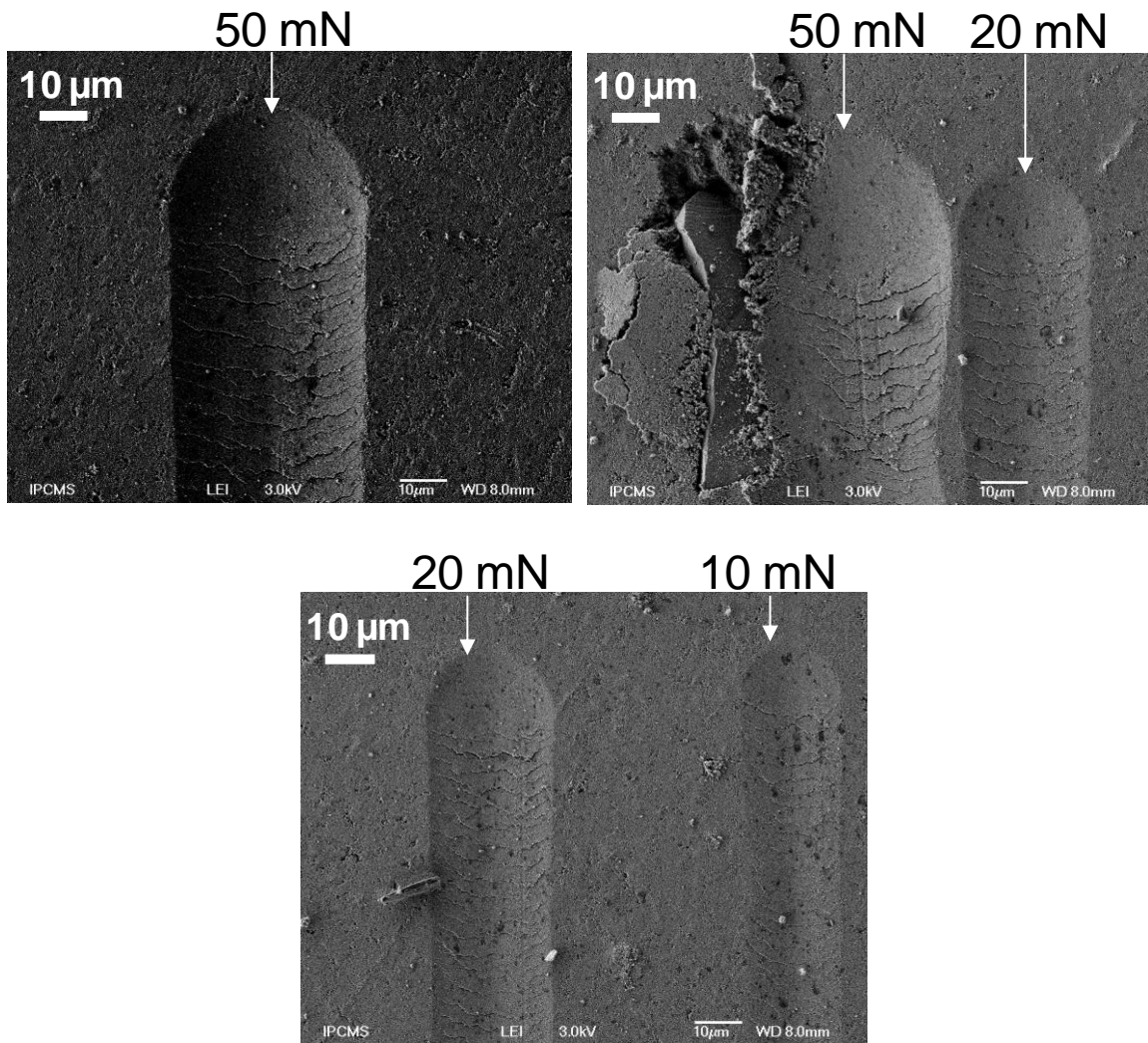


Figure 94 : Images des rayures en microscopie électronique à balayage : Polystyrène+TiO₂ (TiO₂ = 59 % vol.).

Les rayures effectuées sur l'échantillon de polystyrène mélangé aux nanoparticules (Polystyrène+TiO₂) sont bien définies quelle que soit la charge appliquée (figure 94). Nous observons des fissures en fond de rayure pour chacune des charges utilisées : 10, 20 et 50 mN.

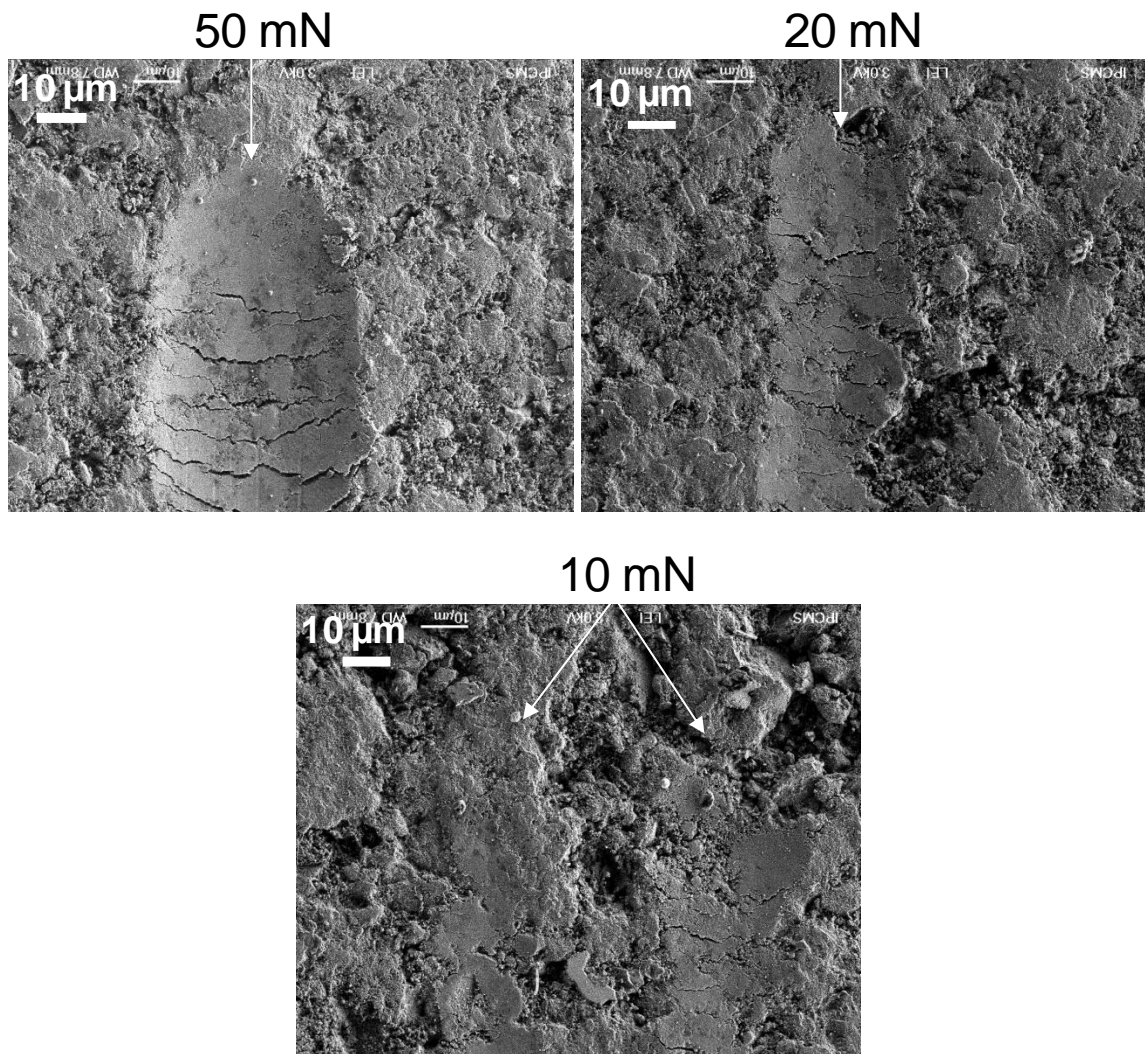


Figure 95 : Images des rayures en microscopie électronique à balayage : Polystyrène/TiO₂ (TiO₂ = 50 % vol.).

