

## SOMMAIRE GENERAL

---

### **INTRODUCTION GENERALE .....1**

### **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 7**

#### **1. INTRODUCTION A LA THEORIE DLVO ..... 10**

#### **2. COMPORTEMENT DES POLYMERES A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE ..... 12**

2.1. Comportement d'un polymère en bon solvant sur substrat plan .....12

2.2. Comportement de polymères en bon solvant sur des particules sphériques .....13

2.3. Cas des polymères thermosensibles .....14

2.3.1. Introduction à la notion de polymère à LCST/UCST .....14

2.3.2. Comportement des polymères thermosensibles à une interface solide/liquide.....16

#### **3. STABILISATION ET FLOCCULATION D'UN SOL PAR DES HOMOPOLYMERES NEUTRES ..... 18**

#### **4. MODELES THEORIQUES D'AGREGATION DE SUSPENSIONS COLLOÏDALES .....20**

4.1. Diffusion Limited Colloid Aggregation (DLCA) .....21

4.2. Reaction Limited Colloid Aggregation (RLCA) .....22

#### **5. QUELQUES EXEMPLES DE FORMATION D'AGREGATS LINEAIRES .....23**

#### **6. GENERALITES SUR LA SILICE .....24**

6.1. Etat de surface des particules de silice .....25

6.2. Solubilité de la silice dans l'eau .....	25
<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>29</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>30</b>
<b>CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.....</b>	<b>35</b>
<b>1. LE SOL DE SILICE.....</b>	<b>37</b>
1.1. Etude par diffusion de lumière dynamique.....	38
1.2. Caractérisation par diffusion de neutrons aux petits angles .....	41
1.3. Etude par microscopie électronique à transmission .....	43
1.4. Bilan de l'étude de la dispersion Ludox TM50 .....	44
<b>2. LES POLYMERES .....</b>	<b>45</b>
2.1. Caractérisation des polymères commerciaux : les POE et PVP .....	45
2.1.1. Résultats obtenus par viscosimétrie capillaire .....	45
2.1.2. Résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique.....	47
2.1.3. Caractérisation des polymères par diffusion de la lumière.....	48
2.1.4. Bilan de l'étude faite sur les polymères commerciaux .....	50
2.2. Synthèse du poly(N-isopropylacrylamide).....	50
2.2.1. Protocole expérimental de synthèse .....	51
2.2.2. Détermination des masses molaires moyennes par viscosimétrie capillaire .....	52
2.2.3. Etude par diffusion de lumière dynamique .....	52
2.2.4. Détermination de la masse molaire moyenne par diffusion de lumière statique .....	53
<b>3. CONCLUSION .....</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>56</b>

## **CHAPITRE III : CARACTERISATION DE L'ADSORPTION .....57**

<b>1. DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....</b>	<b>60</b>
1.1. Résultats obtenus avec les poly(oxyéthylène) .....	61
1.2. Résultats obtenus avec les poly(vinylpyrrolidone) .....	62
1.3. Résultats obtenus avec les poly(N-isopropylacrylamide) .....	63
<b>2. MESURE DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES ADSORBÉES PAR DIFFUSION DE LUMIÈRE.....</b>	<b>64</b>
<b>3. FORMATION DE COUCHES DE POLYMERES ADSORBÉES SUIVIE PAR ELLIPSOMÉTRIE .....</b>	<b>65</b>
<b>4. CONCLUSION .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>70</b>

## **CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE .....73**

<b>1. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE SOL DE SILICE .....</b>	<b>76</b>
1.1. Evolution de la force ionique en fonction de la durée de l'étape de chauffage.....	76
1.2. Evolution de la taille et de l'état d'aggrégation des particules de silice en fonction du temps de chauffage.....	77
<b>2. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE COMPORTEMENT DES CHAÎNES DE POLYMERES ...</b>	<b>78</b>
2.1. Etude de la transition pelote-globule des chaînes de PNIPAM par microcalorimétrie.....	78
2.1.1. Effet de la concentration en PNIPAM sur la transition pelote-globule .....	79
2.1.2. Influence de la masse molaire sur la transition pelote-globule du PNIPAM.....	80
2.1.3. Influence de la teneur en silicates sur la température de transition pelote-globule du PNIPAM.....	81
2.1.4. Effet de l'adsorption sur la précipitation des chaînes de PNIPAM .....	82

2.2. Effet d'un cycle de chauffage sur l'épaisseur d'une couche de PNIPAM adsorbé .....	82
<b>3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA STABILITE COLLOÏDALE D'UN SOL DE SILICE EN PRESENCE DE PNIPAM .....</b>	<b>83</b>
<b>4. CONCLUSION .....</b>	<b>86</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>88</b>

## **CHAPITRE V : CARACTERISATION DE L'AGREGATION .....89**

<b>1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE FORMATION DES AGREGATS.....</b>	<b>92</b>
<b>2. OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES .....</b>	<b>93</b>
2.1. Systèmes PVP/silice .....	93
2.2. Systèmes POE/silice .....	94
2.3. Systèmes PNIPAM/silice .....	96
<b>3. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES .....</b>	<b>96</b>
3.1. Systèmes PVP/silice .....	97
3.2. Systèmes POE/silice .....	97
3.3. Systèmes PNIPAM/silice .....	98
3.4. Bilan des observations de microscopie électronique .....	99
<b>4. RESULTATS DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA).....</b>	<b>100</b>
4.1. Suivi d'un système au cours de l'étape de chauffage à 98°C .....	100
4.1.1. Description quantitative des courbes de DNPA d'un système en fonction de la durée de l'étape de chauffage.....	102
4.2. Description qualitative des systèmes POE/silice avant chauffage.....	103



4.3. Description qualitative des systèmes POE/silice après chauffage .....	105
<b>5. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR L'AGREGATION DES PARTICULES DE SILICE ..</b>	<b>108</b>
5.1. Résultats macroscopiques .....	109
5.2. Observations en microscopie électronique à transmission.....	110
5.3. Résultats en diffusion de neutrons aux petits angles .....	111
<b>6. BILAN DE L'ETUDE DE L'AGREGATION DES PARTICULES DE SILICE.....</b>	<b>112</b>
6.1. Systèmes PVP/silice .....	112
6.2. Systèmes PNIPAM/silice .....	112
6.3. Systèmes POE/silice .....	114
<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>115</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>117</b>

## **CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE ..... 119**

<b>1. INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR L'AGREGATION.....</b>	<b>121</b>
1.1. Influence du type de polymère thermosensible : UCST ou LCST ? .....	121
1.2. Comparaison des résultats obtenus avec les polymères à LCST : PNIPAM et POE.....	122
1.3. Influence de la quantité et de la longueur des chaînes de polymère.....	124
1.4. Effet de la force ionique initiale.....	125
<b>2. PROPOSITION D'UN MECANISME D'AGREGATION DES PARTICULES.....</b>	<b>125</b>
2.1. Adsorption de la couche de polymère sur les particules de silice .....	125
2.2. Comportement des systèmes lors du chauffage à 98°C .....	126

2.3. Maintient des systèmes à 98°C et formation des agrégats de silice .....	127
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>130</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>131</b>
<b>ANNEXE I : DIFFUSION DE RAYONNEMENT .....</b>	<b>135</b>
<b>1. GENERALITES SUR LA DIFFUSION DE RAYONNEMENT .....</b>	<b>137</b>
<b>2. LA DIFFUSION DE LUMIERE.....</b>	<b>138</b>
2.1. Diffusion statique de lumière.....	139
2.2. Diffusion dynamique de lumière .....	141
2.3. Appareillage utilisé .....	142
<b>3. LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA).....</b>	<b>143</b>
3.1. Transformation des spectres bruts en unités d'intensité absolues.....	144
3.2. Appareillage .....	146
3.3. Facteurs de forme d'agrégats de sphères dures .....	147
<b>REFERENCES .....</b>	<b>149</b>

<b>ANNEXE II : ELLIPSOMETRIE .....</b>	<b>151</b>
<b>1. UNE SEULE INTERFACE .....</b>	<b>153</b>
<b>2. ETUDE D'UN WAFER DE SILICIUM NU – CAS D'UNE MONOCOUCHE TRANSPARENTE ..</b>	<b>154</b>
<b>3. CAS DE DEUX COUCHES TRANSPARENTES .....</b>	<b>156</b>
<b>4. CAS D'UNE COUCHE DE POLYMERE ADSORBE SUR UN WAFER DANS L'EAU .....</b>	<b>158</b>
<b>5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>159</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>162</b>



## INTRODUCTION GENERALE

---

Les matériaux hybrides organique/inorganique sont l'enjeu d'un développement industriel majeur depuis les années 1950. La compréhension de leur mécanisme d'association fait l'objet de nombreuses études académiques et a permis de déboucher sur de nombreuses applications industrielles [1-4]. On peut ainsi citer les peintures, les revêtements de surface, les verres, *etc.*

Les organismes vivants tirent par exemple pleinement profit des interactions entre la matière inorganique et organique pour élaborer des structures à architecture complexe qui possèdent des propriétés mécaniques remarquables. La figure 1 donne un bel exemple de structure élaborée par des êtres vivants : il s'agit de coccolithes, des disques synthétisés par une algue unicellulaire qui s'arrangent en sphère. Ces structures sont majoritairement constituées de carbonate de calcium.

La compréhension des stratégies d'association des phases organiques et inorganiques ouvre ainsi de nouvelles voies de synthèse de matériaux aux propriétés atypiques.

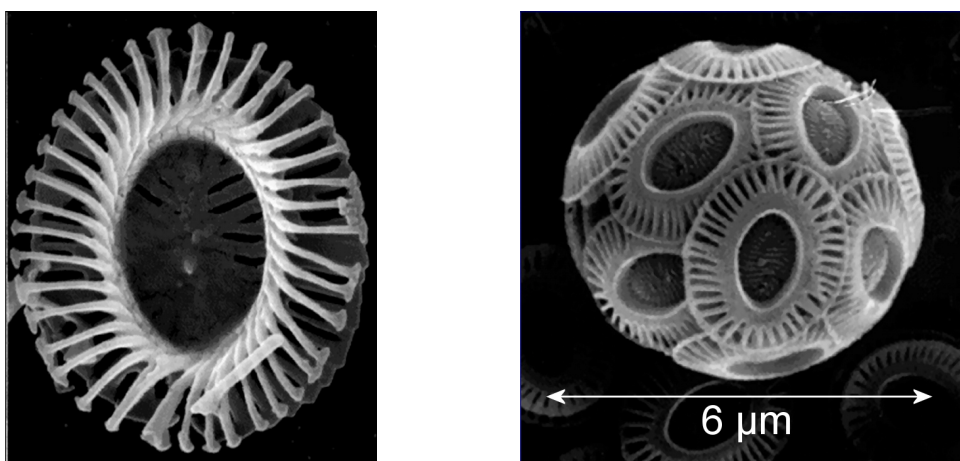


Figure 1 - Clichés de coccolithes au microscope électronique à balayage

Cette démarche se retrouve également dans les assemblages de nanoparticules qui font souvent recours aux associations entre des molécules organiques et des minéraux. Les agrégats tridimensionnels ont déjà fait l'objet de nombreuses études académiques et sont largement utilisés



dans l'industrie. Une nouvelle classe d'agrégats de nanoparticules suscite un intérêt grandissant : les agrégats minéraux linéaires nanométriques. La revue de Tang et Kotov permet d'avoir une vision d'ensemble sur ce type d'objet [5]. La difficulté est de taille puisque le travail consiste à concevoir des objets anisotropes en assemblant des matériaux isotropes.

Les techniques publiées à l'heure actuelle consistent le plus souvent à utiliser une macromolécule anisotrope sur laquelle l'agrégat inorganique est formé. Les molécules anisotropes peuvent être organiques (polyélectrolyte fortement chargé, brin d'ADN, collagène) ou minérale (nanotubes de carbone ou nanofils). Des agrégats anisotropes de différents types ont été formés à base de métaux (argent, platine, or, palladium) ou d'oxydes ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_3$ ) mais aucun agrégat anisotrope de silice n'a été formé jusqu'à maintenant. L'objectif ici est de former des assemblages linéaires hybrides constitués de nanoparticules de silice et de polymère.

Les travaux de Wong *et al.* ont mis en évidence la formation de flocs linéaires de particules de silice dans des conditions physico-chimiques bien précises [6]. Les particules de silice sont en effet pontées par de très longues chaînes de poly(oxyde d'éthylène) qui s'adsorbent faiblement sur les particules, laissant ainsi la possibilité aux flocs de se réarranger. Il faut noter que les particules de silice ne sont pas en contact les unes des autres au sein de ces flocs. Ceux-ci sont linéaires lorsque les interactions électrostatiques répulsives entre les particules de silice sont fortes et ont une longue portée. Pour cela, le pH est ajusté à 8,5.

Notre objectif est de former des agrégats linéaires permanents de silice. Ceci nécessite donc d'abord d'amener les particules au contact les unes des autres et ensuite de trouver un moyen de figer les structures obtenues. La difficulté du travail provient du fait que pour aligner les particules au sein des agrégats, celles-ci doivent être soumises à des interactions répulsives assez fortes comme le montrent les travaux de Wong *et al.* Il faut donc trouver un moyen pour générer un potentiel attractif suffisant qui maintienne les particules au contact des autres sans pour autant annihiler les forces répulsives.

La solution envisagée pour agréger les particules de silice consiste à exploiter le caractère thermosensible des chaînes de polymère. En basculant la qualité du solvant, les chaînes de polymère précipitent et les interactions entre les segments de polymère deviennent attractives. Si les conditions physico-chimiques le permettent, les particules peuvent ainsi s'agréger tout en étant soumises à des interactions électrostatiques répulsives dues au potentiel de surface des particules de silice.

La précipitation des chaînes de polymère par le basculement de la qualité du solvant est une transition d'origine thermodynamique, donc réversible. Il faut donc utiliser un autre moyen pour

figer les agrégats de manière permanente. L'idée consiste à tirer profit des propriétés chimiques de la silice. La solubilité de la silice dans l'eau dépend en effet fortement du pH et de la température. Pour conférer à la silice un potentiel électrostatique de surface relativement élevé, le pH doit être compris entre 8 et 9 [7]. A ce pH et à température ambiante, la solubilité de la silice est faible. L'élévation de la température provoque une augmentation de la solubilité et accélère l'hydrolyse et la condensation de silicates à la surface des particules. Ceci est à l'origine du phénomène de consolidation des agrégats : des silicates se déposent préférentiellement au niveau de la zone de contact de deux particules de silice adjacentes, les liant de manière covalente.

La stratégie employée consiste à combiner la précipitation des chaînes de polymères, qui génère un potentiel attractif de courte portée, à la variation de la solubilité de la silice avec la température. La famille des polymères thermosensibles, qui précipitent en solution selon qu'ils soient chauffés ou refroidis, est donc toute indiquée pour cette étude.

Le choix des polymères et des conditions physico-chimiques a été guidé par une étude préliminaire effectuée au laboratoire par Chrystelle Perreur - Le Guirec lors de son stage post-doctoral. Son travail a permis de discriminer plusieurs paramètres physicochimiques pour former des agrégats rigides de silice. Les résultats expérimentaux sont tous issus d'observations en microscopie électronique, technique limitée qui n'a pas permis d'étudier précisément la structure des agrégats de silice. Un des objectifs de ce travail de thèse est de caractériser finement les agrégats obtenus.

Le premier chapitre s'attache à décrire plus précisément les propriétés des composants utilisés, la nature de leurs interactions et les conséquences sur la stabilité colloïdale de sols de nanoparticules. Un état de l'art sur la formation d'agrégats minéraux est également présenté.

La caractérisation des composants utilisés dans le cadre de cette thèse est donnée dans le chapitre 2. Le sol de silice et les polymères ont été caractérisés en utilisant différentes méthodes complémentaires : la diffusion de rayonnement et la microscopie électronique à transmission pour la silice et la diffusion de lumière, la chromatographie d'exclusion stérique et la mesure de la viscosité capillaire pour les polymères.

Le troisième chapitre s'attache à décrire le comportement des chaînes de polymère adsorbées sur les particules de silice à température ambiante. Les isothermes d'adsorption et les épaisseurs des couches de polymère sont données.

La silice et les polymères utilisés sont sensibles à la température et les effets produits sont primordiaux pour former des agrégats de silice permanents. Le quatrième chapitre vise à bien comprendre l'influence de la température sur le comportement des systèmes polymère/silice.

Avec tous ces éléments à notre connaissance, un protocole expérimental d'agrégation des particules de silice a été mis au point. Celui-ci a été testé avec plusieurs polymères thermosensibles et les résultats sont regroupés dans le cinquième chapitre. Les agrégats ont été caractérisés à trois échelles : macroscopiques, microscopique par microscopie électronique à transmission et mésoscopique par diffusion de neutrons aux petits angles. L'influence de la force ionique sur l'agrégation est également présentée.

Le dernier chapitre est une discussion de l'ensemble des résultats présentés et se conclue par la proposition d'un mécanisme d'agrégation.



## REFERENCES

---

1. Schottner G., Chemistry of Materials, 2001. **13**(10). p. 3422-3435.
2. Loy D.A., Mrs Bulletin, 2001. **26**(5). p. 364-365.
3. Arkles B., Mrs Bulletin, 2001. **26**(5). p. 402-+.
4. Brinker C.J. and Sherer G.W., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Boston. Academic Press. 908.
5. Tang Z. and Kotov N.A., Advanced Materials, 2005. **17**(8). p. 951-962.
6. Wong K., Lixon P., Lafuma F., et al., Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **153**(1). p. 55-72.
7. Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, ed. Wiley-Interscience. 1979, New York. John Wiley & Sons.



# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## - SOMMAIRE -

---

<b>1. INTRODUCTION A LA THEORIE DLVO .....</b>	<b>10</b>
<b>2. COMPORTEMENT DES POLYMERES A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE .....</b>	<b>12</b>
2.1. Comportement d'un polymère en bon solvant sur substrat plan .....	12
2.2. Comportement de polymères en bon solvant sur des particules sphériques .....	13
2.3. Cas des polymères thermosensibles .....	14
2.3.1. Introduction à la notion de polymère à LCST/UCST .....	14
2.3.2. Comportement des polymères thermosensibles à une interface solide/liquide .....	16
<b>3. STABILISATION ET FLOCCULATION D'UN SOL PAR DES HOMOPOLYMERES NEUTRES .....</b>	<b>18</b>
<b>4. MODELES THEORIQUES D'AGREGATION DE SUSPENSIONS COLLOÏDALES .....</b>	<b>20</b>
4.1. Diffusion Limited Colloid Aggregation (DLCA) .....	21
4.2. Reaction Limited Colloid Aggregation (RLCA) .....	22
<b>5. QUELQUES EXEMPLES DE FORMATION D'AGREGATS LINEAIRES .....</b>	<b>23</b>
<b>6. GENERALITES SUR LA SILICE .....</b>	<b>24</b>
6.1. Etat de surface des particules de silice .....	25
6.2. Solubilité de la silice dans l'eau .....	25
<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>29</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>30</b>

---



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Une suspension colloïdale, appelée sol, correspond à la dispersion d'une phase solide finement divisée dans une phase liquide continue. Elle est qualifiée de colloïdale lorsque la taille des particules est comprise entre 1 nm et 1  $\mu$ m et peut être d'origine minérale (argile, oxydes divers, etc.), organique (particules de latex naturel ou synthétique) ou biologique (bactéries, pollens, etc.).

Sur le plan thermodynamique, l'état d'équilibre correspond à la séparation des phases solide et liquide. Mais le système peut rester bloqué dans un état métastable si les interactions entre les particules ne permet aux phases de se séparer. Ces interactions peuvent être répulsives ou attractives selon les propriétés physico-chimiques du milieu. La théorie DLVO (Deryagin – Landau – Verwey – Overbeek), exposée dans la première partie de ce chapitre, est bien adaptée pour décrire le comportement de particules colloïdales en milieu dilué sous l'influence de forces de Van der Waals et électrostatiques.

L'introduction de polymères en interaction avec les particules colloïdales modifie sensiblement le comportement du sol. Les conformations adoptées par les chaînes de polymère à l'interface solide/liquide, objet de la deuxième partie de ce chapitre, sont à l'origine de la stabilisation ou de la déstabilisation du sol selon des principes décrits dans la troisième partie. Les aspects relatifs aux mécanismes d'agrégation des particules colloïdales sont plus particulièrement développés dans la quatrième partie.

Notre but étant de former des agrégats linéaires de particules minérales, la partie suivante s'attache à décrire les voies de synthèse de ces agrégats déjà explorées et décrites dans la littérature scientifique.

Finalement, le minéral choisi dans le cadre de cette thèse étant la silice amorphe, le dernier paragraphe décrit les spécificités chimiques ainsi que l'état de surface de ce minéral.

## 1. Introduction à la théorie DLVO

Les particules d'un sol principalement sont soumises à deux types de forces de longue portée : les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques [1].

Les forces de Van der Waals, attractives, sont issues d'interactions dipolaires : leur origine est donc moléculaire. Le potentiel attractif  $V_A$  issu de ces forces est inversement proportionnel à la distance  $r$  entre les deux particules. Ainsi, pour des particules sphériques,  $V_A$  s'écrit :

$$V_A = -\frac{Aa}{12r} \quad (I.1)$$

- où :
- $A$  est la constante de Hamaker, fonction de la paire particule/solvant et a la dimension d'une énergie,
  - $a$  est le rayon des particules,
  - $r$  est la distance entre les deux particules.

L'apparition de charges à la surface de particules peut être due à la dissociation de paires d'ions en solvant aqueux, à un transfert d'électrons ou de protons dans un solvant organique ou à une adsorption spécifique d'espèces chargées sur la surface. Ceci génère un potentiel de surface  $\Psi_0$  qui perturbe la distribution spatiale d'ions de petite taille dans la solution : il se forme alors une accumulation de contre-ions et une déplétion de co-ions à proximité de la surface chargée. Cette couche de contre-ions est la cause de la répulsion électrostatique entre les particules chargées sur une longueur caractéristique dite de Debye  $\kappa^{-1}$  :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{4N_A e^2 I}} \quad (I.2)$$

- où :
- $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du milieu,
  - $k_B$  est la constante de Boltzmann,
  - $T$  est la température,
  - $N_A$  est le nombre d'Avogadro,
  - $e$  est la charge de l'électron,
  - $I$  est la force ionique du milieu,  $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$  avec  $c_i$  et  $z_i$  la concentration et la valence de l'ion  $i$ .

Le potentiel de répulsion  $V_R$  résultant de ces interactions électrostatiques s'écrit, dans le cas de sphères chargées :

$$V_R = \frac{\varepsilon a \Psi_0^2}{2} \ln(1 + \exp(-\kappa r)) \quad (I.3)$$

La force ionique du milieu influant directement sur  $\kappa^{-1}$ , il est possible de contrôler la portée des forces électrostatiques répulsives. Le potentiel de surface  $\Psi_0$  est par ailleurs souvent lié au pH du milieu, qui permet de contrôler le taux de dissociation des charges surfaciques. La composition chimique du milieu gouverne donc l'intensité et la portée des forces électrostatiques, alors que les forces de Van der Waals ne dépendent que de la paire particule/solvant.

La théorie DLVO (Derjaguin Lando Verwey Overbeek) suppose que le potentiel d'interaction entre deux particules d'une solution résulte de la somme de  $V_R$ , de  $V_A$  et des répulsions à courte distance entre nuages électroniques  $V_B$ . Ceci est une bonne approximation tant que la concentration et la force ionique ne sont pas trop élevées. Cette théorie implique par ailleurs que la stabilité d'une suspension dépend de la valeur de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . La figure 1 illustre les contributions de ces différents potentiels.

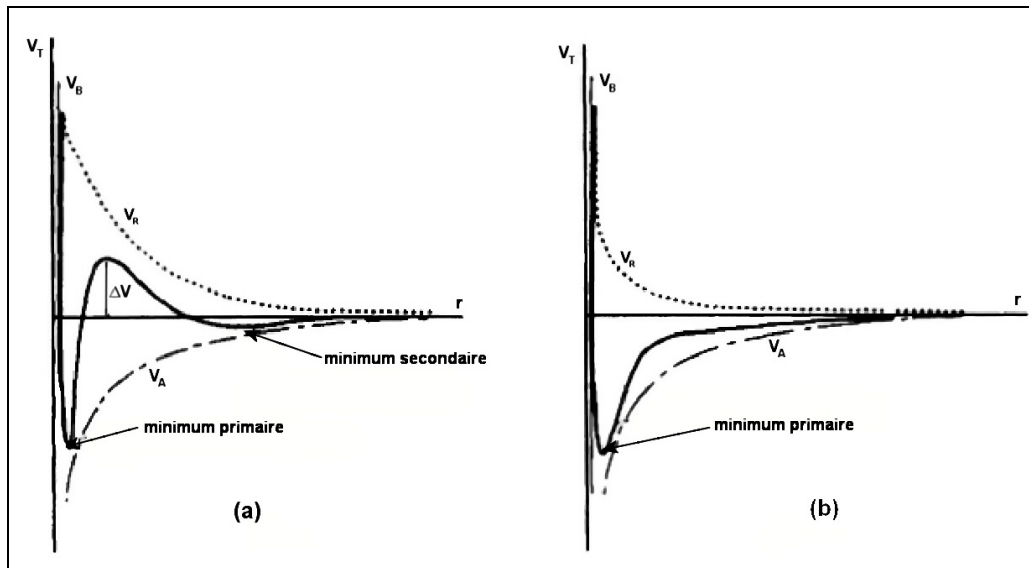


Figure 1 – Energie d'interaction interparticules en fonction de la distance.  
(a) à faible force ionique ; (b) à forte force ionique.

Dans le cas (a), le système est en équilibre métastable. L'existence d'une barrière de répulsion  $\Delta V$  empêche l'agrégation irréversible des particules dispersées sans pour autant interdire une floculation à long terme. La stabilité de la suspension dépend de la valeur relative de  $\Delta V$  par rapport à l'énergie thermique  $k_B T$ . Dans le cas (b), aucune barrière de potentiel n'empêche le système d'atteindre le minimum primaire : le système s'agrège lorsque le puits de potentiel est trop important pour être compensé par l'énergie thermique  $k_B T$ . La concentration en sel pour laquelle  $\Delta V = 0$  donne lieu à une floculation rapide et est appelée la concentration critique de

coagulation. La valeur du minimum primaire influe sur la cinétique de floculation, comme l'ont montré Cowell et Vincent [2] : plus le puits de potentiel est profond, plus la floculation est rapide.

Les systèmes stabilisés uniquement de façon électrostatique sont donc dans un état métastable et peuvent s'agréger à plus ou moins long terme. Les agrégats formés sont le plus souvent petits, mal contrôlés et l'aggrégation nécessite un ajustement du pH ou de la force ionique du milieu. Agréger ou stabiliser des sols en utilisant des chaînes de polymère peut alors être avantageux.

## ***2. Comportement des polymères à l'interface solide/liquide***

L'adsorption de chaînes de polymère à une interface solide/liquide résulte de la compétition entre les interactions attractives, diminuant l'enthalpie du système, et la perte d'entropie liée à l'immobilisation des chaînes de polymère à l'interface. Notons que la liaison reliant le polymère à la surface n'est pas de nature chimique : elle résulte des forces de Van der Waals, de forces électrostatiques entre charges opposées, de liaisons hydrogène ou d'interactions attractives entre entités hydrophobes.

Même si l'énergie libre d'adsorption d'un seul monomère sur cette surface est assez faible ( $\sim 0,5 k_B T$ ), la contribution du grand nombre de monomères de l'ensemble de la macromolécule peut générer une adsorption forte, voire irréversible [3] lorsque la diminution d'énergie enthalpique est suffisante pour compenser le gain d'énergie entropique.

### ***2.1. Comportement d'un polymère en bon solvant sur substrat plan***

Les homopolymères flexibles adsorbés et en bon solvant adoptent une configuration dite en train-boucle-queue, illustrée sur la figure 2. Cette structure a été mise en évidence expérimentalement par le marquage de spin [4]. Cette conformation est relativement proche de celle d'un polymère en solution, le nombre de monomères dans les trains étant relativement faible. Dans le cas d'homopolymères neutres et en bon solvant, le taux de recouvrement  $\Gamma$  est de l'ordre du  $\text{mg.m}^{-2}$  et l'épaisseur de la couche adsorbée est de l'ordre de grandeur du rayon de giration du polymère en solution.



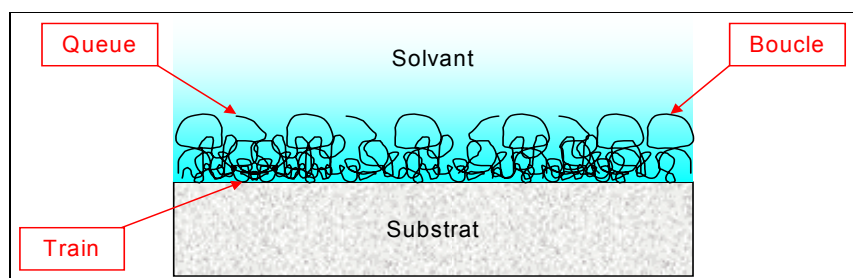


Figure 2 – Schéma de la conformation d'un polymère adsorbé sur une interface solide/liquide

Pour un homopolymère neutre, la quantité adsorbée et l'épaisseur de la couche formée dépendent de la longueur de la chaîne de polymère, des interactions polymère/polymère, polymère/solvant et polymère/substrat. Lorsque les interactions polymère/solvant sont énergétiquement défavorables par rapport aux autres, le polymère précipite : les chaînes de polymère s'effondrent, ce qui diminue l'épaisseur de la couche de polymère et augmente la quantité de polymère adsorbée.

Lorsque la surface n'est pas totalement recouverte de chaînes de polymère, celles-ci relaxent et s'effondrent après un certain temps, même si le polymère est en bon solvant. L'épaisseur de la couche adsorbée  $\delta$  est alors relativement faible. Ce n'est que lorsqu'on commence à saturer la surface que les chaînes vont s'étendre dans la solution, formant de grandes boucles. Pour un même polymère, le temps de relaxation est d'autant plus faible qu'on se rapproche du taux de recouvrement maximal de la surface. L'épaisseur  $\delta$  devient alors proche du rayon de giration  $R_g$  du polymère libre en solution.

Par ailleurs, les études théoriques de De Gennes ont montré qu'en bon solvant, la concentration des chaînes de polymère en fonction de la distance à l'interface  $z$  suit une loi puissance en  $z^{4/3}$  [5].

## 2.2. Comportement de polymères en bon solvant sur des particules sphériques

La conformation d'une chaîne polymère adsorbée sur des particules sphériques est influencée par la courbure de l'interface. Si les particules sont très grandes par rapport à la taille des chaînes de polymère, celles-ci se comportent comme si elles étaient sur une surface plane. Les chaînes de polymère adsorbées sur des particules sphériques plus petites se comportent différemment. Les résultats de Garvey sur l'adsorption de poly(vinyl alcool) sur des particules de polystyrène [6] montrent que le volume de la couche adsorbée reste constant lorsqu'on fait varier le diamètre des particules dispersées. Ce résultat, confirmé par les travaux de Lafuma sur les chaînes de poly(oxyde d'éthylène) adsorbées sur des particules de silice [7], implique que pour un même polymère adsorbé sur des particules de même nature, l'épaisseur de la couche diminue

lorsque le rayon des particules diminue. Les travaux théoriques de Nowicki et de de Joannis montrent que sur des particules sphériques, la distribution des segments de polymère en  $\propto r^{4/3}$  est toujours respectée [8, 9].

Un cas particulier est à souligner : l'adsorption de longues chaînes de polymère sur des particules de petite taille, voire sur des particules dont le rayon est inférieur au rayon de giration des pelotes de polymère. Des travaux théoriques ont mis en évidence la formation de très longues queues de polymère autour des particules minérales [10], formant des complexes étoilés.

## 2.3. Cas des polymères thermosensibles

### 2.3.1. Introduction à la notion de polymère à LCST/UCST

En bon solvant, la conformation d'une chaîne de polymère adsorbée dépend du taux de recouvrement des particules colloïdales et de l'intensité des interactions entre le polymère et le substrat et entre les chaînes de polymère. Si les interactions polymère-substrat sont prépondérantes, le polymère est écrasé à la surface, alors que si les interactions polymère-solvant le sont, les chaînes adsorbées ont une conformation proche de celle des pelotes statistiques.

Lorsque la qualité du solvant diminue, les interactions polymère-solvant deviennent de moins en moins favorables et finissent par provoquer une transition brutale de la conformation du polymère. Ce phénomène a une origine à la fois enthalpique, issue des interactions polymère-polymère, polymère-solvant et solvant-solvant, et entropique [11]. Cette balance énergétique est à l'origine de cette transition brutale : en dessous ou au dessus d'une température critique, les pelotes de polymères gonflées de solvant s'effondrent, *i.e.* elles expulsent les molécules de solvant qu'elles contiennent et forment des globules denses. Si une élévation de la température provoque la précipitation des chaînes de polymère, on dit que le polymère a une LCST (Lower Critical Solution Temperature). *A contrario*, si le polymère est insoluble au dessous d'une température critique, on dit qu'il a une UCST (Upper Critical Solution Temperature).

Dans l'eau et en bon solvant, *i.e.* lorsque les chaînes de polymères sont solubilisées, les parties polaires des chaînes de polymères se lient aux molécules d'eau par liaison hydrogène, formant des sphères de solvation. Si le polymère contient des parties apolaires, comme un groupe isopropyl, les molécules d'eau avoisinantes vont alors se lier entre elles, formant une cage appelée clathrate [12]. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet hydrophobe et diminue l'entropie de mélange. Lorsque le polymère est en bon solvant, l'enthalpie de mélange négative l'emporte sur la réduction de l'entropie et permet la solubilisation des chaînes de polymère.

Lorsque le polymère passe en mauvais solvant, par élévation de la température dans le cas de l'existence d'une LCST ou par diminution de la température dans le cas d'une UCST, la séparation de phase résulte de deux effets :

- l'augmentation de l'entropie due à la libération des molécules d'eau formant les cages autour des parties hydrophobes,
- l'augmentation de l'enthalpie entraînée par la rupture ou l'affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les parties polaires de la chaîne de polymère.

La contribution respective de chacun des deux effets sur la précipitation des chaînes de polymère thermosensibles est encore débattue.

Ce phénomène ayant une origine thermodynamique, on peut le décrire par un diagramme de phase, donné sur la figure 3. La LCST ou la UCST correspondent à l'extremum de la courbe de démixtion, elle est donc associée à une fraction volumique précise,  $\Phi_{LCST}$ . La température de démixtion à une fraction volumique  $\Phi$  est appelée point de trouble et se traduit par la formation de deux phases de composition  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ . Dans la littérature, LCST et point de trouble sont souvent confondus.

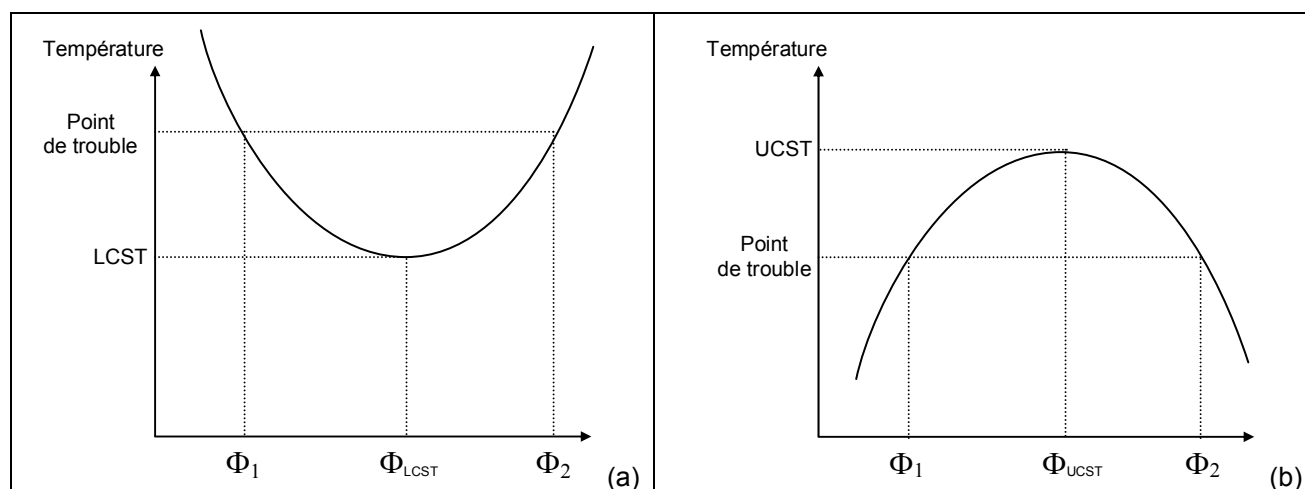


Figure 3 – Diagramme de phase d'un polymère à LCST (a) et d'un polymère à UCST (b).

La transition pelote-globule résulte donc d'une réorganisation de la conformation des chaînes de polymère, cette caractéristique rend ces polymères particulièrement intéressants pour des applications industrielles. Ils sont par exemple utilisés dans l'industrie cosmétique [13, 14], ainsi que pour la vectorisation et le relargage contrôlé d'actifs [15, 16], ou pour l'élaboration de matériaux dont la transparence varie avec la température [17], ou encore pour le stockage de données [18].

Le poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAM est un polymère à LCST qui a été l'objet de nombreuses études fondamentales, sa LCST à environ 32°C dans l'eau rend son étude en laboratoire aisée. Il a permis de mettre en évidence un certain nombre de caractéristiques propres

aux polymères à LCST. Il faut cependant rester prudent sur l'extrapolation des résultats obtenus avec le PNIPAM sur d'autres polymères à LCST. Le poly(oxyde d'éthylène) ou POE se comporte différemment lorsqu'il précipite : alors que le PNIPAM expulse l'intégralité de l'eau initialement piégée dans les pelotes de polymère et forme une phase de polymère qui ne contient pas d'eau, le POE reste hydraté une fois précipité et peut contenir jusqu'à 40% d'eau en masse [19]. Les résultats obtenus avec le PNIPAM sont cependant utiles à la compréhension de la transition pelote-globule.

La première étude détaillée de la transition pelote-globule de ce polymère a été réalisée en 1968 par Heskins et Guillet [20]. La transition associée à cette température est brutale et, pour des masses molaires supérieures à  $20\,000\text{ g.mol}^{-1}$ , ne dépend pas ou peu de la masse molaire [21-23]. Le mécanisme de précipitation des chaînes de PNIPAM, et plus précisément leur transition conformationnelle, a également fait l'objet de nombreuses études expérimentales [21, 24-26]. Les résultats indiquent que la transition s'effectue en deux étapes : (1) chaque macromolécule subit d'abord un effondrement intramoléculaire, les pelotes gonflées deviennent des globules denses, (2) les globules individuels s'agrègent pour former des grosses particules colloïdales métastables qui donneront la phase macroscopique séparée. La figure 4 illustre l'effondrement des chaînes de polymères, caractérisé par une réduction marquée du rayon de giration des macromolécules. Le phénomène d'hystérésis est attribué à la formation de liaisons hydrogène intrachânes lorsque les chaînes sont dans l'état de globule et à la cinétique lente de désenchevêtrement des chaînes précipitées.

### 2.3.2. *Comportement des polymères thermosensibles à une interface solide/liquide*

Si les chaînes de polymères adsorbées sur des particules coexistent avec des chaînes de polymère libres, la transition pelote-globule se déroule à la fois en solution et à l'interface solide-liquide. Les globules sont alors susceptibles de s'adsorber sur les surfaces solides, et forment une phase de globules attachés [27-29] lorsque les conditions le permettent. Les différentes conformations adoptées par les chaînes de polymère peuvent être décrites de manière qualitative [29]. Si les interactions *inter* et *intra* chaînes sont faibles, les chaînes de polymère ne s'effondrent pas, elles restent gonflées qu'elles soient adsorbées ou non. Si ces interactions sont fortes, la conformation des chaînes de polymère dépend alors de l'intensité des interactions entre les chaînes de polymère et le substrat. Lorsque ces dernières interactions sont faibles, les chaînes de polymère forment des globules qui restent en solution. Si ces interactions sont fortes, les chaînes de polymère s'effondrent à l'interface solide-liquide et forment une couche dense. Un dernier cas est à prendre en considération : lorsque les interactions polymère-substrat sont intermédiaires, les

chaînes de polymère forment alors des globules à l'interface solide-liquide. Ces différents états sont schématisés sur la figure 5.

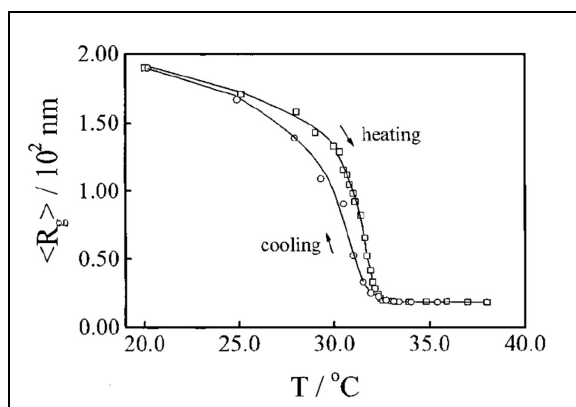


Figure 4 – Rayon de giration moyen de chaînes de PNIPAM en fonction de la température ( $M_w = 1,3.10^7 \text{ g.mol}^{-1}$ ), d'après [30]

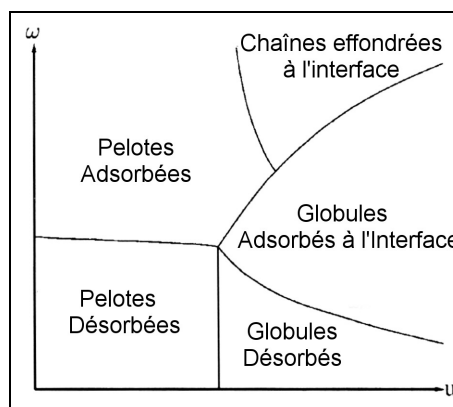


Figure 5 – Diagramme de phase qualitatif décrivant les différentes conformations des chaînes de polymère en fonction de l'intensité des interactions polymère-polymère, caractérisés par la grandeur  $\omega$ , et des interactions polymère-substrat, caractérisés par la grandeur  $u$  (d'après [29]).