En ce qui concerne l'échantillon de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules, les rayures sont peu visibles pour une charge de 10 mN (figure 95). En effet, à faible charge, l'indenteur ne semble pas avoir pénétré le matériau mais seulement « érodé » la surface de l'échantillon. Ainsi, nous avons testé la rugosité de la surface et non le matériau en lui-même. Par contre, pour une charge de 50 mN, l'indenteur a bien pénétré le matériau. Nous pouvons observer distinctement la rayure avec la présence de fissures sur l'image MEB.

Afin de déterminer la charge critique à partir de laquelle l'indenteur pénètre dans le matériau et les échantillons commencent à se fissurer, nous avons présenté figure 96 les images optiques des rayures complètes effectuées avec une charge comprise entre 1 et 50 mN.

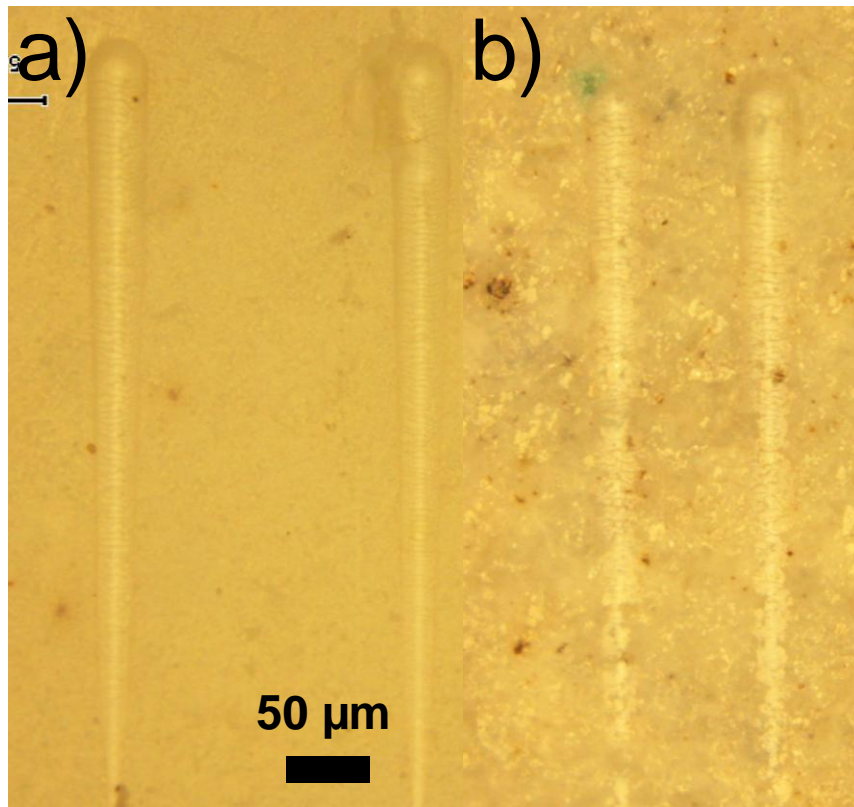


Figure 96 : Images de microscopie optique des rayures effectuées avec une charge croissante comprise entre 1 et 50 mN : a) Polystyrène+TiO₂ (TiO₂ = 59 % vol.), b) Polystyrène/TiO₂ (TiO₂ = 50 % vol.).

Le matériau de polystyrène mélangé aux nanoparticules se fissure dès le début de la rayure, à une charge de 1 mN (figure 96a). Par contre, pour le polymère greffé, une charge de 25 mN est nécessaire pour pénétrer le matériau (figure 96b). A partir de cette charge, le matériau se fissure de manière irréversible.

Nous avons déterminé la largeur des six rayures à une charge maximale de 10, 20 et 50 mN. Les valeurs des largeurs sont données dans le tableau 32.

Echantillons	Largeur de la rayure					
	Charge appliquée : 10 mN		Charge appliquée : 20 mN		Charge appliquée : 50 mN	
	Polystyrène+TiO ₂ (TiO ₂ = 59 % vol.)	22	21	27	28	38
Polystyrène/TiO ₂ (TiO ₂ = 50 % vol.)	-	-	33	29	44	44

Tableau 32 : Largeur des rayures en fonction de la charge appliquée.

La largeur des rayures augmente avec la charge appliquée. Pour une charge appliquée de 10 mN, nous n'avons pas pu déterminer la largeur des rayures de l'échantillon Polystyrène/TiO₂ car elles ne sont pas visibles sur les images MEB (figure 95).

Nous constatons que l'échantillon de polymère greffé à la surface des nanoparticules présente des rayures de largeur plus élevée que l'échantillon de polymère mélangé aux nanoparticules. Nous nous attendions à observer l'effet inverse étant donné que la profondeur d'indentation est plus importante pour l'échantillon de polymère mélangé aux nanoparticules. Ceci peut s'expliquer par un endommagement différent pour les deux échantillons. Pour l'échantillon Polystyrène+TiO₂, l'endommagement de l'indenteur est bien localisé et les rayures sont bien définies (figure 94). Pour l'échantillon Polystyrène/TiO₂, le matériau semble former des bourrelets qui s'étalent aux extrémités de la rayure (figure 95), d'où une largeur de rayure qui semble plus importante.

c) Effet de la quantité de TiO₂ sur les propriétés mécaniques

Nous avons effectué les mêmes expériences sur d'autres échantillons afin de comparer cette fois-ci l'effet de la quantité de nanoparticules sur les propriétés mécaniques. Les matériaux hybrides sont préparés par la méthode « grafting from », et le pourcentage de TiO₂ varie entre 0 %, 10 %, 18 % et 50 % en volume. Le tableau 33 résume la profondeur de pénétration de l'indenteur pendant la rayure, ainsi que la profondeur de pénétration résiduelle et le pourcentage de recouvrement de l'échantillon une fois la rayure effectuée, pour une charge maximale de 50 mN.

Echantillons	Profondeur de pénétration pendant la rayure (nm)	Profondeur de pénétration résiduelle (nm)	Recouvrement de l'échantillon (%)
Polystyrène	3900	1000	75
Polystyrène/TiO ₂ (TiO ₂ = 10 % vol.)	2100	600	70
Polystyrène/TiO ₂ (TiO ₂ = 18 % vol.)	2300	1000	55
Polystyrène/TiO ₂ (TiO ₂ = 50 % vol.)	4700	2800	40

Tableau 33 : Profondeur de pénétration de l'indenteur pendant la rayure, profondeur de pénétration résiduelle et pourcentage de recouvrement de l'échantillon après la rayure, pour une charge appliquée de 50 mN.

L'échantillon composé de 50 % en volume de TiO₂ se démarque par sa profondeur de pénétration élevée par rapport aux autres matériaux hybrides. Ainsi un matériau hybride constitué d'un pourcentage de nanoparticules de 50 % en volume semble moins résistant à la pénétration de l'indenteur qu'un matériau présentant un taux de nanoparticules de 10 ou 18 %. Les résultats confirment ceux obtenus par nano-indentation : l'échantillon composé de 50 % en volume de TiO₂ apparaît moins dur que les échantillons composés de 10 ou 18 % en volume de TiO₂. On pourrait s'attendre à ce que le matériau composé de 50 % de nanoparticules soit très résistant. Or nous observons l'effet inverse. Ceci peut s'expliquer par la rugosité de la surface de cet échantillon et par un problème d'inhomogénéité du matériau. Pour une charge de 50 mN, nous observons que le pourcentage de recouvrement et donc l'effet élastique augmentent avec la diminution de la quantité de TiO₂. L'échantillon à 50 % en volume de TiO₂ présente un effet plastique avec un taux de recouvrement de 40 %.

Microscopie électronique à balayage :

D'après les résultats obtenus ci-dessus, l'échantillon composé de 50 % en volume de TiO₂ devrait présenter une rayure plus importante que les échantillons composés de 10 ou 18 % en volume de TiO₂. Ceci est confirmé par les images MEB présentée figure 97.

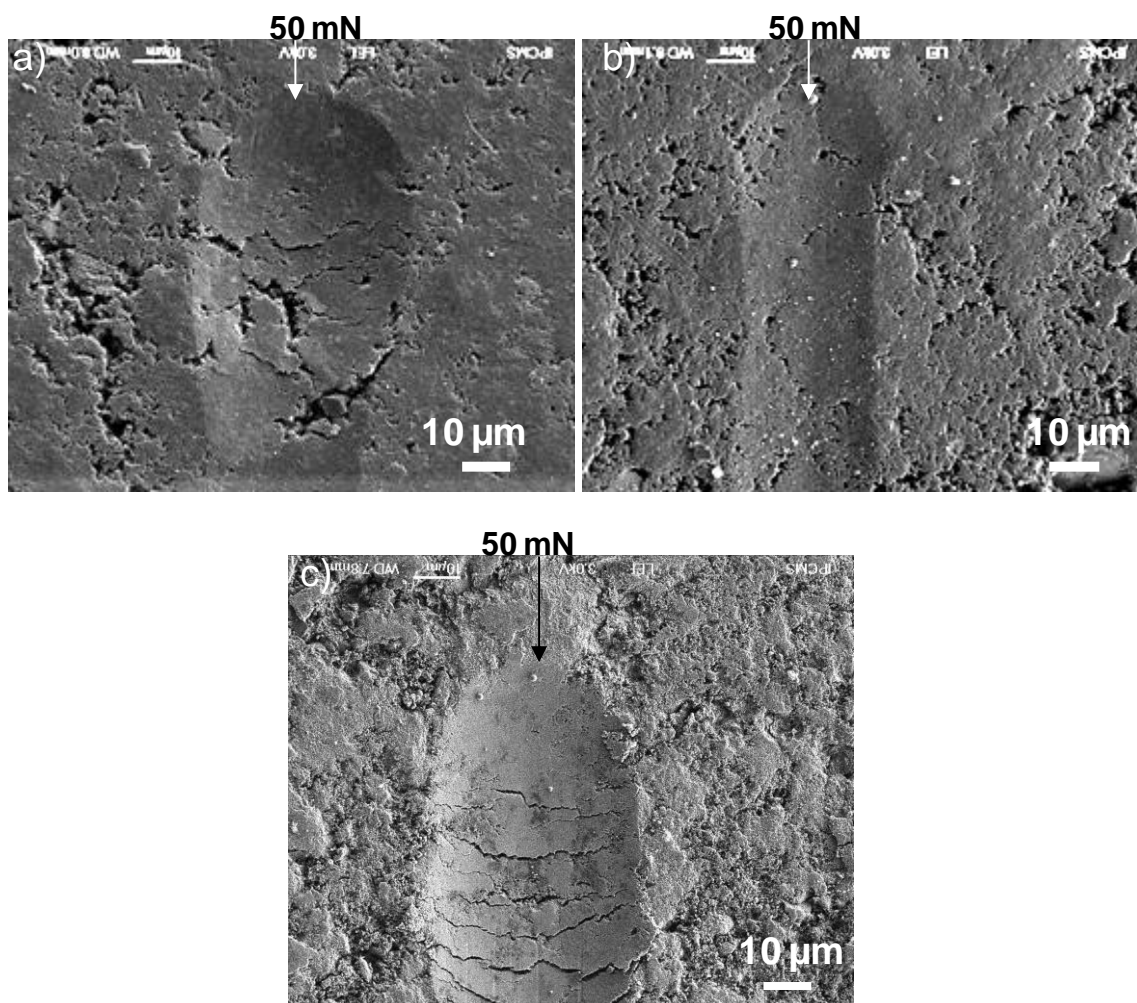


Figure 97 : Image des rayures en microscopie électronique à balayage : a) Polystyrène/TiO₂ (TiO₂ = 10 % vol.), b) Polystyrène/TiO₂ (TiO₂ = 18 % vol.), c) Polystyrène/TiO₂ (TiO₂ = 50 % vol.).

d) Effet de la nature des nanoparticules sur les propriétés mécaniques

Afin d'étudier la nature des nanoparticules et leur état d'agrégation sur les propriétés mécaniques des matériaux hybrides, nous avons comparé les oxydes métalliques à base de fer CoFe₂O₄, α-Fe₂O₃ et γ-Fe₂O₃. Ces matériaux hybrides sont préparés par la méthode « grafting from » et sont composés de moins de 5 % de nanoparticules. Alors que les nanoparticules CoFe₂O₄ et α-Fe₂O₃ forment des agrégats de particules dispersés dans le polymère, chaque nanoparticule de γ-Fe₂O₃ est recouverte d'une couche de polymère. Nous avons effectué seulement deux rayures à la surface de ces échantillons : une rayure avec une charge appliquée comprise entre 1 et 20 mN et une rayure avec une charge appliquée comprise entre 1 et 50 mN. Le tableau 34 résume la profondeur de pénétration de l'indenteur pendant la

rayure, ainsi que la profondeur de pénétration résiduelle et le pourcentage de recouvrement de l'échantillon une fois la rayure effectuée, pour une charge maximale de 50 mN.

Echantillons	Profondeur de pénétration pendant la rayure (nm)	Profondeur de pénétration résiduelle (nm)	Recouvrement de l'échantillon (%)
Polystyrène	3900	1000	75
Polystyrène/ γ -Fe ₂ O ₃ (γ -Fe ₂ O ₃ = 3 % vol.)	4100	2600	36
Polystyrène/CoFe ₂ O ₄ (CoFe ₂ O ₄ = 4 % vol.)	2600	1500	42
Polystyrène/ α -Fe ₂ O ₃ (α -Fe ₂ O ₃ = 2 % vol.)	1700	500	70

Tableau 34 : Profondeur de pénétration de l'indenteur pendant la rayure, profondeur de pénétration résiduelle et pourcentage de recouvrement de l'échantillon après la rayure, pour une charge appliquée de 50 mN.

Les résultats obtenus montrent que l'indenteur pénètre de manière comparable dans le matériau de polystyrène pur et dans le matériau de polystyrène greffé à la surface des nanoparticules de γ -Fe₂O₃ non agrégées. Ainsi un matériau hybride composé de nanoparticules dispersées de manière homogène dans le polymère semble avoir une résistance comparable au polymère pur. Par contre le polymère pur semble être plus élastique que le polymère greffé à la surface des nanoparticules non agrégées car il présente un pourcentage de recouvrement supérieur.