Les travaux de Zhu et al. [31] mettent en évidence que la précipitation suivie du gonflement d'un polymère à LCST induit la formation d'une « conformation étendue type brosse ». Lorsque la pelote s'effondre, elle se contracte, ce qui rapproche les points d'ancrage de la chaîne sur le substrat. En revenant en bon solvant, la chaîne gonfle et s'étend perpendiculairement à la surface. Les points d'ancrage restant proches, la chaîne de polymère peut s'étendre plus loin de la surface : les boucles sont plus étendues et l'épaisseur finale est plus importante. Comme les points d'ancrage sont alors plus rapprochés, une certaine partie du substrat est libérée et permet à d'autres chaînes de polymère de venir s'adsorber, ce qui augmente la quantité de polymère adsorbée. Il est à noter que cette conformation est transitoire : la relaxation des chaînes adsorbées finit par éloigner leurs points d'ancrage.

L'adsorption de chaînes de polymère thermosensibles peut par ailleurs modifier leur température de précipitation, comme le montrent les travaux de Schönhoff [32, 33]. Dans le cas de polymères à LCST, lorsque la surface du substrat est peu recouverte, la relaxation des chaînes de polymère leur permet de former de nombreuses liaisons avec le substrat. La chaîne de polymère est alors figée, une quantité plus importante d'énergie est requise pour permettre au polymère de changer de configuration et de former des globules : la température de transition pelote-globule est plus élevée. Lorsque la surface est saturée, la conformation des chaînes de polymère se rapproche de celle des pelotes libres : la LCST des chaînes adsorbée est alors peu modifiée. Cet effet est d'autant plus marqué que les interactions polymère/substrat sont fortes.

Le comportement de polymères thermosensibles en interaction avec des particules colloïdales est donc assez complexe : de nombreux aspects sont encore sujets à discussion, tels que la conformation des polymères précipités à l'interface et l'effet de la précipitation suivi du gonflement sur la conformation des chaînes. Si nous travaillons avec des polymères thermosensibles d'architecture élaborée, tels que des polymères greffés dont seuls les greffons peuvent précipiter, ou des polymères à blocs dans lequel chaque bloc précipite à des températures différentes, ou encore des polyélectrolytes ayant des parties thermosensibles, la compréhension des conformations adoptées par ces polymères et leur effet sur l'agrégation des particules colloïdales ne sera pas aisée. Notre but étant avant tout d'agréger linéairement des particules colloïdales, une famille de polymères simples est choisie dans le cadre de cette thèse : les homopolymères neutres.

### ***3. Stabilisation et floculation d'un sol par des homopolymères neutres***

Les interactions polymère-particules ont fait l'objet de nombreuses études fondamentales [34] et sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles [35, 36]. La stabilisation de sols et leur floculation contrôlée est beaucoup utilisée dans l'industrie, par exemple lors du traitement des eaux usées [37] ou dans l'industrie agroalimentaire [38].

Du fait du grand nombre de monomères impliqués, lorsque la perte d'enthalpie est suffisante pour compenser la perte d'entropie, l'énergie libre d'adsorption est suffisante pour adsorber irréversiblement le polymère. A l'équilibre, il en résulte que :

- la stabilisation des suspensions par l'addition de polymères a un caractère permanent,
- la désorption d'un polymère se fait segment par segment lors de l'addition d'un agent entrant en compétition avec le polymère pour l'accès aux sites d'ancrage du substrat,
- tant que la surface du substrat n'est pas totalement saturée, il ne reste quasiment aucune macromolécule en solution.

Les couches adsorbées de polymère neutre ont peu d'influence sur les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques : ces couches donnent lieu à de nouvelles interactions entre surfaces opposées. Lorsque deux particules totalement recouvertes de polymère se rapprochent, la concentration locale en polymère augmente : le solvant diffuse alors vers la zone de contact des deux particules et les éloigne. Lorsque la surface d'une particule n'est pas saturée et que les boucles ou les queues sont suffisamment longues, le système gagne de l'énergie libre en partageant des chaînes de polymère entre plusieurs particules : c'est la floculation par pontage.

La floculation par pontage provoque une séparation de phases [7, 19] : il se forme une phase concentrée contenant les floes et une autre, le surnageant, composée essentiellement du solvant.

L'étude de ce phénomène ne peut se faire de manière ordinaire : le tracé de diagrammes de phase est par exemple impossible au sens thermodynamique. En effet, l'adsorption du polymère sur la surface étant le plus souvent irréversible, l'agrégation des particules dépend fortement du protocole expérimental. Lorsque la solution de polymère est ajoutée au sol, les premières chaînes introduites rencontrent un grand nombre de particules nues. La formation de floccs est alors rapide : les particules partiellement recouvertes de polymère entrent en contact avant que les chaînes de polymère aient le temps de s'effondrer à la surface des particules colloïdales. A l'inverse, lorsque la dispersion est versée dans une solution de polymère, les premières particules introduites rencontrent de nombreuses chaînes de polymère. Ces particules sont alors rapidement recouvertes, et la floculation ne commence que lorsque le nombre de particules introduites est suffisant. Au bilan, ce dernier protocole permet de minimiser la formation de floccs macroscopiques.

Le pontage de particules solides par des polymères est également lié à la qualité du solvant et à la masse molaire du polymère. La floculation est d'autant plus efficace que l'extension des boucles est importante. Cette extension, favorisée par un bon solvant et par une masse molaire élevée, doit permettre de surmonter les forces électrostatiques répulsives entre particules. Il faut pour cela comparer la portée des forces électrostatiques et l'extension spatiale de la couche de polymère adsorbée. La figure 6 illustre l'influence de la masse molaire et de la force ionique sur la stabilité d'un sol. Dans le cas (a), la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  est trop élevée pour permettre au polymère de ponter deux particules : le sol ne flocule pas. Le cas (b) illustre un cas où l'extension spatiale de chaînes de polymère est supérieure à la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  : les particules sont pontées.

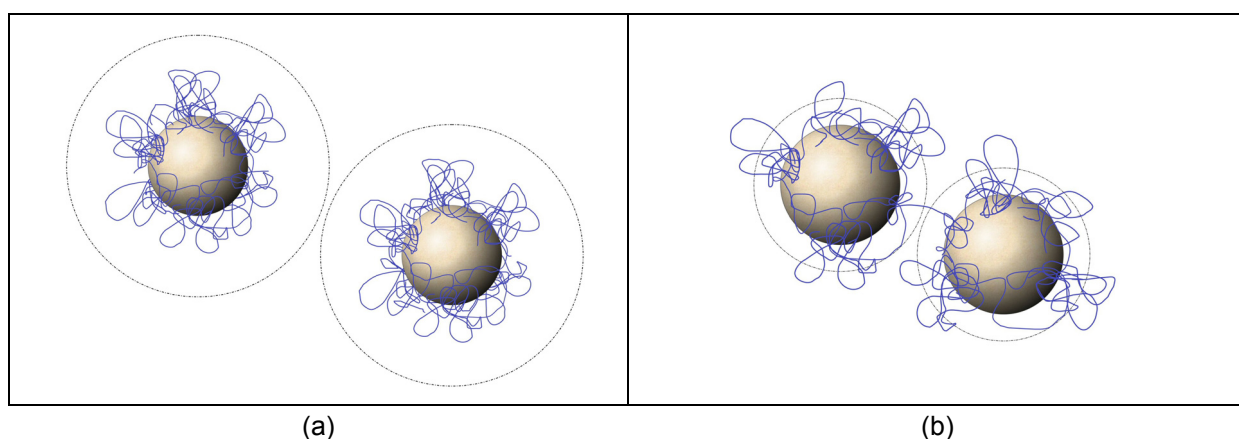


Figure 6 – Influence de la masse molaire et de la force ionique sur la floculation de particules. (a) : cas où la longueur des chaînes de polymère ne suffit pas pour contre balancer les forces électrostatiques. (b) : cas où la longueur des chaînes de polymère suffit pour contre balancer les forces électrostatiques.

Pour qu'il y ait pontage, il faut que le temps caractéristique entre deux collisions de particules soit inférieur au temps de relaxation de la chaîne de polymère adsorbée. Lorsque le taux de recouvrement des particules est faible, la vitesse de relaxation de la couche de polymère est rapide, ce qui n'est pas favorable à la formation de ponts entre particules. Mais, si la surface des particules de silice est trop recouverte, il reste peu de sites d'adsorption libres et les chaînes adsorbées sur une autre particule ne peuvent pas former de ponts. Expérimentalement, l'optimum de floculation a été trouvé lorsque les particules sont saturées à environ 50% [7, 39-41]. Agiter les solutions permet de favoriser les chocs entre particules, parfois au détriment de l'adsorption des chaînes de polymères. Dans notre cas, une agitation douce est donc *a priori* optimale.

L'équilibre thermodynamique est quasiment atteint lorsque les chaînes de polymère sont faiblement adsorbées à la surface : elles sont alors capables de se désorber, de relaxer et de se réorganiser à la surface d'une ou de plusieurs particules colloïdales. Les floccs formés dans ce cas sont donc susceptibles de se réorganiser et d'adopter une configuration qui minimise les interactions répulsives. Ces interactions sont en effet minimales lorsque les particules pontées sont alignées [41]. Si les interactions polymère-particules sont très fortes, les floccs et agrégats se forment lors des premières collisions et restent figés dans cette configuration, qui ne correspond pas forcément au minimum des interactions électrostatiques. Cherchant à obtenir des agrégats linéaires de manière répétable, il est plus judicieux de se placer dans une situation d'interactions faibles entre les polymères et les particules, soit des interactions par liaison hydrogène. Nous excluons donc les polyélectrolytes de notre étude.

#### ***4. Modèles théoriques d'agrégation de suspensions colloïdales***

L'étude de l'agrégation de particules colloïdales a fait l'objet de nombreuses travaux expérimentaux et théoriques sur des particules de différentes natures chimiques : de l'or [42, 43], de la silice [44-48] et des latex [49-53]. Les travaux de Weitz et Meakin ont révélé l'universalité des mécanismes d'agrégation [54]. Plus précisément, ils ont montré l'existence de deux régimes limites d'agrégation, selon que la probabilité d'agrégation de deux particules colloïdales est égale à 1 ou est très inférieure à 1. Le premier cas est usuellement appelé DLCA, pour Diffusion Limited Colloid Aggregation [55], et le deuxième RLCA, pour Reaction Limited Colloid Aggregation [56]. La description de ces deux modèles d'agrégation repose sur la théorie DLVO. Lorsque la force ionique est basse, il existe une barrière énergétique  $\Delta V$  qui peut interdire l'agrégation de deux particules en approche (cf. figure 1 page 11). La probabilité d'agrégation  $P_A$  de deux particules s'exprime ainsi :



$$P_A \propto \exp\left(-\frac{\Delta V}{k_B T}\right) \quad (I.4)$$

Lorsque la barrière énergétique  $\Delta V$  est largement inférieure à l'énergie thermique, soit  $k_B T \gg \Delta V$ ,  $P_A \approx 1$  et l'agrégation est de type DLCA : deux particules colloïdales s'agrègent dès leur premier contact. Lorsque  $P_A \ll 1$ , l'agrégation est de type RLCA : de nombreux contacts sont nécessaires avant que deux particules ne s'agrègent. Chaque régime d'agrégation a des caractéristiques propres : la dimension fractale des agrégats obtenus, leur distribution en masse et la cinétique d'agrégation.

#### 4.1. Diffusion Limited Colloid Aggregation (DLCA)

Lorsque des particules s'agrègent selon un mécanisme du type DLCA, elles s'agrègent dès leur premier contact. La cinétique d'agrégation n'est alors limitée que par le temps nécessaire à deux amas pour rentrer en contact, soit leur vitesse de diffusion. Ainsi, plus les agrégats sont gros, plus la vitesse d'agrégation est faible. Un autre corollaire est à souligner : lors de la coexistence de plusieurs tailles d'agrégats, les agrégats les plus petits diffusent plus vite et sont donc plus réactifs que les agrégats plus gros. Ceci conduit à la formation d'agrégats peu polydispersés.

Des simulations numériques [57-59] prédisent que les agrégats formés par DLCA ont une dimension fractale de  $1,8 \pm 0,1$ . Cette valeur a été confirmée par des études expérimentales sur différents colloïdes (des particules d'or [60], de silice [61] et de polystyrène [62]) et par l'utilisation de plusieurs techniques : diffusion de lumière, de rayons X et analyse numérique d'images de microscopie électronique à transmission.

La distribution de masse des agrégats obtenus par DLCA est donnée par la relation [63] :

$$N(M) = \frac{N_0}{\overline{M}^2} \left(1 - \frac{1}{\overline{M}}\right)^{M-1} \quad (I.5)$$

- où : -  $\overline{M}$  est la masse moyenne des agrégats,  
-  $N_0$  est la masse totale des particules colloïdales.

La loi de distribution donnée par la relation (I.5) a été confirmée expérimentalement par les travaux de Meakin [64].

La cinétique d'une agrégation de type DLCA est limitée par la diffusion des agrégats. Plus ceux-ci sont gros, moins ils diffusent vite : la cinétique d'agrégation diminue donc lors des

réactions d'agrégation. Des études théoriques et expérimentales [55] montrent que la vitesse d'agrégation suit une loi puissance en  $t_a^{0,5}$ , où  $t_a$  est le temps d'agrégation.

#### 4.2. Reaction Limited Colloid Aggregation (RLCA)

Lorsque la probabilité d'agrégation de deux particules est largement inférieure à 1, l'agrégation est de type RLCA. Dans ce cas, deux amas subissent plusieurs chocs avant de s'agréger. Une agrégation de ce type peut être expliquée en termes relativement simples [65].

Lorsqu'un agrégat s'approche d'un agrégat de plus grande taille, ceux-ci peuvent s'imbriquer après plusieurs contacts : l'agrégat final est plus dense que dans le cas où l'agrégation se produisait dès le premier contact. La dimension fractale des agrégats obtenus selon un mécanisme de type RLCA est de  $2,1 \pm 0,05$ . Cette valeur a été prédite par des études théoriques [66-68] et confirmée par des études expérimentales sur différentes particules colloïdales (silice [69], or [43], particules de lignine et de polystyrène [70-72]) et en utilisant plusieurs techniques.

La probabilité d'agrégation de deux entités est également proportionnelle au nombre de sites d'accroche qu'elles portent. Donc, plus un agrégat est gros, plus sa probabilité d'agrégation est élevée. Les agrégats les plus gros grossissent donc plus vite que les autres agrégats tandis que les plus petits ne participent plus qu'aux réactions d'agrégation : la polydispersité des agrégats augmente avec le temps.

La distribution de masse des agrégats est donnée par la relation [63, 73] :

$$N(M) = \frac{N_0 M_c^{\tau-2}}{\Gamma(2-\tau)} M^{-\tau} \exp\left(-\frac{M}{M_c}\right) \quad (I.6)$$

où : -  $N_0$  est le nombre de particules primaires,

-  $M$  est la masse des agrégats,

-  $M_c$  est une masse de coupure,  $M_c \propto \exp\left(\frac{t_a}{t_{exp}}\right)$  où  $t_a$  est le temps

d'agrégation et  $t_{exp}$  est une constante qui dépend de la nature du sol,

- la valeur de  $\tau$  dépend du mécanisme d'agrégation, il vaut 1,5 pour une agrégation de type RLCA [65],

-  $\Gamma$  est la fonction Gamma du premier ordre.

Cherchant à former des agrégats linéaires, donc de dimension fractale très faible, nous ne devons pas nous placer dans les conditions expérimentales utilisées pour étudier les agrégations de type RLCA et DLCA. Les agrégations de type DLCA ont été provoquées par une réduction

drastique des interactions électrostatiques répulsives dans le cas de la DLCA, et moins forte dans le cas de la RLCA, rendant les interactions de Van der Waals prépondérantes. Cette réduction a été obtenue soit par la diminution du potentiel de surface des particules, soit par l'augmentation de la force ionique, soit des deux simultanément. Dans notre cas, la précipitation de polymères thermosensibles à la surface de particules colloïdales ajoute une interaction attractive de courte portée supplémentaire, ceci sans pour autant supprimer les interactions électrostatiques entre particules.

D'autres méthodes d'agrégation aboutissent à la formation de structures linéaires. Celles-ci font l'objet du paragraphe suivant.

## **5. Quelques exemples de formation d'agrégats linéaires**

Des travaux récents s'attachent à décrire la formation d'agrégats linéaires de particules nanométriques. Différentes méthodes sont utilisées et sont décrites en détail dans la revue de Tang et Kotov [74].

La méthode la plus utilisée pour l'élaboration d'agrégats linéaires de particules nanométriques consiste à utiliser une matrice linéaire sur laquelle l'agrégat est formé. Cette matrice peut être organique, comme des polyélectrolytes ou des biomolécules, ou minérale, comme des nanotubes de carbone ou des nanofils.

Les polyélectrolytes fortement chargés adoptent une conformation étirée lorsque les répulsions électrostatiques ont une portée élevée. Une voie d'élaboration d'agrégats linéaires consiste à adsorber des précurseurs de synthèse sur la chaîne de polymère et de synthétiser ensuite des particules minérales *in situ*. Cette méthode a été utilisée avec succès avec des minéraux tels que le  $\text{CaCO}_3$  [75],  $\text{CdWO}_4$  [76],  $\text{BaCrO}_3$  [77], Pd [78, 79] et Ag [80].

Des biomolécules telles que des protéines, des brins d'ADN, de fibrine, de collagène et des dérivés de cellulose peuvent également servir de matrice à l'élaboration d'agrégats minéraux linéaires. Dans ce cas, les particules minérales sont plutôt adsorbées sur la matrice organique. Différents minéraux ont ainsi été utilisés : Ag [81, 82], Pd [83], Au [84], Pt [85] et CdSe [86]. Les propriétés d'auto-assemblage spécifiques aux biomolécules permettent d'obtenir des agrégats de géométrie plus complexe [87].

Les nanomatériaux inorganiques, comme les nanotubes de carbone et les nanofils minéraux, sont également utilisés pour les nanoassemblages linéaires de particules minérales. Trois stratégies sont mises en œuvre dans ce but :

1. la première consiste à synthétiser les particules minérales sur la matrice sur laquelle le précurseur est déjà déposé [88],

2. la deuxième stratégie consiste à déposer les oxydes métalliques par voie sol-gel [89],
3. la dernière consiste à modifier la surface de la matrice minérale pour permettre aux particules minérales de s'adsorber de manière spécifique [90].

D'autres travaux ont abouti à l'auto-assemblage de particules minérales sans partir d'une matrice déjà orientée. Les dipôles électriques ou magnétiques permettent ainsi d'aligner des particules minérales [91, 92]. L'utilisation des dipôles électriques présente cependant un inconvénient de taille : les interactions attractives entre dipôles électriques sont souvent accompagnées d'interactions électrostatiques répulsives fortes. L'orientation cristallographique de nanocristaux leur permet de s'agréger préférentiellement selon des plans cristallographiques spécifiques [93] formant ainsi des agrégats linéaires.

Des agrégats préparés par l'hétéroagrégation de particules chargées positivement et de particules chargées négativement ont une dimension fractale basse [94-96]. Lorsque la force ionique est faible (1 mM), celle-ci est de 1,6. L'augmentation de la force ionique provoque une augmentation de la dimension fractale, qui est maximale une fois la concentration de coagulation critique est atteinte.

Aucune méthode décrite ne permet de former des agrégats linéaires de silice. Travaillant avec ce minéral, il faut utiliser une autre voie d'élaboration. Les travaux de Wong *et al.* [41] mettent en évidence la formation de flocs linéaires de particules de silice avec de très longues chaînes de poly(oxyde d'éthylène). Tirer parti du caractère thermosensible de polymères et de la chimie de la silice peut permettre d'agréger les particules de manière permanente. Ce minéral a en effet une chimie assez particulière qui fait l'objet de la partie suivante.

## **6. Généralités sur la silice**

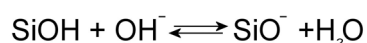
La silice est un minéral utilisé autant en industrie qu'en recherche fondamentale [97-99]. Ce minéral est synthétisé selon deux grandes méthodes :

- la première consiste à partir de tétrahydroxysilane (TEOS). Ce procédé est souvent utilisé dans les laboratoires de recherche et permet d'obtenir des sols de silice monodisperses ayant des particules de l'ordre de la centaine de nanomètres.
- la deuxième méthode consiste à précipiter une solution concentrée de silicates selon des conditions de pH et de température bien précises. Le choix de ces paramètres influe sur la cinétique de nucléation de particules de silice et leur croissance. Cette méthode est beaucoup utilisée dans l'industrie, notamment à cause du faible coût des silicates, et permet d'obtenir des particules de taille nanométrique.

La silice utilisée dans le cadre de cette thèse est précipitée à partir de silicates. La compréhension des mécanismes physico-chimiques de sols de silice nécessite de connaître l'état de surface des particules et les facteurs influençant leur solubilité. Quelques ouvrages décrivent en détail la chimie et la physico-chimie de la silice [97-99].

### 6.1. *Etat de surface des particules de silice*

La silice amorphe a pour formule chimique  $\text{SiO}_2$  et est recouverte de fonctions silanols  $\text{SiOH}$ . Ces fonctions sont en équilibre acido-basiques avec l'eau selon l'équation :



Le point de charge nulle de la silice se situe à un pH environ égal à 2, ce qui confère à la silice un potentiel électrostatique de surface négatif lorsque le pH est supérieur à 2. Différentes études répertoriées dans l'ouvrage de Iler [97] montrent que la concentration surfacique en sites silanols est d'environ  $5 \text{ groupes.nm}^{-2}$ , cette valeur variant légèrement selon le type de silice amorphe et les techniques expérimentales utilisées. Les atomes de silice n'étant pas distribués périodiquement au sein de la silice amorphe, les fonctions silanols ne sont pas distribuées régulièrement en surface non plus.

Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 6, le potentiel de surface devient plus négatif, il augmente donc en intensité. Celle-ci augmente ensuite brusquement lorsque le pH est compris entre 6 et 7. Pour des valeurs de pH supérieures, la silice commence à se dissoudre lentement, formant des silicates qui augmentent la force ionique du milieu.

La silice étant un polyacide, le  $\text{pK}_a$  des couples acido-basiques  $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$  est fonction du taux de déprotonation des fonctions silanols. Les premières fonctions à se déprotoner ont un  $\text{pK}_a$  d'environ 6,2. Plus le nombre de sites déprotonés augmente, plus le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{SiOH}/\text{SiO}^-$  augmente pour plafonner à une valeur de 9,2. Schindler *et al.* [100] ont dosé le nombre de sites  $\text{SiOH}$  en fonction du pH et ont trouvé une loi empirique reliant le nombre de sites déprotonés au pH :

$$\log(\text{SiO}^- \text{ nm}^{-2}) = 5,2 \times \log(\text{pH}) - 4,78 \quad (\text{I.7})$$

### 6.2. *Solubilité de la silice dans l'eau*

La surface de la silice est le siège de réactions d'hydrolyse et d'oxolation de l'acide silicique. L'hydrolyse de la silice est catalysée par les ions hydroxydes, un mécanisme possible est présenté sur la figure 7. L'oxolation de l'acide silicique sur la surface de silice forme une liaison covalente

Si-O-Si par l'élimination d'une molécule d'eau. Cette réaction s'apparente à une réaction de type substitution nucléophile [99].

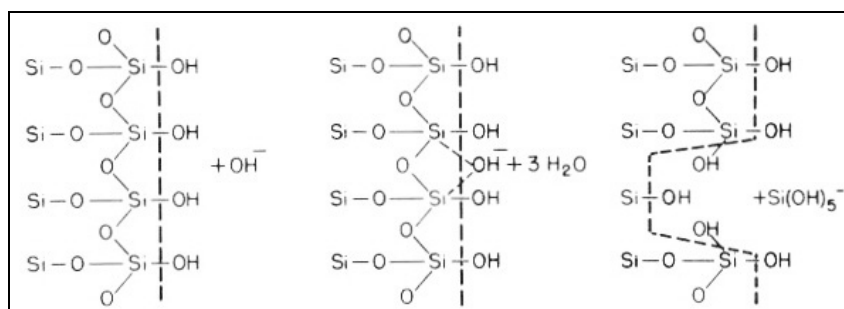


Figure 7 – Mécanisme proposé pour la dissolution de silice dans l'eau en présence d'ions hydroxydes. La ligne en pointillés représente l'interface entre la silice, à gauche, et l'eau, à droite, d'après [97].

La solubilité de la silice dans l'eau dépend de nombreux facteurs : le pH, la température, le rayon de courbure de la surface, des sels et des impuretés présents.

L'équilibre thermodynamique entre la silice solide et ses espèces dissoutes est atteint très lentement. Stöber [101] a trouvé que dans une solution à 0,9% de NaCl et 0,1% de  $\text{NaHCO}_3$  à un pH de 8,4, cet équilibre n'est atteint qu'au bout de 15 jours. Ces travaux montrent par ailleurs que la cinétique de dissolution de la silice n'est pas fonction du rayon de courbure de la surface de silice, contrairement à la solubilité, mais de la surface totale de silice présente.

Le pH influe beaucoup sur la cinétique de dissolution de la silice. A un pH acide, l'acide silicique est sous forme monomère et est complètement protoné. Il a tendance à s'adsorber par liaison hydrogène aux sites SiOH de la surface de silice et ralentit la dissolution de la silice. A pH basique, les ions hydroxydes catalysent cette dissolution.

La figure 8 donne la variation qualitative de la concentration en silice en fonction du temps et à plusieurs pH. Celles-ci dépendent fortement des conditions physico-chimiques du système. Lorsque le pH est basique (pH=9), les ions hydroxydes catalysent la dissolution de la silice : la concentration en silice dissoute augmente initialement très rapidement jusqu'à dépasser la limite de solubilité de l'acide silicique. Cette concentration diminue ensuite lentement jusqu'à atteindre la concentration limite. A pH=6, la vitesse initiale de dissolution de la silice est plus lente et la concentration en acide silicique tend asymptotiquement vers la limite de solubilité à ce pH.

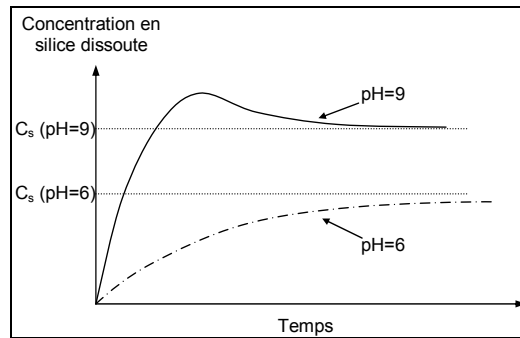


Figure 8 – Concentration en silice dissoute en fonction du temps, à deux pH différents.  $C_s$  représente la concentration de saturation de la silice au pH indiqué.

Pour un pH compris entre 0 et 8, à 25°C, la solubilité de la silice est de l'ordre de 100 à 150 ppm. Les données publiées varient malheureusement beaucoup d'un auteur à l'autre, notamment à cause de la variété des silices amorphes et des techniques expérimentales utilisées. Les données expérimentales données sur la figure 9 indiquent l'existence d'un minimum de solubilité à un pH proche de 7, sans que celui-ci soit clairement expliqué.

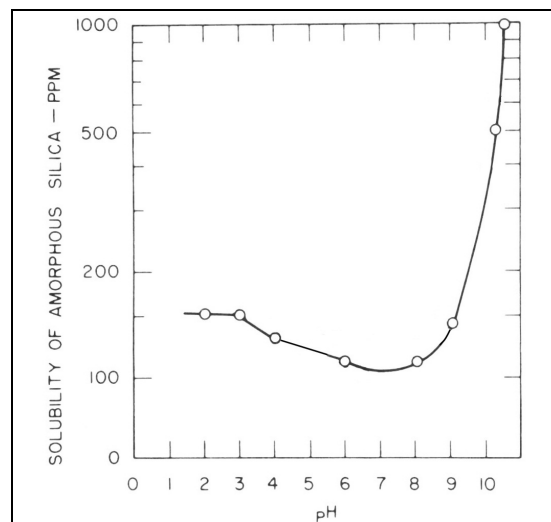


Figure 9 – Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH, à 25°C, d'après [97].

La silice est donc en équilibre avec l'acide silicique dissout. La nature chimique de l'acide silicique dépend du pH. Dans la gamme de pH allant de 0 à 8, l'acide silicique est sous forme monomère et est complètement protoné, sa formule chimique est  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . A des valeurs de pH supérieures à 8,5 la forme déprotonée  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  apparaît et la forme  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  apparaît lorsque le pH dépasse 11. A un pH basique, l'acide silicique a tendance à former des oligomères : les monomères sont alors reliés par des ponts oxo Si-O-Si. Les teneurs relatives des différents acides siliciques sont données sur la figure 10, dans le cas d'une solution aqueuse à 3 M de  $\text{NaClO}_4$ . Le calcul exact de la force ionique d'un sol de silice est donc très difficile : la concentration et le taux de charge des silicates ne sont pas connus avec précision.

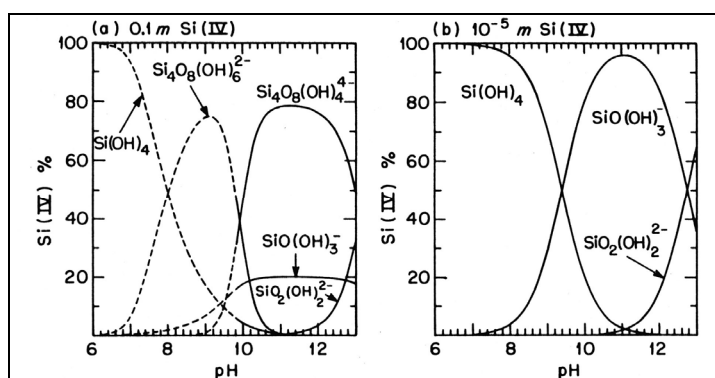


Figure 10 – Distribution des espèces de silicate en solution aqueuse à 3 M de  $\text{NaClO}_4$  et à  $25^\circ\text{C}$  (a) avec 0,1 M de  $\text{Si(IV)}$  et (b) avec  $10^{-5}$  M de  $\text{Si(IV)}$ , d'après [102].

La température influence également la solubilité de la silice : celle-ci augmente à température élevée. Les travaux de Fournier et Rose [103] montrent que, à un pH donné, avec  $C_s$  la solubilité de la silice et  $T$  la température :

$$\log(C_s) \propto -T^{-1} \quad (\text{I.8})$$

La solubilité de la silice à différentes températures et pour des valeurs de pH comprises entre 9 et 10 est donnée sur la figure 11.

Dans le cas d'une silice amorphe colloïdale, la taille des particules influe sur la solubilité de la silice : celle-ci augmente dans le cas de particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le cas de surfaces de silice ayant un rayon de courbure négatif, la solubilité est plus faible lorsque le rayon de courbure augmente. Ceci a deux conséquences importantes :

- si un sol de silice colloïdale contient des particules de très petites tailles et des particules plus grosses, les particules les plus petites vont se dissoudre et les plus grosses vont voir leur taille augmenter, ce phénomène est appelé le mûrissement d'Ostwald,
- si deux particules s'agrègent, la zone de contact entre les deux particules a une courbure négative. La diminution locale de solubilité de la silice au joint de grain induit un dépôt de silice dans cette zone, les liant par liaisons covalentes. Ce phénomène est communément nommé la consolidation des agrégats.

Ces deux phénomènes se déroulent préférentiellement à un pH compris entre 8 et 9.

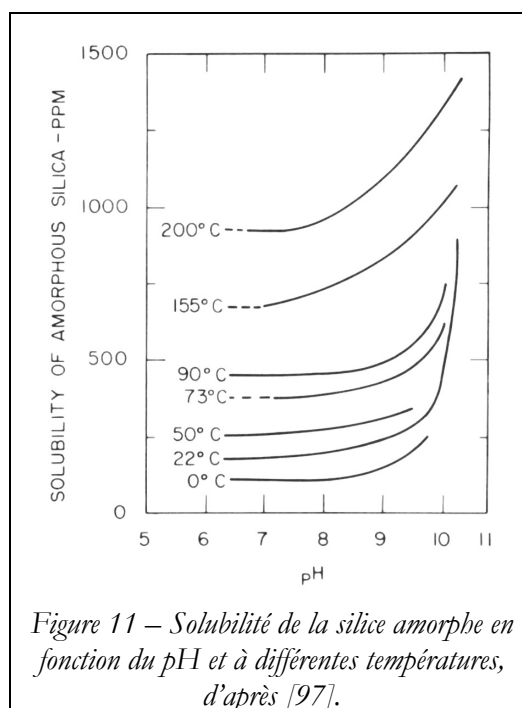


Figure 11 – Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH et à différentes températures, d'après [97].



## 7. Conclusion

Les thématiques scientifiques abordées ici couvrent un large domaine : de la physico-chimie des polymères en solution et aux interfaces aux mécanismes de stabilisation et d'agrégation de sols, en passant par la chimie minérale. Les différents points abordés permettent de choisir un système d'étude pour l'élaboration d'agrégats minéraux linéaires.

L'utilisation de longues chaînes de polymère faiblement adsorbées sur des particules de silice a déjà permis de former des floccs linéaires de silice lorsque les forces électrostatiques ont une portée très longue [41]. Ceci nous pousse à utiliser des polymères qui se lient faiblement aux particules minérales, donc par liaison hydrogène. Mais nous cherchons à former des agrégats rigides permanents et non des floccs. Il faut donc que les particules minérales puissent entrer en contact direct et qu'elles se lient ensuite très fortement les unes aux autres, idéalement de manière covalente. Précipiter des polymères thermosensibles serait un bon moyen pour amener les particules au contact direct, mais ce n'est pas un moyen suffisant pour former des agrégats permanents. La consolidation d'agrégats de silice, processus dans lequel la silice se dépose préférentiellement dans la zone de contact de deux particules, permettrait d'atteindre cet objectif. Il faut pour cela se placer dans des conditions physico-chimiques qui permettent à la fois aux particules de s'agréger de manière contrôlée et à la consolidation de se dérouler. La silice à un pH constant de 8,5 en interaction avec des chaînes de polymère thermosensible dans un milieu où la force ionique est relativement faible est un système *a priori* intéressant. A ce pH, il reste suffisamment de sites Si-OH pour que le polymère s'adsorbe à la surface des particules par liaison hydrogène. Une forte élévation de la température de ce système provoque l'hydrolyse d'une partie de la silice et forme des silicates qui réduisent la portée des répulsions électrostatiques et peuvent aussi consolider les agrégats déjà formés. Ce système présente un autre intérêt majeur : les particules de silice ont un potentiel de surface constant générant des interactions répulsives de longue portée et sont enrobées de chaînes de polymères précipitées qui génèrent un potentiel attractif de courte portée entre les particules de silice. Nous nous plaçons ainsi dans des conditions d'agrégation différentes de celles utilisées dans le cadre de la DLCA ou la RLCA, où l'agrégation est provoquée soit par une très forte augmentation de la force ionique, soit par l'annulation du potentiel électrostatique de surface. N'utiliser que des interactions de type Van der Waals et électrostatiques conduit toujours à des agrégations de type DLCA ou RLCA, donc à des dimensions fractales de 1,8 ou 2,1, ce qui est beaucoup trop élevé.

## RÉFÉRENCES

---

1. Israelachvili J., *Intermolecular and interfaces forces*. 2nd ed. 1991, London. Academic Press. 450.
2. Cowell C. and Vincent B., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983. **95**(2). p. 573-582.
3. Lafuma F., *Polimery*, 1998. **43**(2). p. 104-108.
4. Hommel H., *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995. **54**. p. 209-277.
5. de Gennes P.G., *Scaling concepts in polymer physics*. 1979, Etats Unis. Cornell University Press. 324.
6. Garvey M.J., Tadros T.F., and Vincent B., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976. **55**(2). p. 440-453.
7. Lafuma F., Wong K., and Cabane B., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991. **143**(1). p. 9-21.
8. Nowicki W., *Macromolecules*, 2002. **35**(4). p. 1424-1436.
9. de Joannis J., Ballamudi R.K., Park C.W., et al., *Europhysics Letters*, 2001. **56**(2). p. 200-206.
10. Orrite S.D., Avalos J.B., Johner A., and Joanny J., *Macromolecular Symposia*, 2003. **191**. p. 99-110.
11. Schild H.G., *Progress in Polymer Science*, 1992. **17**(2). p. 163-249.
12. Tanford C., *The Hydrophobic effect : formation of micelles and biological membranes*. 1991, New York. Wiley.
13. Brevet WO2004006872 A61K7/02, *Cosmetic use of a polymer comprising lcst units*, 2004
14. Brevet US6159457 *Cosmetic or dermatological compositions containing polymers exhibiting a critical temperature of the LCST type or of the USCT type of uses thereof*, 2000
15. Brevet DE10148353 C11D17/00, *Controlled release coatings on LCST polymer-coated shaped bodies, such as detergent tablets, are applied from aqueous dispersions containing a coating material, a dispersant and a co-dispersant*, 2003
16. Brevet JP2002060436 C08F220/58, *Thermoresponsive polymer having capability of forming coacervate, and liquid-liquid phase partition process, immobilized enzyme and drug releasing agent using all using the polymer*, 2002
17. Brevet US5430104 C08L29/12, *Polymer mixtures with lower critical solution temperature (LCST) behavior*, 1995
18. Brevet JP63037996 G11B7/24, *Information Recording Medium*, 1988

19. L'Alloret F., *Copolymères hydrosolubles thermoassociatifs : synthèse et étude des relations structure/propriétés rhéologiques*, 1996, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
20. Heskins M. and Guillet J.E., *Journal of Macromolecular Science - Part A*, 1968. **2**(8). p. 1441-1445.
21. Ricka J., Meewes M., Nyffenegger R., and Binkert T., *Physical Review Letters*, 1990. **65**(5). p. 657-660.
22. Fujishige S., Kubota K., and Ando I., *Journal of Physical Chemistry*, 1989. **93**(8). p. 3311-3313.
23. Schild H.G. and Tirrell D.A., *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94**(10). p. 4352-4356.
24. Winnik F.M., *Macromolecules*, 1990. **23**(1). p. 233-242.
25. Meewes M., Ricka J., Desilva M., et al., *Macromolecules*, 1991. **24**(21). p. 5811-5816.
26. Chee C.K., Rimmer S., Soutar I., and Swanson L., *Polymer*, 1997. **38**(2). p. 483-486.
27. Singh Y., Kumar S., and Giri D., *Journal of Physics a-Mathematical and General*, 1999. **32**(36). p. L407-L411.
28. Mishra P.K., Giri D., Kumar S., and Singh Y., *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications*, 2003. **318**(1-2). p. 171-178.
29. Rajesh R., Dhar D., Giri D., et al., *Physical Review E*, 2002. **65**. p. 056124.
30. Wang X.H., Qiu X.P., and Wu C., *Macromolecules*, 1998. **31**(9). p. 2972-2976.
31. Zhu P.W. and Napper D.H., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999. **200**(4). p. 698-705.
32. Larsson A., Kuckling D., and Schonhoff M., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001. **190**(1-2). p. 185-192.
33. Schonhoff M., Larsson A., Welzel P.B., and Kuckling D., *Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(32). p. 7800-7808.
34. Napper D.H., *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. 1983, London. Academic Press.
35. Dobias B., *Coagulation and Flocculation - Theory and Applications*. Surfactant Science Series. Vol. 47. 1993, New-York. Marcel Dekker Pub.
36. Dobias B., Qiu X., and Von Rybinski W., *Solid-liquid dispersion*. Surfactant Science Series. Vol. 81. 1999, New-York. Marcel Dekker Inc.
37. Brevet WO 02/083258 A2 B01D, *Treatment of suspensions*, 2002
38. Brevet JP5220488 C02F1/56, *Method for clarifying alcohol solution*, 1993
39. Schwarz S., Lunkwitz K., Kessler B., et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2000. **163**. p. 17-27.

40. Wang T.K., *Adsorption de quelques polymères à l'interface silice-eau : approche expérimentale de leur conformation, corrélation avec les mécanismes de floculation des suspensions colloïdales*, 1987, Université de Paris VI: Paris. p. 121.
41. Wong K., Lixon P., Lafuma F., et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992. **153**(1). p. 55-72.
42. Huang A.Y. and Berg J.C., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. **279**(2). p. 440-446.
43. Weitz D.A., Huang J.S., Lin M.Y., and Sung J., *Physical Review Letters*, 1985. **54**(13). p. 1416-1419.
44. Burns J.L., Yan Y.D., Jameson G.J., and Biggs S., *Langmuir*, 1997. **13**(24). p. 6413-6420.
45. Bushell G., Amal R., and Raper J., *Particle & Particle Systems Characterization*, 1998. **15**(1). p. 3-8.
46. Hermawan M., Bushell G., Bickert G., and Amal R., *International Journal of Mineral Processing*, 2004. **73**(2-4). p. 65-81.
47. Lattuada M., Wu H., and Morbidelli M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003. **268**(1). p. 96-105.
48. Wong K., Cabane B., Duplessix R., and Somasundaran P., *Langmuir*, 1989. **5**(6). p. 1346-1350.
49. Ruths M., Yoshizawa H., Fetters L.J., and Israelachvili J.N., *Macromolecules*, 1996. **29**(22). p. 7193-7203.
50. Behrens S.H., Borkovec M., and Schurtenberger P., *Langmuir*, 1998. **14**(8). p. 1951-1954.
51. Csempesz F., *Chemical Engineering Journal*, 2000. **80**. p. 43-49.
52. Tang S., Preece J.M., McFarlane C.M., and Zhang Z., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000. **221**(1). p. 114-123.
53. Odriozola G., Leone R., Schmitt A., et al., *Journal of Chemical Physics*, 2004. **121**(11). p. 5468-5481.
54. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Nature*, 1989. **339**. p. 360-362.
55. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1990. **2**(13). p. 3093-3113.
56. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Physical Review A*, 1990. **41**(4). p. 2005-2020.
57. Kolb M., Botet R., and Jullien R., *Physical Review Letters*, 1983. **51**(13). p. 1123-1126.
58. Meakin P., *Physical Review Letters*, 1983. **51**(13). p. 1119-1122.
59. Gonzalez A.E. and RamirezSantiago G., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996. **182**(1). p. 254-267.
60. Weitz D.A. and Oliveria M., *Physical Review Letters*, 1984. **52**(16). p. 1433-1436.