Nous constatons que l'indenteur pénètre peu dans l'échantillon Polystyrène/ α -Fe₂O₃, même pour une charge de 50 mN. De plus ce dernier présente un taux de recouvrement très élevé, égal à 70 %. Le matériau de polymère greffé à la surface des nanoparticules d'hématite (α -Fe₂O₃) semble être le matériau le plus résistant à la rayure avec une résistance à la pénétration de l'indenteur élevée et un effet de retour élastique important une fois la rayure effectuée. Ainsi, la profondeur de pénétration résiduelle est faible et la rayure devrait être peu visible au microscope.

Le matériau hybride Polystyrène/CoFe₂O₄ présente un comportement intermédiaire entre les comportements du matériau Polystyrène/γ-Fe₂O₃ et du matériau Polystyrène/α-Fe₂O₃.

Microscopie électronique à balayage :

Les images MEB (figure 98) présentent les rayures effectuées sur les échantillons Polystyrène/γ-Fe₂O₃ et Polystyrène/CoFe₂O₄. Comme prévu, nous n'avons pas observé de trace des rayures effectuées à la surface du matériau hybride Polystyrène/α-Fe₂O₃.

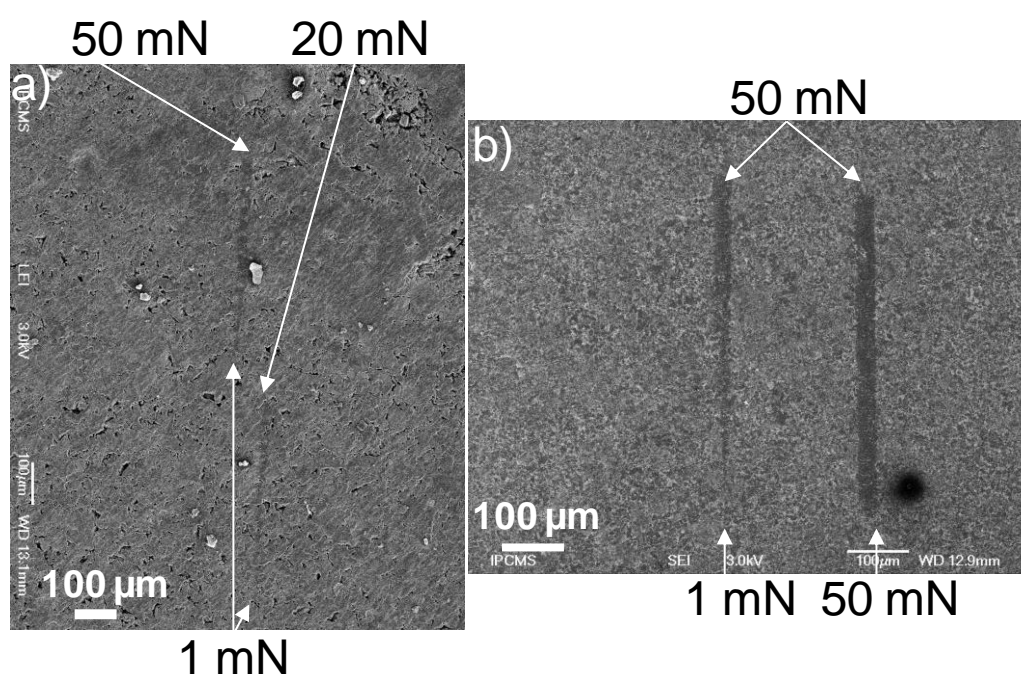


Figure 98 : Images en microscopie électronique à balayage : a) Polystyrène/γ-Fe₂O₃ (γ-Fe₂O₃ = 3 % vol.), b) Polystyrène/CoFe₂O₄ (CoFe₂O₄ = 4 % vol.).

4. Conclusion

Bien que la rugosité de la surface des échantillons ainsi que l'inhomogénéité des échantillons rendent l'interprétation des résultats difficile, nous avons tout de même pu mettre en évidence certaines tendances.

- L'échantillon de polymère greffé à la surface des nanoparticules semble plus dur que l'échantillon de polymère mélangé aux nanoparticules. En ce qui concerne le polymère mélangé aux nanoparticules, nous pouvons observer la trace des rayures ainsi que des fissures à très faible charge. En ce qui concerne l'échantillon de polymère greffé à la surface des

nanoparticules de TiO_2 , l'indenteur pénètre le matériau seulement à une charge supérieure à 25 mN. A partir de cette charge, le matériau se fissure.

L'échantillon de polymère mélangé aux nanoparticules présente un comportement plus élastique que le polymère greffé à la surface des nanoparticules.

- Le comportement plastique dans le sens d'une déformation irréversible augmente avec l'augmentation de la quantité de nanoparticules dans le matériau hybride. L'échantillon constitué d'un taux de nanoparticules de 50 % en volume présente un comportement plastique et semble moins résistant qu'un matériau constitué d'un taux de nanoparticules de 10 ou 18 %.

- Un matériau hybride composé de nanoparticules dispersées de manière homogène dans le polymère semble avoir une résistance à la pénétration comparable au polymère pur. Par contre le polymère pur semble être plus élastique que le polymère greffé à la surface des nanoparticules non agrégées. Le matériau de polymère greffé aux nanoparticules d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) semble être le matériau le plus résistant à la rayure. Ceci est confirmé par l'absence de traces de la rayure sur les images au microscope.

Les échantillons que nous avons préparés sous forme de pastilles sont friables et présentent une surface rugueuse. Afin d'obtenir un matériau plus compact, il serait intéressant d'élaborer de nouveaux échantillons par d'autres méthodes de préparation telle que l'utilisation d'une presse à injection permettant un meilleur remplissage du moule en forme de pastille. Cependant, nous n'avons pas pu utiliser cette méthode dans le cadre de cette étude car elle requiert de grandes quantités de produit.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des caractérisations physiques des matériaux synthétisés précédemment. Ainsi, nous avons caractérisé deux séries d'échantillons. Dans la première série, le monomère est polymérisé en présence de nanoparticules pures. Dans la deuxième série, le polymère est greffé à la surface des nanoparticules par la méthode « grafting from ». Nous avons montré que la méthode de préparation et par conséquent la nature des interactions entre les nanoparticules et le polymère jouent un rôle important sur la modification des propriétés physiques. De même, l'état de dispersion des nanoparticules, la nature et la concentration des nanoparticules dans le

polymère sont également des paramètres à prendre en compte dans la modification des propriétés physiques. Etant donné que les matériaux étudiés présentent plusieurs paramètres différents les uns par rapport aux autres (méthode de préparation, nature, concentration et état de dispersion des nanoparticules, masse molaire des chaînes polymères), nous n'avons pas pu déterminer de façon précise le rôle de chaque paramètre sur les propriétés physiques des matériaux hybrides. De nouvelles synthèses contrôlées de matériaux hybrides par la méthode « grafting from » nous permettraient de définir le rôle de chaque paramètre.

Annexe : Rhéologie

a) Principe de la rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. La relation entre la contrainte et la déformation est une propriété du matériau. La rhéologie s'applique aux matériaux dont le comportement mécanique ne peut être décrit par les théories classiques des fluides Newtoniens.