61. Aubert C. and Cannell D.S., Physical Review Letters, 1986. **56**(7). p. 738-741.
62. Matsushita M., Sumida K., and Sawada Y., Journal of the Physical Society of Japan, 1985. **54**(8). p. 2786-2789.
63. Cohen R.J. and Benedek G.B., Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(19). p. 3696-3714.
64. Meakin P., Vicsek T., and Family F., Physical Review B, 1985. **31**(1). p. 564-569.
65. Ball R.C., Weitz D.A., Witten T.A., and Leyvraz F., Physical Review Letters, 1987. **58**(3). p. 274-277.
66. Jullien R. and Kolb M., Journal of Physics a-Mathematical and General, 1984. **17**(12). p. L639-L643.
67. Brown W.D. and Ball R.C., Journal of Physics a-Mathematical and General, 1985. **18**(9). p. L517-L521.
68. Meakin P., Advances in Colloid and Interface Science, 1988. **28**(4). p. 249-331.
69. Schaefer D.W., Martin J.E., Wiltzius P., and Cannell D.S., Physical Review Letters, 1984. **52**(26). p. 2371-2374.
70. Broide M.L. and Cohen R.J., Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **153**(2). p. 493-508.
71. Thorn M. and Seesselberg M., Physical Review Letters, 1994. **72**(22). p. 3622-3625.
72. Norgren M., Edlund H., and Wagberg L., Langmuir, 2002. **18**(7). p. 2859-2865.
73. Vandongen P.G.J. and Ernst M.H., Physical Review Letters, 1985. **54**(13). p. 1396-1399.
74. Tang Z. and Kotov N.A., Advanced Materials, 2005. **17**(8). p. 951-962.
75. Colfen H. and Qi L.M., Chemistry-a European Journal, 2001. **7**(1). p. 106-116.
76. Yu S.H., Antonietti M., Colfen H., and Giersig M., Angewandte Chemie-International Edition, 2002. **41**(13). p. 2356-2360.
77. Yu S.H., Colfen H., and Antonietti M., Advanced Materials, 2003. **15**(2). p. 133-136.
78. Kiriya A., Minko S., Gorodyska G., et al., Nano Letters, 2002. **2**(8). p. 881-885.
79. Minko S., Kiriya A., Gorodyska G., and Stamm M., Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(13). p. 3218-3219.
80. Zhang D.B., Qi L.M., Ma J.M., and Cheng H.M., Chemistry of Materials, 2001. **13**(9). p. 2753-2755.
81. Keren K., Krueger M., Gilad R., et al., Science, 2002. **297**(5578). p. 72-75.
82. Braun E., Eichen Y., Sivan U., and Ben-Yoseph G., Nature, 1998. **391**(6669). p. 775-778.
83. Richter J., Seidel R., Kirsch R., et al., Advanced Materials, 2000. **12**(7). p. 507-510.

84. Kumar A., Pattarkine M., Bhadbhade M., et al., *Advanced Materials*, 2001. **13**(5). p. 341-344.
85. Ford W.E., Harnack O., Yasuda A., and Wessels J.M., *Advanced Materials*, 2001. **13**(23). p. 1793-1797.
86. Alivisatos P., *Nature Biotechnology*, 2004. **22**(1). p. 47-52.
87. Dujardin E., Peet C., Stubbs G., et al., *Nano Letters*, 2003. **3**(3). p. 413-417.
88. Yin L.W., Bando Y., Zhu Y.C., et al., *Advanced Materials*, 2004. **16**(11). p. 929-933.
89. Han W.Q. and Zettl A., *Nano Letters*, 2003. **3**(5). p. 681-683.
90. Banerjee S., Kahn M.G.C., and Wong S.S., *Chemistry-a European Journal*, 2003. **9**(9). p. 1899-1908.
91. Pileni M.P., *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(17). p. 3358-3371.
92. Tang Z.Y., Ozturk B., Wang Y., and Kotov N.A., *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(22). p. 6927-6931.
93. Penn R.L., *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(34). p. 12707-12712.
94. Puertas A.M., Fernandez-Barbero A., and de las Nieves F.J., *Journal of Chemical Physics*, 2001. **115**(12). p. 5662-5668.
95. Fernandez-Barbero A. and Vincent B., *Physical Review E*, 2001. **63**01(1). p. art. no.-011509.
96. Kim A.Y., Hauch K.D., Berg J.C., et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003. **260**(1). p. 149-159.
97. Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, ed. Wiley-Interscience. 1979, New York. John Wiley & Sons.
98. Brinker C.J. and Sherer G.W., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Boston. Academic Press. 908.
99. Jolivet J.-P., Henry M., and Livage J., *Metal oxide chemistry and synthesis*. 2000, Chichester. John Wiley and sons.
100. Schindler P.W., Furst B., Dick R., and Wolf P.U., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976. **55**(2). p. 469-475.
101. Stober W., *Advances in Chemistry Series*, 1967(67). p. 161-&.
102. Baes C.F. and Mesmer R.E., *The hydrolysis of cations*, Wiley-Interscience. 1976: New York. p. 336-342.
103. Fournier R.O. and Rowe J.J., *American Mineralogist*, 1977. **62**(9-10). p. 1052-1056.

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

### - SOMMAIRE -

---

<b>1. LE SOL DE SILICE.....</b>	<b>37</b>
1.1. Etude par diffusion de lumière dynamique.....	38
1.2. Caractérisation par diffusion de neutrons aux petits angles .....	41
1.3. Etude par microscopie électronique à transmission .....	43
1.4. Bilan de l'étude de la dispersion Ludox TM50 .....	44
<b>2. LES POLYMERES .....</b>	<b>45</b>
2.1. Caractérisation des polymères commerciaux : les POE et PVP .....	45
2.1.1. Résultats obtenus par viscosimétrie capillaire.....	45
2.1.2. Résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique.....	47
2.1.3. Caractérisation des polymères par diffusion de la lumière.....	48
2.1.4. Bilan de l'étude faite sur les polymères commerciaux .....	50
2.2. Synthèse du poly(N-isopropylacrylamide).....	50
2.2.1. Protocole expérimental de synthèse .....	51
2.2.2. Détermination des masses molaires moyennes par viscosimétrie capillaire.....	52
2.2.3. Etude par diffusion de lumière dynamique .....	52
2.2.4. Détermination de la masse molaire moyenne par diffusion de lumière statique .....	53
<b>3. CONCLUSION .....</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>56</b>





## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

---

Le but de cette partie est de recueillir des informations sur les différents composés utilisés dans la suite, à savoir, dans une première partie le sol de silice et dans une deuxième partie les polymères.

Plusieurs techniques ont été utilisées : le sol de silice a été caractérisé par diffusion de lumière dynamique et par microscopie électronique à transmission. Les différents polymères ont été caractérisés par viscosimétrie capillaire, chromatographie d'exclusion stérique et par diffusion dynamique et statique de la lumière.

### 1. *Le sol de silice*

Les particules de silice précipitée doivent satisfaire plusieurs conditions :

- leur diamètre doit être de l'ordre de la dizaine de nanomètres,
- pour permettre une étude par diffusion de rayonnement, elles doivent être sphériques et le sol doit être monodisperse,
- ces particules doivent enfin avoir une chimie de surface bien définie : nous nous limitons à des particules recouvertes de fonctions Si-O-Si, Si-O<sup>-</sup> et Si-OH.

Une dispersion de silice colloïdale de la société Dupont satisfait *a priori* ces conditions : la Ludox TM50. Le tableau 1 récapitule les caractéristiques de cette dispersion données par le fournisseur.

Rayon	Surface spécifique	Concentration en masse de la dispersion
11 nm	140 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	50%

Tableau 1 – Caractéristiques de la silice Ludox TM50 données par le fournisseur

Cette dispersion est trop concentrée pour l'utilisation prévue : elle est donc diluée à 25 g.L<sup>-1</sup>. Pour s'assurer d'un bon contrôle de la force ionique, il faut au préalable la réduire autant que possible, tout en gardant un pH d'environ 8,5. Le sol fourni étant très riche en silicates, il est

ultrafiltré avec de l'eau déionisée Millipore dont le pH a été ajusté à 8,5 avec quelques gouttes de soude concentrée. Une membrane cylindrique d'ultrafiltration ayant un seuil de coupure de 10 000 Daltons est utilisée. La figure 1 décrit le montage expérimental. L'ultrafiltration est terminée lorsque la conductivité du perméat est égale à celle de la réserve d'eau déionisée dont le pH a été ajusté à 8,5, soit environ  $25 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ .

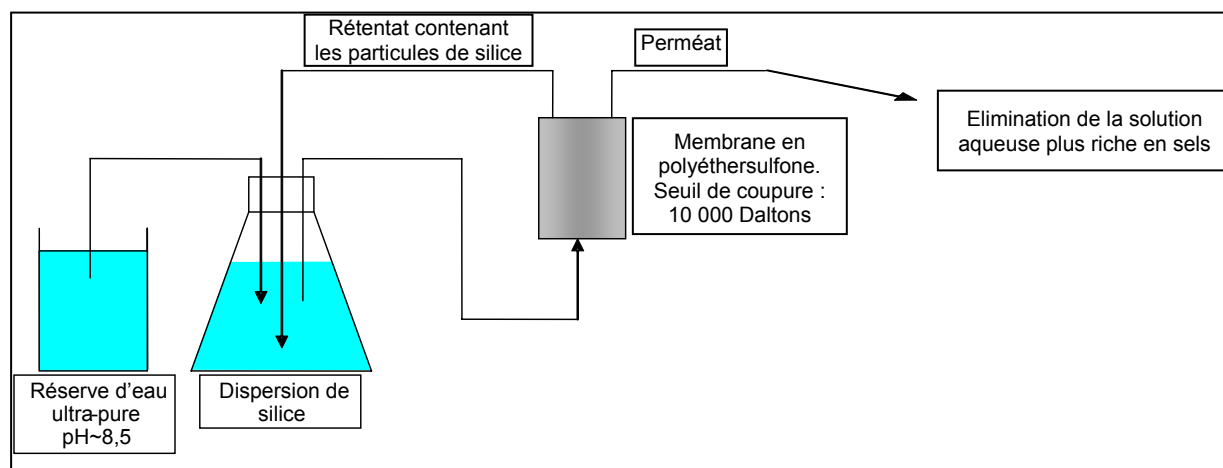


Figure 1 – Schéma d'une ultrafiltration d'une dispersion de silice

Il faut à présent s'assurer que les particules satisfont les conditions citées auparavant. Pour cela, elles ont été étudiées par diffusion de la lumière et observées au microscope électronique à transmission.

### 1.1. Etude par diffusion de lumière dynamique

La diffusion de lumière dynamique consiste à mesurer l'intensité de lumière diffusée en fonction du temps à un angle donné. L'analyse mathématique du signal mesuré permet de remonter à un temps et une fréquence de relaxation et de calculer le coefficient de diffusion apparent des objets diffusants. Le rayon hydrodynamique des objets est mesuré à partir de l'extrapolation des coefficients de diffusion apparents à angle nul et à concentration nulle. Le principe de la technique est détaillé en annexe.

Le coefficient de diffusion apparent à une concentration et à un angle donnée  $D_{app}$  est calculé selon la relation (II.1).

$$D_{app} = \frac{\gamma}{Q^2} \quad (\text{II.1})$$

où : -  $\gamma$  est la fréquence de relaxation (en Hertz) ;

-  $Q$  est la norme du vecteur d'onde,  $Q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  où  $n$  est l'indice de

réfraction du milieu,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau et  $\theta$  l'angle de mesure.

En traçant  $D_{app}$  en fonction de  $Q^2$ , on a, dans le cas de particules dont la taille est inférieure à  $Q^1$ , une droite de pente nulle à l'erreur expérimentale près. La figure 2 donne un résultat typique.

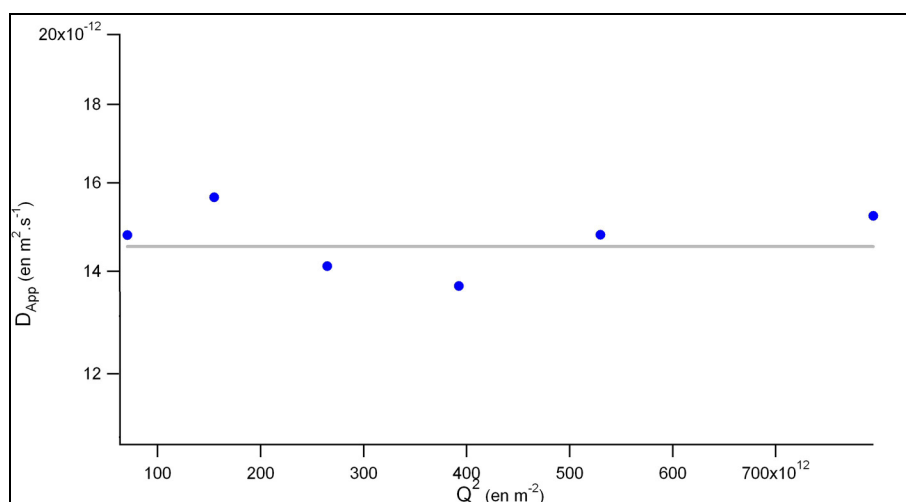


Figure 2 – Coefficients de diffusion apparents en fonction de  $Q^2$  pour la dispersion de TM50 à 0,2 g.L<sup>-1</sup>

Le tracé des coefficients de diffusion apparents en fonction de  $Q^2$  est proche de l'idéalité : les points sont bien répartis autour de la valeur moyenne de  $D_{app}$ . Les coefficients de diffusion extrapolés à angle nul en fonction de la concentration en silice sont donnés sur la figure 3, ceci permet de connaître  $D_0$ .

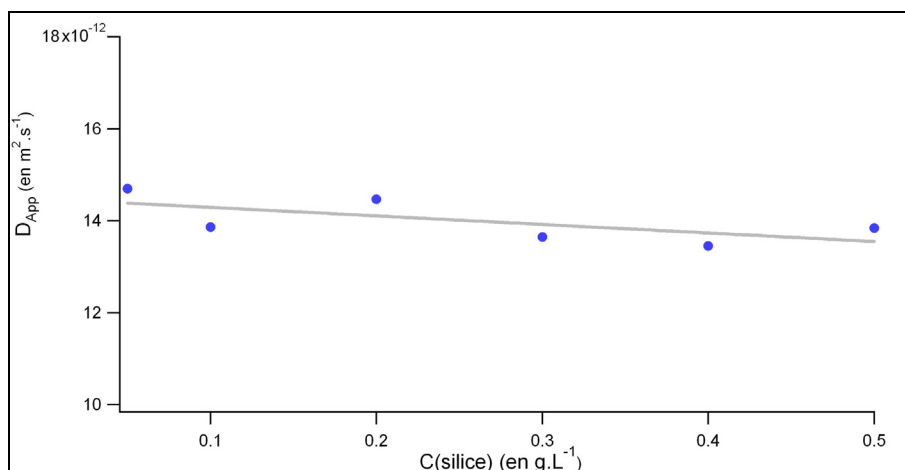


Figure 3 – Coefficients de diffusion extrapolés à angle nul en fonction de la concentration en silice TM50

Le rayon hydrodynamique  $R_H$  est calculé grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (\text{II.2})$$

- où :
- $D_0$  est le coefficient de diffusion des particules extrapolé à angle nul et à concentration nulle ;
  - $k_B$  est la constante de Boltzmann ;
  - $T$  est la température ;
  - $\eta$  est la viscosité du solvant.

Le rayon hydrodynamique obtenu est de 16,9 nm alors qu'il est de 11 nm d'après le fournisseur. Il faut cependant se rappeler que le rayon hydrodynamique est sensible à l'épaisseur de la couche de contre-ions entourant les particules, donc à la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . La mesure est ici faite dans un milieu dont la force ionique est la plus faible possible, correspondant à une longueur de Debye la plus grande possible. Ceci peut être à l'origine de l'important écart observé.

Pour quantifier l'influence de l'épaisseur de la couche de contre-ions sur le rayon hydrodynamique calculé, des dispersions de silice à 0,2 g.L<sup>-1</sup> ont été étudiées en faisant varier la concentration en sel (NaCl). Tous les ions sont monovalents si l'on considère que les silicates ont une concentration négligeable par rapport aux ions ajoutés. La longueur de Debye est calculée grâce à la formule :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{4N_A e^2 I}} \quad (\text{II.3})$$

- où :
- $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du milieu,
  - $N_A$  est le nombre d'Avogadro,
  - $e$  est la charge de l'électron,
  - $I$  est la force ionique du milieu,  $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$  avec  $c_i$  et  $z_i$  la concentration et le nombre de charges de l'ion  $i$ .

Ici,  $I \approx C_{\text{NaCl}}$ . A partir de la formule (II.3), il vient :

$$\kappa^{-1} \propto \frac{1}{\sqrt{C_{\text{NaCl}}}} \quad (\text{II.4})$$

En traçant le rayon hydrodynamique obtenu en fonction de  $\frac{1}{\sqrt{C_{\text{NaCl}}}}$ , on s'attend à obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine est le rayon de la particule  $R_0$ . La courbe obtenue est donnée sur la figure 4.

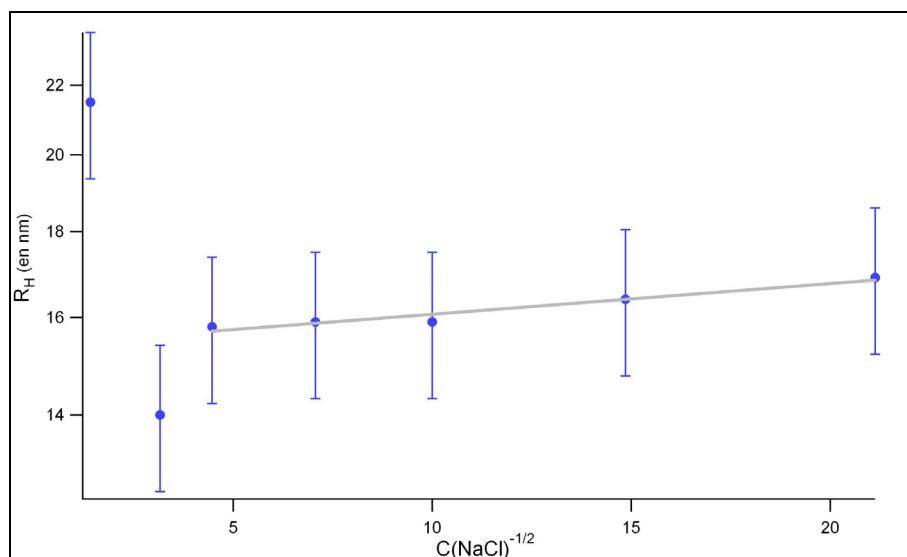


Figure 4 – Rayons hydrodynamiques mesurés en fonction de  $\frac{1}{\sqrt{C_{\text{NaCl}}}}$

Les quatre points correspondant aux plus fortes forces ioniques sont alignés et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression vaut 15,4 nm. Néanmoins, même si la tendance indique que le rayon hydrodynamique diminue lorsque la force ionique augmente, les différentes valeurs mesurées sont dans la barre d'erreur de la technique (de l'ordre de 10%). Il n'est donc pas possible de conclure de manière ferme sur l'effet de la force ionique.

Les points correspondants à des concentrations en sel (NaCl) supérieures à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ne sont plus alignés. A ces concentrations, la dispersion était très difficile à filtrer, alors que les autres ne posaient aucun problème. Ces dernières mesures correspondent en fait à la concentration critique de coagulation de la silice : la dispersion commence à flocculer [1]. L'erreur liée à la mesure du rayon hydrodynamique est donc importante.

D'après l'étude réalisée en diffusion de lumière dynamique, la dispersion de silice a donc un rayon  $R_H = 16 \pm 1 \text{ nm}$ .

## 1.2. Caractérisation par diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles permet de caractériser finement les particules colloïdales. Le principe consiste à ajuster les données expérimentales en faisant varier les paramètres physiques des objets diffusants. Cette technique est détaillée en annexe.

L'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $I(Q)$  peut s'exprimer comme le produit de deux fonctions mathématiques. L'une, le facteur de forme  $P(Q)$ , rend compte de la géométrie des particules diffusantes, et l'autre, le facteur de structure  $S(Q)$ , traduit les interactions entre objets diffusants. Ceci s'exprime ainsi :

$$I(Q) \propto S(Q) \cdot P(Q) \quad (\text{II.5})$$

Il est nécessaire de diluer fortement le sol pour que le facteur de forme  $S(Q)$  soit égal à 1 dans la gamme de  $Q$  étudiée. L'ajustement permettant de trouver le rayon des sphères de silice  $R$  se fait ensuite grâce au facteur de forme  $P(Q)$  de sphères :

$$P(Q) = \left[ \frac{3(\sin(QR) - QR \cos(QR))}{(QR)^3} \right]^2 \quad (\text{II.6})$$

Les points expérimentaux et l'ajustement correspondant sont donnés sur la figure 5. Les points expérimentaux sont relativement bruités aux grands  $Q$  : pour que le facteur de structure soit négligeable, la dispersion a été diluée à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et à cette concentration, le sol diffuse peu. Par ailleurs, les particules de silice étaient dispersées dans de l'eau légère. La diffusion incohérente de ce solvant est élevée et a été soustraite, ce qui génère un bruit assez important aux grands  $Q$ . L'ajustement a permis de trouver un rayon de sphères égal à  $14,5 \text{ nm}$ .

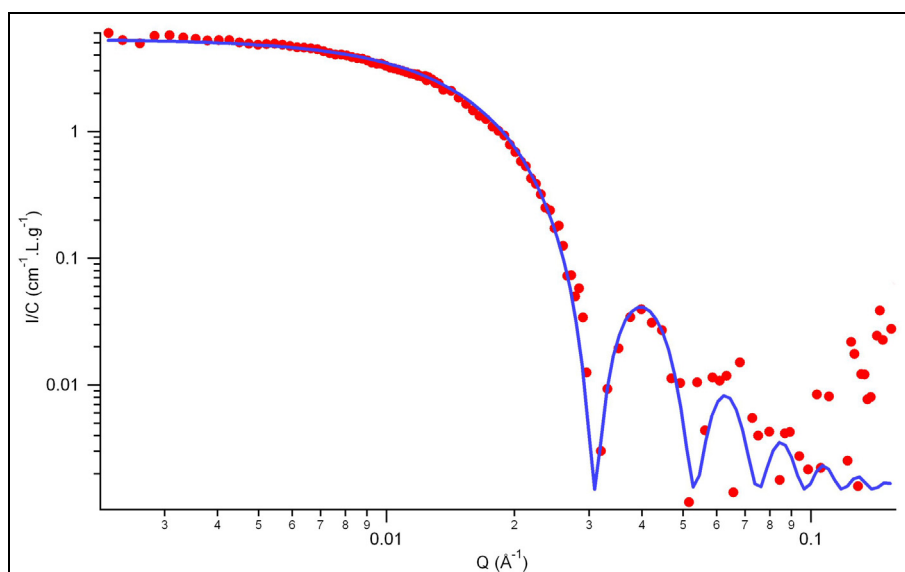


Figure 5 – Courbe de DNP des particules de silice à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  (ronds) et ajustement correspondant. Paramètres d'ajustement :  $R=14,5 \text{ nm}$ ,  $\Delta\rho^2=4,19.10^{-10} \text{ cm}^2$ .

### 1.3. Etude par microscopie électronique à transmission

La dispersion de silice colloïdale a été observée en microscopie électronique à transmission (MET) pour connaître la forme des particules et faire une mesure de leur taille. La dispersion a été diluée et séchée sur une grille de MET.

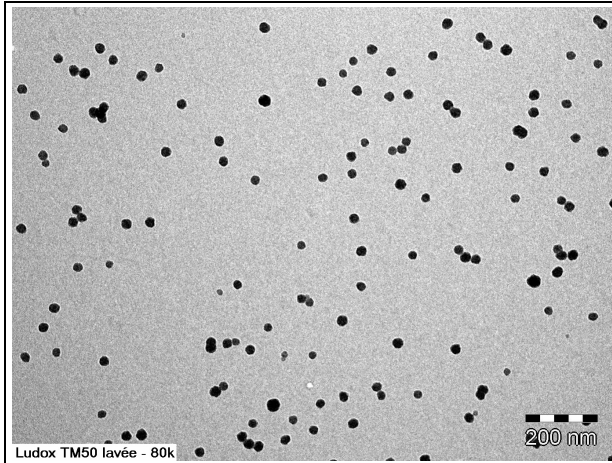


Figure 6 – Particules de la Ludox TM50 observées en MET - Grossissement  $\times 80\,000$

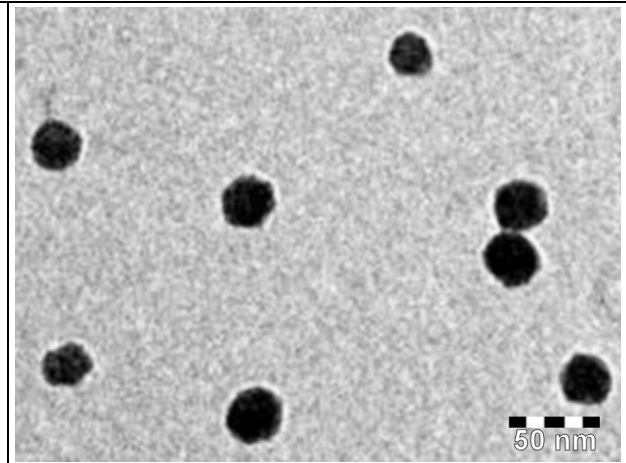


Figure 7 – Agrandissement du cliché précédent

Les particules de silice sont sphériques. On observe néanmoins la présence de quelques agrégats (figure 6) qui doivent certainement être dus au séchage de la dispersion sur la grille : les forces interfaciales extrêmement élevées exercées lors du passage du front de séchage provoquent l'aggrégation des particules. Si ces agrégats existaient en solution, plusieurs populations auraient été détectées en diffusion de lumière dynamique, ce qui n'a pas été le cas.

Nous avons mesuré la taille d'une centaine de particules observées en MET, ce qui conduit à l'histogramme donné sur la figure 8. La distribution est caractérisée par une taille moyenne en nombre de 14,2 nm, ce qui est en accord avec les mesures en diffusion de lumière dynamique. La répartition obtenue est élargie à cause de l'erreur relativement élevée liée à la technique de mesure employée. Rappelons que la microscopie électronique à transmission a tendance à sous-évaluer la taille des particules, leur bord n'est pas assez épais pour avoir un contraste suffisant sur l'image obtenue. Le rayon moyen en  $\zeta$   $(R_s)_\zeta$ , équivalent à celui mesuré en diffusion de lumière dynamique, est calculé selon la formule [2] :

$$(R_s)_\zeta = \frac{\sum_i n_i (R_s)_i^6}{\sum_i n_i (R_s)_i^5} \quad (\text{II.7})$$

où  $n_i$  est le nombre de particules de rayon  $(R_s)_i$

Le calcul donne :  $(R_s)_{\bar{x}} = 15 \text{ nm}$ , soit un indice de polydispersité de 1,06. La moyenne en nombre et la moyenne en  $\bar{x}$  donne à peu près la même valeur, ce qui indique que le sol est peu monodispersé.

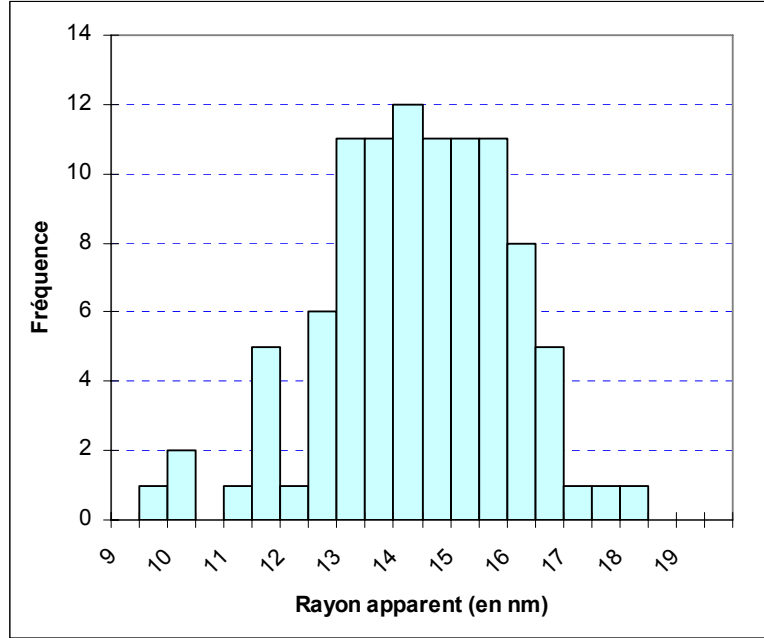


Figure 8 – Distribution des tailles de particules de la silice TM50 mesurée au microscope électronique à transmission

#### 1.4. Bilan de l'étude de la dispersion Ludox TM50

Les particules étudiées sont donc monodisperses et sphériques : elles peuvent servir de particules modèles. Le rayon déterminé en diffusion de lumière dynamique est de 16 nm, celui obtenu en diffusion de neutrons aux petits angles est de 14,5 nm, comme celui mesuré sur les clichés de microscopie électronique. On prendra donc un rayon de  **$15 \pm 1 \text{ nm}$** . Les particules étant sphériques, leur surface spécifique est calculée grâce à la formule :

$$S_{spé} = \frac{3}{\rho R_s} \quad (\text{II.8})$$

- où : -  $\rho$  est la masse volumique de la silice, soit  $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  
-  $R_s$  est le rayon des particules.

Ainsi :  **$S_{spé} = 87 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$** .



## 2. Les polymères

Nous avons limité ce travail de thèse aux polymères hydrosolubles non chargés. Ceux-ci ont soit une LCST (Lower Critical Solution Temperature), c'est-à-dire une température au-dessus de laquelle ils précipitent, soit une UCST (Upper Critical Solution Temperature), c'est-à-dire une température au-dessous de laquelle ils précipitent. Le but de cette thèse étant avant tout de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'agrégation contrôlée d'une dispersion de silice, nous travaillons avec des polymères simples, dont le comportement en solution et aux interfaces est relativement bien connu. Ainsi, trois familles de polymères ont été choisies : le poly(oxyde d'éthylène) ou POE, la poly(vinylpyrrolidone) ou PVP, le poly(N-isopropylacrylamide) ou PNIPAM. Ces trois polymères s'adsorbent par liaison hydrogène avec les sites Si-OH à la surface des particules de silice. Le tableau 2 récapitule les propriétés des chaînes de polymère utilisées.

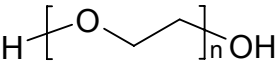
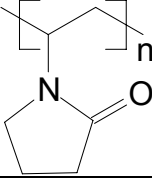
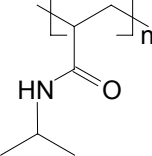
Polymère	Formule chimique	Masse molaire moyenne en poids d'après le fournisseur	Principales caractéristiques
POE Chaîne linéaire		35 000 g.mol <sup>-1</sup> 600 000 g.mol <sup>-1</sup> 1 000 000 g.mol <sup>-1</sup> 4 000 000 g.mol <sup>-1</sup>	LCST dans l'eau à température élevée (>90°C) Possibilité de travailler avec des masses molaires moyennes élevées
PVP Chaîne linéaire		40 000 g.mol <sup>-1</sup> 700 000 g.mol <sup>-1</sup> 1 300 000 g.mol <sup>-1</sup>	UCST à environ 6°C Limitation des masses molaires moyennes utilisables (polymérisation difficile)
PNIPAM Chaîne linéaire		Synthèse au laboratoire	LCST à environ 33°C.

Tableau 2 – Caractéristiques des polymères utilisés

### 2.1. Caractérisation des polymères commerciaux : les POE et PVP

Les polymères commerciaux utilisés ont été caractérisés par viscosimétrie capillaire et diffusion de lumière. Ils ont tous été synthétisés par la société PolySciences Inc.

#### 2.1.1. Résultats obtenus par viscosimétrie capillaire

La masse molaire moyenne viscosimétrique  $\overline{M}_v$  de ces polymères a été déterminée grâce à la mesure de la viscosité intrinsèque du polymère  $[\eta]$  et de la loi de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K_{MHS} \cdot \overline{M}_p^{\alpha_{MHS}} \quad (\text{II.9})$$

où : -  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque du polymère ;

-  $K_{MHS}$  et  $\alpha_{MHS}$  sont les paramètres de la loi.

La masse molaire moyenne viscosimétrique est définie comme [3] :

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{(1+\alpha_{MHS})}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha_{MHS}} \quad (\text{II.10})$$

où : -  $M_i$  représente la masse molaire des chaînes de polymère de la famille  $i$ ,

-  $N_i$  représente le nombre de moles de chaînes de la famille  $i$ .

En général,  $0,50 < \alpha_{MHS} < 0,90$ , ce qui donne lieu à  $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$ . Rappelons que cette loi empirique est déterminée grâce à l'utilisation de polymères étalons. Le tableau 3 récapitule les paramètres de la loi de Mark-Houwink-Sakurada des polymères analysés.

Polymère	Température de travail	Solvant	Domaine de masse molaire moyennes (en g.mol <sup>-1</sup> )	Valeur de $\alpha_{MHS}$	Valeur de $K_{MHS}$
POE	30°C	Eau	20.10 <sup>3</sup> – 5.10 <sup>6</sup>	0,78	0,0125.10 <sup>-3</sup> L.g <sup>-1</sup>
PVP	30°C	Eau	80.10 <sup>3</sup> – 1,1.10 <sup>6</sup>	0,59	0,0393.10 <sup>-3</sup> L.g <sup>-1</sup>

Tableau 3 – Paramètres de la loi de Mark-Houwink-Sakurada des polymères étudiés [4, 5]

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  de ces polymères a été mesurée dans de l'eau déionisée en régime dilué. Le tableau 4 récapitule les données obtenues. La concentrrique critique d'enchevêtrement  $C^*$  est évaluée en prenant l'inverse de viscosité intrinsèque mesurée [3].

Nature du polymère	Masse molaire moyenne $M_w$ donnée	Concentration initiale (en g.L <sup>-1</sup> )	$[\eta]$ mesurée (en L.g <sup>-1</sup> )	$M_v$ calculée (en g.mol <sup>-1</sup> )	$C^*$ (en g.L <sup>-1</sup> )
POE	35 000	5,0	0,0485	<b>39 900</b>	20,6
	600 000	1,9	0,4040	<b>605 000</b>	2,5
	1 000 000	1,0	0,6886	<b>1 200 000</b>	1,5
	4 000 000	0,5	0,8087	<b>1 500 000</b>	1,2
PVP	40 000	20,1	0,0208	<b>41 000</b>	48,1
	700 000	5,4	0,1150	<b>750 000</b>	8,7
	1 300 000	5,0	0,1011	<b>600 000</b>	9,9

Tableau 4 – Masses molaires moyennes des polymères commerciaux mesurées par viscosimétrie intrinsèque

Pour les polymères de masse molaire inférieure à environ 10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>, nos mesures sont en accord avec les données du fournisseur. En revanche, lorsque la masse molaire est plus élevée, nos résultats sont largement inférieurs. Cela peut être dû à la polymolécularité des polymères. Les POE de masse molaire moyenne très élevée sont obtenus en greffant bout à bout des chaînes

plus courtes. Ceci donne souvent lieu à une grande polymolécularité, voire à la coexistence de plusieurs populations, ou à des ramifications. Par ailleurs, la vinylpyrrolidone est un monomère difficilement polymérisable ce qui explique que les PVP de masse molaire moyenne élevée sont en général polymoléculaires.

Pour avoir des informations sur la polymolécularité des polymères, il faut utiliser d'autres techniques pour les caractériser plus finement telles que la chromatographie d'exclusion stérique et la diffusion de lumière.

### 2.1.2. Résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique de séparation des macromolécules en fonction de leur taille, fondée sur l'utilisation d'une phase stationnaire qui peut être constituée soit d'un réseau tridimensionnel organique soit d'un support inorganique. A partir du temps d'élution d'un polymère et en le comparant à celui de polymères étalons, les masses moléculaires des polymères analysés peuvent être déduites. L'étalonnage utilisé est universel : il ne dépend ni de la nature chimique du polymère ni de la structure. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

Nature du polymère	Masse molaire moyenne $M_w$ indiquée (en g.mol <sup>-1</sup> )	$[\eta]$ mesuré (en L/g)	Masse molaire moyenne $M_w$ mesurée (en g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$
POE	35 000	0,049	<b>42 000</b>	<b>1,3</b>
	600 000	0,42	<b>1 650 000</b>	<b>19</b>
	1 000 000	0,61	<b>5 300 000</b>	<b>32</b>
	4 000 000	0,77	<b>7 820 000</b>	<b>132</b>
PVP	40 000	0,02	<b>39 000</b>	<b>65</b>
	700 000	0,09	<b>235 000</b>	<b>100</b>
	1 300 000	0,09	<b>217 000</b>	<b>41</b>

Tableau 5 – Résultats de chromatographie d'exclusion stérique des chaînes de POE et de PVP

Les viscosités intrinsèques mesurées par chromatographie d'exclusion stérique sont proches de celles mesurées auparavant. Excepté le POE de masse 35 000 et la PVP de masse 40 000, les masses molaires mesurées sont toutes très différentes de celles données par le fournisseur et les indices de polymolécularité  $I_p$ , égaux à  $\frac{\overline{M}_w}{M_n}$ , sont très différents de 1. Dans le cas des POE, ceci indique que les chaînes de masses molaires supérieures à 600 000 sont très polymoléculaires : la masse molaire mesurée ici n'a donc aucun sens physique. Les valeurs élevées des  $I_p$  très élevés indiquent que la limite de résolution des colonnes est atteinte. Les masses et indices de polydispersité obtenus avec les chaînes de PVP ne sont donnés qu'à titre indicatif : l'élution de ce

polymère n'a pas été correcte, nous avons observé une adsorption préférentielle des chaînes sur le matériau de remplissage des colonnes.

### 2.1.3. Caractérisation des polymères par diffusion de la lumière

#### • Chaînes de poly(oxyde d'éthylène)

Le rayon hydrodynamique  $R_H$  des chaînes de POE dans l'eau a été mesuré à partir des temps et fréquence de relaxation. Toutes ces mesures ont été effectuées en régime dilué. La figure 9 donne les coefficients de diffusion apparents extrapolés à concentration nulle en fonction du carré du vecteur d'onde. Les concentrations sont toutes inférieures à  $C^*$  et les valeurs données sont celles extrapolées à concentration nulle.

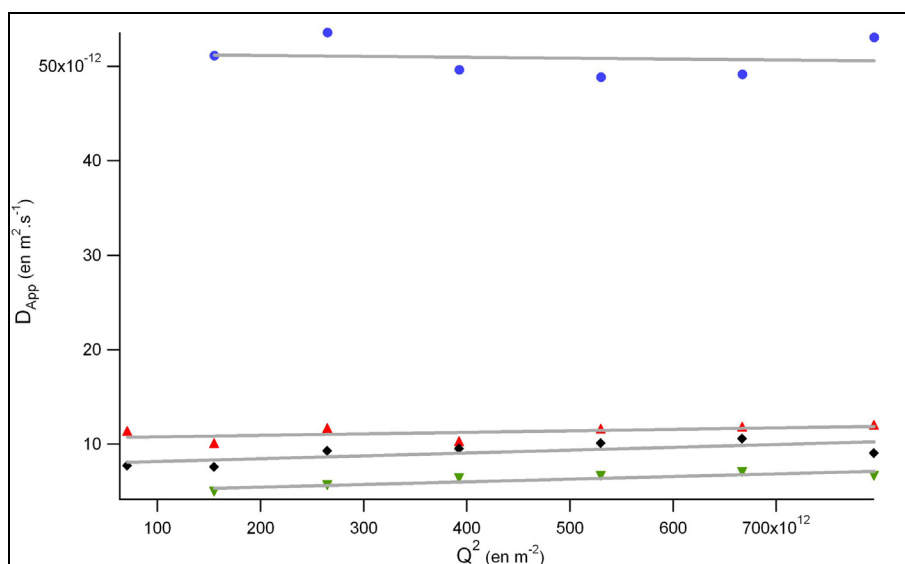


Figure 9 – Coefficients de diffusion apparents extrapolés à concentration nulle en fonction du carré du vecteur d'onde des différents POE. Masses molaires moyennes d'après le fournisseur (en  $g \cdot mol^{-1}$ ) :  
 (●) 35 000 ; (▲) 600 000 ; (◆) 1 000 000 ; (▼) 4 000 000

Dans le cas d'une dispersion de particules monodisperses dont la taille  $R$  est inférieure à  $Q^{-1}$ , on obtient une droite de pente nulle à l'erreur expérimentale près. Dans le cas de pelotes de polymère dont la taille peut dépasser  $Q^{-1}$ , le coefficient de diffusion mesuré est influencé par la dynamique interne des pelotes : on obtient une droite de pente positive. L'ordonnée à l'origine est alors utilisée pour calculer le rayon hydrodynamique.

Le tableau 6 récapitule l'ensemble des données recueillies sur les POE en diffusion de lumière. Le produit du temps de relaxation calculé  $\langle \tau \rangle$  par la fréquence de relaxation  $\langle \gamma \rangle$  est égal à 1 si la dispersion est parfaitement monodisperse. Plus cette valeur s'éloigne de 1, plus le système est polydisperse. D'après les valeurs obtenues, les polymères de masse égale à 600 000 et

1 000 000 sont les plus polymoléculaires. La polydispersité mesurée peut aussi être due à l'existence d'agrégats de POE en solution, les chaînes de POE ayant cette tendance [6, 7].

Les polymères ont également été caractérisés par diffusion de lumière statique et les données sont également rassemblées dans le tableau 6. Les masses molaires en poids et les rayons de giration ont été mesurés en traçant les diagrammes de Zimm des polymères comme décrit dans l'annexe correspondante. Le POE de masse molaire égale à 35 000 g.mol<sup>-1</sup> a un rayon hydrodynamique trop petit pour que son rayon de giration puisse être mesuré correctement. Il a donc été évalué en utilisant une loi d'échelle du type  $R_g \propto M_w^\alpha$ .

Masse molaire moyenne des POE d'après le fournisseur (en g.mol <sup>-1</sup> )	Rayon hydrodynamique $R_H$ (en nm)	$\langle \tau \rangle \cdot \langle \gamma \rangle$	$R_g$ (en nm)	$M_w$ (en g.mol <sup>-1</sup> )
35 000	4,8	1,15	8*	34 000
600 000	23,2	1,36	38	680 000
1 000 000	31,3	1,62	45	1,1.10 <sup>6</sup>
4 000 000	50,4	1,13	71	1,9.10 <sup>6</sup>

Tableau 6 – Récapitulatif de la caractérisation des chaînes de POE en diffusion de lumière dynamique.

(\*) valeur calculée en utilisant une loi d'échelle  $R_g \propto M_w^\alpha$

### • Chaînes de poly(vinyl pyrrolidone)

Les coefficients de diffusion apparents des pelotes de PVP extrapolés à concentration nulle sont donnés sur la figure 10. Les solutions ont été diluées à des concentration inférieures à la concentration d'enchevêtrement critique  $C^*$  du polymère donnée dans le tableau 4 et diffusaient peu. Ceci augmente le bruit lié à la mesure, comme on le voit sur la figure 10.