Les mesures de rhéologie ont été effectuées avec un rhéomètre ARES à déformation contrôlée à l'Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM). La géométrie entre laquelle l'échantillon est placé est de type plan-plan. Les deux plateaux parallèles de 8 mm de diamètre ont les mêmes dimensions que l'échantillon. La partie basse de l'appareil impose une déformation oscillatoire, la partie haute est un capteur qui mesure le module résultant dans l'échantillon. Toute cette partie est placée dans un four à température contrôlée.

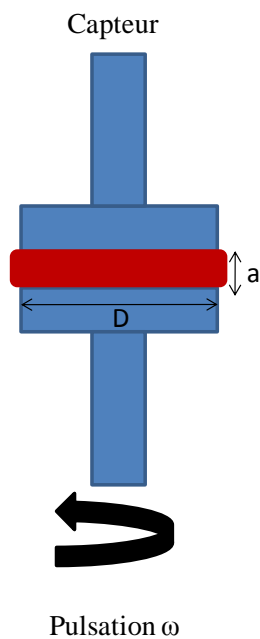


Figure 99 : Principe d'un rhéomètre.

b) Quelques rappels

Contrainte et cisaillement :

Le mouvement de cisaillement peut être décrit par le mouvement de l'échantillon placé entre les deux surfaces planes distantes de a , l'une étant immobile et l'autre se déplaçant avec une vitesse constante dans la direction parallèle à première.

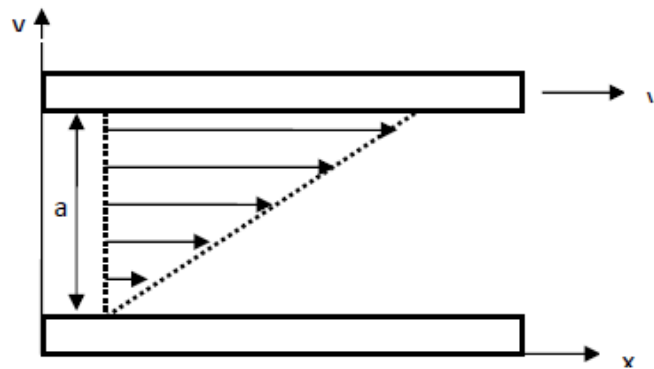


Figure 100 : Schéma du mouvement de cisaillement.

Dans un cisaillement simple, le vecteur vitesse est dans la direction x et le vecteur gradient de vitesse dans la direction y . La vitesse de cisaillement s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

Lorsque l'échantillon est cisailé, il apparaît alors des contraintes de cisaillement dans l'échantillon. Une contrainte σ correspond à une force sur une surface :

$$\sigma = \frac{dF}{dS}$$

Fluide Newtonien :

De manière générale, un fluide est considéré comme Newtonien lorsque la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse sont proportionnels :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

Ceci implique que la viscosité η ne dépend pas du cisaillement. La viscosité est indépendante du temps et la contrainte disparaît lorsque l'écoulement est stoppé.

Fluide non-Newtonien :

Un fluide non-Newtonien est un fluide dont l'écoulement ne peut pas être décrit par les équations de Navier-Stokes.

Rhéologie dans le domaine linéaire :

Pour de petites déformations, l'influence sur un système est très faible, nous pouvons supposer que la réponse du matériau est linéaire. Dans ce domaine linéaire, il est possible de déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau. La relation entre la déformation et la contrainte dépend de la nature du matériau.

- Un solide élastique peut stocker toute l'énergie de déformation. Il est en mesure de reprendre sa forme initiale lorsque la contrainte appliquée est stoppée. Ce comportement mécanique peut être décrit par la loi de Hooke. La contrainte est proportionnelle à la déformation.

$$\sigma(t) = G \times \gamma(t)$$

La constante G , nommée module de conservation, est spécifique au matériau.

- Les liquides visqueux (Newtoniens) dissipent l'énergie de déformation. Lorsque la contrainte devient nulle, les fluides conservent leur état déformé. Dans ce cas, la contrainte est proportionnelle à la vitesse de cisaillement.

$$\sigma(t) = \eta \times \dot{\gamma}(t)$$

avec η la viscosité du liquide.

- Un matériau viscoélastique, par exemple une solution de polymères, se comporte à la fois comme un solide élastique et un liquide visqueux. Pour une petite déformation, la viscosité dépend du temps :

$$\sigma(t) = G(t) \times \gamma(t)$$

$$\sigma(t) = \eta(t) \times \dot{\gamma}(t)$$

Le modèle de Maxwell est l'un des nombreux modèles décrivant le comportement de matériaux viscoélastiques. Il combine l'élasticité d'un solide de Hooke (représenté par un ressort) avec la viscosité du fluide newtonien (représentée par un piston). Le modèle de Maxwell peut être représenté par un schéma dans lequel ces deux éléments sont connectés en série. La déformation totale est la somme des déformations de chaque élément.

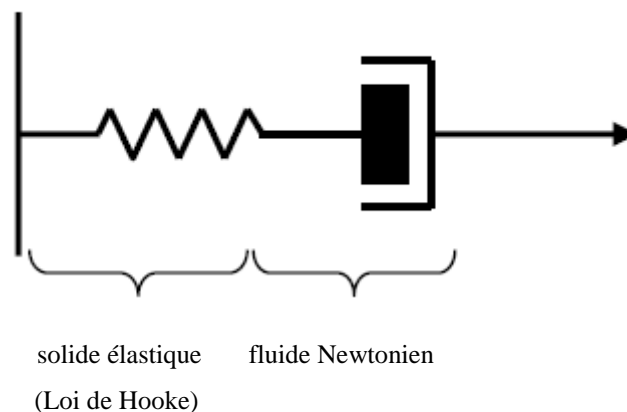


Figure 101 : Modèle de Maxwell.

Le comportement viscoélastique est alors décrit par l'équation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta}$$

La viscosité de la solution de polymère dépend donc de la vitesse de cisaillement. Il est connu que la viscosité des solutions de polymère diminue avec l'augmentation de la température.

Lorsque les polymères sont soumis à une déformation oscillante, nous avons :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$$

avec ω la fréquence avec laquelle l'échantillon est déformé. γ_0 est l'amplitude de déformation et doit être très faible pour rester dans le domaine linéaire.

La contrainte dans le matériau oscille avec la même fréquence mais avec un décalage de phase δ :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$

Cette équation peut être divisée en deux parties : la première partie représente la contribution élastique du polymère alors que la deuxième partie représente la contribution visqueuse.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \cos(\delta) \sin(\omega t) + \sigma_0 \cdot \sin(\delta) \cos(\omega t)$$

$$\sigma(t) = \gamma_0 \cdot G'(\omega) \sin(\omega t) + \gamma_0 \cdot G''(\omega) \cos(\omega t)$$

Le module élastique $G'(\omega)$ est lié à l'énergie stockée dans le matériau. Il détermine l'ampleur de la réponse élastique. Le module de perte $G''(\omega)$ est associé à l'énergie dissipée. La tangente de l'angle de perte s'écrit :

$$\text{Tan}\delta = \frac{G''}{G'}$$

Afin de mieux comprendre la signification physique de ces deux modules, considérons deux cas extrêmes : un liquide visqueux et un solide élastique.