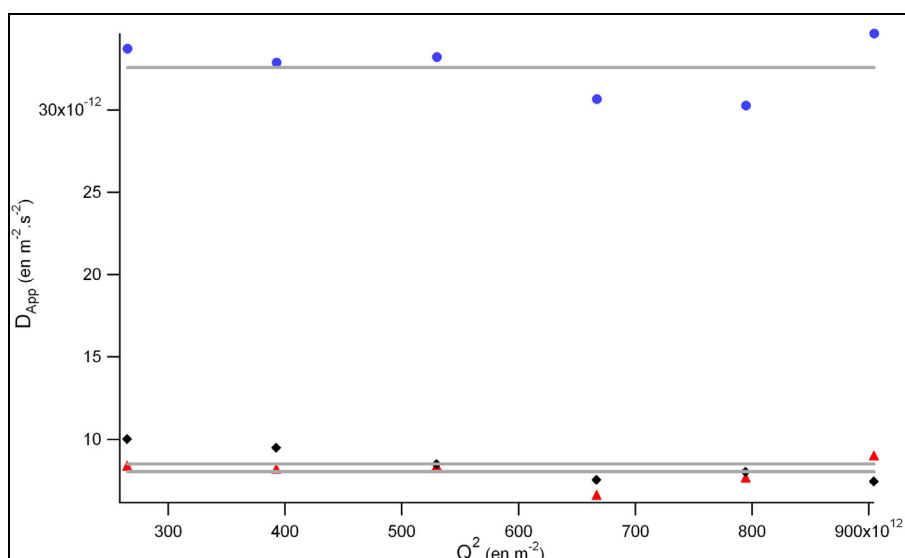


Figure 10 – Coefficients de diffusion des différentes PVP, extrapolés à concentration nulle en fonction du carré du vecteur d'onde. Masses molaires moyennes d'après le fournisseur (en g.mol<sup>-1</sup>) : (●) 40 000 ; (▲) 700 000 ; (◆) 1 300 000.

Le tableau 7 donne les rayons hydrodynamiques calculés à partir des coefficients de diffusion mesurés. Etant donné l'importante erreur liée à ces mesures, la moyenne des coefficients de diffusion mesurés à différentes valeurs de  $Q^2$  et extrapolés à concentration nulle a été utilisée pour calculer le rayon hydrodynamique des pelotes. L'indice de polydispersité correspondant est relativement important, ce qui indique que ces polymères sont polymoléculaires.

Masse molaire moyenne de la PVP d'après le fournisseur (en g.mol <sup>-1</sup> )	Rayon hydrodynamique (en nm)	$\langle \tau \rangle \cdot \langle \gamma \rangle$
40 000	6,9	1,31
700 000	31,9	1,31
1 300 000	31,7	1,38

Tableau 7 – Caractérisation des chaînes de PVP en diffusion de lumière dynamique

#### 2.1.4. Bilan de l'étude faite sur les polymères commerciaux

D'après l'ensemble des résultats, il semble que les PVP de masse molaire élevée et les POE dont la masse molaire est supérieure ou égale à 10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup> sont très polymoléculaires. La détermination des masses des PVP et des POE de masse molaire moyenne élevée repose essentiellement sur les mesures de viscosité intrinsèque et de diffusion de lumière dynamique. A ce titre, le tableau 8 récapitule les informations collectées sur ces chaînes. Par soucis de commodité, nous ferons toujours référence aux polymères en fonction de leur masse molaire moyenne réelle.

	Masse molaire moyenne d'après le fournisseur (en g.mol <sup>-1</sup> )	Masse molaire déterminée (en g.mol <sup>-1</sup> )	Nom du Polymère	Ordre de grandeur de la polymolécularité
POE	35 000	40 000	POE35K	*
	600 000	600 000	POE600K	***
	1 000 000	1 000 000	POE1M	*****
	4 000 000	2 000 000	POE2M	***
PVP	40 000	40 000	PVP40K	**
	700 000	750 000	PVP700K	****
	1 300 000	600 000	PVP600K	*****

Tableau 8 – Bilan de la caractérisation des polymères commerciaux

## 2.2. Synthèse du poly(N-isopropylacrylamide)

Les chaînes de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) de masse molaire moyenne élevée ne sont pas commercialement disponibles, elles ont donc été synthétisées au laboratoire. Plusieurs méthodes permettant d'obtenir des longues chaînes de PNIPAM sont décrites dans la littérature : les synthèses se font soit dans le dioxanne-1,4 [8], soit dans le benzène [9, 10], soit dans l'eau [10-12]. Nous avons choisi de travailler dans l'eau et dans le dioxanne-1,4.

### 2.2.1. Protocole expérimental de synthèse

#### • Synthèse dans le dioxanne-1,4

La synthèse de PNIPAM a d'abord été effectuée dans le dioxane-1,4 [8] par une polymérisation radicalaire amorcée par le 2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN). La réaction d'amorçage issue d'une décomposition thermique, initie la réaction de polymérisation.

Le monomère (5,54 g de N-isopropylacrylamide) a d'abord été dissous dans 75 mL de dioxanne de 1-4 et dégazé sous un flux d'azote à 60°C. 0,026 g d'AIBN (soit  $0,16 \cdot 10^{-3}$  mol) sont ensuite dissous dans 5 mL de dioxanne-1,4 et ajoutés aux 75 mL déjà dégazés. 4 heures plus tard, la polymérisation est stoppée par le refroidissement brutal du milieu réactionnel.

Le polymère obtenu est précipité dans 2 L d'éther, puis filtré sur un verre fritté de porosité 4. La pâte obtenue est ensuite séchée une nuit sous vide pour éliminer les traces de solvant organique. Enfin, la poudre sèche obtenue est dissoute dans environ 100 mL d'eau déionisée pour être lyophilisée. On obtient finalement 4,2 g de polymère, soit 76 % de rendement.

L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  permet de s'assurer que la réaction s'est bien déroulée et de contrôler la pureté du PNIPAM récupéré en fin de synthèse. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre que le produit synthétisé est bien du PNIPAM et qu'il n'y a ni impuretés, ni monomères résiduels.

Ce polymère sera appelé dans la suite PNP1.

#### • Synthèse dans l'eau

Les synthèses de PNIPAM dans l'eau sont initiées par une réaction d'oxydo-réduction [10-12] : le métabisulfite de sodium réagit avec le persulfate d'ammonium pour former des radicaux. L'amorçage par réaction d'oxydo-réduction a pour avantage d'être effectué à température ambiante, ce qui est indispensable dans le cas du PNIPAM qui précipite dans l'eau lorsque la température dépasse 32°C. Les chaînes obtenues en milieu aqueux ont pour caractéristique d'être très longues. Cependant, ce type de synthèse nécessite de pouvoir bien réguler la température. Idéalement, il faut se placer à 27°C, la chaleur dégagée par la réaction doit donc être bien évacuée au risque de précipiter les chaînes formées. La réaction d'initiation est [13, 14] :



4,52 g de NIPAM et 0,107 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont dissous dans 36 mL d'eau déionisée et dégazés dans un réacteur à double enveloppe thermostaté par une circulation externe d'eau à 27°C. Le pH est ensuite ajusté à 5-6 avec quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La polymérisation est ensuite initiée par l'ajout de 2 mL d'une solution de persulfate d'ammonium à  $4,56 \text{ g.L}^{-1}$  et 2 mL d'une solution de métabisulfite de sodium à  $1,14 \text{ g.L}^{-1}$ . Après 24 heures de

réaction, la solution est dialysée pendant une semaine avec une membrane ayant un seuil de coupure de 12 000 Daltons. Finalement, la solution dialysée est lyophilisée : 2,90 g de produit sont récupérés, ce qui correspond à un rendement de 64%.

Deux synthèses ont été réalisées : par commodité, les deux PNIPAM synthétisés sont appelés PNP2 et PNP3.

Les spectres de RMN du proton montrent que tous les monomères n'ayant pas réagi ont bien été éliminés par dialyse du milieu réactionnel.

### 2.2.2. Détermination des masses molaires moyennes par viscosimétrie capillaire

Les paramètres de la loi de Mark-Houwink-Sakurada pour le PNIPAM sont donnés dans le tableau 9 et les résultats sont donnés dans le tableau 10.

Température de travail	Domaine de masses molaires moyennes (en g.mol <sup>-1</sup> )	Valeur de $\alpha_{MHS}$	Valeur de $K_{MHS}$
20°C	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>6</sup>	0,50	0,145.10 <sup>-3</sup> L.g <sup>-1</sup>

Tableau 9 – Paramètres de la loi de Mark-Houwink-Sakurada du PNIPAM [15]

Nom du polymère	Concentration initiale (en g.L <sup>-1</sup> )	[ $\eta$ ] mesurée (en L.g <sup>-1</sup> )	$M_v$ calculée (en g.mol <sup>-1</sup> )	C* (en g.L <sup>-1</sup> )
PNP1	12,3	0,056	150 000	17,8
PNP2	3,06	0,26	3 200 000	3,8
PNP3	1,77	0,35	5 800 000	2,8

Tableau 10 – Masse molaires moyennes viscosimétriques déterminées par viscosimétrie capillaire

Les valeurs des masses molaires moyennes obtenues sont particulièrement élevée comparées à celles publiées [10-12]. Ces valeurs doivent cependant être confirmées par d'autres méthodes d'analyse, telle que la diffusion de lumière.

### 2.2.3. Etude par diffusion de lumière dynamique

Zhou *et al.* [9] ont trouvé une loi empirique reliant le rayon hydrodynamique d'une pelote de PNIPAM à 20°C à sa masse molaire moyenne en poids  $M_w$ . Ils ont trouvé que :

$$D_0 = k_{Zhou} M_w^{-\alpha_{Zhou}} \quad (\text{II.11})$$

où : -  $D_0$  est le coefficient de diffusion de la pelote de PNIPAM,

-  $k_{Zhou}$  et  $\alpha_{Zhou}$  sont les paramètres de la loi :  $k_{Zhou} = 1,36.10^{-4}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et

$$\alpha_{Zhou} = 0,55$$



Le coefficient de diffusion des pelotes est déterminé à partir de la fonction d'autocorrélation des fluctuations temporelles de l'intensité de lumière diffusée, à différents angles et à différentes concentrations. Les résultats sont regroupés dans le tableau 11.

Nom du polymère	$D_o$ (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$R_H$ (en nm)	$\langle \tau \rangle \cdot \langle \gamma \rangle$	$M_w$ calculée (en $\text{g.mol}^{-1}$ )
PNP1	$2,03.10^{-11}$	12,1	1,22	138 000
PNP2	$6,58.10^{-12}$	37,3	1,31	1 000 000
PNP3	$4,84.10^{-12}$	50,7	1,21	1 900 000

Tableau 11 – Masses molaires moyennes des PNIPAM déterminées par diffusion de lumière dynamique

Pour le PNP1, les deux techniques utilisées donnent à peu près la même masse molaire moyenne : environ  $150\,000\text{ g.mol}^{-1}$ . On remarque néanmoins que la masse molaire moyenne en poids obtenue est inférieure à la masse molaire moyenne viscosimétrique, ce qui n'est pas possible en toute rigueur. Les deux lois sont empiriques et établies avec des polymères isomoléculaires linéaires.

Pour les PNP2 et PNP3, les masses molaires moyennes obtenues sont très élevées et différentes de celles obtenues par la mesure de la viscosité intrinsèque. La mesure de la masse molaire moyenne par diffusion statique de lumière ne repose pas sur l'établissement préalable d'une droite d'étalonnage : elle s'affranchit donc de ce biais expérimental. Nous pouvons donc penser que les valeurs obtenues en diffusion de lumière ont *a priori* plus de crédit que celles obtenues par la mesure de la viscosité intrinsèque, d'autant plus que la gamme de masses molaires moyennes des paramètres de la loi de Mark-Houwink-Sakurada est inadaptée aux chaînes synthétisées ici (cf. Tableau 9).

#### 2.2.4. Détermination de la masse molaire moyenne par diffusion de lumière statique

Le tracé du diagramme de Zimm des différents PNIPAM, dont le principe est détaillé en annexe, permet de mesurer leur masse molaire moyenne en poids en extrapolant les points à concentration nulle et à angle nul. La figure 11 donne le diagramme de Zimm du PNP1. Ceux du PNP2 et PNP3 sont en tout point comparables. Ces diagrammes permettent de remonter aux masses molaires moyennes en poids  $M_w$ , données dans le tableau 12. Le second coefficient du viriel  $A_2$  a été mesuré à partir des points extrapolés à concentration nulle et est toujours positif, ce qui indique que les interactions entre les chaînes de polymères sont répulsives. Ceci est cohérent puisque les chaînes sont en bon solvant. Les rayons de giration ont également été mesurés à partir des données extrapolées à angle nul.

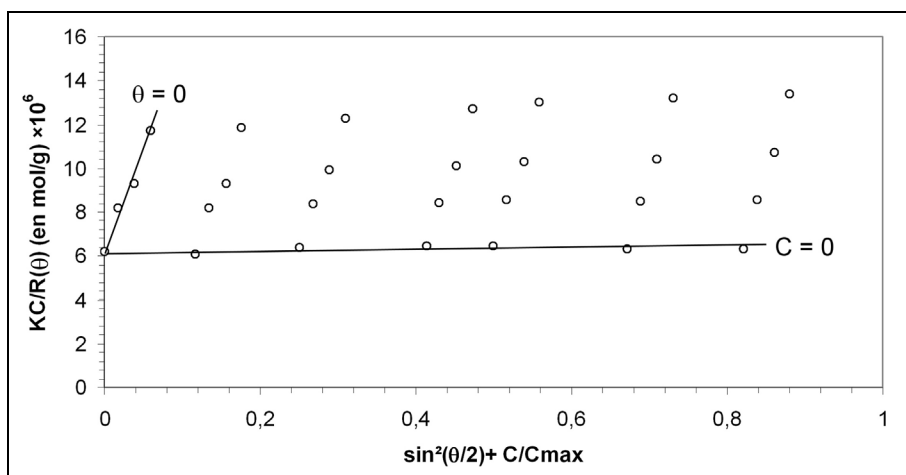


Figure 11 – Diagramme de Zimm du PNP1

Nom du polymère	$M_w$ mesurée (en g.mol <sup>-1</sup> )	$R_g$ (en nm)
PNP1	150 000	23
PNP2	1 200 000	42
PNP3	2 000 000	72

Tableau 12 – Masse molaire moyenne en poids des PNIPAM mesurées par diffusion statique de lumière

Les masses molaires moyennes mesurées en diffusion statique et celles obtenues à partir de la mesure du coefficient de diffusion  $D_0$  sont relativement proches. Néanmoins, des chaînes d'une telle longueur obtenues par polymérisation radicalaire sont en général très polymoléculaires.

Par soucis de commodité, le PNP1, PNP2 et PNP3 seront respectivement appelés PNP150K, PNP1M et PNP2M.

### 3. Conclusion

Les caractéristiques des différents composants utilisés sont regroupées dans le tableau 13.

La silice utilisée dans le cadre de cette thèse est donc monodisperse et a une surface spécifique de 87 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette grandeur est importante dans la suite puisqu'elle permet de quantifier les interactions polymère/silice en fonction de la surface de silice, et non de sa masse. Ceci permet une meilleure compréhension de la physico-chimie des systèmes étudiés dans la suite.

Les polymères, qu'ils proviennent de fournisseurs ou qu'ils aient été synthétisés au laboratoire, balaient tous une large gamme de masses molaires moyennes. L'effet de la longueur des chaînes sur la stabilité et l'agrégation des particules de silice pourra ainsi être bien étudié, même si les chaînes les plus longues sont relativement polymoléculaires. Les polymères de masse molaire moyenne élevée ont d'ailleurs un rayon hydrodynamique supérieur à celui des particules

de silice. Ceci constitue un cas particulier intéressant des interactions entre des particules colloïdales et des chaînes de polymère.

Les rayons de giration des chaînes de POE aboutissent à un rapport  $R_g/R_H$  est de 1,5, ce qui correspond à des pelotes gaussiennes. Ceci est cohérent avec le fait que ces chaînes sont des homopolymères neutres. Les rayons de giration des PVP aboutissent à des rapports  $R_g/R_H$  qui varient beaucoup. Les diagrammes de Zimm de ces polymères sont très bruités, leurs rayons de giration ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Les données recueillies ici permettent de caractériser le comportement des chaînes de polymère à l'interface silice/eau, objet du chapitre suivant.

SILICE LUDOX TM50	Rayon		Surface spécifique		
	15 ± 2 nm		87 ± 10 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>		

	Nom du polymère	Masse molaire moyenne en poids $M_w$ (en g.mol <sup>-1</sup> )	$R_H$ (en nm)	$R_g$ (en nm)	$R_g / R_H$
POE	POE35K	40 000	4,8	8*	1,6
	POE600K	600 000	23,2	38	1,6
	POE1M	1 000 000	31,3	45	1,4
	POE2M	2 000 000	50,4	71	1,4
PVP	PVP40K	40 000	7,8	$R_g$ trop petit, inférieur à $\lambda/20$	
	PVP700K	750 000	31,9	38	1,2
	PVP600K	600 000	31,7	25	0,8
PNIPAM	PNP150K	150 000	12,1	23	1,9
	PNP1M	1 200 000	37,3	42	1,1
	PNP2M	2 000 000	50,7	72	1,4

Tableau 13 – Caractéristiques physiques des composants utilisés  
(\*) valeur calculée en utilisant une loi d'échelle

## REFERENCES

---

1. Neel O., *Stabilisation de suspensions aqueuses concentrées de silice colloïdale par adsorption de polymères hydrosolubles*, 1995, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
2. Durrieu V., Puteaux J., Passas R., and Gardini A., *Microscopy and analysis*, 2004. **18**(1). p. 19-21.
3. Fontanille M. and Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*. 2002, Paris. Dunod. 35-39.
4. Bailey F.E., Kucera J.L., and Imhof L.G., *Journal of Polymer Science*, 1958. **32**(125). p. 517-518.
5. Cerny L.C., Helminiak T.E., and Meier J.F., *Journal of Polymer Science*, 1960. **44**(144). p. 539-545.
6. Devanand K. and Selser J.C., *Macromolecules*, 1991. **24**(22). p. 5943-5947.
7. Woodley D.M., Dam C., Lam H., et al., *Macromolecules*, 1992. **25**(20). p. 5283-5286.
8. Ringsdorf H., Venzmer J., and Winnik F.M., *Macromolecules*, 1991. **24**(7). p. 1678-1686.
9. Zhou S., Fan S., Au-Yeung S.C.F., and Wu C., *Polymer*, 1995. **36**(7).
10. Schild H.G. and Tirrell D.A., *J. Phys. Chem.*, 1990. **94**. p. 4352-4356.
11. Bokias G., Durand A., and Hourdet D., *Macromol. Chem. Phys.*, 1998. **199**. p. 1387-1392.
12. Cole C.A., Schreiner S.M., Priest J.H., et al., *Acs Symposium Series*, 1987. **350**. p. 245-254.
13. Hunkeler D. and Hamielec E., *Water-soluble polymers : synthesis, solution properties, and applications*, in *ACS Symposium Series* 1991, American Chemical Society: Washington DC. p. chap. 5 et 6.
14. Bamford C.H., *Chain polymerization, Comprehensive polymer science* 1989, Pergamon Press: Oxford. p. chap. 9.
15. Fujishige S., *Polymer Journal*, 1987. **19**(3). p. 297-300.

## CHAPITRE III : CARACTERISATION DE L'ADSORPTION

### - SOMMAIRE -

---

<b>1. DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....</b>	<b>60</b>
1.1. Résultats obtenus avec les poly(oxyéthylène) .....	61
1.2. Résultats obtenus avec les poly(vinylpyrrolidone) .....	62
1.3. Résultats obtenus avec les poly(N-isopropylacrylamide) .....	63
<b>2. MESURE DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES ADSORBÉES PAR DIFFUSION DE LUMIÈRE.....</b>	<b>64</b>
<b>3. FORMATION DE COUCHES DE POLYMÈRE ADSORBÉ SUIVIE PAR ELLIPSOMÉTRIE .....</b>	<b>65</b>
<b>4. CONCLUSION .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>70</b>



## CHAPITRE III : CARACTERISATION DE L'ADSORPTION

---

Le précédent chapitre a permis de recueillir des informations sur les composants utilisés dans le cadre de cette thèse, à savoir le sol de silice et les chaînes de polymère. Les polymères choisis s'adsorbent sur les particules de silice et quantifier cette adsorption est importante pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'agrégation contrôlée des particules. Une description quantitative des couches de polymère adsorbées sur les particules de silice se fait par la détermination de :

- l'isotherme d'adsorption du polymère, qui permet de mesurer la quantité totale de polymère nécessaire pour saturer la surface des particules de silice et d'avoir une idée de l'affinité du polymère pour cette surface,
- l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé sur les particules de silice, mesurée par diffusion de lumière dynamique,
- la conformation des chaînes de polymère adsorbé en fonction de la qualité thermodynamique par ellipsométrie *in situ*.

L'objectif de ce chapitre est de dégager suffisamment d'informations pour comprendre les forces régissant la stabilité des sols de silice en présence de polymère. Celles-ci dépendent en effet de la balance entre les forces répulsives de nature électrostatique, les interactions générées par les couches de polymère adsorbé et les forces attractives de Van der Waals. Si la longueur de Debye est supérieure à l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé, aucun pontage n'est possible, même si les particules sont partiellement recouvertes : les forces électrostatiques régissent les interactions entre les particules colloïdales. Si en revanche la longueur de Debye est inférieure à l'épaisseur de la couche de polymère, alors la stabilité colloïdale dépend du taux de recouvrement : des particules totalement couvertes se repoussent à cause d'interactions stériques répulsives et des particules partiellement couvertes peuvent être pontées par des chaînes de polymère.

## ***1. Détermination des isothermes d'adsorption***

Une isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de polymère adsorbé par unité de surface de l'interface solide/liquide en fonction de la concentration en polymère libre en solution. Le tracé des isothermes d'adsorption est une étape très importante dans la compréhension du comportement d'un polymère à une interface, deux informations principales peuvent en être déduites :

- le taux de recouvrement maximal  $\Gamma_s$  (en  $\text{mg.m}^{-2}$ ), qui correspond à la quantité de polymère nécessaire pour recouvrir l'intégralité d'une surface,
- l'affinité entre le polymère et la surface, par le biais de la pente à l'origine de l'isotherme, une pente élevée correspond à une forte affinité du polymère pour la surface.

### ***• Protocole expérimental***

Les échantillons sont préparés en faisant varier le ratio polymère/silice et mis à agiter à 5 tours par minute pendant 24 heures, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les dispersions étudiées sont ensuite centrifugées pour séparer les particules recouvertes de macromolécules du milieu ambiant :

- les systèmes sont centrifugés une première fois à 25 000 G pendant une nuit ;
- le surnageant de la première centrifugation est délicatement récupéré et est centrifugé à nouveau une nuit à 25 000 G ;

Ce dernier surnageant est délicatement récupéré et la teneur en polymère est dosée par dosage du Carbone Organique Total (COT).

L'extrait sec du surnageant de la première centrifugation permet d'affirmer que lors de la première centrifugation, 98% de la silice a été éliminé. Le deuxième surnageant ne contient pas de particules de silice : les solutions récupérées ne diffusent pas la lumière.

Dans la pratique, nous avons préparé des échantillons en maintenant la concentration en particules de silice fixe et en faisant varier la concentration en polymère. Pour chaque isotherme, un « blanc » a été préparé, c'est-à-dire une solution contenant la silice à la même concentration que dans les autres échantillons, mais dépourvue de chaînes de polymère. Cet échantillon a subi exactement le même traitement que ceux contenant des chaînes de polymère, la concentration en carbone dosée dans son surnageant a ensuite été soustraite aux valeurs dosées dans les autres échantillons.

Le taux de recouvrement  $\Gamma$  est calculé selon la formule :



$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p)}{1000 \times c_{\text{silice}} \times S_{\text{spé}}} \quad (\text{III.1})$$

- où :
- $c_0$  est la concentration initiale en polymère introduit (en ppm ou  $\text{mg.L}^{-1}$ ),
  - $c_p$  est la concentration en polymère dans le surnageant mesurée par le COT (en ppm ou  $\text{mg.L}^{-1}$ ),
  - $c_{\text{silice}}$  est la concentration en silice (en  $\text{g.L}^{-1}$ ),
  - $S_{\text{spé}}$  est la surface spécifique des particules de silice (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

Notons que toutes les isothermes d'adsorption ont été tracées à un  $\text{pH} = 8,5$ , ce qui correspond aux conditions de la préparation des agrégats consolidés de particules de silice.

### 1.1. Résultats obtenus avec les poly(oxyéthylène)

La figure 1 regroupe les isothermes d'adsorption des différentes chaînes de POE sur la silice colloïdale.

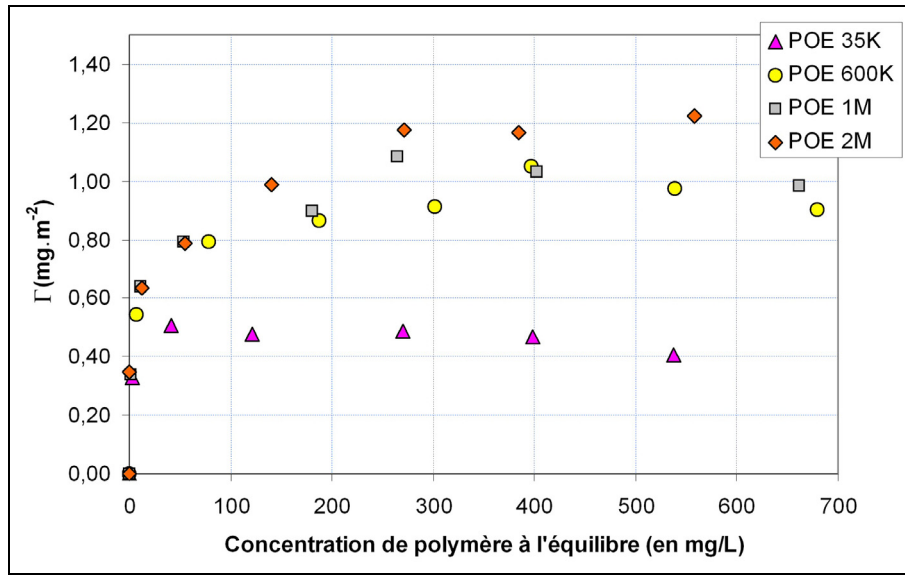


Figure 1 – Isothermes d'adsorption des poly(oxyde d'éthylène) sur la silice Ludox TM50 ( $\text{pH} = 8,5$ )

La pente à l'origine de ces isothermes est de l'ordre de  $0,075 \text{ L.m}^{-2}$  et indique que l'interaction silice/polymère est favorable. Notons que dans le cas du POE1M et du POE2M, le plateau est atteint plus lentement. Ceci est dû à la forte polymolécularité de l'échantillon [1] : les chaînes les plus courtes, donc les plus mobiles, s'adsorbent en premier sur la surface. Les chaînes plus longues arrivent ensuite à l'interface solide/liquide et s'adsorbent segment par segment. Du fait du plus grand nombre de segments présents sur les chaînes plus longues, celles-ci finissent par forcer la désorption des chaînes plus courtes. La désorption de ces chaînes est également favorisée sur le plan entropique : la présence d'un plus grand nombre de chaînes courtes en

solution augmente l'entropie du système. Le plateau du POE35K est atteint très rapidement, ce qui indique sa faible polymolécularité. Les valeurs des plateaux  $\Gamma_s$  sont cohérentes avec celles disponibles dans la littérature [2, 3] et sont regroupées dans le tableau 1.

Polymère	Masse molaire $M_w$ (en g.mol <sup>-1</sup> )	Valeur du plateau $\Gamma_s$
POE35K	35 000	0,5 mg.m <sup>-2</sup>
POE600K	600 000	0,9 mg. m <sup>-2</sup>
POE1M	1.10 <sup>6</sup>	1,0 mg. m <sup>-2</sup>
POE2M	2.10 <sup>6</sup>	1,2 mg. m <sup>-2</sup>

Tableau 1 – Valeurs des plateaux d'adsorption des différents POE sur la silice Ludox TM50 à pH = 8,5

## 1.2. Résultats obtenus avec les poly(vinylpyrrolidone)

La figure 2 regroupe les isothermes obtenues. Les pentes à l'origine des différentes courbes sont de l'ordre de 0,1 L.m<sup>-2</sup>, ce qui est supérieur à la valeur mesurée sur les isothermes des POE : l'affinité de la PVP pour la silice est légèrement supérieure à celle de la POE. La densité électronique sur l'atome d'oxygène porté par la vinylpyrrolidone est en effet plus importante que sur celui porté par l'oxyde d'éthylène : la liaison hydrogène entre la PVP et la silice est plus forte.

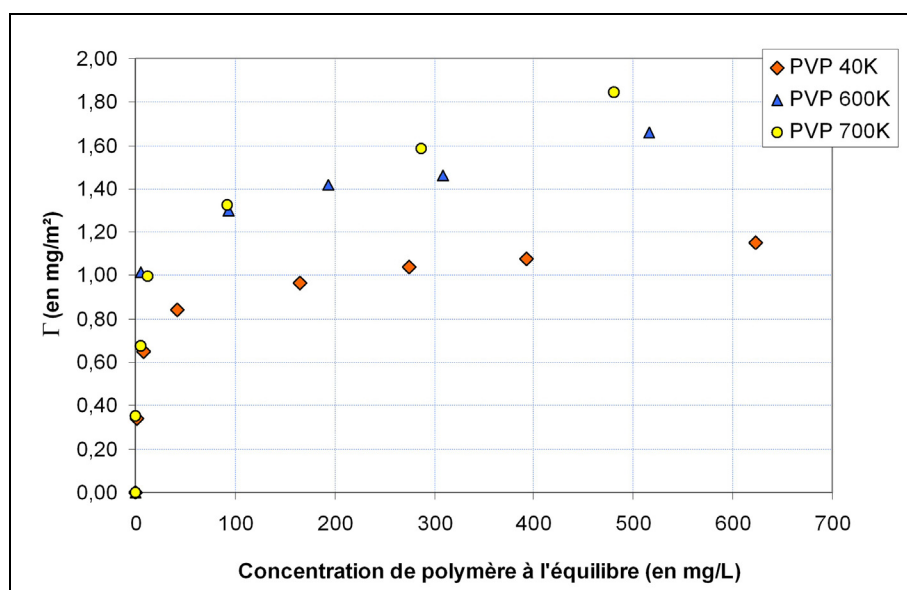


Figure 2 – Isothermes d'adsorption des PVP sur la silice Ludox TM50 (pH=8,5)

Pour un homopolymère neutre, la quantité maximale adsorbée augmente avec la masse molaire des chaînes ; les courbes mesurées suivent bien cette tendance. On remarque néanmoins que la quantité adsorbée n'atteint pas un plateau à proprement parler : elle augmente lorsque la concentration en polymère libre augmente. Plusieurs explications peuvent être à l'origine de ce phénomène : (i) les chaînes de polymère peuvent s'associer par liaisons hydrogènes inter-chaînes et former des multicouches à la surface des particules de silice ; (ii) les couches de PVP ne sont

pas encore saturées à la surface de silice à cause d'une forte polymolécularité de ces polymères. Les quantités adsorbées maximales mesurées sont regroupées dans le tableau 2.

Polymère	Masse molaire $M_w$ (en g.mol <sup>-1</sup> )	Valeur du plateau $\Gamma_s$
PVP 40K	40 000	1,0 mg.m <sup>2</sup>
PVP 700K	700 000	1,8 mg.m <sup>2</sup>
PVP 600K	600 000	1,6 mg.m <sup>2</sup>

Tableau 2 – Valeurs des plateaux d'adsorption des différentes PVP sur la silice Ludox TM50 (pH = 8,5)

### 1.3. Résultats obtenus avec les poly(N-isopropylacrylamide)

La figure 3 regroupe les isothermes d'adsorption obtenues avec les chaînes de PNIPAM synthétisées. Les pentes à l'origine sont de l'ordre de 0,04 L.m<sup>-2</sup>, donc inférieures à celles obtenues avec les POE et les PVP. L'affinité du PNIPAM pour la silice serait donc la moins élevée, ce qui est surprenant puisque l'atome d'oxygène porté par le N-isopropylacrylamide a une densité électronique supérieure à celle portée par l'oxygène de l'oxyde d'éthylène. Ceci est peut-être dû à l'erreur de la mesure puisque les points permettant de mesurer l'ordonnée à l'origine ne sont pas très nombreux.

Ici aussi, la quantité maximale adsorbée augmente avec la masse molaire du polymère, ce qui est cohérent avec le comportement d'une chaîne de polymère neutre. Les polymères sont relativement polymoléculaires, comme l'indiquent les arrondis avant l'établissement des plateaux d'adsorption. Les différentes valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 3.

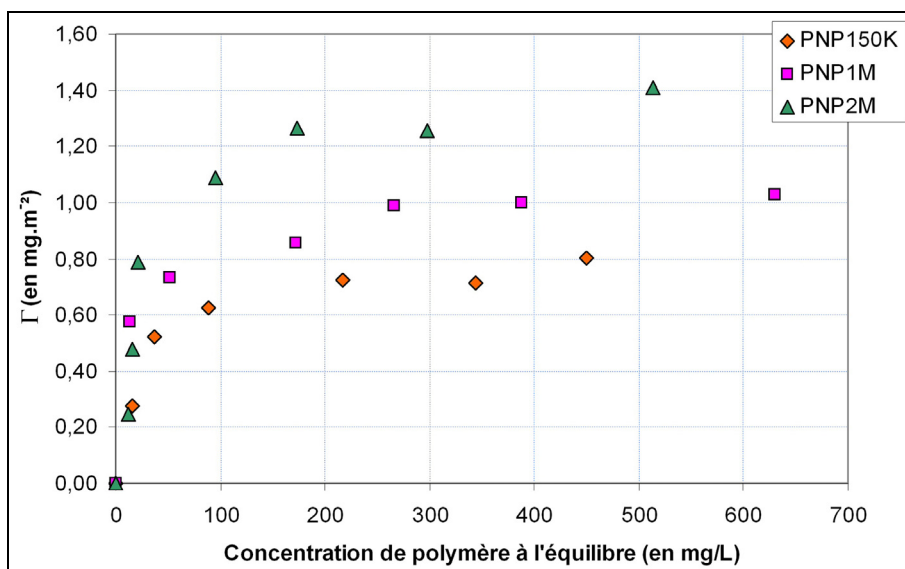


Figure 3 – Isotherme d'adsorption du PNIPAM sur la silice Ludox TM50 (pH = 8,5)

Polymère	Masse molaire $M_w$ (en g.mol <sup>-1</sup> )	Valeur du plateau $\Gamma_s$
PNP150K	150 000	0,8 mg.m <sup>2</sup>
PNP1M	1,2.10 <sup>6</sup>	1,0 mg.m <sup>2</sup>
PNP2M	2.10 <sup>6</sup>	1,3 mg.m <sup>2</sup>

Tableau 3 – Valeurs des plateaux d'adsorption des différents PNIPAM sur la silice Ludox TM50 (pH = 8,5)

## 2. Mesure de l'épaisseur des couches adsorbées par diffusion de lumière

La mesure de l'épaisseur d'une couche de polymère adsorbée sur les particules de silice est réalisée en soustrayant la taille des particules nues au rayon hydrodynamique des particules recouvertes. Les échantillons mesurés sont tous à un pH de 8,5 et la quantité de polymère ajoutée correspond à 3 fois le plateau mesuré avec les isothermes d'adsorption : ceci permet de couvrir totalement les particules et évite leur pontage. Les pelotes de polymère libres diffusant très peu par rapport aux particules de silice, elles ne contribuent pas à l'intensité totale diffusée : le signal mesuré correspond bien aux particules de silice enrobées de polymère.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4. Les indices de polydispersité  $\langle \tau \rangle \cdot \langle \gamma \rangle$ , différents de 1, indiquent que les objets sont relativement polydisperses. Ces indices augmentent avec la taille du polymère. L'épaisseur de la couche adsorbée  $\delta_H$  augmente également avec la masse molaire du polymère et les valeurs trouvées sont systématiquement inférieures aux rayons hydrodynamiques mesurés pour les polymères seuls (cf. Chapitre 2). Les chaînes de polymère sont donc légèrement écrasées à l'interface. Le rapport  $\delta_H / R_H$  est à peu près constant pour chaque famille de polymère : l'écrasement des chaînes de polymère à l'interface silice/eau est donc indépendant de la longueur des chaînes et est fonction de la force des liaisons entre le substrat et les segments de la chaîne et des interactions inter-chaînes.

Polymère	Epaisseur de la couche adsorbée $\delta_H$	$R_H$ de la pelote	$\delta_H / R_H$
POE35K	4,2 nm	4,8 nm	0,88
POE600K	18,1 nm	23,2 nm	0,78
POE1M	25,2 nm	31,3 nm	0,81
POE2M	39,3 nm	50,4 nm	0,78
PVP40K	5,4 nm	7,8 nm	0,69
PVP600K	19,5 nm	31,7 nm	0,62
PVP700K	20,7 nm	31,9 nm	0,65
PNP150K	5 nm	12,1 nm	0,41
PNP1M	13,9 nm	37,3 nm	0,37
PNP2M	20,8 nm	50,7 nm	0,41

Tableau 4 – Récapitulatif des épaisseurs des couches adsorbées déterminées en diffusion de lumière dynamique

L'épaisseur hydrodynamique de la couche de polymère  $\delta_H$  est représentée en fonction de la masse molaire en masse sur la figure 4. Même si le nombre de points de chaque courbe est faible, nous obtenons des pentes similaires à celles mesurées sur les pelotes de polymère dans le chapitre 2 consacré à la caractérisation des composants. Ceci indique que les chaînes de polymère, même si elles sont plus ou moins écrasées à l'interface, sont toujours bien gonflées.

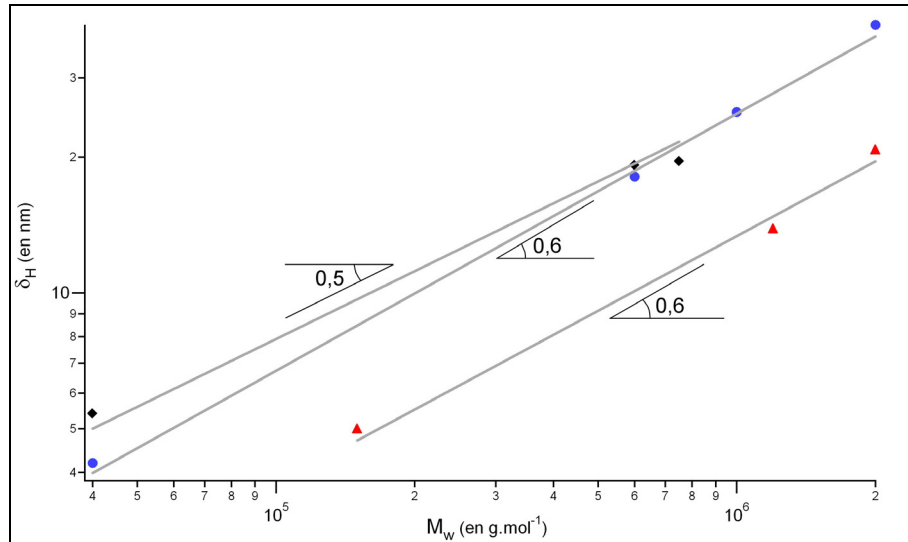


Figure 4 – Epaisseur hydrodynamique  $\delta_H$  en fonction de la masse molaire  $M_w$  des chaînes de polymère adsorbées sur les particules de silice : (●) chaînes de POE ; (◆) chaînes de PVP ; (▲) chaînes de PNIPAM.

### 3. Formation de couches de polymère adsorbé suivie par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface qui permet de mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction de couches planes transparentes. Les analyses *in situ* permettent de calculer l'épaisseur et l'indice de couches de tensioactifs ou de polymère adsorbées à l'interface silice/eau ou eau/air [4-12]. Nous souhaitons ici nous en servir pour mesurer la formation de la couche de polymère à température ambiante et mesurer l'épaisseur et la quantité de polymère thermosensible à l'interface silice/eau en fonction de la température.

Le principe de cette technique, détaillé dans plusieurs ouvrages [4, 13, 14] et dans l'annexe II, repose sur la variation de l'état de polarisation d'un faisceau de lumière après sa réflexion sur l'échantillon déposé sur un substrat plan. Cette variation est quantifiée par la mesure des angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$ , et l'ellipticité  $\rho$  est défini selon la relation :

$$\rho = \tan(\Psi) \cdot \exp(i\Delta) \quad (\text{III.2})$$

Le montage utilisé est représenté sur la figure 5 : un faisceau laser de longueur d'onde  $\lambda$  et d'angle d'incidence  $\alpha_0$  est réfléchi sur un wafer de silicium recouvert d'une couche de silice de

120 nm d'épaisseur et d'une couche de polymère adsorbé. La surface du wafer porte en effet des fonctions silanols plus ou moins déprotonées, comme les particules de silice.

La figure 6 schématise la couche de polymère adsorbée sur le wafer. L'ellipsométrie est sensible à la différence d'indices entre les couches optiques. Si la couche de polymère est très gonflée et contient des boucles et des queues loin de la surface, celles-ci ne sont pas détectées.

Cette technique nécessite donc de travailler avec une interface plane qui présente l'inconvénient de modifier les caractéristiques de la couche de polymère adsorbée. En effet, il a été montré que l'épaisseur des couches de polymère adsorbé dépend de la courbure de l'interface. Dans le cas du POE adsorbé sur de la silice, le volume de la couche de polymère adsorbé reste constant [15], ce qui implique que son épaisseur est supérieure lorsqu'elle est sur un substrat plat que lorsqu'elle est sur une nanoparticule.

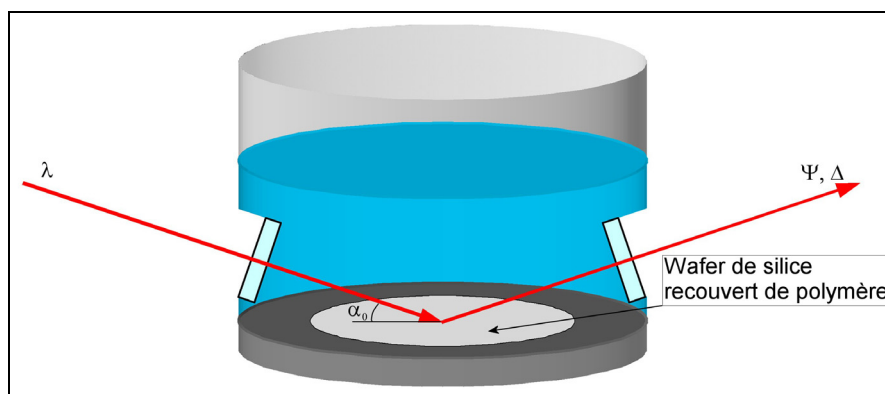


Figure 5 – Schéma de la cellule de mesure in situ d'ellipsométrie

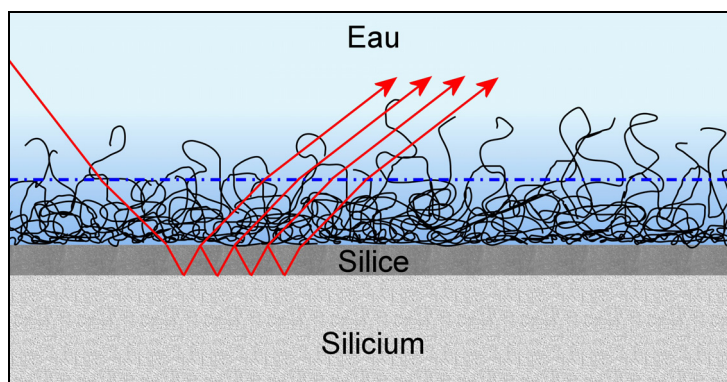


Figure 6 – Schéma de la couche de polymère adsorbé sur un wafer de silicium

L'inversion des équations ellipsométriques permet de calculer l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche de polymère adsorbé à partir des angles  $\Psi$  et  $\Delta$  mesurés. Ce calcul, détaillé en annexe, nécessite de bien connaître les autres paramètres expérimentaux, tels que l'angle d'incidence, l'indice de la solution aqueuse dans le cas de mesures *in situ*, les indices de la couche de silice et de silicium et l'épaisseur de la couche de silice.

Cependant, dans le cas de couches fines, un seul angle ellipsométrique varie sensiblement avec l'épaisseur et l'indice de ces couches : il n'est donc pas possible de calculer ces deux grandeurs, la couche polymère ayant une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. Il faut donc évaluer au préalable son indice de réfraction. Fu *et al.* ont utilisé un indice de réfraction de 1,36 pour une couche de POE adsorbé sur un wafer de silicium [1, 10, 16, 17]. L'indice de réfraction de couche de PNIPAM utilisé est de 1,40. Ces valeurs sont calculées selon la formule :

$$n_{pm} = n_{eau} + \frac{\partial n}{\partial C} \times C_{pm} \quad (III.3)$$

- où :
- $n_{pm}$  est l'indice de réfraction de la couche de polymère,
  - $n_{eau}$  est l'indice de réfraction de l'eau,
  - $\frac{\partial n}{\partial C}$  est l'incrément d'indice de réfraction du polymère, il vaut 0,145 mL.g<sup>-1</sup> pour le POE et 0,167 mL.g<sup>-1</sup> pour le PNIPAM.,
  - $C_{pm}$  est la concentration moyenne de polymère dans la couche adsorbée.

La concentration moyenne de polymère dans la couche  $C_{pm}$  a été évaluée en ajustant des données de réflectivité de neutrons. Elle est de 20% en masse pour le POE et de 40% pour le PNIPAM [18].

Le protocole expérimental utilisé consiste à placer un wafer préalablement nettoyé au Piranha, mélange bouillant d'acide sulfurique concentré et d'eau oxygénée dans un rapport volumique égal à 70/30, dans la cellule liquide contenant 40 mL d'eau à un pH=8,5. 10 mL de la solution de polymère à 5 g.L<sup>-1</sup> sont ensuite ajoutés et l'appareil mesure les angles ellipsométriques toutes les 3 secondes. L'épaisseur de la couche de polymère est ensuite calculée par l'inversion des équations ellipsométriques en modélisant le système par quatre couches optiques planes : (1) l'eau, (2) la couche de polymère gonflé, (3) la couche de silice et (4) la couche de silicium.

La formule de De Feijter relie l'épaisseur  $\delta_{pm}$  à la quantité adsorbée  $\Gamma$  selon la relation [5] :

$$\delta_{pm} = \frac{\Gamma \times \frac{\partial n}{\partial C}}{(n_{pm} - n_{eau})} \quad (III.4)$$

La sensibilité aux paramètres expérimentaux de la technique *in situ* rend la mesure très délicate, surtout dans le cas de couches minces. Nous n'avons ainsi pas pu mesurer l'épaisseur de manière absolue, les finale a été corrigée pour que la quantité adsorbée calculée selon la relation (III.4) soit cohérente avec les isothermes d'adsorption données dans le paragraphe 1 page 60.

Par ailleurs, les résultats étant particulièrement sensibles à l'indice de réfraction de la solution aqueuse et dans une moindre mesure à la l'indice de la couche de polymère adsorbé, il n'a pas été

possible de calculer son épaisseur en fonction de la température. Les fluctuations induites par le chauffage de la cellule de mesure *in situ* augmentent le bruit de la mesure, rendant les mesures inexploitable. Nous n'avons donc pu suivre que la formation de la couche de polymère sur le substrat de silice à température ambiante.

La figure 7 représente l'épaisseur de la couche de POE2M en fonction du temps, cette courbe est représentative de celles obtenues avec les autres POE. L'épaisseur finale est d'environ 9 nm. La courbe est assez bruitée et il ne se forme pas de plateau marqué.

La courbe de la figure 8 représente l'épaisseur de la couche de PNP150K en fonction du temps, elle est représentative des autres obtenues avec les autres chaînes de PNIPAM. L'adsorption des premières chaînes s'effectue assez vite : au bout d'environ 8 minutes, un premier plateau se forme à une épaisseur d'environ 2,3 nm. Un deuxième plateau se forme au bout d'une heure correspondant à une couche de 2,1 nm d'épaisseur. L'écart entre ces deux valeurs n'est que de 10%, il est donc proche de l'erreur de la mesure. Cependant, la tendance globale va dans le sens d'une légère contraction de la couche de PNIPAM.

Dans les deux cas présentés ici, les épaisseurs des couches de polymère mesurées par ellipsométrie sont plus faibles que les épaisseurs hydrodynamique des couches de polymère adsorbées sur les particules de silice. L'épaisseur mesurée en ellipsométrie est la moyenne quadratique de la distribution des segments de polymère [13]. Si la couche de polymère est formée de longues boucles et queues de polymères, celles-ci ne seront donc pas détectées par l'ellipsomètre. En revanche, l'épaisseur hydrodynamique d'une couche de polymère est sensible à ces boucles et queues : l'ellipsométrie a donc tendance à sous-évaluer l'épaisseur d'une couche de polymère en bon solvant.

Le bruit de la mesure avec le POE est plus élevé qu'avec le PNIPAM : le contraste de la couche de POE est plus faible, puisque lié à la valeur de l'incrément d'indice de réfraction du POE.

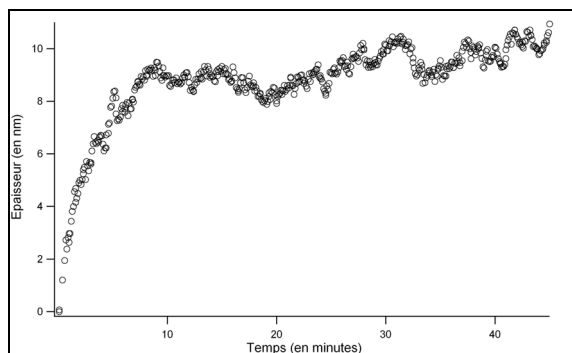


Figure 7 – Epaisseur de la couche de POE2M en fonction du temps. Le polymère a été introduit à  $t = 0$  minute.

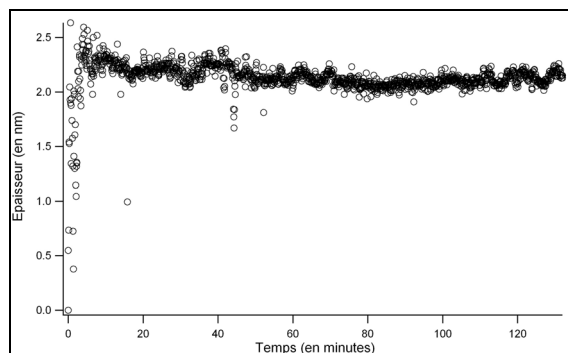


Figure 8 – Epaisseur de la couche de PNP150K en fonction du temps. Le polymère a été introduit à  $t = 0$  minute.



#### 4. Conclusion

Les polymères utilisés dans le cadre de cette thèse ont un comportement classique à l'interface silice/eau. Pour chaque famille de polymère, l'épaisseur et la quantité adsorbée augmente avec la masse molaire moyenne des chaînes. Les plateaux indiquent que la formation de monocouches de polymère à l'interface silice/eau et leur valeur dépend de l'intensité des interactions entre le polymère et le substrat. Ces couches sont par ailleurs gonflées et sont plus ou moins écrasées à l'interface selon la nature chimique du polymère, indépendamment de la longueur des chaînes.

Les différentes masses molaires utilisées permettent ainsi de faire varier la portée des interactions stériques de quelques nanomètres pour les polymères les plus petits à quelques dizaines de nanomètres pour les chaînes les plus longues. Juste après l'ultrafiltration du sol de silice, la force ionique est d'environ  $10^{-3}$  M, ce qui correspond à une longueur de Debye  $\kappa^{-1} \sim 7$  nm à 25°C. Ainsi, les interactions entre les particules recouvertes de chaînes de POE, de PVP et de PNIPAM de plus petites masses molaires sont gouvernées par les répulsions électrostatiques, celles-ci ayant la portée la plus élevée dans l'eau pure. Dans ce cas, les chaînes de polymère ne peuvent jamais ponter des particules de silice. Les chaînes de polymère plus longues donnent lieu à des épaisseurs de polymère plus élevées et les interactions d'origine stérique gouvernent les interactions interparticules lorsque la surface des particules est totalement recouverte de polymère. Si les particules sont partiellement recouvertes, alors les chaînes peuvent ponter plusieurs particules, ce qui aboutit à la formation de floccs.

Les cinétiques d'adsorption indiquent que les couches de polymère adsorbé relaxent assez rapidement après leur formation. Il n'est cependant pas possible de comparer la cinétique d'adsorption des chaînes sur un wafer et sur des particules de silice puisqu'elle dépend beaucoup de la concentration en polymère et de la surface de silice disponible [10]. Il n'a malheureusement pas été possible de mesurer l'épaisseur et la quantité de polymère adsorbé en fonction de la température. Ceci aurait été pourtant intéressant dans le cas du PNIPAM qui précipite à 32°C. Il aurait ainsi été possible d'évaluer l'effet de la précipitation des chaînes sur leur adsorption.

## REFERENCES

---

1. Fu Z. and Santore M.M., *Macromolecules*, 1998. **31**. p. 7014-7022.
2. Liu S.F., *Rhéologie de suspensions de silice en présence de polymère adsorbé*, 1992, Université de Paris VI: Paris.
3. Wang T.K., *Adsorption de quelques polymères à l'interface silice-eau : approche expérimentale de leur conformation, corrélation avec les mécanismes de floculation des suspensions colloïdales*, 1987, Université de Paris VI: Paris. p. 121.
4. Azzam R.M.A., Zaghoul A.R.M., and Bashara N.M., *Journal of the Optical Society of America*, 1975. **65**(3). p. 252-260.
5. de Feijter J.A., Benjamins J., and Veer F.A., *Biopolymers*, 1978. **17**(7). p. 1759-1772.
6. Tiberg F. and Landgren M., *Langmuir*, 1993. **9**. p. 927-932.
7. Tiberg F., Jönsson B., Tang J.-a., and Lindman B., *Langmuir*, 1994. **10**. p. 2294-2300.
8. Odberg L. and Sandberg S., *Langmuir*, 1995. **11**. p. 2621-2625.
9. Fu Z. and Santore M.M., *Langmuir*, 1997. **13**. p. 5779-5781.
10. Santore M.M. and Fu Z., *Macromolecules*, 1997. **30**. p. 8516-8517.
11. Rojas O.J., Claesson P.M., Muller D., and Neuman R.D., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998. **205**. p. 77-88.
12. Denoyel R., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002. **205**. p. 61-71.
13. Azzam R.M.A. and Bashara N.M., *Ellipsometry and polarized light*. 1989, Amsterdam. North Holland.
14. Bernoux F., Piel J.-P., Lecat J.-H., and Stehlé J.L., *Ellipsométrie*, in *Traité Mesures et Contrôles, Techniques de l'Ingénieur*. p. 1-16.
15. Garvey M.J., Tadros T.F., and Vincent B., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976. **55**(2). p. 440-453.
16. Fu Z. and Santore M.M., *Macromolecules*, 1999. **32**(1939-1948).

17. Fu Z. and Santore M.M., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 1998. **135**. p. 63-75.
18. Yim H., Kent M.S., Huber D.L., et al., Macromolecules, 2003. **36**(14). p. 5244-5251.



# CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

## - SOMMAIRE -

---

<b>1. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE SOL DE SILICE .....</b>	<b>76</b>
1.1. Evolution de la force ionique en fonction de la durée de l'étape de chauffage.....	76
1.2. Evolution de la taille et de l'état d'agrégation des particules de silice en fonction du temps de chauffage.....	77
<b>2. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT DES CHAINES DE POLYMERES ...</b>	<b>78</b>
2.1. Etude de la transition pelote-globule des chaînes de PNIPAM par microcalorimétrie .....	78
2.1.1. Effet de la concentration en PNIPAM sur la transition pelote-globule .....	79
2.1.2. Influence de la masse molaire sur la transition pelote-globule du PNIPAM.....	80
2.1.3. Influence de la teneur en silicates sur la température de transition pelote-globule du PNIPAM.....	81
2.1.4. Effet de l'adsorption sur la précipitation des chaînes de PNIPAM .....	82
2.2. Effet d'un cycle de chauffage sur l'épaisseur d'une couche de PNIPAM adsorbé .....	82
<b>3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA STABILITE COLLOÏDALE D'UN SOL DE SILICE EN PRESENCE DE PNIPAM .....</b>	<b>83</b>
<b>4. CONCLUSION .....</b>	<b>86</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>88</b>



## CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

---

Le but de cette thèse est de former des agrégats permanents de silice en exploitant deux caractéristiques : d'une part le caractère thermosensible des chaînes de polymère et d'autre part la variation de la solubilité de la silice en fonction du pH et de la température. La variation de la température modifie donc les propriétés des systèmes polymères - silice.

Les chaînes de polymère sont thermosensibles : la variation de la température provoque une transition brusque au cours de laquelle la pelote de polymère expulse l'eau qu'elle contient et forme un globule dense. Cette transition se déroule en augmentant la température si le polymère a une LCST et en diminuant la température si le polymère a une UCST. Une fois les globules formés, les polymères sont soumis à des interactions attractives qui modifient profondément la balance des forces au sein du système colloïdal.

Comme décrit dans le chapitre 1, le comportement d'un sol de silice colloïdale dépend du pH, de la force ionique et de la température. La solubilité de la silice augmente par ailleurs avec la température : la silice se dissout et forme de l'acide silicique plus ou moins déprotoné selon le pH qui à son tour augmente la force ionique du milieu.

La silice est par ailleurs un précipité en équilibre dynamique avec les molécules d'acide silicique dissoutes. La surface des particules est donc le siège d'échanges constants de matière par hydrolyse et condensation d'acide silicique. Ces réactions sont lentes à température ambiante mais leur cinétique augmente avec la température [1].

Il est donc important d'évaluer plus précisément l'effet de l'élévation de la température sur les systèmes polymère/silice. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet d'une forte élévation de température sur un sol de silice seul, plus particulièrement sur la variation du rayon hydrodynamique des particules et de la force ionique. Le comportement des chaînes de polymère en fonction de la température est ensuite étudié dans la seconde partie. Enfin, quelques expériences de diffusion de lumière mettent en avant comment tous ces aspects modifient la stabilité colloïdale de particules de silice en interaction avec des chaînes de polymère à LCST.

## **1. Effet de la température sur le sol de silice**

Pour quantifier l'effet de l'élévation de la température sur la silice colloïdale, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées. La première consiste à mesurer la variation de la force ionique due à l'augmentation de la solubilité de la silice à chaud, en équilibre avec l'acide silicique. La charge portée par ces molécules dépend fortement du pH et ces molécules ont également tendance à former des oligomères sans que leur composition et leur concentration puissent être déterminées précisément. Il n'est donc pas possible de calculer précisément la force ionique des dispersions de silice. Nous avons en conséquence mesuré la conductivité des systèmes à 98°C après différentes durées de chauffage. Ceci ne permet pas d'évaluer la force ionique mais permet cependant de mettre en évidence son éventuelle variation.

Une deuxième série d'expériences a pour but de mesurer la taille des particules de silice sans chaînes de polymère à différentes durées de chauffage à 98°C. Le but de ces mesures est de mettre en évidence une éventuelle modification de la taille des particules ou de l'état d'agrégation.

### *1.1. Evolution de la force ionique en fonction de la durée de l'étape de chauffage*

L'expérience consiste à placer le sol de silice fraîchement ultrafiltré à 98°C et à mesurer sa conductivité en fonction du temps passé à haute température. La solubilité de la silice dépend de la température et d'après Iler [1], elle varie selon :

$$\log(C_s) \propto -T^{-1} \quad (\text{IV.1})$$

où : - T est la température,  
-  $C_s$  est la solubilité de la silice.

Il se peut donc qu'au bout d'un certain temps passé à 98°C, la concentration en acide silicique soit supérieure à la solubilité de la silice à température ambiante. Si la mesure de la conductivité de la silice se fait une fois que l'échantillon est revenu à température ambiante, une partie de l'acide silicique dissous à chaud peut se condenser et ne participera donc pas à la conductivité du milieu. La conductivité est donc mesurée à 98°C pour s'affranchir de ce problème.

La figure 1 donne la conductivité à 98°C du sol en fonction de la durée de l'étape de chauffage. On voit que la conductivité ionique a fortement augmenté pendant les 24 premières heures du chauffage et l'augmentation de la conductivité est ensuite linéaire jusqu'à 144 heures de chauffage. La concentration en acide silicique augmente donc lentement lorsqu'un sol de silice est placé à 98°C. Mais l'effet de cette augmentation sur la portée des répulsions électrostatiques n'est pas trivial. En effet, la longueur de Debye est définie selon (cf. chapitre 1) :



$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{4 N_A e^2 I}} \quad (\text{IV.2})$$

- où :
- $\epsilon$  est la permittivité diélectrique de l'eau,
  - $k_B$  est la constante de Boltzmann,
  - $T$  est la température.
  - $N_A$  est le nombre d'Avogadro,
  - $I$  est la force ionique,
  - $e$  est la charge de l'électron.

Lorsque la température du sol augmente de 300 K à 400 K, la silice n'a pas eu le temps de dissoudre et la force ionique est constante. En revanche, la permittivité diélectrique relative de l'eau passe de 80 à 60. Ainsi, le produit  $\epsilon T$  est à peu près constant pendant le chauffage du système. Une fois que la température s'est stabilisée à 98°C, la force ionique augmente lentement et la longueur de Debye diminue progressivement.

Ainsi, plus les systèmes polymère/silice passent du temps à 98°C, plus les particules de silice sont susceptibles de se rapprocher.

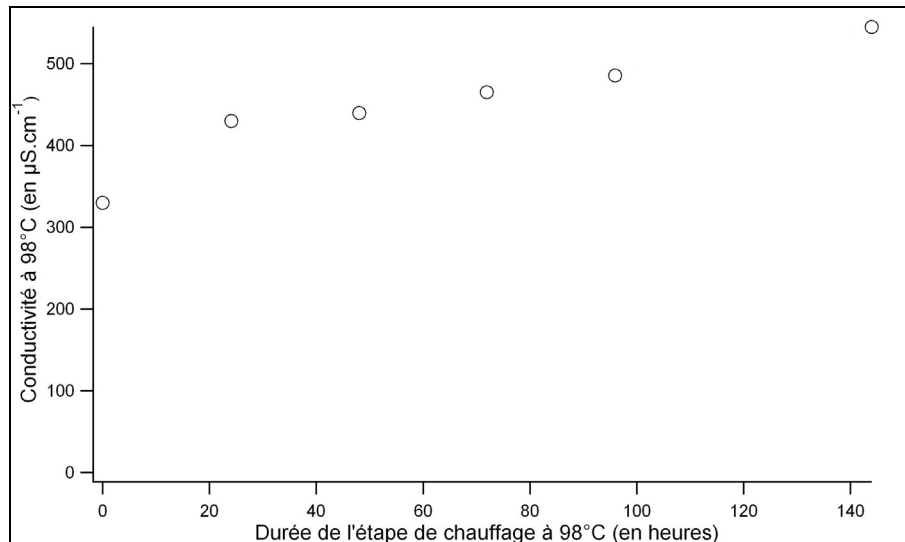


Figure 1 – Conductivité à 98°C d'un sol de silice en fonction du temps passé à 98°C

### 1.2. Evolution de la taille et de l'état d'aggrégation des particules de silice en fonction du temps de chauffage

L'expérience consiste à chauffer un sol de silice dilué à 10 g.L<sup>-1</sup> et à mesurer le rayon hydrodynamique des particules en fonction de la durée du chauffage à 98°C. Les mesures sont effectuées une fois que le système est revenu à température ambiante. Le rayon hydrodynamique a été mesuré à une concentration de 0,2 g.L<sup>-1</sup>, les résultats du chapitre 2 consacré à la caractérisation des composants montrent que le rayon hydrodynamique apparent des particules

d'un sol ne dépend pas de la concentration. Dans ce cas, le rayon hydrodynamique apparent et le rayon hydrodynamique sont confondus.

Les résultats sont donnés dans la figure 2. Le rayon hydrodynamique diminue légèrement et se stabilise à environ 15,5 nm après 48 heures de chauffage. Sa variation est donc faible et peut être expliquée par la variation de la force ionique présentée dans le paragraphe 1.1 et son effet sur le rayon des particules de silice (cf. chapitre 2). En effet, nous avons vu que lors du chauffage d'un sol de silice à 98°C dans de l'eau à pH 8,5, la force ionique augmente. Par ailleurs, les résultats du chapitre 2 montrent qu'une élévation de la force ionique provoque une diminution du rayon hydrodynamique mesuré.

Ces valeurs prouvent par ailleurs que le chauffage d'un sol de silice dilué ne le déstabilise pas : il ne se forme pas d'agrégats. Dans le cas contraire, les rayons hydrodynamiques mesurés seraient beaucoup plus élevés.

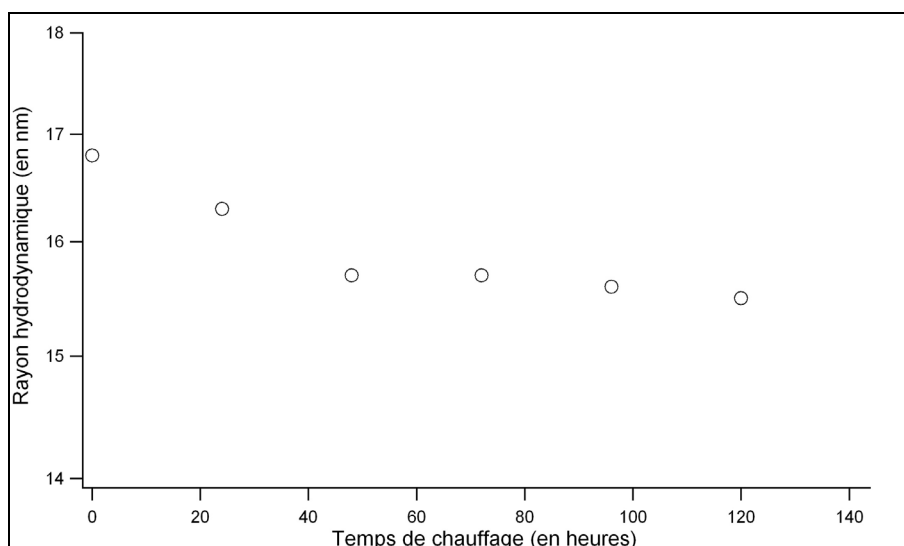


Figure 2 – Rayon hydrodynamique d'un sol de silice à 0,2 g.L<sup>-1</sup> en fonction de la durée de l'étape de chauffage à 98°C

## 2. Effet de la température sur le comportement des chaînes de polymère

### 2.1. Etude de la transition pelote-globule des chaînes de PNIPAM par microcalorimétrie

La précipitation d'une chaîne de polymère est une transition thermodynamique associée à une enthalpie, pouvant donc être suivie par microcalorimétrie. Cette méthode repose sur un principe simple : l'échantillon et une référence de même capacité calorifique sont placés dans deux cellules de mesure et suivent exactement le même cycle thermique. A tout moment, les deux cellules sont donc à la même température. Si l'échantillon subit une transition endo ou exothermique, le microcalorimètre devra adapter la puissance fournie à l'échantillon pour maintenir sa température égale à celle de la référence. Le suivi de la différence de puissance

fournie à l'échantillon et à la référence permet de déterminer précisément la température et l'enthalpie de la transition pelote-globule.

Le suivi de la transition pelote-globule par microcalorimétrie n'a été réalisé que pour les chaînes de PNIPAM pour deux raisons. D'une part, la température de précipitation de ces chaînes est d'environ 33°C, température facilement atteinte expérimentalement. D'autre part, il n'est pas possible de travailler avec les chaînes de POE puisque l'enthalpie de transition n'est pas assez élevée : aucun signal n'est observé avec le microcalorimètre à notre disposition.

### 2.1.1. Effet de la concentration en PNIPAM sur la transition pelote-globule

La transition pelote-globule des chaînes de PNIPAM a été suivie lors d'une rampe en température allant de 10 à 50°C. Quatre solutions de 0,7 mL ont été préparées, ayant des concentrations de 6 g.L<sup>-1</sup>, 11 g.L<sup>-1</sup>, 16,5 g.L<sup>-1</sup> et 22 g.L<sup>-1</sup>. La figure 3 donne les courbes intégrales des pics de transition en fonction de la température pour différentes concentrations en polymère et le tableau 1 donne les valeurs des pics de transitions et des enthalpies de transition correspondantes.

On remarque néanmoins que plus la concentration en PNIPAM est élevée, plus le pic de la transition se déplace vers les basses températures et plus il s'élargit. L'enthalpie de la transition  $\Delta H$  est d'environ 6 kJ.mol<sup>-1</sup> / unités NIPAM. La variation d'enthalpie d'une concentration à l'autre est faible et est attribuée à l'erreur d'intégration due à une ligne de base parfois mal définie. Le signe de l'enthalpie indique que la transition pelote-globule est endothermique. La température de transition diminue lorsque la concentration en PNP150K augmente. Les différences sont néanmoins très faibles.

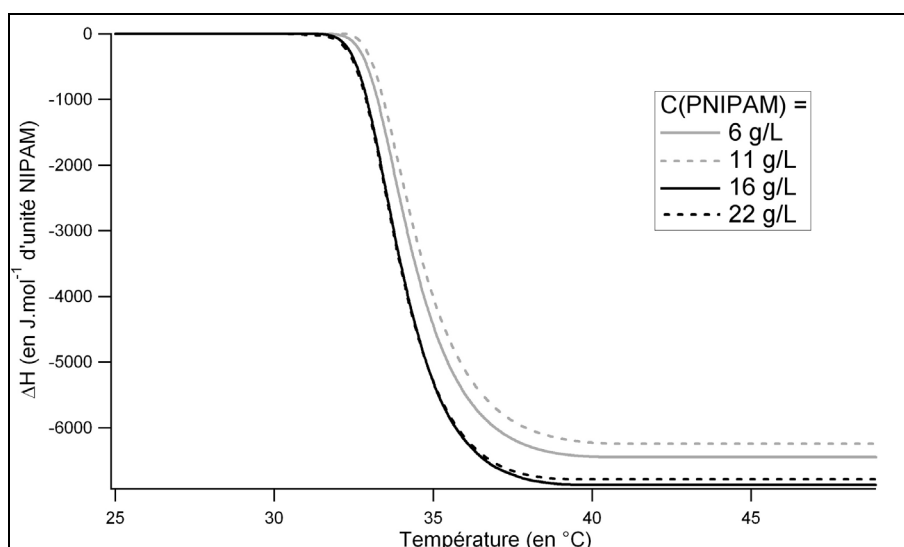


Figure 3 – Courbes intégrales du pic de transition au chauffage en fonction de la température à différentes concentrations en PNP150K

Concentration en PNP150K (en g.L <sup>-1</sup> )	Pic de transition (en °C)
6	33,9
11	33,8
16,5	33,5
22	33,5

Tableau 1 – Température du pic de transition pelote-globule du PNP150K en fonction de la concentration

### 2.1.2. Influence de la masse molaire sur la transition pelote-globule du PNIPAM

Les températures et les enthalpies de transition des autres chaînes de PNIPAM dont la synthèse et la caractérisation ont été décrites dans le chapitre 2 ont été mesurées par microcalorimétrie. Toutes les solutions de PNIPAM ont été préparées à la même concentration de 10 g.L<sup>-1</sup> et les courbes intégrales des pics de transition en fonction des trois PNIPAM sont données sur la figure 4. Les courbes des PNP1M et PNP2M se superposent assez bien et sont nettement décalées vers les hautes températures, comme le montrent les valeurs des températures du pic de transition données dans le tableau 2. Ainsi, la température de transition pelote globule du PNIPAM augmente avec la masse molaire.

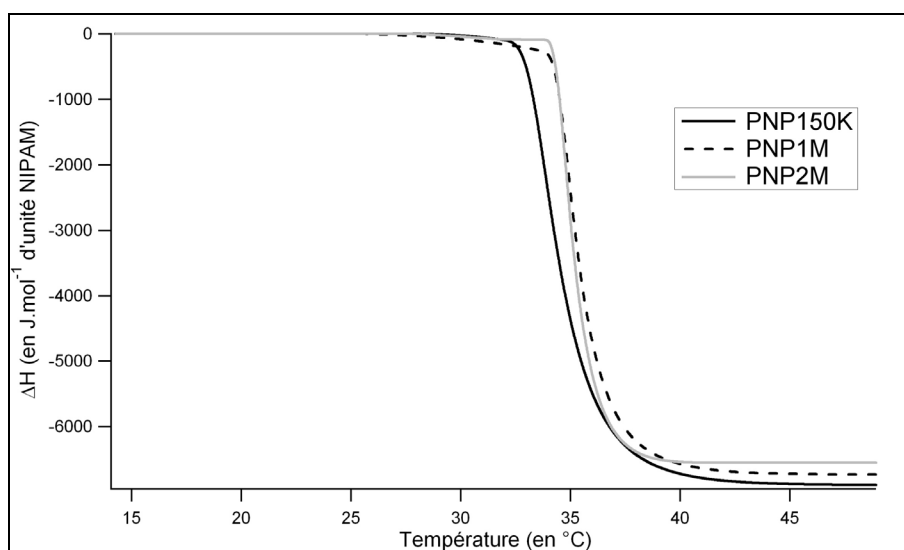


Figure 4 – Courbes intégrales du pic de transition en fonction de la température des PNP150K, PNP1M et PNP2M.

Chaîne de PNIPAM	Pic de transition (en °C)
PNP150K	33,8
PNP1M	34,9
PNP2M	34,7

Tableau 2 – Températures des pics de transition pelote-globule des différents PNIPAM à 10 g.L<sup>-1</sup>

### 2.1.3. Influence de la teneur en silicates sur la température de transition pelote-globule du PNIPAM

La présence de sels diminue la qualité de solvation de l'eau et a donc une influence sur la température de la transition pelote-globule et chaque type de sel a un effet plus ou moins grand. L'influence de chaque sel sur la LCST constitue la série d'Hofmeister [2]. La microcalorimétrie peut nous permettre de mesurer précisément l'influence des silicates sur la température de transition du PNIPAM.

Des silicates sont formés en solution lors de l'étape de chauffage des agrégats (cf. paragraphe 1.1) : il se forme en majorité des monomères ( $\text{SiO}_4$ ), mais il existe également des dimères ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ ), voire des trimères [1]. Le sel utilisé a pour formule chimique  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  fourni par Aldrich. La gamme de concentration en silicates choisie correspond à ce celles présentes dans des dispersions de particules de silice. La figure 5 donne les valeurs mesurées pour une concentration en PNP150K de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Les deux séries de points correspondent à la température du pic de transition mesurée lors du chauffage du système et lors de son refroidissement. L'écart entre les deux séries de mesures a une origine cinétique : l'expulsion des molécules d'eau piégées dans la pelote de polymère et l'effondrement de la chaîne est plus rapide que le désenchevêtrement des chaînes effondrées au sein du globule.

Une légère diminution de la température de transition est observée lorsque la teneur en silicates augmente : on ne passe que de  $33,8$  à  $33,5^\circ\text{C}$ . Les silicates n'ont pas d'effet significatif sur la température de transition pelote-globule des chaînes de PNIPAM dans la gamme de concentrations étudiée.

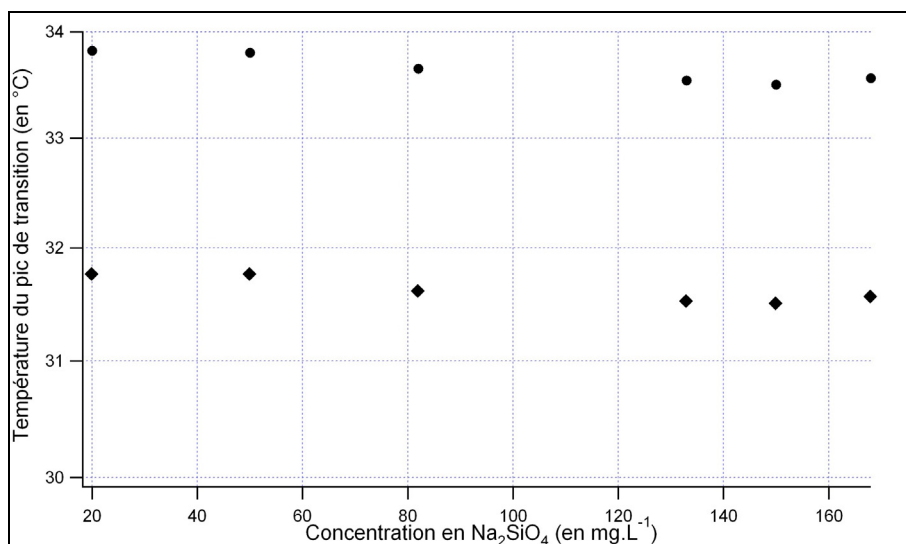


Figure 5 – Températures de transition pelote-globule et globule-pelote du PNP150K en fonction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  lors de la montée en température (●) et lors de la descente en température (◆)

#### 2.1.4. Effet de l'adsorption sur la précipitation des chaînes de PNIPAM

Comme décrit dans le chapitre 1, l'immobilisation de chaînes thermosensibles sur un substrat solide modifie la précipitation des chaînes. Pour mesurer cet effet, nous avons adsorbé les chaînes de PNIPAM sur les particules de silice qui ont ensuite été ultracentrifugées à 10°C.

La durée et l'accélération sont choisies de telle manière que les particules de silice enrobées de PNIPAM forment rapidement un caillot sans que les chaînes de PNIPAM sédimentent. L'ultracentrifugeuse a ainsi été utilisée pendant 40 minutes à une accélération de 170 000 G.

La quantité de PNIPAM introduite est choisie de telle sorte que les particules sont totalement recouvertes de polymère et qu'il reste quelques chaînes libres en solution.

Le caillot de silice est récupéré et ne contient que des chaînes de PNIPAM adsorbées. Celui-ci est analysé par microcalorimétrie : la mesure du flux de chaleur en fonction de la température permet de détecter une éventuelle modification de la température de transition pelote-globule. Comme nous ne connaissons pas précisément la concentration en PNIPAM dans le caillot de silice, il n'est pas possible de calculer l'enthalpie de la transition pelote-globule par unité de PNIPAM. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Dans tous les cas, l'adsorption des chaînes de PNIPAM provoque une augmentation de la température de transition d'autant plus marquée que la masse molaire en poids est faible. Le confinement des chaînes de PNIPAM à la surface des particules de silice augmente la température de transition pelote-globule. Ainsi, plus les boucles et les queues sont longues, moins l'adsorption des chaînes perturbe la transition pelote-globule. Ceci est en accord avec les travaux de Schönhoff [3, 4].

Chaîne de PNIPAM	Pic de transition en solution à 10 g.L <sup>-1</sup> (en °C)	Pic de transition des chaînes adsorbées (en °C)	Variation de la température de transition
PNP150K	33,8	39,6	+ 17,2 %
PNP1M	34,9	37,2	+ 6,7 %
PNP2M	34,7	36,6	+ 5,5 %

Tableau 3 – Températures des pics de transition pelote-globule des différents PNIPAM à 10 g.L<sup>-1</sup> et adsorbés sur les particules de silice.

#### 2.2. Effet d'un cycle de chauffage sur l'épaisseur d'une couche de PNIPAM adsorbé

Les travaux de Zhu *et al.* [5] ont mis en évidence un changement de la conformation des chaînes de PNIPAM adsorbées après un cycle de température lors duquel le polymère subit d'abord une transition pelote-globule et ensuite une transition globule-pelote. Ces résultats sont décrits plus en détail dans le chapitre 1.

Nous avons cherché à vérifier ces résultats en mesurant l'épaisseur hydrodynamique de la couche de PNP150K adsorbé sur des particules de silice après un cycle de transitions

pelote - globule et globule - pelote. Toutes les mesures ont donc été effectuées à 25°, *i.e.* lorsque le PNIPAM est en bon solvant, sur des particules totalement recouvertes de PNIPAM sans qu'il y ait de chaînes libres en solution.

Voulant comparer les valeurs des épaisseurs sur un même système, le rayon hydrodynamique apparent des particules de silice enrobées de PNIPAM a été mesuré à une seule concentration en silice égale à 0,2 g.L<sup>-1</sup> et en extrapolant les données à  $Q = 0$ . Les résultats sont donnés dans le tableau 4. L'intensité diffusée à 90° est à peu près la même dans les deux cas : la masse des objets diffusants ne varie pas à cause de la précipitation suivie du gonflement des chaînes de PNIPAM à la surface des particules. Aucun agrégat ne s'est donc formé. Le rayon hydrodynamique apparent a légèrement augmenté après ce cycle, comme Zhu *et al.* le montrent. Ceci va dans le sens de la formation d'une structure type brosse étendue (cf. chapitre 1).

	Avant le cycle en température	Après le cycle en température
Intensité diffusée à 90°	201 kHz	195 kHz
Rayon hydrodynamique apparent	20,4 nm	23,3 nm

Tableau 4 – Intensité diffusée et rayons hydrodynamiques apparents de particules de silice enrobées de PNIPAM avant et après un cycle de température de 25 à 50°C puis de 50°C à 25°C à une vitesse de 1°C/min.

### 3. Influence de la température sur la stabilité colloïdale d'un sol de silice en présence de PNIPAM

Les principes gouvernant la stabilisation et la floculation d'une dispersion colloïdale par des chaînes de polymère hydrosoluble adsorbées sont aujourd'hui bien compris et sont décrits dans la partie bibliographique. La stabilité colloïdale de particules sur lesquelles sont adsorbées des chaînes de polymère en mauvais solvant est moins bien connue. Dans ce cas, les interactions polymère - polymère sont attractives : les chaînes ne peuvent pas former de barrière stérique autour des particules et celles-ci peuvent s'agréger en cas de contact. Les expériences présentées ici ont pour but de mieux comprendre l'influence des conditions physico-chimiques sur l'aggrégation des particules due à la précipitation des chaînes de polymère. Plus particulièrement, l'influence de la quantité totale de polymère et de la portée des répulsions électrostatiques sont étudiées.

Le PNIPAM est choisi comme polymère à LCST modèle puisque sa LCST est d'environ 33°C, température facilement atteinte expérimentalement.

Les forces gouvernant le comportement du système PNIPAM/silice sont :

- les forces électrostatiques provenant des charges négatives présentes à la surface des particules de silice. Ces forces répulsives contribuent à la stabilisation de la dispersion et sont effectives sur une longueur dite de Debye  $\kappa^{-1}$  qui dépend de la force ionique du milieu.
- les interactions entre les chaînes de polymère en bon solvant adsorbées sur deux particules différentes. Dans le cas de particules totalement recouvertes de chaînes de polymère en bon solvant, la dispersion est stabilisée stériquement. Dans le cas de particules partiellement recouvertes, si les chaînes de polymère sont suffisamment longues, certaines d'entre elles peuvent ponter des particules de silice : on parle alors d'une floculation par pontage.
- en augmentant la température, les chaînes de PNIPAM précipitent et modifient la balance des forces au sein de la dispersion. Lorsque deux particules recouvertes de chaînes de polymères précipitées entrent en contact, celles-ci peuvent rester collées si les forces électrostatiques répulsives ne sont pas trop importantes.

Pour assurer un bon contrôle de la force ionique des dispersions, celles-ci ont été lavées la veille avec de l'eau déionisée dont le pH a été ajusté à 8,5 avec quelques gouttes de soude concentrée. Toutes les expériences ont été réalisées en maintenant la concentration en silice constante. L'intensité diffusée à un angle de  $90^\circ$ , proportionnelle à la masse des objets diffusants, a été mesurée en fonction de la température. Deux paramètres physico-chimiques ont varié : la présence ou non de NaCl à  $10^{-2}$  M, qui réduit la longueur de Debye, et la quantité de PNIPAM. Cette quantité est choisie en fonction de l'isotherme d'adsorption donnée dans le chapitre 2. Ainsi, avec  $\Gamma_s$  le taux de recouvrement maximal à température ambiante et  $\Gamma$  la masse de polymère par unité de surface de silice, les quantités de PNIPAM choisies sont telles que :

- $\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,5$  : les surfaces des particules de silice sont initialement partiellement recouvertes et il n'y a pas de chaînes de polymère libres.
- $\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 0,8$  : les surfaces des particules de silice sont initialement partiellement recouvertes et il y a quelques chaînes de polymère libres, comme le montre le léger arrondi avant l'établissement du plateau de l'isotherme d'adsorption.
- $\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 1,2$  : les surfaces des particules de silice sont initialement totalement recouvertes et il y a des chaînes de polymère libres.
- $\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = 1,5$  : les surfaces des particules de silice sont initialement totalement recouvertes et il y a de nombreuses chaînes de polymère libres.



### • Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 6. Dans les systèmes sans ajout préalable de sel, on ne mesure aucune variation de l'intensité diffusée en fonction de la température pour des valeurs de  $\Gamma/\Gamma_s$  égales à 0,5, 0,8 et 1,2. En revanche, lorsque  $\Gamma/\Gamma_s$  vaut 1,5, l'intensité diffusée augmente brusquement une fois la LCST du PNIPAM dépassée, soit environ 32°C.