Comme nous avons pu le voir précédemment, un solide élastique est décrit par l'équation suivante :

$$\sigma(t) = G \times \gamma(t)$$

Les modules de conservation et de perte s'écrivent :

$$G'(\omega) = G_0$$

$$G''(\omega) = 0$$

Un liquide visqueux est décrit par l'équation :

$$\sigma(t) = \eta \times \dot{\gamma}(t)$$

Les modules de conservation et de perte s'écrivent :

$$G'(\omega) = 0 \text{ et } G''(\omega) = \eta(\omega).$$

Pour un matériau viscoélastique, les deux modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont non nuls et dépendent de la fréquence. Le matériau est dominé par un comportement élastique lorsque G' est supérieur à G'' . Dans le cas inverse, le comportement du matériau est essentiellement visqueux. Pour les petites fréquences, G'' augmente linéairement avec la fréquence et G' avec le carré de la fréquence. Le module de perte domine dans ce domaine de fréquence. Pour des fréquences plus élevées, le module de conservation devient constant et le module de perte diminue en ω^{-1} . Dans ce domaine de fréquence, le matériau se comporte alors comme un solide élastique.

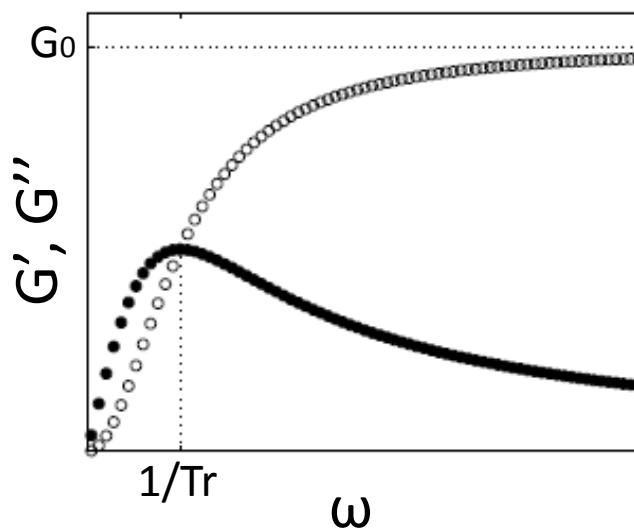


Figure 102 : Représentation du module de conservation $G'(\omega)$ (points blancs) et du module de perte $G''(\omega)$ (points noirs) d'après le modèle de Maxwell.⁴⁰

Rhéologie dans le domaine non linéaire :

Lorsque le cisaillement est trop élevé, nous nous situons dans le domaine non-linéaire. La loi empirique de Cox-Merz permet de relier la viscosité linéaire d'un polymère $\eta(\omega)$ (dépendant de la déformation oscillatoire) avec sa viscosité dans le domaine non linéaire $\eta(\dot{\gamma})$ par :

$$\eta\left(\dot{\gamma}\right) = \left|\eta^*(\omega)\right|_{\omega=\dot{\gamma}}$$

avec la fonction complexe η^* s'écrivant :

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

La partie réelle décrit la viscosité du système par :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}$$

La partie imaginaire décrit l'élasticité du système par :

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

Références bibliographiques

-
- ¹ Zhang H., Zhang Z., Yang J.-L., Friedrich K., Temperature dependence of crack initiation fracture toughness of various nanoparticles filled polyamide 66, *Polymer*, 2006, 47, 679-689.
- ² Kontou E., Niaounakis M., Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO₂ nanocomposites, *Polymer*, 2006, 47, 1267-1280.
- ³ He J.-P., Li H.-M., Wang X.-Y., Gao Y., In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO₂ nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 1128-1134.
- ⁴ Malucelli G., Priola A., Sangermano M., Amerio E., Zini E., Fabbri E., Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments : preparation through dual-curing process and characterization, *Polymer*, 2005, 46, 2872-2879.
- ⁵ Amerio E., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Voit B., Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol-gel process, *Polymer*, 2005, 46, 11241-11246.
- ⁶ Hamming L. M., Qiao R., Messersmith P. B., Brinson L. C., Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO₂ polymer-matrix nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2009, 69, 1880-1886.
- ⁷ Huang Z. H., Qiu K. Y., The effects of interactions on the properties of acrylic polymers/silica hybrid materials prepared by the *in situ* sol-gel process, *Polymer*, 1997, 38, 521-526.
- ⁸ Coltrain B. K., Landry C. J. T., O'Reilly J. M., Chamberlain A. M., Rakes G. A., Sedita J. S., Kelts L. W., Landry M. R., Kong V. K., Role of Trialkoxysilane Functionalization in the Preparation of Organic-Inorganic Composites, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 1445-1455.
- ⁹ Bansal A., Yang H., Li C., Cho K., Benicewicz B. C., Kumar S. K., Schadler S., Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films, *Nature Materials*, 2005, 4, 693-698.
- ¹⁰ Fischer S., Salcher A., Kornowski A., Weller H., Förster S., Completely Miscible Nanocomposites, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 7811-7814.
- ¹¹ Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hwang N.-M., Hyeon T., Ultra-large-scale synthesis of monodisperse nanocrystals, *Nature Materials*, 2004, 3, 891-895.
- ¹² García I., Tercjaki A., Rueda L., Mondragon I., Self-Assembled nanomaterials using magnetic Nanoparticles Modified with Polystyrene Brushes and poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene), *Macromolecules*, 2008, 41, 9295-9298.
- ¹³ Bartholome C., Beyou E., Bourgeat-Lami E., Cassagnau P., Chaumont P., David L., Zydowicz N., Viscoelastic properties and morphological characterization of silica/polystyrene nanocomposites synthesized by nitroxide-mediated polymerization, *Polymer*, 2005, 46, 9965-9973.
- ¹⁴ Inoubli R., Dagréou S., Lapp A., Billon L., Peyrelasse J., Nanostructure and Mechanical Properties of Polybutylacrylate Filled with Grafted Silica Particles, *Langmuir*, 2006, 22, 6683-6689.
- ¹⁵ Manneri F., Rozes L., Le Bourhis E, Sanchez C, Propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques SiO₂-PMMA, *Matériaux* 2002.
- ¹⁶ Zhang H., Zhang H., Tang L., Zhang Z., Gu L., Xu Y., Eger C., Wear-resistant and transparent acrylate-based coating with highly filled nanosilica particles, *Tribology International*, 2010, 43, 83-91.