Lorsqu'on ajoute du sel de telle sorte que  $C(\text{NaCl})=10^{-2}$  M (figure 6-b), l'intensité diffusée de tous les échantillons augmente lorsque la température dépasse la LCST du PNIPAM. L'augmentation est d'ailleurs beaucoup plus marquée lorsqu'il y a beaucoup de polymère en excès par rapport à la surface de silice disponible, *i.e.* lorsque  $\Gamma/\Gamma_s = 1,5$ .

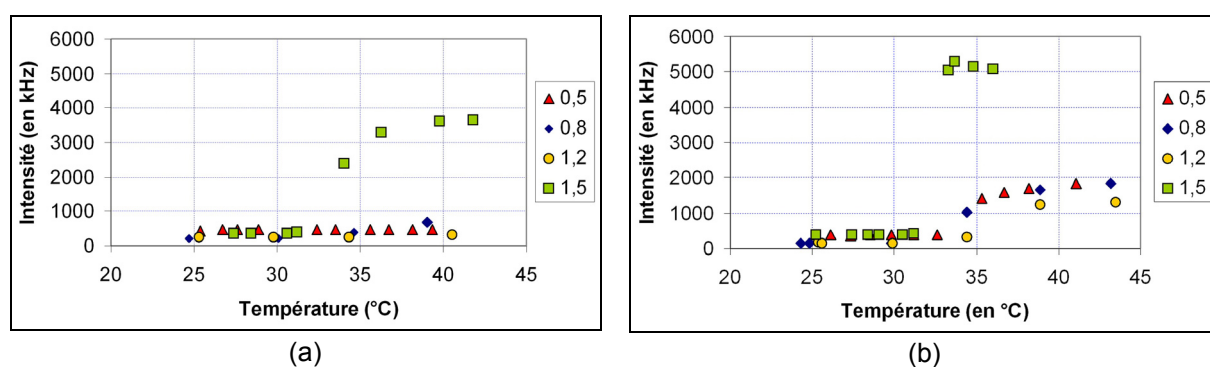


Figure 6 – Intensité diffusée en fonction de la température de systèmes TM50/PNIPAM pour plusieurs teneurs en polymère. La valeur donnée en légende correspond au rapport  $\Gamma/\Gamma_s$  ( $\Gamma_s$  est défini à température ambiante).  
(a) sans ajout de sel ; (b)  $C(\text{NaCl}) = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

### • Interprétation des résultats

La présence ou non de NaCl modifie la portée des interactions électrostatiques répulsives entre les particules de silice. Rappelons que le pH est de 8,5 et qu'à ce pH les particules de silice sont fortement chargées négativement. Sans ajout de sel, tous les systèmes n'ayant pas ou peu de chaînes polymères libres restent stables sur tout le domaine de température étudié. Les particules de silice s'agrègent uniquement lorsqu'il y a beaucoup de chaînes de polymère en excès.

Avec du sel à  $10^{-2}$  M, tous les systèmes s'agrègent lorsque la température dépasse environ 32°C, mais l'échantillon ayant la plus forte teneur en polymère libre s'agrège le plus. Ainsi, lorsqu'on dépasse la température de précipitation des chaînes de PNIPAM, la stabilité colloïdale d'un sol de silice en interaction avec des chaînes de PNIPAM est issue d'un équilibre entre la teneur en polymère libre et la portée des interactions électrostatiques répulsives entre les particules de silice. La tendance semble indiquer que plus la portée des interactions électrostatique est élevée, plus il faut de chaînes de polymère libres initialement pour agréger les particules de silice. <http://www.rapport-gratuit.com/>

L'adsorption des chaînes se déroule toujours à des températures inférieures à la LCST, *i.e.* lorsque les chaînes sont en bon solvant. A des températures supérieures à la LCST, les interactions entre les chaînes de polymère sont attractives : ceci provoque l'effondrement des pelotes libres ainsi que celles adsorbées sur la surface des particules. La diminution du volume occupé par la chaîne de polymère lors de son effondrement peut libérer une partie de la surface de la silice et permettre à des chaînes précipitées de polymère libre de venir s'adsorber. Ceci aurait tendance à augmenter la quantité de polymère adsorbée sur les particules. Les interactions entre les chaînes étant attractives, les globules libres peuvent aussi s'adsorber par interaction hydrophobe sur les globules de PNIPAM adsorbés et faire croître l'épaisseur de la couche de polymère précipité. Par ailleurs, dans cette gamme de température, les liaisons hydrogène entre les segments de polymère et les particules de silice ne sont pas rompues.

Pour qu'il y ait agrégation, il faut que deux particules couvertes de chaînes précipitées entrent en contact. Au pH étudié, les interactions électrostatiques répulsives sont fortes : il faut donc diminuer suffisamment la portée de ces interactions pour qu'il y ait agrégation. Si la couche de polymère précipité adsorbé est épaisse, alors il n'est pas nécessaire de diminuer fortement la portée des répulsions électrostatiques. *A contrario*, si la couche de polymère précipité est fine, alors il faut fortement diminuer la portée des répulsions électrostatiques. La stabilité colloïdale est donc la résultante de la différence entre la portée des répulsions électrostatiques et de l'épaisseur de la couche de polymère précipité.

#### 4. Conclusion

Les résultats présentés ici montrent que l'élévation de la température modifie complètement le comportement du sol de silice et des chaînes de polymère.

Lorsqu'un sol de particules de silice fraîchement ultrafiltré est chauffé à 98°C, le rayon hydrodynamique des particules de silice n'évolue pas et aucun agrégat ne se forme. En revanche, la force ionique de la dispersion augmente avec la durée du chauffage : en maintenant un sol de silice à haute température et à un pH légèrement basique, une partie de la silice se dissout et forme de l'acide silicique partiellement déprotoné qui diminue à son tour la portée des forces électrostatiques.

Un cycle en température provoquant la précipitation des chaînes de PNIPAM sur des particules de silice suivi de leur gonflement provoque une augmentation de l'épaisseur hydrodynamique de la couche de polymère. Ceci va dans le sens de la formation d'une structure transitoire de type brosse étendue, décrite dans le chapitre 1, à la surface des particules de silice.

Les résultats de microcalorimétrie indiquent que la température de la transition pelote-globule dépend peu de la concentration en polymère et de la concentration en silicates. Par

contre, l'immobilisation des chaînes de PNIPAM à la surface des particules de silice augmente d'autant la température de transition pelote-globule que les chaînes sont courtes.

Les rampes en température effectuées sur des systèmes PNIPAM/silice en présence ou non de NaCl ont mis en évidence une caractéristique importante de l'agrégation de particules de silice par la précipitation des chaînes de PNIPAM. Pour que celle-ci se déroule, il faut que les forces électrostatiques répulsives soient suffisamment écrantées pour que leur portée effective soit inférieure à l'épaisseur de la couche de polymère précipité.

## RÉFÉRENCES

---

1. Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, ed. Wiley-Interscience. 1979, New York. John Wiley & Sons.
2. Bailey F.E., Callard R.W., and Lundberg R.D., Journal of Polymer Science Part a-General Papers, 1964. **2**(2PA). p. 845-&.
3. Schonhoff M., Larsson A., Welzel P.B., and Kuckling D., Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(32). p. 7800-7808.
4. Larsson A., Kuckling D., and Schonhoff M., Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **190**(1-2). p. 185-192.
5. Zhu P.W. and Napper D.H., Macromolecular Chemistry and Physics, 1999. **200**(4). p. 698-705.

# CHAPITRE V : CARACTERISATION DE L'AGREGATION

## - SOMMAIRE -

---

<b>1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE FORMATION DES AGREGATS.....</b>	<b>92</b>
<b>2. OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES .....</b>	<b>93</b>
2.1. Systèmes PVP/silice .....	93
2.2. Systèmes POE/silice .....	94
2.3. Systèmes PNIPAM/silice .....	96
<b>3. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES .....</b>	<b>96</b>
3.1. Systèmes PVP/silice .....	97
3.2. Systèmes POE/silice .....	97
3.3. Systèmes PNIPAM/silice .....	98
3.4. Bilan des observations de microscopie électronique .....	99
<b>4. RESULTATS DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA).....</b>	<b>100</b>
4.1. Suivi d'un système au cours de l'étape de chauffage à 98°C .....	100
4.1.1. Description quantitative des courbes de DNPA d'un système en fonction de la durée de l'étape de chauffage.....	102
4.2. Description qualitative des systèmes POE/silice avant chauffage .....	103
4.3. Description qualitative des systèmes POE/silice après chauffage .....	105
<b>5. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR L'AGREGATION DES PARTICULES DE SILICE ..</b>	<b>108</b>
5.1. Résultats macroscopiques .....	109
5.2. Observations en microscopie électronique à transmission.....	110

5.3. Résultats en diffusion de neutrons aux petits angles .....	111
<b>6. BILAN DE L'ETUDE DE L'AGREGATION DES PARTICULES DE SILICE.....</b>	<b>112</b>
6.1. Systèmes PVP/silice .....	112
6.2. Systèmes PNIPAM/silice .....	112
6.3. Systèmes POE/silice .....	114
<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>115</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>117</b>

## CHAPITRE V : CARACTERISATION DE L'AGREGATION

---

La méthode choisie pour agréger les particules de silice repose sur le caractère thermosensible des polymères, qui précipitent selon qu'ils soient chauffés ou refroidis. Cette transition modifie profondément les interactions au sein des systèmes colloïdaux étudiés : en diminuant la qualité thermodynamique du solvant, les interactions polymère - polymère deviennent attractives et, si les conditions physico-chimiques le permettent, provoquent l'agrégation des particules de silice.

Une première étape consiste donc à adsorber les chaînes de polymère hydrosolubles sur la surface des particules de silice : une couche de polymère gonflée d'eau se forme et les entoure. Cette couronne est constituée de boucles et de queues dont la longueur dépend de la longueur totale des chaînes de polymère, de l'affinité du polymère pour le substrat, des interactions polymère - polymère et de la qualité du solvant. L'élévation ou la diminution de la température, selon que le polymère précipite à chaud ou à froid, provoque ensuite l'effondrement des pelotes de polymères : celles-ci expulsent l'eau qu'elles contiennent et forment une couche dense sur les particules de silice. Notons que l'agrégation qui peut suivre n'est pas de nature permanente : en revenant en bon solvant les chaînes de polymère gonflent et cassent les agrégats. Il faut donc que ceux-ci soient figés par un autre moyen si on veut qu'ils soient permanents.

Le maintien des systèmes à une température très élevée dans l'eau et à un pH relativement basique solubilise une partie de la silice et accélère les échanges silicates/silice à la surface des particules, comme décrit dans le premier chapitre. Ce phénomène est à l'origine de la consolidation des agrégats, processus dans lequel la consommation et le dépôt de silice permet à deux particules en contact de se lier irréversiblement l'une à l'autre par liaison covalente. Nous souhaitons tirer parti de ce phénomène pour figer les agrégats obtenus par la simple précipitation des chaînes de polymère.

Une bonne maîtrise de la force ionique permet de contrôler la portée des interactions électrostatiques, ce qui influence fortement la balance des forces présentes au sein du système. Nous choisissons donc de ne pas ajouter d'ions silicates qui faciliteraient pourtant le mécanisme

de consolidation des agrégats. Ces ions ont en effet tendance à se condenser plus ou moins en fonction du pH et de la température, induisant la présence d'ions de valence et de concentration mal connues. Leur ajout provoquerait donc une variation incontrôlée de la force ionique du milieu. La solution retenue pour consolider les agrégats consiste à se placer à un pH de 8,5. En maintenant ce pH constant pour conserver le potentiel électrostatique de surface des particules et en augmentant la température à 98°C, la solubilité de la silice augmente et la cinétique d'hydrolyse et condensation des silicates à la surface des particules silice est accélérée [1].

## ***1. Protocole expérimental de formation des agrégats***

Une solution mère de polymère à 10 g.L<sup>-1</sup> est d'abord préparée dans de l'eau déionisée dont le pH a été ajusté à 8,5 avec quelques gouttes de soude concentrée. Cette solution est agitée doucement à 5 tours par minute pendant 24 heures pour permettre au polymère de se solubiliser.

La solution mère de silice diluée à 20 g.L<sup>-1</sup> est ultrafiltrée avec de l'eau déionisée dont le pH est ajusté à 8,5. D'après la caractérisation faite de la dispersion de silice, dans 5 mL de solution, la surface de silice disponible est de 8,7 m<sup>2</sup>.

Les solutions de polymère de concentrations voulues sont préparées à partir de la solution mère, toujours dans une eau déionisée dont le pH est ajusté à 8,5. La concentration en polymère est choisie de telle sorte qu'au final, on ait la quantité de polymère désirée par rapport à la surface de silice disponible et que la concentration finale en polymère soit de l'ordre du gramme par litre, pour éviter des problèmes de mélange dus à une solution de polymère trop visqueuse.

La dispersion de silice est ensuite versée dans la solution de polymère dans un rapport volumique de 50/50 et les tubes sont fermés hermétiquement et agités doucement à 5 tours par minute pendant 48 heures à température ambiante. Une agitation douce et longue permet au système d'être proche de l'équilibre thermodynamique. Ce temps est suffisant pour que le système s'équilibre [2].

La teneur en polymère est quantifiée par le rapport  $\frac{\Gamma}{\Gamma_s}$ , où  $\Gamma$  représente la masse totale de polymère divisée par la surface de silice disponible et  $\Gamma_s$  la masse totale de polymère par unité de surface nécessaire pour saturer la surface des particules de silice à température ambiante.  $\Gamma_s$  est la valeur du plateau de l'isotherme d'adsorption correspondant. Il faut garder à l'esprit que la valeur de  $\Gamma_s$  dépend de la température puisqu'elle modifie, entre autres, la qualité thermodynamique du solvant. Le rapport  $\frac{\Gamma}{\Gamma_s}$  permet donc de décrire l'état des systèmes avant l'étape de chauffage.

Pour tous les systèmes, les mêmes rapports  $\frac{\Gamma}{\Gamma_s}$  ont été étudiés :

- **0,5** : les surfaces de silice sont saturées à 50%, il n'y a pas de chaînes de polymère libre.



- **0,8** : les surfaces de silice sont quasiment saturées et si l'isotherme d'adsorption a une forme arrondie avant d'atteindre le plateau, il reste des chaînes de polymère libres en solution.
- **1** : les surfaces sont quasiment saturées avec quelques chaînes de polymères libres dont l'existence est révélée par l'arrondi avant d'atteindre le plateau de l'isotherme d'adsorption.
- **1,5** : les particules de silice sont totalement recouvertes de chaînes de polymère et 50 à 60 % des chaînes de polymère ne sont pas adsorbées sur les particules de silice.
- **3** : les surfaces des particules de silice sont complètement saturées et une majorité des chaînes de polymères est libre, en solution.

Si le polymère est insoluble à froid (cas de la PVP), les échantillons sont placés dans un réfrigérateur à 4°C pendant 48 heures.

Les tubes sont ensuite transférés dans une étuve à 98°C pendant un certain temps. Différentes durées de chauffage sont testées : 24, 48, 72 et 96 heures. Les observations sont toutes effectuées à température ambiante.

Les différentes étapes de la préparation des agrégats sont résumées sur la figure 1.

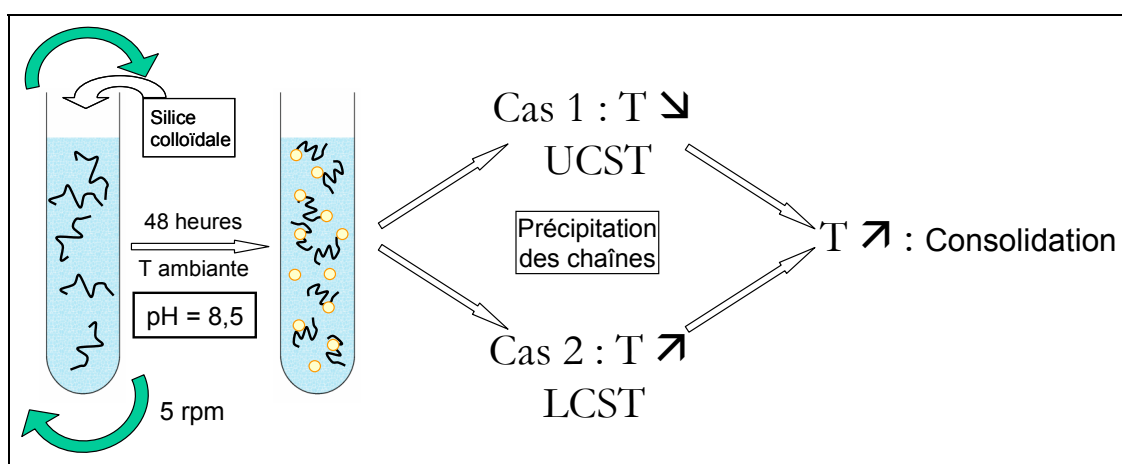


Figure 1 – Schéma du protocole de formation des agrégats

## 2. Observations macroscopiques

### 2.1. Systèmes PVP/silice

La poly(vinylpyrrolidone) (PVP) est insoluble dans l'eau lorsque la température est inférieure à 6°C. On dit que ce polymère a une UCST (Upper Critical Solution Temperature) : les interactions polymère - polymère deviennent plus favorables que les interactions polymère - solvant, les pelotes statistiques expulsent l'eau qu'elles contiennent et forment des globules denses.

Le protocole expérimental donné au paragraphe 1 a été utilisé avec les quatre teneurs en polymère et un temps de chauffage à 98°C allant de 24 à 96 heures. Les échantillons sont tous transparents avant leur refroidissement à 4°C. Quelle que soit la longueur de la chaîne de PVP, la valeur du rapport  $\Gamma/\Gamma_s$  et la durée de l'étape de chauffage à 98°C, l'état macroscopique des échantillons n'a pas changé : tous les échantillons sont restés parfaitement transparents et fluides, aucune sédimentation n'a été observée.

## 2.2. Systèmes POE/silice

Le protocole expérimental de formation des agrégats donné page 92 a été utilisé avec tous les POE caractérisés dans la première partie de ce rapport. Les observations macroscopiques sont effectuées une fois que les échantillons sont revenus à température ambiante et sont regroupées dans les diagrammes de la figure 2. Un autre échantillon de polymère a été utilisé pour tenter de former des agrégats permanents : il s'agit du POE WSR 301 ayant une masse molaire  $M_w = 4.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ . Ce polymère a précédemment été caractérisé au laboratoire [3, 4].

Avant l'étape de chauffage, tous les échantillons sont parfaitement transparents et fluides : ils ont le même aspect macroscopique qu'un sol de silice de même concentration qui ne contient pas de polymère.

Après 24 heures à 98°C, seuls les échantillons de plus haute masse molaire avec un fort excès en polymère sont turbides. L'aspect macroscopique des autres échantillons n'a pas évolué : ils sont restés parfaitement transparents.

Après 48 heures à 98°C, la zone correspondant aux systèmes turbides s'accroît pour concerner tous les système ayant un rapport  $\Gamma/\Gamma_s$  égal à 3, *i.e.* ayant beaucoup de polymère en excès. Dans ce diagramme, une deuxième zone apparaît, correspondant à une séparation de phases dans les échantillons. Les échantillons concernés ont un surnageant parfaitement transparent en équilibre avec un sédiment opalescent. Notons que ce comportement concerne initialement les échantillons présentant d'abord une turbidité après 24 heures de chauffage.

Après 72 heures à 98°C, les deux types de zones s'élargissent dans le diagramme pour finalement occuper plus de la moitié du diagramme à 96 heures de chauffage. Seuls les échantillons contenant peu de polymère de plus basse masse molaire n'ont jamais évolué : ils sont toujours restés transparents et fluides.

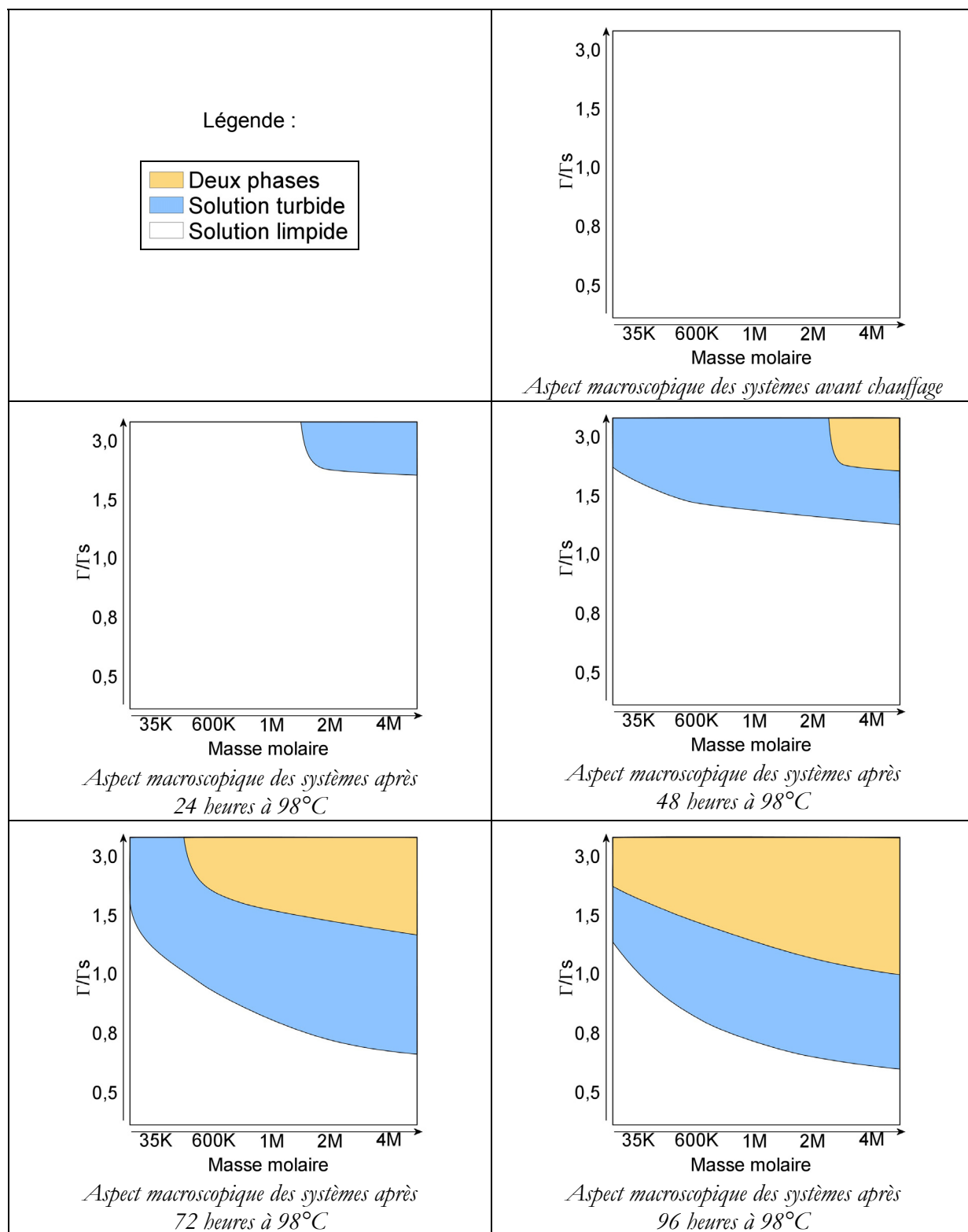


Figure 2 – Diagramme de phase représentant l'état des systèmes POE/silice pour plusieurs temps de chauffage à 98°C. Les systèmes sont décrits par le rapport  $\Gamma/\Gamma_s$ ,  $\Gamma_s$  représentant la quantité maximale de polymère adsorbée sur les particules de silice, et la masse molaire du POE.

### 2.3. Systèmes PNIPAM/silice

Les chaînes de PNIPAM synthétisées au laboratoire ont également été utilisées pour tenter de consolider des agrégats selon le protocole donné page 92. Toutes les teneurs en polymère ont été testées et les échantillons ont été chauffés de 24 à 96 heures à 98°C.

L'aspect macroscopique de tous les échantillons préparés avec le PNP150K, dont la masse molaire en masse  $M_w$  est de 150 000 g.mol<sup>-1</sup>, n'a jamais évolué : les échantillons sont toujours restés transparents une fois revenus à température ambiante, ceci quelles que soient la teneur en polymère et la durée de l'étape de chauffage. Les systèmes contenant le PNP1M et le PNP2M, dont les masses molaires respectives sont de 1,2.10<sup>6</sup> et 2.10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>, ont un comportement similaire, mais différent de celui du PNP150K. Avant l'étape de chauffage, tous les échantillons sont parfaitement transparents. Après 24 heures à 98°C, une fois revenus à température ambiante, tous les échantillons sont légèrement turbides, sauf celui ayant une teneur en polymère correspondant à  $\Gamma/\Gamma_s = 3$ . Pour des durées de chauffage plus grandes, les échantillons qui étaient légèrement turbides deviennent plus turbides et ceux qui étaient transparents le restent. L'aspect macroscopique de ces échantillons est récapitulé sur la figure 3.

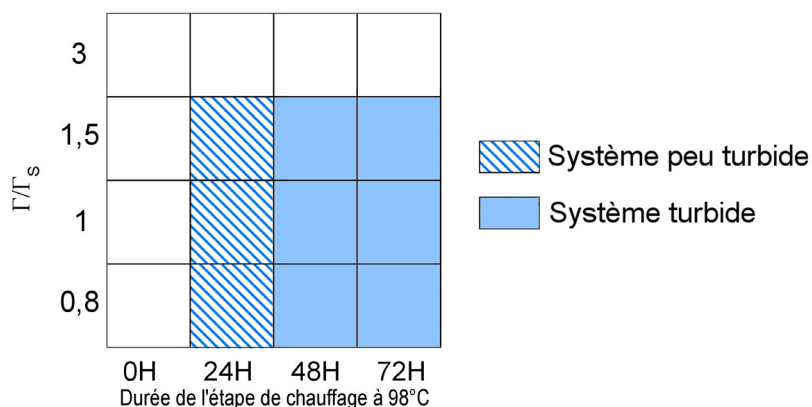


Figure 3 – Aspect macroscopique des échantillons PNP1M/TM50 et PNP2M/silice en fonction de la teneur en polymère représentée par  $\Gamma/\Gamma_s$  et de la durée de l'étape de chauffage à 98°C.

### 3. Observations microscopiques

Les différents systèmes étudiés ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission classique, technique qui nécessite le séchage des dispersions sur des grilles recouvertes de collodion. Cette technique a pour avantage d'être assez facile à mettre en œuvre, mais le séchage de l'échantillon peut modifier l'état d'agrégation des particules. Le passage du front de séchage exerce en effet des forces capillaires très élevées sur les agrégats. Pour minimiser cet effet, les grilles d'observation utilisées sont rendues très hydrophiles en les plaçant dans un plasma juste avant d'y déposer une goutte d'échantillon.

La cryo-microscopie électronique à transmission a également été utilisée. Le principe de cette technique repose sur la congélation très rapide de la dispersion dans de l'éthane liquide : l'eau est vitrifiée et permet une observation *in situ* des agrégats, éliminant les problèmes de séchage rencontrés en microscopie électronique à transmission classique. L'inconvénient majeur de cette technique est sa difficulté de mise en œuvre, qui ne nous a pas permis d'observer un grand nombre d'échantillons.

### 3.1. Systèmes PVP/silice

Tous les systèmes utilisant la PVP comme polymère thermosensible sont restés parfaitement transparents quelle que soit la durée de l'étape de chauffage à 98°C. Ces systèmes ont été observés en microscopie électronique à transmission, après séchage sur une grille de microscopie. Toutes les observations aboutissent à la même conclusion : les particules du sol de silice sont restées bien dispersées, aucun agrégat permanent n'a été formé.

### 3.2. Systèmes POE/silice

Comme précisé au paragraphe 2.2, les systèmes contenant du POE ont évolué après avoir été chauffés : certains sont devenus turbides, dans d'autres une deuxième phase est apparue. La caractérisation des échantillons par microscopie électronique à transmission a permis de dégager certaines conclusions :

- Dans les échantillons transparents, des particules de silice sont isolées et aucun agrégat permanent de taille importante n'a été observé. Il faut souligner que sur la grille, des agrégats étaient visibles mais qu'il est *a priori* impossible de savoir s'ils se sont formés lors de l'étape de chauffage à 98°C ou lors de la préparation des échantillons qui nécessite de les sécher sur une grille de MET.
- Les échantillons turbides contiennent des agrégats permanents et, sur la grille de microscopie, aucune particule isolée n'a été observée. Il n'est malheureusement pas possible de dégager des informations quantitatives sur la géométrie de ces agrégats à cause du séchage de l'échantillon qui provoque une agrégation supplémentaire du fait que les agrégats sont observés en deux dimensions.
- Le surnageant des échantillons diphasiques ne contient pas de particules de silice isolées et le sédiment est beaucoup trop dense pour être observé en microscopie électronique à transmission.

Ainsi, les zones de turbidité de la figure 2 correspondent à la formation d'agrégats rigides permanents. Ces agrégats sont tous similaires et il est difficile d'évaluer précisément leur caractéristiques géométriques par la simple observation des images. Par ailleurs, même si les

grilles de microscopie électronique ont été traitées pour être très hydrophiles juste avant leur utilisation, le séchage des dispersions peut modifier l'état d'aggrégation des particules. Pour évaluer l'effet du séchage sur l'état d'aggrégation des échantillons, quelques observations en cryo-microscopie électronique à transmission ont été effectuées. La figure 4 montre les clichés de microscopie et de cryo-microscopie électronique à transmission d'un système POE1M/silice avec  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  chauffé 72 heures à 98°C. Sur le cliché (a), les agrégats ont l'air très grands, alors que sur le cliché (b), ils sont beaucoup plus petits et individualisés. Ceci indique que la microscopie électronique à transmission permet de conclure sur la formation d'agrégats permanents, mais ne permet pas de dégager des informations quantitatives sur la géométrie de ceux-ci.

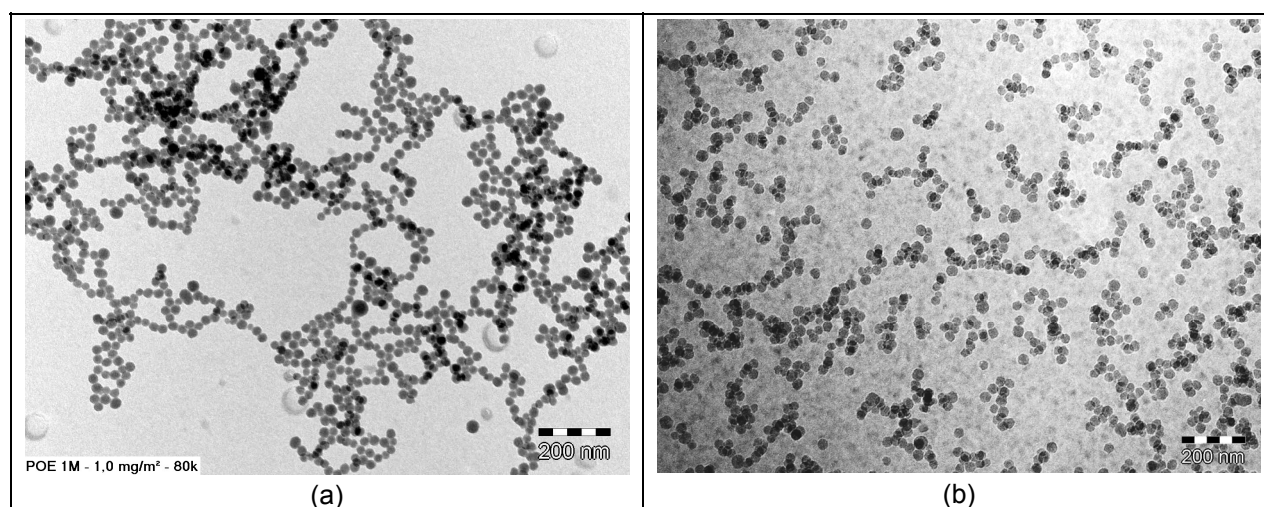


Figure 4 – Observation d'un système POE1M/silice avec  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  chauffé 72 heures à 98°C en microscopie électronique à transmission (a) et en cryo-microscopie électronique à transmission (b).

### 3.3. Systèmes PNIPAM/silice

Les observations en microscopie électronique à transmission montrent que les particules de silice ne se sont pas agrégées de manière permanente quelle que soit la masse molaire des chaînes de PNIPAM utilisées. Quelques agrégats sont présents sur la grille de microscopie, mais ceux-ci sont attribués au séchage du sol puisqu'il reste de nombreuses particules isolées. La figure 5 donne un cliché MET représentatif de ceux obtenus avec les PNP1M et PNP2M.

La turbidité observée dans les échantillons décrits sur la figure 3 ne correspond donc pas à la formation d'agrégats rigides, elle peut donc être causée par le pontage des particules de silice par les longues chaînes de PNIPAM.

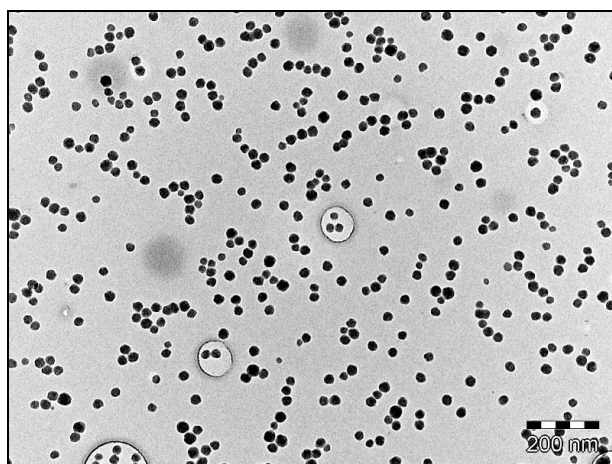


Figure 5 – Cliché MET du système PNP2M/silice,  $\Gamma/\Gamma_s = 1,5$ , après 48 heures de chauffage à 98°C

### 3.4. Bilan des observations de microscopie électronique

L'observation des différents systèmes par microscopie électronique à transmission a permis de confirmer la formation d'agrégats permanents uniquement dans les systèmes POE/silice : les zones de turbidité de la figure 2 page 95 correspondent à l'existence d'agrégats rigides permanents. Comme le taux de recouvrement maximal des particules de silice augmente avec la masse molaire moyenne des chaînes, les frontières des zones de turbidité montrent qu'à chaque durée de l'étape de chauffage, il existe une quantité minimale de polymère au-delà de laquelle les particules s'agrègent irréversiblement, indépendamment de la longueur des chaînes. Ces quantités, ramenées par unité de surface de silice disponible, sont données dans le tableau 1. La cinétique d'agrégation des particules de silice dépend donc de la quantité totale de polymère présente par unité de surface et est indépendante de la longueur des chaînes de polymère.

Durée de l'étape de chauffage	Quantité minimale de polymère permettant de former des agrégats rigides permanents
24 heures	3,6 mg.m <sup>-2</sup>
48 heures	1,2 mg.m <sup>-2</sup>
72 heures	1,0 mg.m <sup>-2</sup>
96 heures	0,7 mg.m <sup>-2</sup>

Tableau 1 – Quantité minimale de POE par unité de surface de silice nécessaire pour former des agrégats rigides permanents

Le PNIPAM et la PVP ne permettent pas de former des agrégats rigides permanents. La turbidité des systèmes PNIPAM/silice décrite sur la figure 3 page 96 n'est pas donc due à l'existence de ces agrégats. Elle est peut-être due à la floculation des particules de silice.

Les résultats obtenus jusqu'ici ne permettent malheureusement pas de décrire de manière quantitative la structure de ces agrégats. Ces informations ont été obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles.

#### 4. Résultats de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

L'étude a été effectuée sur KWS-1 à l'IFF (Jülich, Allemagne), sur PAXE et sur PAXY au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, LLB, Saclay, France). Le principe de cette technique est détaillé en annexe. Ces expériences ont pour but de préciser le diagramme de phase décrivant l'état macroscopique des systèmes POE/silice et de dégager des informations quantitatives sur la géométrie des agrégats obtenus.

Les échantillons analysés par DNPA sont composés de particules de silice, de chaînes de POE dans de l'eau. L'intensité diffusée par chacun de ces composants dépend de leur densité de longueur de cohérence par rapport à celle de l'eau et de leur concentration (cf. Annexe I). Plus précisément, le contraste entre deux composés 1 et 2 est calculé selon la formule :

$$\Delta\rho^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (V.1)$$

Les valeurs des densités de longueur de cohérence sont regroupées dans le tableau 2. La concentration en chaînes de polymère est par ailleurs de l'ordre du gramme par litre et les particules de silice sont à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  (cf. paragraphe 1 page 92). Ainsi, la silice est le seul diffuseur de ces échantillons.

Composé	Densité de longueur de cohérence $\rho_i$
SiO <sub>2</sub>	$3,63 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
POE	$0,32 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
Eau	$-0,56 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Tableau 2 – Densités de longueur de cohérences des composés passés en DNPA

Les résultats obtenus grâce aux observations de microscopie électronique à transmission indiquent que la cinétique d'agrégation des particules ne dépend pas de la longueur des chaînes de polymère, mais de la quantité totale de polymère par unité de surface de silice. Les agrégats observés dans les zones turbides des diagrammes de la figure 2 ont par ailleurs tous un aspect similaire. Intéressons-nous donc d'abord à l'évolution d'un seul système en fonction de la durée de l'étape de chauffage à 98°C.

##### 4.1. Suivi d'un système au cours de l'étape de chauffage à 98°C

La figure 6 présente le système POE1M/silice avec  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  avant chauffage, à 24, 48 et 72 heures de chauffage à 98°C. Ce système est représentatif des autres, il a par ailleurs servi à l'observation en cryo-microscopie électronique à transmission. Les courbes de DNPA des systèmes avant chauffage à 98°C et à 24 heures de chauffage à 98°C se superposent parfaitement : l'état d'agrégation du système n'a pas évolué pendant les 24 premières heures de l'agrégation. Il s'est donc passé un laps de temps pendant lequel aucune agrégation permanente



ne s'est déroulée. Le système est toujours transparent à 48 heures de chauffage à 98°C, mais la remontée aux petits  $Q$  indique que de petits agrégats se sont formés. A 72 heures de chauffage à 98°C, le système est turbide et est constitué d'agrégats de dimension fractale égale à 1,5.

Le système POE2M/silice avec  $\Gamma/\Gamma_s = 3$  chauffé 72 heures à 98°C a subi une séparation de phase. Le sédiment a été analysé par diffusion de neutrons aux petits angles, la courbe de DNPA correspondante est donnée sur la figure 7. La dimension fractale des agrégats est également de l'ordre de 1,5, comme celle des agrégats permanents n'ayant pas encore sédimenté. Ceci indique que la taille des agrégats augmente au cours de l'étape de chauffe tout en gardant la même dimension fractale.

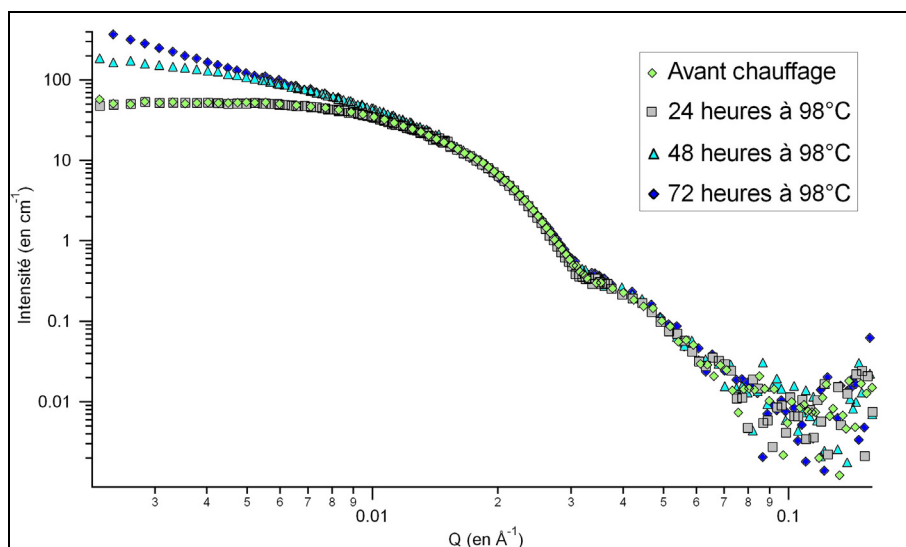


Figure 6 – Courbes de DNPA du système POE 1M à  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  en fonction de la durée de l'étape de chauffage à 98°C

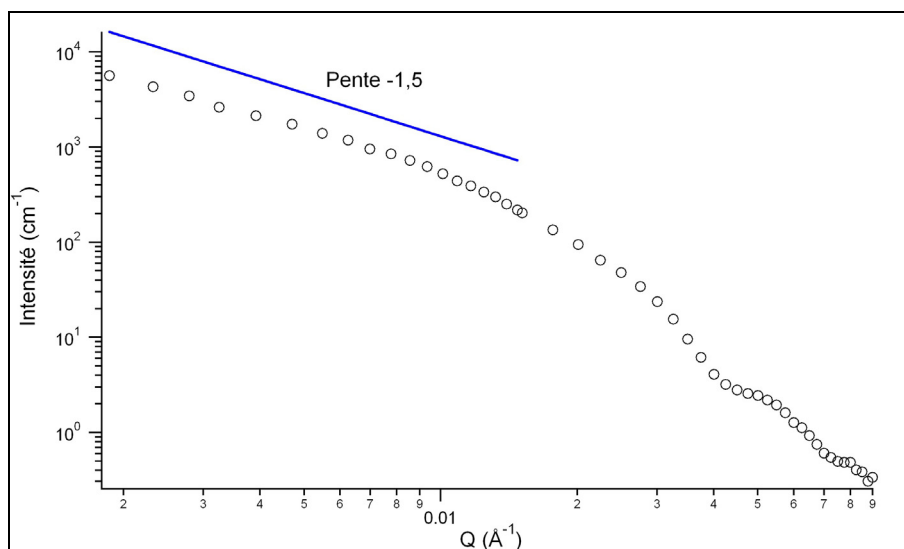


Figure 7 – Courbe de DNPA du sédiment obtenu avec le système POE2M/silice à  $\Gamma/\Gamma_s = 3$  chauffé 72 heures à 98°C

#### 4.1.1. Description quantitative des courbes de DNPA d'un système en fonction de la durée de l'étape de chauffage

La description quantitative des courbes de la figure 6 permet de dégager des informations supplémentaires sur la structure des agrégats permanents obtenus. Cette description repose sur l'ajustement des points expérimentaux aux facteurs de forme théoriques.

##### • Ajustement des courbes avant chauffage et après 24 heures à 98°C

Les courbes avant chauffage et après 24 heures de chauffage à 98°C ont la même ordonnée à l'origine normalisée par la concentration en silice que la courbe de la dispersion de silice diluée donnée dans le chapitre 2 : ces systèmes sont donc bien dispersés. La première oscillation des systèmes POE/silice est amortie, ce qui est caractéristique d'une polydispersité. Les points expérimentaux ont été ajustés à l'aide du facteur de forme de particules sphériques polydisperses de rayon moyen  $\bar{R}$ , la polydispersité suivant une distribution de Schulz [5] :

$$G(R) = \frac{R^m}{m!} \left( \frac{m+1}{\bar{R}} \right) \exp \left( - \frac{(m+1)R}{\bar{R}} \right) \quad (V.2)$$

Le système POE1M/silice à  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  chauffé 24 heures à 98°C est représentatif des courbes des systèmes chauffés qui ne se sont pas agrégés de manière permanente. La courbe DNPA de ce système et l'ajustement correspondant sont donnés sur la figure 8. Le rayon moyen obtenu avec cet ajustement est de 13,1 nm, alors que les particules de silice ont un rayon de l'ordre de 14,5 nm. Cette différence peut être due à l'erreur liée à l'ajustement, la différence entre les deux valeurs étant inférieure à 10%.

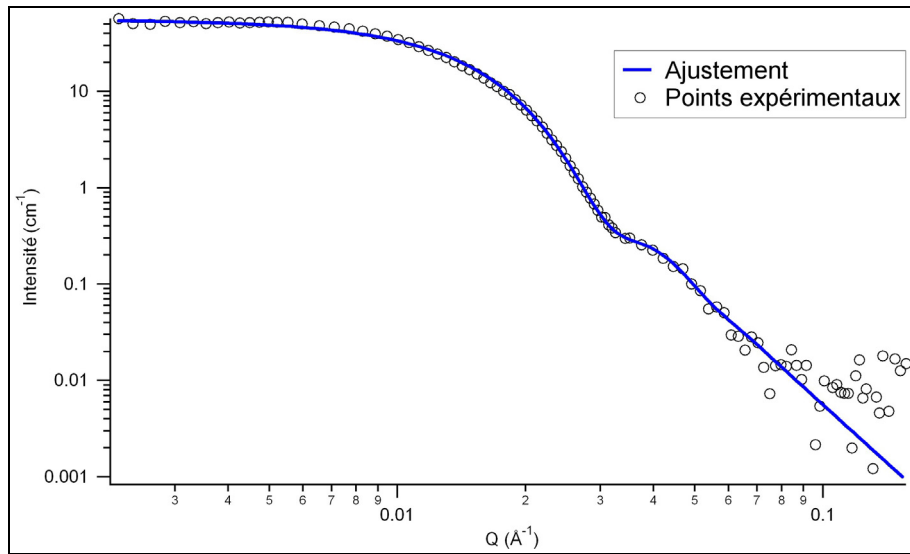


Figure 8 – Courbes de DNPA du systèmes POE1M avec  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  chauffé 24 heures à 98°C.

Paramètres d'ajustement :  $\bar{R} = 13,1 \text{ nm}$ ,  $\delta_p = 0,18$ .

### • Ajustement de la courbe après 48 heures de chauffage à 98°C

La figure 9 donne l'intensité diffusée par le système POE1M/silice à  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  chauffé 48 heures à 98°C. Elle présente une remontée aux petits  $Q$  caractéristique de la formation d'agrégats. L'ajustement de cette courbe de DNPA peut être fait à l'aide du facteur de forme d'agrégats de particules sphériques dont le rayon est d'environ 13 nm, rayon obtenu grâce à l'ajustement donné sur la figure 8. L'annexe sur la diffusion de rayonnement donne les facteurs de formes d'agrégats de sphères de différentes géométries. Le meilleur résultat a été obtenu avec le facteur de forme d'agrégats de 7 particules sphériques alignées. Les points expérimentaux et l'ajustement correspondant sont en bon accord comme le montre la figure 9 : les particules sont donc bien alignées. La polydispersité mise en évidence sur la figure 8 se retrouve sur la figure 9, l'amorti de la première oscillation à environ  $4 \text{ \AA}^{-1}$  n'est pas pris en compte par le facteur de forme théorique.

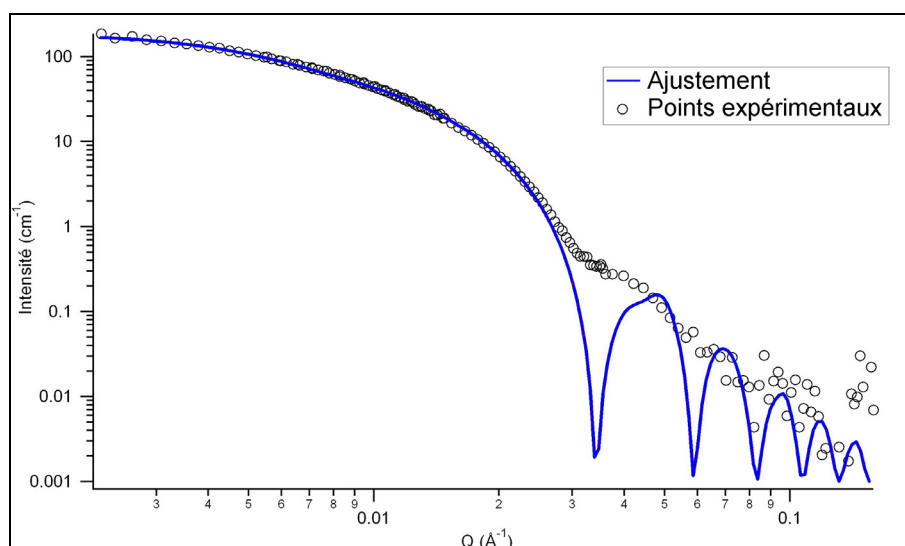


Figure 9 – Courbes de DNPA du systèmes POE1M avec  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  après 48 heures de chauffage à 98°C.  
Paramètre d'ajustement :  $R = 13 \text{ nm}$ .

### 4.2. Description qualitative des systèmes POE/silice avant chauffage

Avant l'étape de chauffage, tous les échantillons ont été étudiés par DNPA pour relier leur état initial à leur éventuelle agrégation. Toutes les courbes obtenues peuvent être classées en trois catégories, qui sont présentées sur la figure 10. La représentation lin-log a été choisie pour bien différencier les trois types de courbes aux petites valeurs de  $Q$ . Nous ne pouvons donc pas voir la première oscillation du facteur de forme des objets, celle-ci étant écrasée par l'échelle linéaire.

Les trois types de courbes se superposent pour des valeurs de  $Q$  supérieures à  $0,01 \text{ \AA}$ , ce qui signifie que la structure locale des agrégats reste inchangée. Pour des valeurs inférieures, les courbes diffèrent. La courbe (a) est identique en tout point à la courbe de DNPA des particules

de silice à la même concentration et au même pH sans polymère. Ceci montre que les systèmes présentant une courbe de type (a) sont dispersés, les particules sont individualisées. Le pic est dû au facteur de structure du sol de silice, l'intensité diffusée aux petits  $Q$  n'est alors pas seulement fonction de la concentration en matière diffusante et de la masse des objets diffusants, elle dépend aussi des interactions répulsives entre ceux-ci.

La courbe de type (b) n'a pas de pic de structure, mais un plateau. Cette courbe se superpose par ailleurs très bien avec la courbe de type (a) lorsque la valeur du vecteur d'onde est supérieure à  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ . Le plateau obtenu peut être expliqué par un facteur de structure égal à 1 dans la gamme de  $Q$  étudiée. Ces échantillons contiennent en effet des chaînes de polymère plus longues, induisant des interactions stérique de plus longue portée entre particules. Les systèmes caractérisés par une courbe de type (b) sont donc dispersés, les particules de silice sont individualisées.

La courbe de type (c) présente une remontée aux petits  $Q$  due à la présence d'objets diffusants de masse plus élevée, caractéristique de la formation de floccs.

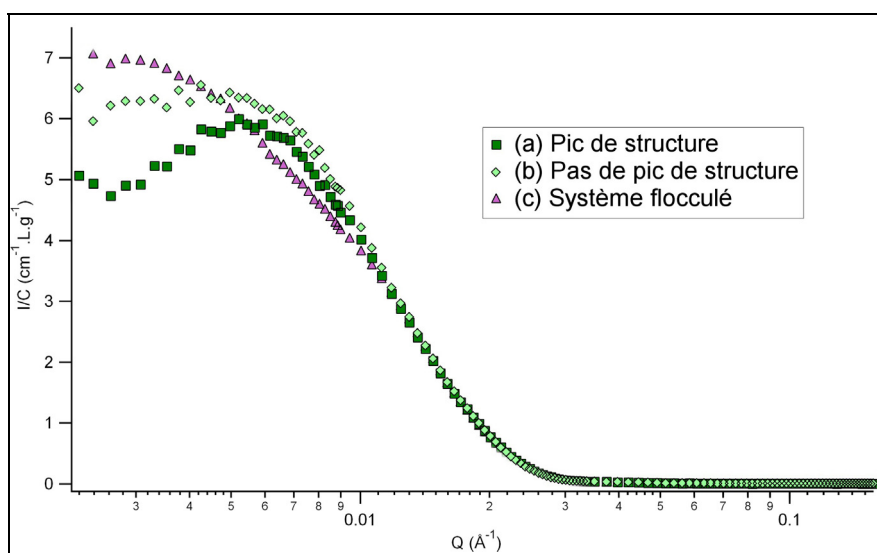


Figure 10 – Types de courbes obtenues par DNPA avant l'étape de chauffage. L'intensité divisée par la concentration en silice est représentée en fonction du vecteur d'onde  $Q$  en échelle lin-log.

La figure 11 complète le diagramme donné sur la figure 2 page 95 en reportant le type de courbe DNPA mesuré. Seuls les systèmes POE35K/silice ont exactement la même courbe que la dispersion de silice seule à la même concentration, au même pH et à la même force ionique. Ceci indique que la présence du polymère ne modifie pas le comportement du sol à ce pH et cette force ionique puisque le facteur de structure reflète les interactions entre les particules colloïdales. Dans ce cas, la portée des forces électrostatiques est assez élevée : la force ionique, de l'ordre de  $10^{-3} \text{ M}$ , correspond à une longueur de Debye de 7 nm. Dans le cas du POE35K, d'après les mesures données dans le troisième chapitre, l'épaisseur de cette couche est de  $4,2 \pm 0,5 \text{ nm}$ . La répulsion électrostatique étant effective sur une distance plus élevée, elle gouverne les interactions

entre les particules de silice. Lorsque la longueur des chaînes de polymère augmente, l'épaisseur de la couche adsorbée augmente. Si celle-ci est supérieure ou égale à la longueur de Debye, la nature des interactions entre les particules de silice est modifiée : le facteur de structure de ces systèmes s'en trouve aussi modifié. Ceci se traduit par l'existence des courbes de type (b) avec les systèmes contenant les chaînes de POE de longueur plus élevée.

Lorsque les particules de silice sont saturées à 50% et si les chaînes de polymères sont assez longues, celles-ci sont susceptibles de ponter les particules. Ceci a été observé avec les systèmes POE600K/silice et POE1M/silice à  $\Gamma/\Gamma_s = 0,5$  qui ont une courbe de DNPA de type (c). Les courbes obtenues avec les systèmes POE2M/silice et POE4M/silice à  $\Gamma/\Gamma_s = 0,5$  indiquent qu'ils ne sont pas floculés. Ceci est peut-être dû à la plus forte polymolécularité de ces polymères.

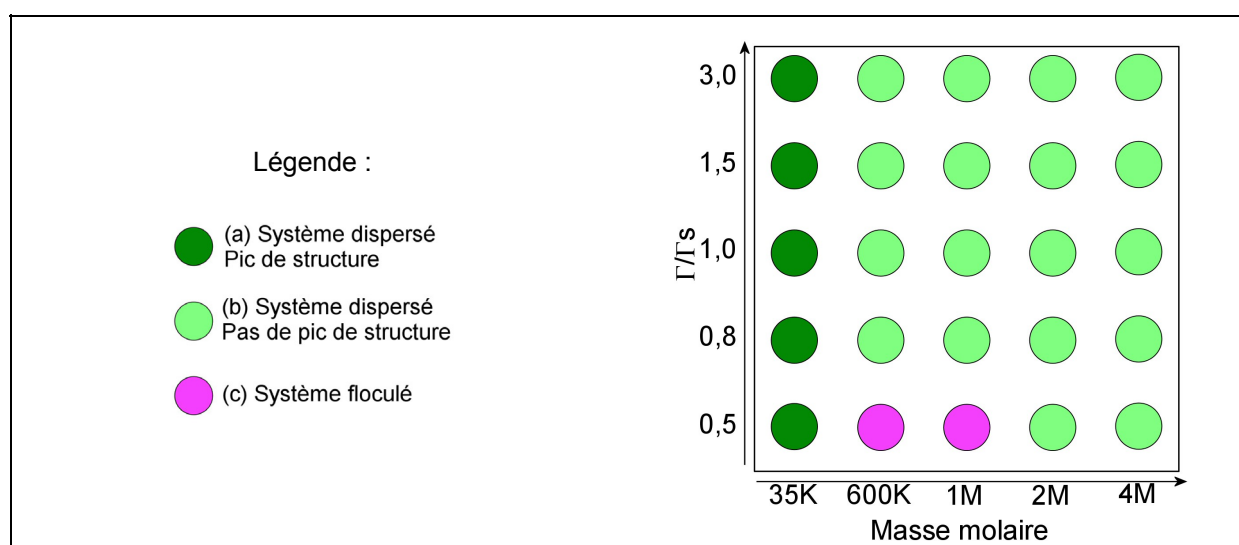


Figure 11 – Etat des systèmes POE/silice avant l'étape de chauffage d'après les courbes de diffusion de neutrons aux petits angles

#### 4.3. Description qualitative des systèmes POE/silice après chauffage

Après chauffage à 98°C, les systèmes POE/silice ont été caractérisés par DNPA. Trois types de courbes ont été observées, données sur la figure 12. Les courbes obtenues se superposent bien sur tout le domaine des plus fortes valeurs du vecteur d'onde  $Q$ . L'ordonnée à l'origine de la courbe (a) est la même que celle des courbes des systèmes dispersés avant chauffage : les particules ne sont donc pas agrégées. Les ordonnées à l'origine  $\left(\frac{I}{C}\right)_{Q \rightarrow 0}$  des deux courbes (b) et (c) sont bien plus élevées : elles correspondent à des systèmes dans lesquels les particules de silice sont agrégées. L'ordonnée à l'origine de la courbe (b) est inférieure à celle de la courbe (c) : la courbe (c) correspond donc à la formation d'agrégats plus gros. La pente de la courbe (c) aux petites valeurs de  $Q$  permet de remonter à la dimension fractale  $d_f$  des objets diffusants.

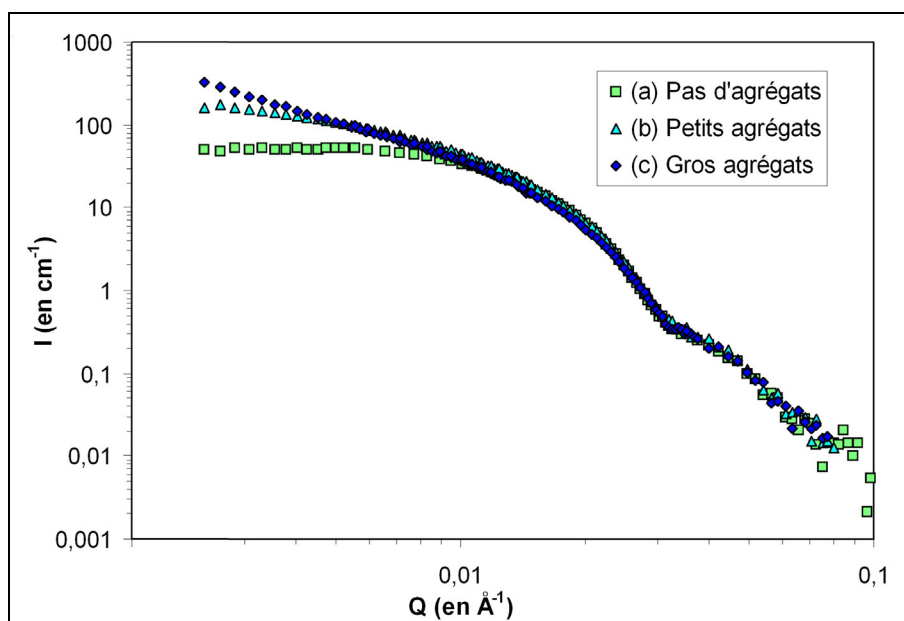


Figure 12 – Types de courbes obtenues par DNPA après le chauffage des systèmes. L'intensité divisée par la concentration en silice est représentée en fonction du vecteur d'onde  $Q$ .

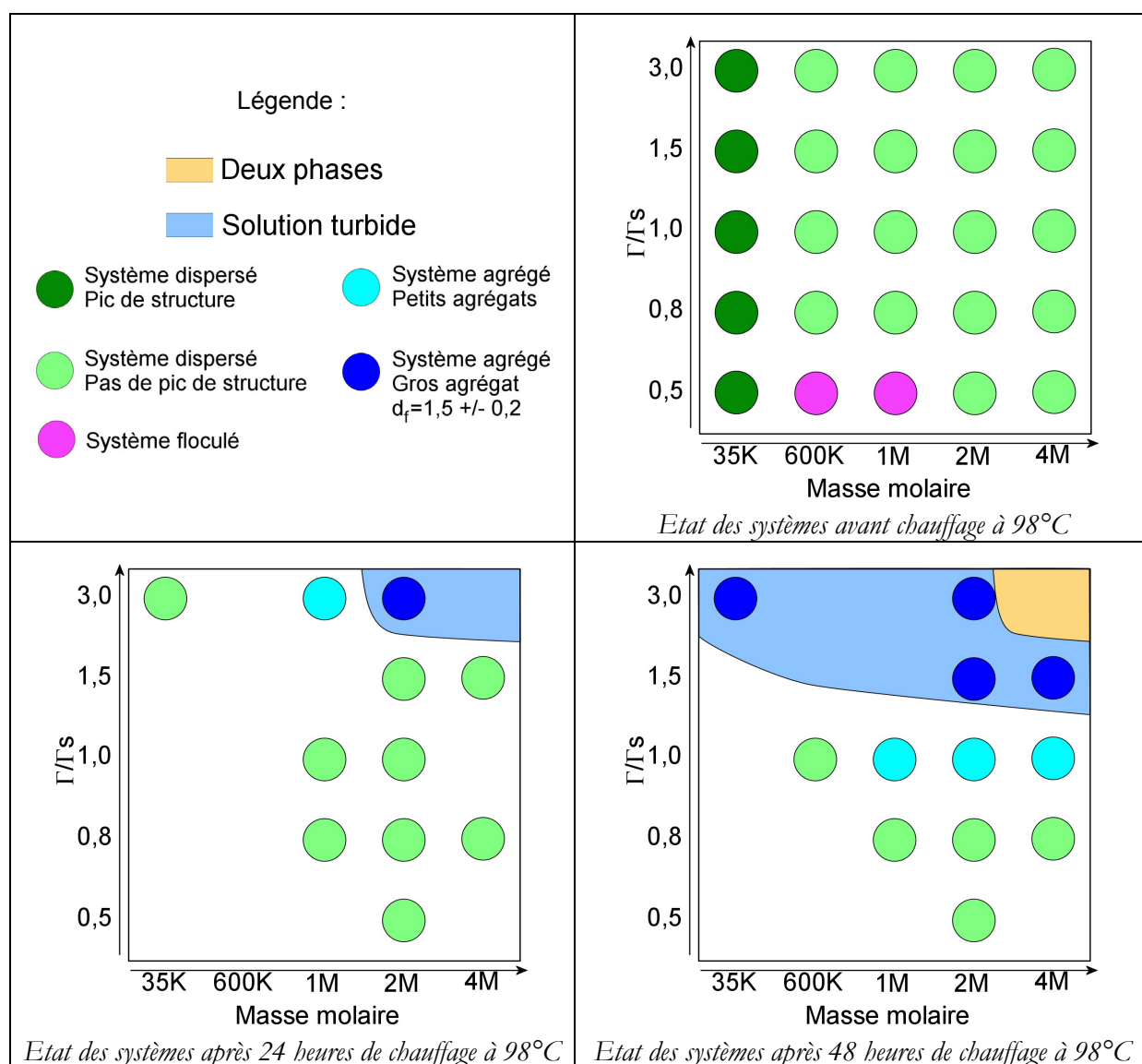
Nous avons repris le même code de couleurs que sur la figure 12 pour rassembler tous les résultats sur les diagrammes de phase décrits précédemment.

Tous les échantillons turbides analysés par DNPA sont similaires : les courbes indiquent que de gros agrégats se sont formés et qu'ils ont tous une dimension fractale de  $1,5 \pm 0,2$  (points bleus foncés). Les échantillons transparents en limite de la zone de turbidité contiennent des agrégats plus petits, comme l'indique la courbe de DNPA (points bleus clairs). Ces échantillons sont transparents mais agrégés et deviennent turbides à des temps de chauffage supérieurs.

Finalement, seuls les systèmes contenant des POE de petite masse molaire en faible quantité n'ont pas formé d'agrégats permanents. Tous les autres systèmes ont abouti à la formation d'agrégats permanents, mais avec des cinétiques différentes. La cinétique de formation d'agrégats permanents dépend de la masse molaire du POE utilisé et du rapport  $\Gamma/\Gamma_s$ . Ainsi, les premiers agrégats sont obtenus après 24 heures de chauffage à 98°C avec le POE 4M à  $\Gamma/\Gamma_s = 3$ . A 48 heures de chauffage à 98°C, tous les systèmes ayant un fort excès de polymère par rapport à la surface de silice disponible contiennent des agrégats permanents. A 72 heures de chauffage à 98°C, l'agrégation se déroule dans les échantillons contenant les polymères de masse molaire élevée. Finalement, à 96 heures de chauffage à 98°C, seuls les échantillons ayant un polymère de faible masse molaire en faible quantité ne contiennent pas d'agrégats permanents.

Au vu de ces résultats, la cinétique d'agrégation indique qu'il y a une correspondance entre les systèmes contenant peu de POE de masse molaire élevée et ceux contenant beaucoup de POE de masse molaire plus faible. La valeur de  $\Gamma_s$  augmentant avec la masse molaire du POE, le

temps nécessaire à l'agrégation ne dépend finalement que de la quantité de polymère, soit de l'épaisseur de la couche de polymère précipité. Ceci est à mettre en relation avec la variation de la force ionique de sols de silice chauffés à 98°C dans l'eau : comme le montrent les résultats du chapitre IV, celle-ci augmente à cause de la solubilisation d'une partie de la silice amorphe. La diminution progressive de la longueur de Debye qui en résulte permet donc aux particules de silice de se rapprocher d'autant plus que la durée de l'étape de chauffage est longue. Si l'épaisseur de la couche de polymère précipité est élevée, l'agrégation est rapide puisque la force ionique n'a pas besoin d'être particulièrement élevée pour que les particules puissent s'agréger. Si cette couche est fine, la force ionique doit atteindre une valeur plus élevée pour permettre aux particules de s'agréger, ce qui prend plus de temps.





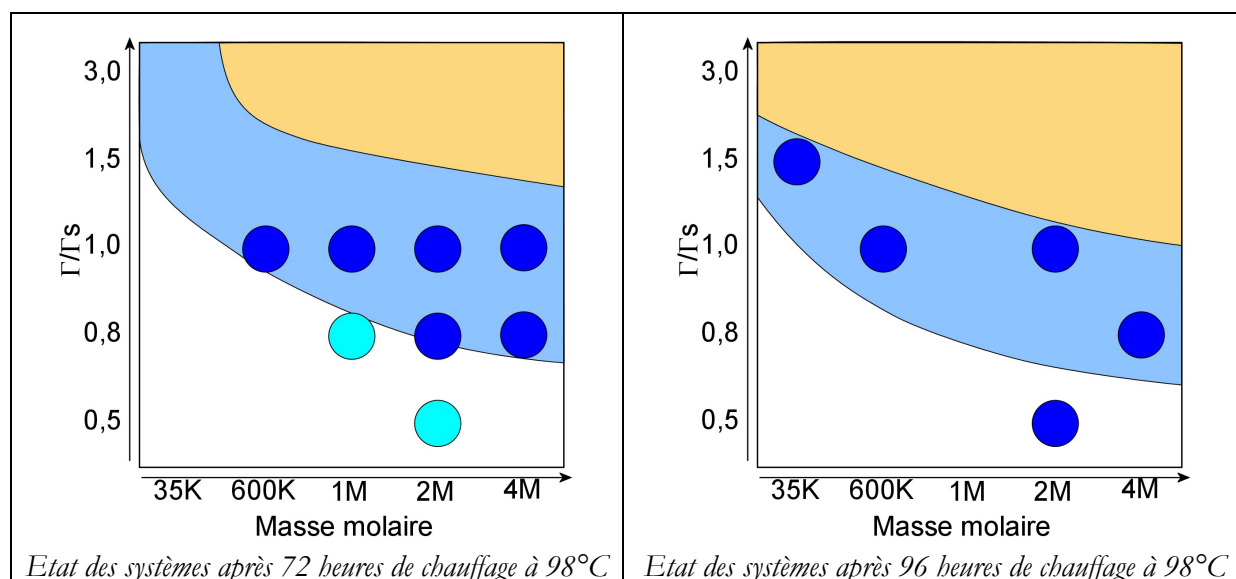


Figure 13 - Etat des systèmes POE/silice aux différentes étapes de chauffage d'après les courbes de diffusion de neutrons aux petits angles

## 5. Influence de la force ionique sur l'agrégation des particules de silice

L'agrégation de sols colloïdaux peut être décrite par deux régimes d'agrégation limites. Le premier a lieu lorsque la probabilité de collage de deux amas de particules est égale à 1. L'agrégation n'est alors limitée que par la diffusion des objets colloïdaux : ce régime est appelé Diffusion Limited Colloid Aggregation (DLCA). Lorsque cette probabilité de collage est très inférieure à 1, le régime d'agrégation est appelé Reaction Limited Colloid Aggregation (RLCA).

Les deux types de régimes d'agrégation sont des cas extrêmes et la transition entre ces deux régimes est continue, puisque la probabilité de collage entre les particules varie de manière continue. Chaque modèle d'agrégation génère des agrégats ayant des caractéristiques propres : la dimension fractale est de 1,8 dans le cas de la DLCA et de 2,1 dans le cas de la RLCA [6-8]. Ces deux régimes sont décrits plus précisément dans le chapitre 1.

Les agrégats obtenus ici ont une dimension de 1,5 : ils ne peuvent donc pas se former selon un mécanisme d'agrégation classique du type RLCA ou DLCA.

Dans nos systèmes, une fois la LCST des polymères dépassée, les interactions électrostatiques répulsives sont de longue portée et les interactions attractives entre les chaînes de polymère précipitées sont de courte portée. Ceci peut être à l'origine de la faible dimension fractale mesurée, comme le montrent les travaux de Campbell *et al.* [9]. Etudier la relation entre la dimension fractale des agrégats et la portée des interactions répulsives peut alors être intéressante. Pour cela, le protocole d'agrégation donné au paragraphe 1 page 92 a été légèrement modifié : la solution de polymère mélangée au sol de silice contient un peu de sel NaCl. Ainsi, avant l'étape



de chauffage à 98°C, la portée des forces électrostatiques est réduite. Les concentrations en sel étudiées vont de 0,01 mol.L<sup>-1</sup> à 0,09 mol.L<sup>-1</sup> avec le POE600K à  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  et les échantillons sont chauffés 24, 48 et 72 heures à 98°C.

### 5.1. Résultats macroscopiques

Les résultats macroscopiques sont regroupés dans la figure 14. Avant l'étape de chauffage, tous les échantillons sont parfaitement transparents quelle que soit la concentration en sel, ce qui indique que les particules de silice sont bien dispersées. Après 24 heures de chauffage à 98°C, seul l'échantillon ayant une concentration en NaCl de 0,04 mol.L<sup>-1</sup> est turbide : des agrégats se sont formés. Les solutions dont la concentration en NaCl est supérieure ou égale à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> sont biphasiques, les agrégats sont trop gros et/ou trop denses pour rester dispersés. Après 48 heures de chauffage à 98°C, l'échantillon qui était turbide après 24 heures de chauffage a sédimenté et l'échantillon à 0,03 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl est devenu turbide. A 72 heures de chauffage, tous les échantillons ayant au moins 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl sont turbides, sauf celui dans lequel aucun sel n'a été initialement ajouté.

Le sédiment des échantillons biphasiques est très dense et la séparation avec le surnageant, lui-même parfaitement transparent, est nette.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la présence initiale de sel accélère la cinétique d'agrégation, puisque l'échantillon ne contenant initialement pas de NaCl ne forme des agrégats qu'après 72 heures de chauffage à 98°C. Ceci va dans le sens de ce qui a été avancé auparavant : la cinétique d'agrégation est limitée par la réduction progressive de la portée des forces électrostatiques, due à la solubilisation d'une partie de la silice. L'agrégation ne se déroule donc que lorsque la portée des forces électrostatiques est comparable à l'épaisseur de la couche de polymère précipité. Ainsi, plus la force ionique initiale est élevée, plus l'agrégation est rapide.

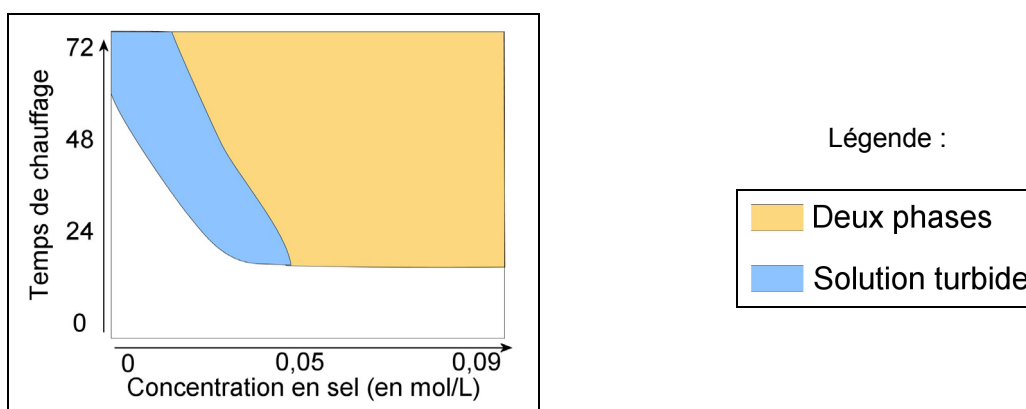


Figure 14 – Aspect macroscopique des systèmes POE1M/silice avec  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  en fonction du temps de chauffage à 98°C et de la concentration en sel

## 5.2. Observations en microscopie électronique à transmission

Les systèmes turbides ont été observés en microscopie électronique à transmission et les observations sont regroupées sur la figure 15. Ces échantillons ont préalablement été séchés sur une grille de microscopie avant d'être observés. Comme cela a déjà été montré dans le paragraphe 3 page 96, le séchage de la dispersion sur la grille peut modifier sensiblement l'état d'agrégation des particules de silice. Les observations faites ici sont donc à interpréter avec prudence.

Les clichés (a) et (b) de la figure 15 sont assez similaires : il est assez difficile de différencier les agrégats sur ces deux images, les agrégats sont tous assez ouverts. Le cliché (c) de la figure 15 est en revanche différent : l'agrégat est beaucoup plus dense, ce qui correspond à une dimension fractale plus élevée. Ces images ne sont malheureusement pas suffisantes pour quantifier la géométrie des objets obtenus. Leur analyse par diffusion de neutrons aux petits angles, présentée dans le paragraphe suivant, permet de quantifier celle-ci.

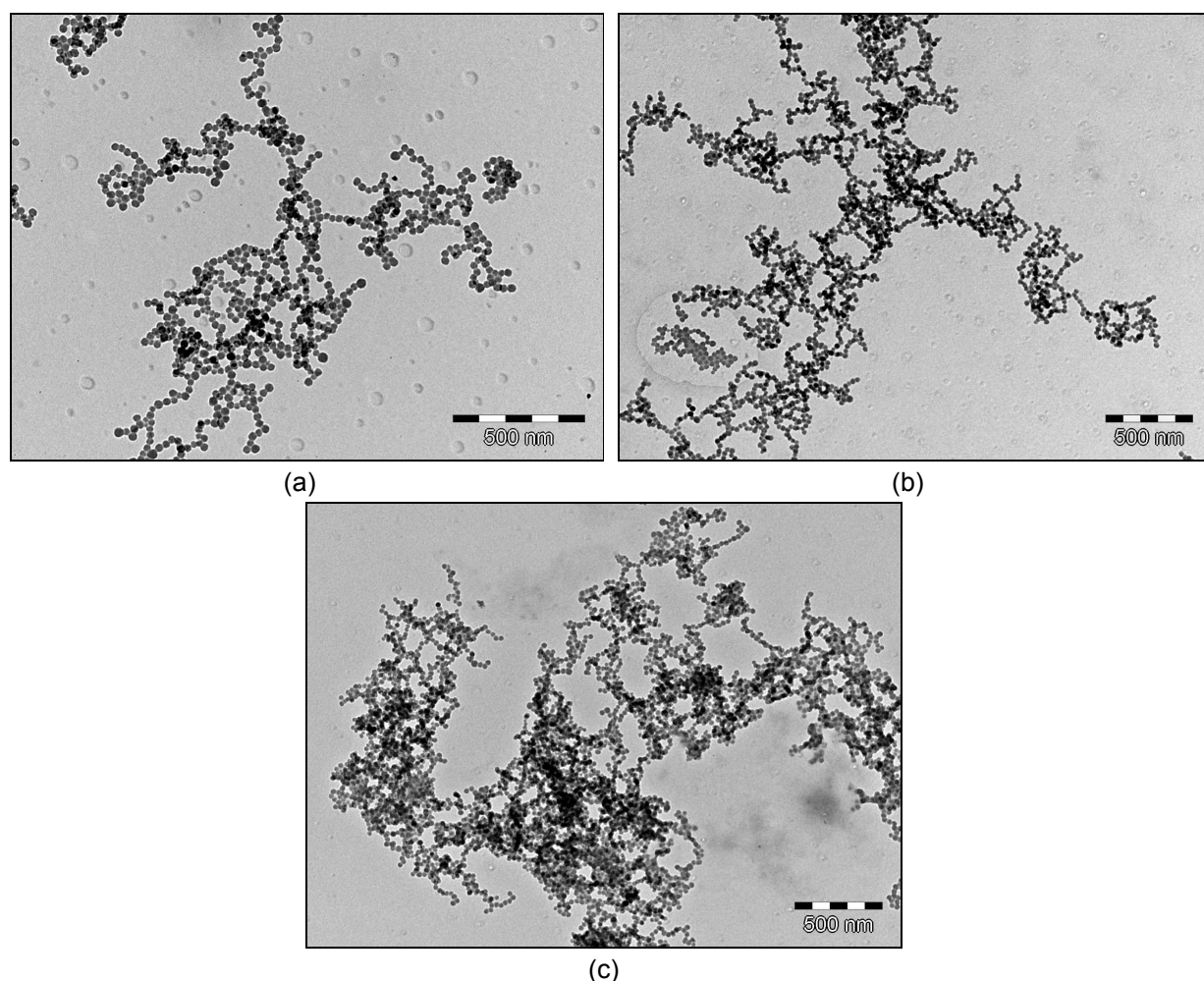


Figure 15 – Clichés de microscopie électronique à transmission du système POE600K/silice à  $\Gamma/\Gamma_s=1$ . (a) sans NaCl chauffé 72 heures à 98°C ; (b) 0,02 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl chauffé 48 heures à 98°C ; (c) 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl chauffé 24 heures à 98°C

### 5.3. Résultats en diffusion de neutrons aux petits angles

Les échantillons monophasiques turbides ont été étudiés par diffusion de neutrons aux petits angles sur le spectromètre PAXY au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, LLB, Saclay, France) pour évaluer la dimension fractale des agrégats obtenus. La durée de l'étape de chauffage à 98°C est donc différente d'un échantillon à l'autre, puisque la concentration en NaCl influe directement sur la cinétique d'agrégation. Les dimensions fractales ont été mesurées sur plus d'une décade de valeurs du vecteur d'onde et sont données sur la figure 16.

On remarque que la dimension fractale des agrégats augmente lorsque la concentration en sel augmente et qu'à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, elle est de 1,95. Cette dimension fractale correspond à un régime intermédiaire entre la DLCA et la RLCA. Il n'a malheureusement pas été possible de mesurer la dimension fractale des agrégats à des concentrations supérieures en NaCl, puisque les échantillons correspondants sont biphasiques et que le volume du sédiment, très dense, est trop faible pour pouvoir être analysé dans les cellules de diffusion de neutrons dont nous disposons.

La faible dimension fractale mesurée dans les systèmes POE/silice provient donc de la portée initialement élevée des répulsions électrostatiques. Si celles-ci n'est pas suffisante, les agrégats formés sont beaucoup plus denses. Ceci permet de mettre en avant une caractéristique essentielle de la formation d'agrégats de faible dimension fractale : ceux-ci ne se forment que s'il y a coexistence d'un potentiel attractif de courte portée, généré ici par la formation d'une couche de polymère précipité sur la surface des particules de silice et d'un potentiel répulsif de longue portée dû à une force ionique faible. Une force ionique initialement beaucoup plus élevée provoque la réduction de la portée des interactions répulsives. Lorsque celle-ci est de quelques nanomètres, donc proche de l'épaisseur de la couche de polymère précipitée, les agrégats obtenus ont une dimension fractale bien plus élevée et cohérente avec les régimes universels d'agrégation. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Campbell *et al.* [9].

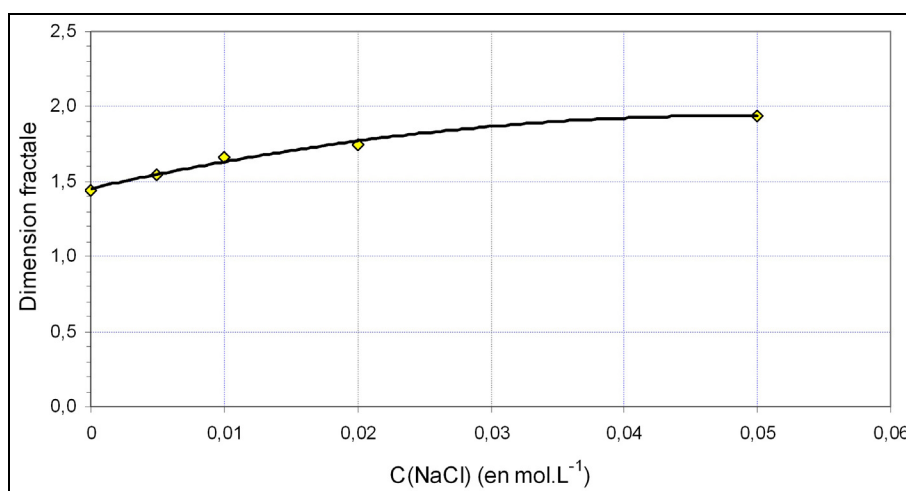


Figure 16 – Dimension fractale des agrégats en fonction de la concentration en NaCl

## 6. Bilan de l'étude de l'agrégation des particules de silice

### 6.1. Systèmes PVP/silice

Les systèmes PVP/silice n'ont jamais permis de former des agrégats permanents de silice, quelles que soient la quantité de polymère, la longueur des chaînes et la durée de l'étape de chauffage à 98°C testées.

En dessous de son UCST, les chaînes de PVP forment des globules. D'une part, les chaînes initialement adsorbées précipitent sur la surface de la silice puisque les liaisons hydrogène entre les silanols de la silice et la fonction amide des chaînes ne sont pas rompues. D'autre part, les chaînes de PVP non adsorbées forment des globules qui se collent par collisions successives avec les particules de silice recouvertes de PVP précipitée et la quantité de polymère adsorbé sur la silice augmente. Lorsque deux particules de silice recouvertes de PVP précipitée entrent en contact, celles-ci restent collées si les répulsions électrostatiques ne sont pas suffisantes. Ceci explique la turbidité des échantillons placés à 4°C. En augmentant la température, les chaînes de PVP repassent en bon solvant et forment des pelotes gonflées d'eau qui génèrent une barrière stérique et dispersent les particules de silice.

Lorsque la température atteint 98°C, les liaisons hydrogène entre les segments de PVP et la silice sont rompues : les chaînes de PVP peuvent se désorber et former des pelotes en solution. Les particules de silice sont alors susceptibles d'être soumises à des forces de déplétion attractives. Les résultats montrent que ces forces n'ont pas provoqué l'agrégation des particules, les forces électrostatiques empêchent les particules de s'agréger à chaud.

L'utilisation de polymères précipitant à froid n'est donc pas judicieuse pour former des agrégats permanents.

### 6.2. Systèmes PNIPAM/silice

Les systèmes PNIPAM/silice n'ont pas permis non plus de former d'agrégats permanents, quelles que soient la quantité de polymère, la longueur des chaînes et la durée de l'étape de chauffage à 98°C. Les systèmes PNIPAM/silice contenant les chaînes les plus longues et ayant des quantités de polymères inférieures à  $\Gamma/\Gamma_s = 3$  chauffés au moins 24 heures à 98°C sont néanmoins turbides. Mais ces échantillons ne contiennent pas d'agrégats permanents, comme l'indiquent les observations de microscopie électronique à transmission. La turbidité peut donc être due à la floculation des particules.

Le fait qu'aucun agrégat permanent ne se soit formé est *a priori* surprenant puisque le PNIPAM présente des caractéristiques très similaires de celles du POE : l'adsorption se fait par des liaisons hydrogène entre les sites Si-OH portés par la silice et les fonctions amides de la

chaîne de polymère, le PNIPAM précipite lui aussi à chaud, mais à 32°C. Des chaînes de POE de longueur équivalente aux PNIPAM utilisés ont permis de former des agrégats permanents. Mais le PNIPAM diffère du POE sur quelques points. La liaison hydrogène qu'il forme avec les sites Si-OH est plus forte en raison de la densité électronique plus élevée sur la fonction amide que sur un oxygène éther. Par ailleurs, lorsqu'une chaîne de PNIPAM précipite, elle expulse l'intégralité de l'eau piégée dans les sphères de solvation : le PNIPAM précipité est vitreux. Le POE n'expulse pas toute l'eau contenue dans ses pelotes, les globules formés peuvent contenir jusqu'à 40 % d'eau en masse. Ces deux différences sont peut-être à l'origine des résultats obtenus.