- ¹⁷ Dhakal H.N., Zhang Z.Y., Richardson M.O.W., Nanoindentation behavior of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites, *Polymer Testing*, 2006, 25, 846-852.
- ¹⁸ Devaprakasam D., Hatton P. V., Möbus G., Inkson B. J., Effect of microstructure of nano- and micro-particle filled polymer composites on their tribo-mechanical performance, *J. of Physics: Conference Series*, 2008, 126.
- ¹⁹ Devaprakasam D., Hatton P. V., Möbus G., Inkson B. J., Nanoscale Tribology, Energy Dissipation and Failure Mechanisms of Nano- and Micro-silica Particle-filled Polymer Composites, *Tribol. Lett.*, 2009, 34, 11-19.
- ²⁰ Stojanovic D., Orlovic A., Markovic S., Radmilovic V., Uskokovic P.S., Aleksic R., Nanosilica/PMMA composites obtained by the modification of the silica nanoparticles in a supercritical carbon dioxide-ethanol mixture, *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 6223-6232.
- ²¹ Chemin N., Rozes L., Chanéac C., Cassaignon S., Jolivet J.-P., Barthel E., Le Bourhis E., Sanchez C., Mechanical behavior of functional hybrid coating based on anisotropic iron oxide nanoparticles, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, 1007.
- ²² Pu Z., Mark J. E., Effects of Dispersion and Aggregation of Silica in the Reinforcement of Poly(methyl acrylate) Elastomers, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2442-2447.
- ²³ Mammeri F., Rozes L., Le Bourhis E., Sanchez C., Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films. Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 267-272.
- ²⁴ Ciprari D., Jacob K., Tannenbaum R., Characterization of Polymer Nanocomposite Interphase and Its Impact on Mechanical Properties, *Macromolecules*, 2006, 39, 6565-6573.
- ²⁵ Sangermano M., Messori M., Scratch Resistance Enhancement of Polymer Coatings, Review, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295, 603-612.
- ²⁶ Amerio E., Sangermano M., Colucci G., Malucelli G., Messori M., Taurino R., Fabbri P., UV Curing of Organic-Inorganic Hybrid Coatings Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Blocks, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, 293, 700-707.
- ²⁷ Zhou S., Wu L., Sun J., Shen W., The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica, *Progress in Organic Coatings*, 2002, 45, 33-42.
- ²⁸ Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Buchmeiser M. R., Langguth H., Mehnert E., Nano/Micro Particle Hybrid Composites for Scratch and Abrasion Resistant Polyacrylate Coatings, *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, 291, 493-498.
- ²⁹ Amerio E., Fabbri P., Malucelli G., Messori M., Sangermano M., Taurino R., Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62, 129-133.
- ³⁰ Toselli M., Marini M., Fabbri P., Messori M., Pilati F., Sol-gel derived hybrid coatings for the improvement of scratch resistance of polyethylene, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 2007, 43, 73-83.
- ³¹ Amerio E., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Rizza G., Preparation and Characterization of Hyperbranched Polymer/Silica Hybrid Nanocoatings by Dual-Curing Process, *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, 291, 1287-1292.
- ³² Sangermano M., Messori M., Martin Galleco M., Rizza G., Voit B., Scratch resistant tough nanocomposite epoxy coatings based on hyperbranched polyesters, *polymer*, 2009, 50, 5647-5652.
- ³³ Fabbri P., Messori M., Enhancing the Scratch Resistance of Polycarbonate With Poly(Ethylene Oxide)-Silica Hybrid Coatings, *Adv. Polym. Technol.*, 2008, 27, 117-126.

- ³⁴ Jee A.-Y., Lee M., Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy, *Polymer Testing*, 2010, 29, 95-99.
- ³⁵ Shipp D. A., Chinthamanipeta P. S., Synthesis of PMMA-Silica Nanocomposites Using “Grafting Through” RAFT Polymerization, *Polymeric Materials: Sci. Eng.*, 2008, 98, 10-11.
- ³⁶ Jee A.-Y., Lee M., Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy *Polymer Testing*, 2010, 29, 95-99.
- ³⁷ Bruzard S., Bourmaud A., Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicated reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites, *Polymer Testing*, 2007, 26, 652-659.
- ³⁸ Oliver W. C., Pharr G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 1992, 7, 1565-1566.
- ³⁹ Sneddon I. N., The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profil, *Int. J. Eng. Sci.*, 1965, 3, 47.
- ⁴⁰ Bécu L., Fluides complexes sous cisaillement : rhéologie locale, écoulement inhomogènes et dynamiques spatio-temporelles, Thèse effectuée à Université de Bordeaux, 2005.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse était d'élaborer des matériaux hybrides polymères/oxydes métalliques à nanostructure contrôlée et d'étudier leurs propriétés physiques. Pour préparer ce matériau hybride, nous avons utilisé la méthode « grafting from » qui consiste dans un premier temps à greffer de manière covalente un amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules. La polymérisation est ensuite conduite depuis la surface de la nanoparticule fonctionnalisée. Parmi les oxydes métalliques, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules d'oxydes de fer (maghémite et hématite), de ferrite de cobalt et de dioxyde de titane.

Dans une première partie, nous avons présenté la préparation et la caractérisation de nanoparticules magnétiques. L'objectif était de synthétiser des oxydes métalliques de nature variée et possédant des propriétés physico-chimiques différentes (composition, état de surface, taille, densité, forme, état de dispersion, ...). Nous avons donc synthétisé des nanoparticules de ferrite de cobalt par co-précipitation et des nanoparticules d'oxyde de fer par décomposition thermique. Alors que la synthèse par co-précipitation nous a permis de préparer des nanoparticules de CoFe_2O_4 agrégées en grande quantité, la synthèse par décomposition thermique nous a permis d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées. Les études de morphologie, de nanostructure ainsi que l'étude des propriétés physiques du matériau hybride nous imposent de disposer de grandes quantités de matériau hybride et donc de quantités suffisantes de nanoparticules d'oxydes métalliques. Nous avons donc mis au point un montage réactionnel et adapté un protocole de synthèse permettant de préparer des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées en grande quantité. Des modifications systématiques de ce protocole ainsi que la caractérisation des prélèvements effectués au cours de la préparation de nanoparticules d'oxyde de fer ont permis de préciser le rôle et la nécessité de chaque étape du processus de décomposition thermique. Ainsi, un palier à 250°C permet d'uniformiser les nanoparticules alors que la croissance en taille des nanoparticules se produit à une température de 300°C , essentiellement durant les premières heures. Les mesures magnétiques, de diffraction de rayons X et les analyses d'absorption infrarouge ont montré que l'oxyde se forme à la fin du protocole de synthèse, trois heures après le début du palier à 300°C .

Dans une deuxième partie, nous avons étudié le greffage covalent de l'amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules agrégées (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et non

agrégées ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) via un groupement phosphonate. Nous avons montré que ce dernier se greffe sur les sites hydroxyles présents à la surface des nanoparticules. Les densités de greffage de l'amorceur ont été déterminées suivant différentes méthodes de caractérisation (analyses élémentaires, thermogravimétriques et spectroscopie de fluorescence X). L'étude de la reproductibilité de la réaction de greffage a montré que les densités de greffage peuvent varier d'un échantillon à l'autre pour des conditions expérimentales comparables. Cependant, la densité de greffage peut être contrôlée en faisant varier la quantité d'amorceur dans la réaction. Nous avons également étudié la densité de greffage de l'amorceur en fonction de la longueur de la chaîne alkyle située entre la fonction acide phosphonique et le groupe α -bromo ester de l'amorceur de polymérisation. Ainsi, nous avons greffé à la surface des nanoparticules d'hématite deux amorceurs composés d'une chaîne alkyle de 6 et 11 atomes de carbones. Les densités de greffage sont comparables pour les deux amorceurs. Les images effectuées au microscope électronique en transmission ont montré que lorsque les nanoparticules sont agrégées (TiO_2 , CoFe_2O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), l'amorceur de polymérisation se greffe autour des agrégats de nanoparticules. Par contre, lorsque les nanoparticules d'oxyde de fer sont non agrégées, c'est-à-dire stabilisées par une couche de molécules organiques, l'amorceur de polymérisation se greffe autour de chaque nanoparticule par substitution de cette même couche.

Dans une troisième partie, nous avons étudié la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du styrène et de monomères de la famille des méthacrylates (méthacrylate de méthyle, méthacrylate de butyle et méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) en présence ou à la surface des nanoparticules. Pour la polymérisation du styrène, l'ajout d'un accélérateur de polymérisation, le malononitrile, a été nécessaire pour obtenir des taux de conversion élevés. Les résultats des polymérisations effectuées dans différentes conditions expérimentales ont montré une faible efficacité de l'amorceur de polymérisation, lorsque celui-ci est greffé à la surface des nanoparticules agrégées et non agrégées. Ceci se traduit par de faibles densités de greffage des chaînes polymères par rapport aux densités de greffage de l'amorceur et donc par des masses molaires élevées. Au contraire, l'efficacité des polymérisations modèles (c'est-à-dire sans nanoparticules) et des polymérisations en présence de nanoparticules non greffées est élevée. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette faible efficacité de l'amorçage à la surface des nanoparticules. Par exemple, des interactions entre le groupe α -bromo ester de l'amorceur en C11 (composé d'une chaîne alkyle de 11 atomes de carbones) et

la surface des nanoparticules empêcheraient la réaction d'amorçage de se produire. Un amorceur de taille plus courte ou plus longue que celle de l'amorceur en C11 permettrait de modifier la conformation de l'amorceur et d'augmenter son accessibilité et donc sa réactivité avec le complexe de cuivre et le monomère. Ainsi, la longueur de la chaîne alkyle entre la fonction acide phosphonique et le groupe α -bromo ester de l'amorceur pourrait être un paramètre important dans la maîtrise de cette polymérisation par ATRP. Cependant, les polymérisations effectuées à partir de deux amorceurs de longueur de chaîne alkyle de 6 et 11 atomes de carbones présentent une efficacité de l'amorçage comparable.

Nous avons ensuite étudié la morphologie des matériaux hybrides synthétisés. Alors qu'une réaction de polymérisation en présence de nanoparticules non greffées conduit bien évidemment à des matériaux présentant une séparation entre les deux composants, le greffage covalent de chaînes polymères à la surface des nanoparticules a permis, quant à lui, de recouvrir ces dernières d'une couronne de polymère. Pour les nanoparticules qui sont agrégées après le greffage de l'amorceur (CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et TiO_2), le polymère se greffe autour des agrégats de nanoparticules alors que pour des nanoparticules d'oxyde de fer bien séparées les unes des autres avant la polymérisation, le polymère est bien greffé autour de chaque nanoparticule. Les mesures de diffusion de rayons X ont permis de caractériser les nanoparticules d'oxyde de fer après la polymérisation.

Dans une quatrième partie, nous nous sommes intéressés à la modification des propriétés du polymère suite à l'incorporation de nanoparticules. Nous avons donc étudié les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques (nano-indentation, nanorayures) des matériaux hybrides. Nous avons montré que la méthode de synthèse et par conséquent la nature des interactions entre les nanoparticules et le polymère jouent un rôle important sur la modification des propriétés physiques. De même, l'état de dispersion des nanoparticules, la nature et la concentration des nanoparticules dans le polymère sont également des paramètres à prendre en compte dans la modification des propriétés physiques.

Ce travail de thèse nous ouvre un grand nombre de perspectives. Ainsi, l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la densité de greffage des chaînes polymères à la surface des nanoparticules pourrait être précisée en greffant un amorceur de polymérisation de chaîne

alkyle beaucoup plus courte composée de 3 atomes de carbones ou beaucoup plus longue composée de 16 atomes de carbones. Il serait également intéressant de changer le groupement amorceur de polymérisation, en remplaçant par exemple le dérivé α -bromo ester par un dérivé de chlorure de tosylo, voire d'utiliser un autre sel de cuivre, par exemple le chlorure de cuivre (I) à la place du bromure de cuivre (I). De même, l'étude de la cinétique des polymérisations effectuées à partir des nanoparticules fonctionnalisées pourrait être intéressante. Afin d'observer la couche polymère greffée à la surface de l'oxyde de fer, nous allons caractériser les matériaux hybrides par diffusion de neutrons.

Maintenant que la méthode de préparation des nanoparticules d'oxyde de fer non agrégées en grande quantité a été mise au point, ce qui rend possible la synthèse en grande quantité de matériaux hybrides dans lesquels la couche polymère entoure la nanoparticule non agrégée, nous pourrions élaborer des séries homologues de matériaux. Le contrôle des différents paramètres (nature des nanoparticules et des polymères, interactions polymère-nanoparticules, proportion relative de l'oxyde par rapport au polymère, masse molaire et distribution en masse du polymère, état de dispersion et distance entre les nanoparticules d'oxydes métalliques, densité de greffage...) nous permettra de définir le rôle de chacun sur les propriétés physiques des matériaux hybrides. De plus, ayant à disposition de grandes quantités de matériaux, nous pourrions utiliser une presse à injection afin d'élaborer des échantillons de meilleure qualité pour l'étude des propriétés mécaniques soit en surface (nano-indentation, nanorayures) soit en volume par la réalisation d'essais de traction sur des éprouvettes préalablement moulées.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des matériaux hybrides polymères/oxydes métalliques à nanostructure contrôlée et d'étudier leurs propriétés physiques. Pour préparer ces matériaux, nous avons choisi la méthode « grafting from » qui consiste dans un premier temps à greffer de manière covalente un amorceur de polymérisation à la surface des nanoparticules. La polymérisation est ensuite conduite depuis la surface de ces nanoparticules.

Tout d'abord, nous présentons les nanoparticules d'oxydes métalliques utilisées: la ferrite de cobalt synthétisée par coprécipitation, l'oxyde de fer non agrégé synthétisé par décomposition thermique, le dioxyde de titane et l'hématite accessibles commercialement. Une attention particulière est portée à la synthèse en grande quantité de l'oxyde de fer non agrégé et à l'évolution du milieu au cours de la synthèse ce qui permet de préciser le rôle de chaque étape du processus de décomposition thermique.

Ensuite, nous présentons le greffage d'amorceurs de polymérisation porteurs d'une fonction acide phosphonique et d'un α -bromo ester à la surface des oxydes métalliques. Puis, nous étudions la polymérisation radicalaire par transfert d'atome de différents monomères (styrène, méthacrylate de méthyle) à partir des nanoparticules fonctionnalisées et nous proposons plusieurs hypothèses pour expliquer la faible efficacité de la réaction d'amorçage de la polymérisation à la surface des nanoparticules. Ensuite, la morphologie des matériaux hybrides est présentée. Pour finir, nous étudions les propriétés mécaniques (par nano-indentation ou nanorayures) des matériaux hybrides obtenus, ainsi que les propriétés rhéologiques, thermiques et magnétiques.

Summary

The objective of this thesis was to elaborate well defined polymer/metal oxide hybrid materials and to study their physical properties. These materials were prepared by the "grafting from" method, which consists in a first step to covalently graft a polymerization-initiator molecule onto the surface of the nanoparticles. In a second step, polymerization was performed from the initiator anchored on the surface of the nanoparticles.

Firstly, we presented the metal oxide nanoparticles used for the preparation of hybrid materials: cobalt ferrite synthesized by coprecipitation, non-aggregated iron oxide synthesized by thermal decomposition, titanium dioxide and hematite commercially available. We focused particularly on the large-scale synthesis of non-aggregated iron oxide nanoparticles and on the evolution of the reaction medium during the synthesis, which allowed us to specify the role of each step in the process of thermal decomposition.

Then, we presented the grafting of polymerization-initiator molecules onto the surface of the metal oxides. The polymerization-initiator molecules are composed of an active tertiary bromide and a phosphonic acid end group. After that, we studied the atom transfer radical polymerization of different monomers (styrene, methyl methacrylate) on the functionalized nanoparticles and several hypotheses were proposed to explain the low initiator efficiency when the polymerization is performed at the nanoparticles surfaces. Then the morphology of the hybrid materials was presented. Finally, we studied mechanical properties (by nanoindentation or nanoscratch) of the obtained hybrid materials, as well as rheological, thermal and magnetic properties.