La silice utilisée est en équilibre dynamique avec les silicates dissous : la surface des particules est le siège constant de l'hydrolyse et de la condensation de silicates. Cet échange est lent à température ambiante, mais sa vitesse augmente à température élevée [1]. Ce processus peut être à l'origine du caractère permanent des agrégats : la seule précipitation des chaînes de polymère ne peut suffire puisque étant d'origine thermodynamique, elle est réversible. Les propriétés de la couche de polymère précipité doit influencer la formation des agrégats et leur consolidation.

En effet, si l'hydrolyse et la condensation des silicates se déroule convenablement, encore faut-il que ces ions puissent traverser la couche de polymère précipité. On peut donc supposer que si la couche de polymère est totalement imperméable, elle ne peut pas laisser passer les ions, solvatés. Le PNIPAM précipité formant une phase vitreuse, elle ne permet peut-être pas à cet échange ionique de se dérouler convenablement.

Lorsqu'un système PNIPAM/silice est chauffé de l'ambiante à 98°C, les chaînes de PNIPAM précipitent avant que la liaison hydrogène entre les unités NIPAM et les sites silanols ne soient rompues. En effet, à température ambiante, l'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de  $k_B T$ . Celles-ci est donc généralement rompue lorsque la température atteint environ 60°C dans l'eau, alors que le PNIPAM précipite à environ 32°C. Les chaînes de PNIPAM adsorbées précipitent donc directement à la surface des particules de silice et les pelotes libres forment des globules en solution. Etant hydrophobes, ces globules s'adsorbent préférentiellement à la surface des particules de silice ou sur des globules déjà adsorbés sur les particules. On peut donc supposer que la couche de PNIPAM précipité est relativement homogène, du moins plus homogène que si les chaînes de PNIPAM se désorbent de la surface avant de former des globules. L'existence d'une couche de PNIPAM précipité homogène sur la surface des particules de silice est cohérente avec la deuxième hypothèse donnée ci-dessus : cette couche limiterait la dissolution de la silice et ne permettrait pas au mécanisme de consolidation de se dérouler.

La turbidité observée dans les échantillons chauffés 24 heures est attribuée à la formation de floccs pontés par des chaînes de polymère. Un tel pontage est possible si l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée est supérieure à la longueur de Debye et si la surface des particules de silice

n'est pas totalement recouverte de polymère. Avant l'étape de chauffage, la force ionique est faible et la longueur de Debye est élevée. Le chauffage des suspensions solubilise une petite partie de la silice et forme de l'acide silicique partiellement déprotoné. Ceci provoque une augmentation de la force ionique du milieu, donc une diminution de la longueur de Debye. Les particules peuvent alors se rapprocher d'avantage et leur pontage est favorisé.

La précipitation et le gonflement des chaînes de PNIPAM adsorbées modifie par ailleurs leur conformation, comme le montrent les résultats du paragraphe 2.2 du chapitre 4 et les travaux de Zhu *et al.* [10] : la transition globule-pelote induit la formation d'une « conformation étendue type brosse ». Ceci peut fournir une explication aux résultats montrés sur la figure 3. Lorsque la pelote s'effondre, elle se contracte, ce qui rapproche les points d'ancrage de la chaîne sur le substrat. En revenant en bon solvant, la chaîne gonfle et s'étend d'abord perpendiculairement à la surface. Les points d'ancrage restant proches, la chaîne de polymère peut s'étendre plus loin de la surface : les boucles sont plus étendues et l'épaisseur finale est plus importante. Comme les points d'ancrage sont alors plus rapprochés, une certaine partie du substrat est découverte et peut permettre à des chaînes de polymère de ponter les particules. Ceci est d'autant plus favorisé que l'extension des chaînes adsorbées est plus importante après un cycle de température qui dépasse la LCST du PNIPAM.

Ceci est peut-être la cause de la floculation des systèmes pour lesquels  $\Gamma/\Gamma_s = 1$  et 1,5. Les systèmes à  $\Gamma/\Gamma_s = 3$  contiennent de nombreuses chaînes de polymère libres. Celles-ci peuvent rapidement s'adsorber sur la surface de silice découverte lors de la transition globule-pelote, interdisant ainsi tout pontage entre les particules. Ces raisons peuvent expliquer la turbidité décrite dans la figure 3 mais doivent être vérifiées plus en profondeur.

Les résultats obtenus avec le PNIPAM prouvent que la propriété de LCST n'est pas suffisante pour former des agrégats permanents de silice.

### 6.3. Systèmes POE/silice

Les systèmes POE/silice ont abouti à la formation d'agrégats nanométriques de silice dans des conditions physico-chimiques bien précises.

Le schéma général d'agrégation des particules est toujours le même : les particules, initialement dispersées et recouvertes de chaînes de polymère, s'agrègent après un certain temps à 98°C. Les premiers agrégats formés sont relativement petits et linéaires : les clichés de cryo-microscopie électronique à transmission et l'ajustement des résultats de DNPA du système POE1M/silice avec  $\Gamma/\Gamma_s=1$  chauffé 48 heures à 98°C montrent qu'ils sont constitués d'environ 7 particules assez bien alignées. En laissant les systèmes à 98°C, les agrégats grossissent et leur dimension fractale augmente jusqu'à 1,5. Une fois formés, les agrégats ont tous la même

structure, quelles que soient la masse molaire et la quantité de polymère, la dimension fractale est constante et égale à 1,5.

Chaque paramètre physico-chimique influe différemment sur l'agrégation des particules de silice. Les résultats macroscopiques et de microscopie électronique à transmission montrent que la cinétique d'agrégation est contrôlée par la masse totale de polymère dans le système, indépendamment de la masse molaire des chaînes et du taux de recouvrement des particules de silice. Plus précisément, le temps nécessaire à la formation des premiers agrégats dépend de la quantité totale de polymère, mais une fois ceux-ci formés, leur croissance se déroule à la même vitesse : le temps que met un système turbide à sédimenter est toujours le même.

La force ionique initiale modifie fortement l'agrégation des particules de silice : plus la concentration en NaCl est élevée, plus le temps nécessaire à l'initiation de l'agrégation est court et plus les agrégats sont compacts, leur dimension fractale valant 1,95 à  $C_{\text{NaCl}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . La portée des forces électrostatiques est donc un paramètre très important : celle-ci doit initialement être importante pour aligner les particules de silice au sein de l'agrégat, mais ceci a pour inconvénient d'augmenter le temps nécessaire à la formation des premiers agrégats.

Par ailleurs, les chaînes de POE précipitent à une température supérieure à 90°C dans l'eau, soit à des températures qui rompent les liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène du POE et les sites silanols de la silice. Ainsi, lorsque les systèmes sont chauffés à 98°C, les chaînes de POE adsorbées et en bon solvant se désorbent des particules de silice à environ 60-70°C. Les pelotes de polymère restent alors en solution jusqu'à ce que la qualité thermodynamique du solvant change. Ce basculement est dû à l'augmentation de la température seule et à l'augmentation de la concentration en silicates provenant de la solubilisation lente de la silice. La série de Hofmeister [11] montre en effet que les silicates diminuent fortement la LCST de chaînes de POE. Une fois la transition pelote-globule effectuée, les globules de POE sont hydrophobes et s'adsorbent à la surface des particules de silice. Il se forme ainsi couche de polymère *a priori* très inhomogène composée de globules attachées. Cette répartition des chaînes de polymère précipité peut être favorable à la formation d'agrégats de silice permanents, facilitant les réactions d'hydrolyse et de condensation à la surface des particules de silice.

## 7. Conclusion

Le protocole d'agrégation décrit au début de ce chapitre a été utilisé avec les trois polymères thermosensibles étudiés.

La PVP n'a jamais conduit à la formation d'agrégats permanents de silice : pour les former, il faut utiliser un polymère qui soit en mauvais solvant lorsque les agrégats se consolident.

Le PNIPAM n'a pas permis de former d'agrégats permanents de silice, alors qu'il a une LCST. Ceci montre que la précipitation à chaud des polymères n'est pas un critère suffisant pour former des agrégats permanents.

Le POE a en revanche permis de former des agrégats permanents de silice de dimension fractale toujours égale à 1,5 quelles que soient la longueur des chaînes et leur quantité. La cinétique d'agrégation ne dépend quant à elle que de la quantité totale de chaînes, indépendamment du taux de saturation maximal des particules lorsque le polymère est en bon solvant.

Le fait que l'agrégation permanente des particules se déroule avec les chaînes de POE et non avec les chaînes de PNIPAM peut être dû aux caractéristiques des couches de polymère précipité à la surface des particules, notamment leur teneur en eau. Celle-ci est en effet de l'ordre de 40% en masse dans les couches de POE [12] et est nulle dans le cas du PNIPAM. Il se peut également que la conformation des couches de polymère précipité sur les particules de silice influence l'agrégation, mais il n'a malheureusement pas été possible de la déterminer. On peut par exemple supposer qu'une couche de polymère précipité formée de globules laissant des zones de la surface de silice libre favorise l'agrégation permanente des particules.

Il a également été montré que les agrégats de dimension fractale basse, *i.e.* égale à 1,5, ne se forment que si la portée des répulsions électrostatiques est initialement élevée. Lorsque celle-ci est réduite, la dimension fractale vaut environ 2, ce qui est plus classique. Les mécanismes d'agrégation classique de type RLCA et DLCA ne sont valables que lorsque la portée des répulsions électrostatiques n'est pas trop grande.

La cinétique d'agrégation est par ailleurs limitée par la balance entre la quantité totale de polymère présent, donc l'épaisseur de la couche de polymère précipité, et la portée des forces électrostatiques répulsives. Comme la force ionique augmente progressivement lors de l'étape de chauffage, il faut attendre un certain temps avant que les forces électrostatiques soient suffisamment écrantées pour que les particules puissent entrer en contact et s'agréger.



## RÉFÉRENCES

---

1. Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, ed. Wiley-Interscience. 1979, New York. John Wiley & Sons.
2. Wang T.K., *Adsorption de quelques polymères à l'interface silice-eau : approche expérimentale de leur conformation, corrélation avec les mécanismes de floculation des suspensions colloïdales*, 1987, Université de Paris VI: Paris. p. 121.
3. Lafuma F., Wong K., and Cabane B., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991. **143**(1). p. 9-21.
4. Wong K., Lixon P., Lafuma F., et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992. **153**(1). p. 55-72.
5. Schmiedel, Joerchel, Kiselev, and Klose, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**. p. 111-117.
6. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Nature*, 1989. **339**. p. 360-362.
7. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Physical Review A*, 1990. **41**(4). p. 2005-2020.
8. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1990. **2**(13). p. 3093-3113.
9. Campbell A.I., Anderson V.J., van Duijneveldt J.S., and Bartlett P., *Physical Review Letters*, 2005. **94**. p. 208301.
10. Zhu P.W. and Napper D.H., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999. **200**(4). p. 698-705.
11. Bailey F.E., Callard R.W., and Lundberg R.D., *Journal of Polymer Science Part a-General Papers*, 1964. **2**(2PA). p. 845-&.
12. L'Alloret F., *Copolymères hydrosolubles thermoassociatifs : synthèse et étude des relations structure/propriétés rhéologiques*, 1996, Université Pierre et Marie Curie: Paris.

# CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE

## - SOMMAIRE -

---

<b>1. INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR L'AGREGATION .....</b>	<b>121</b>
1.1. Influence du type de polymère thermosensible : UCST ou LCST ? .....	121
1.2. Comparaison des résultats obtenus avec les polymères à LCST : PNIPAM et POE.....	122
1.3. Influence de la quantité et de la longueur des chaînes de polymère.....	124
1.4. Effet de la force ionique initiale.....	125
<b>2. PROPOSITION D'UN MECANISME D'AGREGATION DES PARTICULES.....</b>	<b>125</b>
2.1. Adsorption de la couche de polymère sur les particules de silice .....	126
2.2. Comportement des systèmes lors du chauffage à 98°C .....	126
2.3. Maintient des systèmes à 98°C et formation des agrégats de silice .....	127
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>130</b>



## CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE

---

Les travaux présentés dans le chapitre V ont permis de caractériser l'état initial et final des systèmes polymère/silice à température ambiante. L'agrégation se déroulant à 98°C dans l'eau sur un laps de temps relativement important, il n'a pas été possible de la suivre *in situ* et ainsi d'en caractériser toutes les étapes. Le mécanisme d'agrégation ne peut donc se déduire qu'à partir des informations obtenues sur l'état initial et sur l'état final. Quelques expériences ont néanmoins pu révéler le comportement du sol de silice et des polymères à chaud, permettant de préciser le mécanisme d'agrégation.

Avant d'explicitier le mécanisme d'agrégation à proprement parler, l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'agrégation est discutée.

### ***1. Influence des paramètres physico-chimiques sur l'agrégation***

Le protocole d'agrégation décrit dans le chapitre 5 permet de faire varier plusieurs paramètres physico-chimiques liés soit à la nature chimique du polymère utilisé, soit à la longueur et à la quantité de chaîne utilisée, soit à la force ionique. En voici le bilan.

#### *1.1. Influence du type de polymère thermosensible : UCST ou LCST ?*

Plusieurs polymères thermosensibles ont été utilisés : le POE et le PNIPAM qui précipitent tous les deux à chaud et la PVP qui précipite à froid. Toutes les expériences effectuées montrent que la PVP ne permet pas de former des agrégats permanents de silice alors que le POE le permet.

Le caractère permanent des agrégats signifie que ceux-ci existent toujours une fois la température revenue à l'ambiante. La permanence de l'état d'agrégation des particules de silice ne peut donc pas être due à la seule précipitation des chaînes de polymère suite au changement de la qualité du solvant. La transition pelote-globule est en effet réversible puisque d'origine thermodynamique et ne peut conduire à elle seule qu'à des agrégats transitoires. L'étude sur la

stabilité d'un sol de silice en interaction avec des chaînes de PNIPAM en fonction de la température, présentée dans le chapitre 4, montre en effet que lorsque la force ionique est suffisante, la précipitation des chaînes de polymère suffit à elle seule pour agréger les particules de silice. Ces agrégats existent tant que le polymère est en mauvais solvant et sont détruits une fois le polymère revenu en bon solvant.

La permanence des agrégats a donc une autre origine. Comme décrit dans l'étude bibliographique (chapitre 1) et montré dans le chapitre 4, la solubilité d'un sol de silice à un pH de 8,5 augmente avec la température et est associée à une accélération des échanges de matière à la surface de la silice due à la condensation et à l'hydrolyse de l'acide silicique sur les sites silanols Si-OH [1-3]. Ces échanges constants de matière permettent de lier irréversiblement deux particules en contact et sont la cause du caractère permanent des agrégats.

Le caractère permanent des agrégats est donc issu d'un mécanisme en deux étapes.

La première est la précipitation des chaînes de polymère par le changement de la qualité du solvant qui agrège les particules de manière transitoire lorsque l'épaisseur de la couche de polymère précipité, directement liée à la quantité totale de polymère présent par unité de surface de silice, est suffisante pour surmonter la portée des répulsions électrostatiques. Lorsque ces conditions physico-chimiques sont réunies, cette étape de l'agrégation se déroule assez rapidement.

La deuxième étape provient de l'hydrolyse et de la condensation de la silice qui permet de rigidifier les agrégats de silice obtenus. Cette étape est relativement lente au vu des résultats décrits dans le chapitre 5.

La formation d'agrégats rigides permanents ne peut donc se dérouler qu'à haute température : il faut que les chaînes de polymère précipité agrègent les particules de silice suffisamment longtemps pour que les agrégats se rigidifient. L'utilisation de polymères à UCST, précipitant à froid, n'est donc pas judicieuse.

## *1.2. Comparaison des résultats obtenus avec les polymères à LCST : PNIPAM et POE*

Deux polymères à LCST ont été testés : le PNIPAM et le POE. Les résultats obtenus avec ces deux polymères sont différents : à la différence du PNIPAM, le POE a permis d'agréger de manière permanente les particules de silice. Comme montré dans le chapitre V, les chaînes de PNIPAM ont provoqué la floculation des particules après le chauffage des systèmes à 98°C et leur retour à température ambiante. Ces floes ne se forment que lorsque la masse molaire en poids est supérieure à  $10^6$  et lorsque la quantité totale de polymère correspond à  $\Gamma/\Gamma_s < 3$ , soit lorsqu'il n'y a pas trop de chaînes de PNIPAM libres.

La génération d'un potentiel attractif par la précipitation des chaînes de polymère est donc nécessaire pour former des agrégats qui n'existent que lorsque la température est supérieure à la LCST du polymère. Ce potentiel permet d'agréger les particules de silice lorsque sa portée est permet de surmonter la portée des répulsions électrostatiques, comme il a été montré dans le paragraphe 3 du chapitre 4.

Le PNIPAM et le POE utilisés sont des chaînes neutres linéaires qui s'adsorbent par liaison hydrogène avec les sites silanols de la silice. Les chaînes de PNIPAM deviennent hydrophobes lorsque la température dépasse 32°C et à cette température, les liaisons hydrogène entre la silice et les segments de polymère ne sont pas rompues. Les couches de PNIPAM adsorbées précipitent donc directement à la surface des particules de silice et y restent du fait de leur caractère hydrophobe [4]. Les chaînes libres forment aussi des globules en solution qui viennent s'adsorber sur les particules elles-mêmes recouvertes de polymère précipité. Ceci provoque une augmentation de la quantité de PNIPAM à la surface des particules de silice et forme une couche de polymère précipité *a priori* relativement homogène. Cette couche, par ailleurs exempte d'eau, ne peut pas permettre aux molécules d'acides siliciques, elles-mêmes solvatées, de la traverser. Le PNIPAM précipité ne permet donc pas au mécanisme de consolidation de se dérouler et forme une barrière cinétique à la formation d'agrégats permanents.

Les chaînes de POE précipitent dans l'eau à des températures beaucoup plus élevées que le PNIPAM. Les séries de Hofmeister [5] montrent en effet que la température de précipitation de chaînes de POE de masse molaire élevée est supérieure à 90°C et que la présence d'acide silicique diminue fortement la température de précipitation des chaînes. Les liaisons hydrogènes entre les sites Si-OH et les oxygènes des fonctions éthers des POE, énergétiquement faibles, sont rompues vers 60°C, soit avant que les chaînes de POE précipitent. Les chaînes adsorbées peuvent alors changer de conformation et adopter une conformation plus étirée, voire se désorber complètement. La concentration en pelotes de polymère libres augmente alors et libère la surface des particules de silice. Ceci permet à la silice de se solubiliser normalement. L'augmentation de la concentration en acide silicique abaisse par ailleurs la température de précipitation des chaînes de POE et favorise la formation de globules qui sont initialement en solution. Etant hydrophobes, ceux-ci viennent ensuite s'adsorber à la surface des particules de silice formant une couche de polymère précipité pas très homogène. Les globules de POE étant riches en eau (jusqu'à 40% en masse), la couche de POE précipité permet aux molécules d'acide silicique, elles-mêmes solvatées, de diffuser au travers. L'acide silicique peut ainsi s'hydrolyser et se condenser sur les particules de silice est être à l'origine de la rigidité des agrégats obtenus.

L'acide silicique permet donc de consolider les agrégats en présence de globules de POE. Ceci suppose que le joint liant deux particules adjacentes est composé soit de silice pure, soit d'un composite POE-silice. Melosh *et al.* [6, 7] ont réussi à faire croître de la silice dans une matrice polymère de POE-POP. Des expériences de RMN du proton, du carbone et du silicium indiquent que les motifs POE peuvent s'intégrer au sein de la matrice de silice et former un matériau hybride. Ceci va dans le sens de l'existence d'un matériau hybride POE/silice entre les particules agrégées.

### *1.3. Influence de la quantité et de la longueur des chaînes de polymère*

Les agrégats permanents formés avec les chaînes de POE ont tous les mêmes caractéristiques géométriques : lorsque la force ionique initiale est faible, les agrégats ont une dimension fractale de 1,5 quelles que soient la quantité, la longueur et la polymolécularité des chaînes utilisées. La taille des agrégats ne dépend quant à elle que la durée de l'étape de chauffage.

Les résultats présentés dans le chapitre 5 montrent que la durée du chauffage nécessaire pour que les premiers agrégats se forment est directement liée à la quantité totale de polymère par unité de surface de silice, indépendamment de la longueur des chaînes : plus la quantité est élevée, plus l'agrégation est rapide. Une fois les agrégats formés, leur croissance se déroule toujours à la même vitesse.

Ces résultats sont à mettre en relation avec ceux obtenus dans le paragraphe 3 du chapitre 4 sur l'étude de la stabilité colloïdale d'un sol de silice en interaction avec des chaînes de PNIPAM en fonction de la température. L'agrégation des particules de silice ne se déroule que lorsque l'épaisseur de la couche de polymère précipité est suffisante pour contrebalancer la portée des forces électrostatiques. Dans ce même chapitre, il a été montré que la force ionique augmente lentement lorsqu'un sol de silice à pH 8,5 est chauffé à 98°C. Ainsi, au cours de l'étape de chauffage, la portée des forces électrostatiques diminue progressivement : les particules de silice recouvertes de chaînes de polymère précipité peuvent se rapprocher de plus en plus. Une fois en contact, les particules s'agrègent d'abord de manière réversible puisque les interactions polymère - polymère sont attractives, les polymères sont en mauvais solvant.

L'agrégation est ainsi avant tout contrôlée par les propriétés des chaînes de polymère lorsque celles-ci sont en mauvais solvant. Les interactions polymère - polymère étant alors attractives, un système contenant de gros globules formés de quelques longues chaînes de POE et un autre contenant de gros globules formés de nombreuses petites chaînes précipitées sont équivalents. La longueur d'une chaîne n'a pas d'effet.

#### *1.4. Effet de la force ionique initiale*

La force ionique initiale influe directement sur la cinétique d'agrégation et la géométrie des agrégats formés, comme le montrent les résultats expérimentaux détaillés dans le paragraphe 5 du chapitre 5.

Ces résultats permettent de confirmer ceux déjà obtenus avec les POE sans ajout initial de sel : la cinétique d'agrégation est directement contrôlée par le rapport entre la quantité totale de polymère par unité de surface et la portée des forces électrostatiques. Pour une quantité de polymère fixée, l'agrégation est d'autant plus rapide que la force ionique est élevée.

La force ionique initiale permet aussi de contrôler la dimension fractale des agrégats : sans ajout initial de sel, elle est de 1,5. Lorsque la force ionique initiale est de 0,05 M, la dimension fractale des agrégats est de 1,95. Les théories classiques d'agrégation prédisent la formation d'agrégats dont la dimension fractale est comprise entre 1,8 et 2,1 selon que la probabilité de collage de deux clusters est égale à 1 ou est très inférieure à 1 [8-10]. Les agrégats ayant une dimension fractale de 1,5 ne suivent donc pas ces schémas d'agrégation.

Ces agrégats ne sont obtenus que lorsque la force ionique initiale est la plus faible possible. Lors du chauffage, celle-ci augmente lentement et lorsqu'elle est suffisante, elle permet aux particules de s'agréger irréversiblement. L'agrégation se déroule donc en présence d'un potentiel attractif fort de faible portée, généré par la couche de polymère précipité, et d'un potentiel répulsif de longue portée et de plus faible intensité, généré par le potentiel de surface des particules. Lorsque la portée initiale du potentiel répulsif est beaucoup plus faible, les agrégats ont une dimension fractale classique.

Il n'est malheureusement pas possible de quantifier la diminution de la portée des forces électrostatiques pendant le chauffage puisque l'acide silicique est partiellement déprotoné et a tendance à former des oligomères dont la concentration n'est pas connue précisément.

## ***2. Proposition d'un mécanisme d'agrégation des particules***

L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'agrégation des particules de silice par l'utilisation de polymères thermosensibles permet de proposer un mécanisme. Celui-ci se déroule en plusieurs étapes plus ou moins rapides qui sont détaillées dans la suite.

### *2.1. Adsorption de la couche de polymère sur les particules de silice*

La première étape consiste à adsorber les chaînes de polymère sur les particules de silice. Comme les chaînes de POE peuvent se désorber avant de précipiter, la formation de la couche



de polymère adsorbé n'est peut être pas importante. Mais en laissant le temps au système de s'équilibrer, on s'assure de la reproductibilité des expériences. Cette étape est donc relativement longue, quelques heures sont nécessaires. Expérimentalement, les échantillons sont mis à agiter doucement 24 heures.

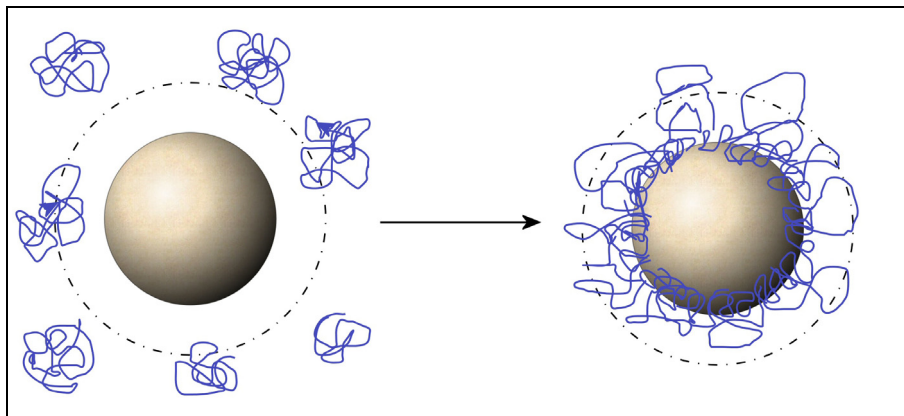


Figure 1 – Adsorption des chaînes de polymère sur les particules de silice. Le trait en pointillé représente la portée des répulsions électrostatiques.

## 2.2. Comportement des systèmes lors du chauffage à 98°C

Le comportement des systèmes lors du chauffage dépend du type de polymère utilisé. Dans le cas du PNIPAM, la précipitation des chaînes se déroule à environ 32°C, température qui ne détruit pas les liaisons hydrogènes entre le polymère et les sites Si-OH. On peut alors supposer que dans ce cas, la couche de polymère précipité est relativement homogène. Ce cas de figure est illustré sur la figure 2.

Le POE précipite à une température supérieure à 90°C : les liaisons hydrogène entre le polymère et les sites Si-OH peuvent donc se rompre avant que les chaînes ne précipitent. Les particules de silices ne sont alors pas entourées de polymère et la silice peut se dissoudre à chaud comme si le système ne contenait pas de polymère. L'augmentation de la concentration en acide silicique provoque par ailleurs une réduction de la qualité du solvant qui diminue la température de précipitation des chaînes. Les globules formés en solution sont hydrophobes et s'adsorbent préférentiellement à la surface des particules de silice. Un tel scénario favorise la formation d'une couche de polymère précipité inhomogène sur la surface des particules de silice et est schématisé sur la figure 3.

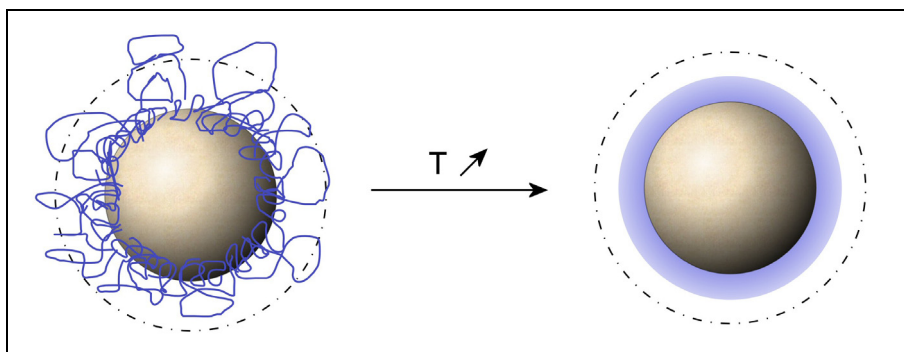


Figure 2 – Schéma de la précipitation des chaînes de PNIPAM sur la surface des particules de silice. Le trait en pointillé représente la portée des interactions électrostatiques.

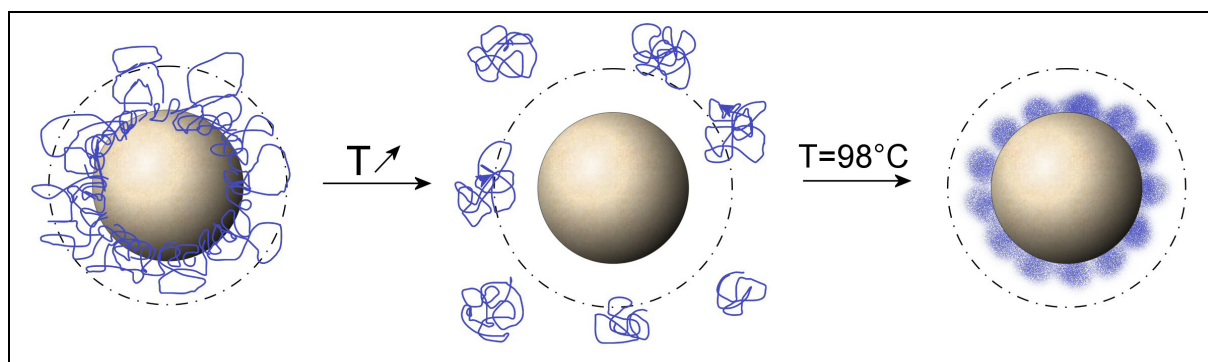


Figure 3 – Schéma de la précipitation des chaînes de POE sur la surface des particules de silice

### 2.3. Maintient des systèmes à 98°C et formation des agrégats de silice

En maintenant les systèmes à 98°C, l'augmentation de la solubilité de la silice et l'accélération des échanges entre la silice et l'acide silicique provoque une augmentation de la force ionique. Les mesures de conductivité en fonction du temps de chauffage présentées dans le chapitre 4 montrent que cette augmentation est relativement lente. Ceci provoque une diminution de la portée des répulsions électrostatiques et permet aux particules de silice de s'approcher. Celles-ci s'agrègent dès que la portée des forces électrostatiques est suffisamment réduite par rapport à l'épaisseur de la couche de polymère précipité. Ceci explique pourquoi les systèmes contenant peu de polymère de plus petite masse molaire n'ont jamais formé d'agrégats permanents : la couche de polymère précipité de ces systèmes est trop fine.

L'obtention d'agrégats rigides est obtenue grâce à l'hydrolyse et la condensation d'acide silicique sur les sites silanols. Il faut donc que les réactifs puissent traverser les couches de polymère précipité. Ceci ne peut se dérouler que si la couche de polymère est très inhomogène et laisse des zones de la surface disponible ou si la couche de polymère est perméable. Les couches

de POE sont *a priori* assez inhomogènes, comme décrit dans le paragraphe 1.2, et perméables puisqu'elles contiennent environ 40% d'eau.

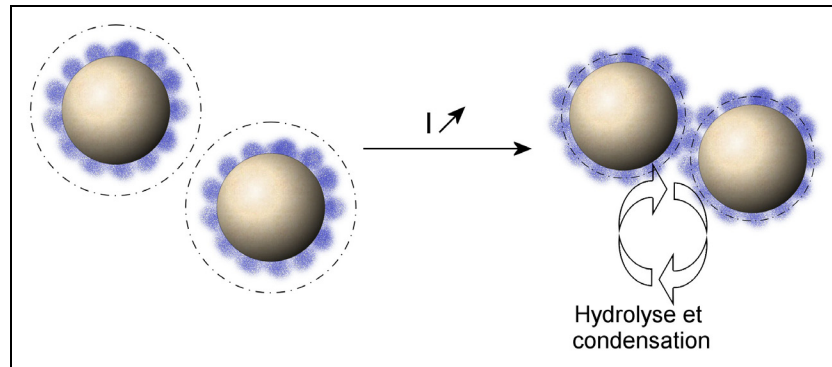


Figure 4 – Agrégation des particules de silice causée par l'augmentation de la force ionique

- **Origine de l'alignement**

Les résultats résumés dans le paragraphe 1.4 montrent que les agrégats ont une dimension fractale très faible lorsque la force ionique est la plus faible possible, *i.e.* lorsqu'un potentiel répulsif de faible intensité coexiste avec un potentiel attractif de courte portée. Réduire la portée des forces électrostatiques conduit à des agrégats ayant une dimension fractale de 1,95.

La cause exacte de ces valeurs n'est pas claire. Deux explications peuvent cependant être avancées. Si l'on part d'une particule de silice recouverte d'une couche de polymère précipité s'approchant d'un dimère de particules de silice, la trajectoire peut être aléatoire ou non. Si elle est aléatoire, les particules de silice doivent se réarranger au sein de l'agrégat avant que l'agrégat ne se rigidifie pour minimiser les répulsions électrostatiques et former des agrégats de dimension fractale égale à 1,5. Sans ce réarrangement, la dimension fractale des agrégats serait comprise entre 1,8 et 2,1 selon la probabilité de collage. Si la trajectoire, n'est pas aléatoire, alors la particule recouverte de polymère précipité s'approche préférentiellement selon la direction du dimère de particules s'adsorbant à l'extrémité de celui-ci.

Ces deux hypothèses sont illustrées sur la figure 5 et la figure 6 et n'ont malheureusement pas pu être vérifiées expérimentalement.

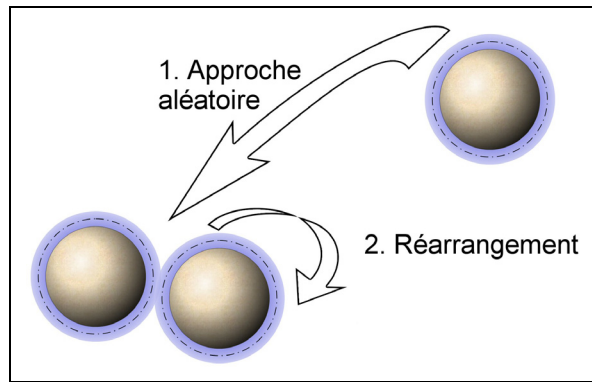


Figure 5 – Origine de l'alignement dans le cas d'une approche selon des trajectoires aléatoires

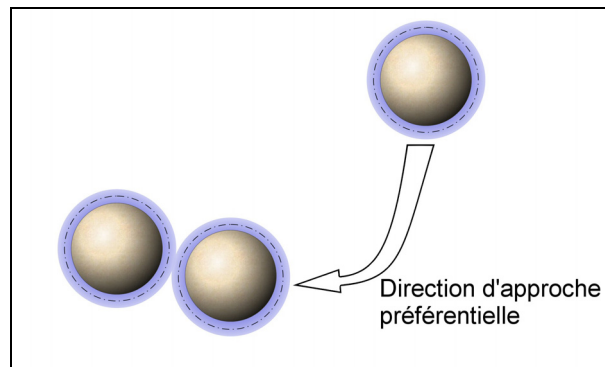


Figure 6 – Origine de l'alignement dans le cas d'approches selon des directions préférentielles.

## RÉFÉRENCES

---

1. Brinker C.J. and Sherer G.W., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Boston. Academic Press. 908.
2. Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, ed. Wiley-Interscience. 1979, New York. John Wiley & Sons.
3. Jolivet J.-P., Henry M., and Livage J., *Metal oxide chemistry and synthesis*. 2000, Chichester. John Wiley and sons.
4. Schonhoff M., Larsson A., Welzel P.B., and Kuckling D., *Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(32). p. 7800-7808.
5. F. Hofmeister, Zur Lehre von der Wirkung der Salze, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. (Leipzig)* **24** (1888) 247-260; *translated in* W. Kunz, J. Henle and B. W. Ninham, 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts: Franz Hofmeister's historical papers, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* **9** (2004) 19-37
6. Melosh N.A., Lipic P., Bates F.S., et al., *Macromolecules*, 1999. **32**(13). p. 4332-4342.
7. Melosh N.A., Davidson P., and Chmelka B.F., *Journal of the American Chemical Society*, 2000. **122**(5). p. 823-829.
8. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Nature*, 1989. **339**. p. 360-362.
9. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1990. **2**(13). p. 3093-3113.
10. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., *Physical Review A*, 1990. **41**(4). p. 2005-2020.

## CONCLUSION GENERALE

---

La contribution de ce travail dans la thématique de recherche générale sur la réalisation d'hybrides organiques/inorganiques est de montrer que la maîtrise des forces au sein d'un système colloïdales de particules sphériques nanométriques de silice en interaction avec des polymères thermosensibles permet de former des agrégats orientés permanents.

Trois polymères thermosensibles ont été testés dans ce but : la PVP, insoluble à des températures inférieures à 6°C, le PNIPAM, insoluble à des températures supérieures à 32°C et le POE, insoluble à des températures supérieures à environ 90°C dans l'eau. Ces trois polymères interagissent tous avec la silice par liaisons hydrogène. Pour chaque polymère, une large gamme de masses molaires a été balayée. Finalement, seules les chaînes de POE ont permis de former des agrégats permanents dont la structure ne dépend pas de la longueur des chaînes.

Ces expériences ont permis de mettre à jour quelques propriétés essentielles des chaînes de polymère pour former des agrégats permanents :

- le polymère doit avoir une LCST, *i.e.* il doit être insoluble lorsque la température est supérieure à une valeur seuil. Ceci permet de générer un potentiel attractif qui surmonte sans pour autant annihiler les interactions répulsives d'origine électrostatique entre les particules de silice,
- une fois précipité à la surface des particules de silice, la couche de polymère doit permettre aux silicates d'accéder à la surface de la silice et aux réactions d'hydrolyse et de condensation de se dérouler pour rendre les agrégats permanents.

Le caractère permanent des agrégats est la conséquence des variations de la solubilité de la silice avec la température et de l'hydrolyse et de la condensation constante de silicates à l'interface silice/eau. Ces réactions sont à l'origine du caractère permanent des agrégats de silice puisqu'elles permettent de lier deux particules adjacentes de manière covalente. Les couches de PNIPAM précipité ne contiennent pas d'eau, contrairement aux couches de POE, et ne facilitent donc pas

le transport ionique. Elles ne peuvent donc pas permettre au mécanisme de consolidation de se dérouler, aucun agrégat permanent n'a été obtenu.

Les agrégats obtenus avec les chaînes de POE sont bien alignés lorsque la force ionique est initialement faible et lorsqu'ils sont de petite taille. La courbe de diffusion de neutrons de ces agrégats, donnée dans le chapitre 5, peut ainsi être ajustée par le facteur de forme de 7 sphères alignées. Lorsque la taille des agrégats augmente, leur dimension fractale augmente et atteint 1,5. On forme donc *a priori* des objets constitués de petits agrégats linéaires agencés.

Le schéma d'agrégation permettant d'aboutir à cette dimension fractale décrit dans le chapitre 6 est donc différent des régimes universels modèles décrits dans la littérature [1-4]. La différence majeure entre nos systèmes et ceux décrits dans les études publiées provient de la coexistence d'un potentiel répulsif de longue portée généré par les charges des particules de silice et d'un potentiel attractif de courte portée généré par les chaînes de polymère précipité. En effet, en réduisant la portée des interactions répulsives par l'ajout de sel, la dimension fractale des agrégats augmente et atteint 1,95, valeur parfaitement cohérente avec les régimes universels d'agrégation.

Les agrégats se formant à des températures très élevées dans l'eau et sur un laps de temps élevé, il n'a pas été possible de suivre la formation des agrégats *in situ*. Les agrégats ont tous été caractérisés une fois les systèmes revenus à température ambiante. Il serait intéressant d'arriver à suivre la formation des agrégats et ainsi confirmer ou infirmer le schéma d'agrégation présenté dans le chapitre 6.

Le travail réalisé ici soulève également des questions sur le comportement des systèmes silice/polymère en fonction de la température qui restent en suspens. Ainsi, le chauffage de sols de silice doit certainement modifier le pH du milieu puisque les pKa des molécules d'acide silicique dépendent de la température. Le potentiel électrostatique de surface des particules de silice à 98°C doit donc aussi être différent de celui à température ambiante. Par ailleurs, la présence d'une couche de polymère précipité à la surface des particules de silice perturbe la distribution des contre-ions autour des particules chargées. Ceci doit modifier la portée des répulsions électrostatiques. Par ailleurs, nous ne savons pas si les chaînes de polymère se désorbent partiellement ou totalement lors du chauffage des systèmes silice/polymère puisque la liaison hydrogène, qui permet aux segments de polymère de s'adsorber sur les particules de silice, est énergétiquement faible. Tous ces aspects modifient la balance des forces entre les particules colloïdales.

Par ailleurs, il n'a pas été possible de mettre en évidence la nature du joint entre deux particules agrégées. Celui-ci peut être constitué soit de silice pure, soit d'un hybride silice/POE, comme le montrent les travaux de Melosh *et al.* [5,6].

Il n'a pas malheureusement pas été possible de répondre à ces questions. Pour tenter d'y répondre, l'idéal serait de travailler avec un système dans lequel le potentiel attractif, qui permet de surmonter le potentiel répulsif de longue portée nécessaire à l'alignement des particules, peut être généré sans augmenter fortement la température. Nous pourrions par exemple utiliser une famille de polymère, les Pluronic® (POP-b-POE-b-POP) qui ont une LCST contrôlée par la longueur respectives des blocs de poly(oxyde de propylène) et du bloc de poly(oxyde d'éthylène). L'inconvénient de ce type de polymère provient de la présence des blocs qui modifie la conformation des chaînes adsorbées et complexifie la compréhension du mécanisme de précipitation des chaînes.

L'obtention d'agrégats permanents à des températures plus faibles suppose également de trouver un mécanisme de consolidation qui se déroule à des températures plus faibles. Il ne pourra donc pas être basé simplement sur la dissolution d'une partie de la silice et son dépôt préférentiel aux joints de grain. On peut par exemple envisager l'ajout de silicates, mais ceci provoque une augmentation de la force ionique qui peut modifier la structure des agrégats. On peut aussi envisager de travailler avec un autre minéral qui a des propriétés chimiques similaires à celles de la silice mais grâce auquel on peut figer les agrégats de manière permanente à des températures inférieures à celle utilisée ici.



## RÉFÉRENCES

---

1. Meakin P., Physical Review Letter, 1983. **51**(13). p. 1119-1122.
2. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., Journal of Physics-Condensed Matter, 1990. **2**(13). p. 3093-3113.
3. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al., Physical Review A, 1990. **41**(4). p. 2005-2020.
4. Lin M.Y., Klein R., Lindsay H.M., et al., Journal of Colloid and Interface Science, 1990. **137**(1). p. 263-280.
5. Melosh N.A., Lipic P., Bates F.S., et al., Macromolecules, 1999. **32**(13). p. 4332-4342.
6. Melosh N.A., Davidson P., and Chmelka B.F., Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(5). p. 823-829.

# ANNEXE I : TECHNIQUES DE DIFFUSION DE RAYONNEMENT

## - SOMMAIRE -

---

<b>1. GENERALITES SUR LA DIFFUSION DE RAYONNEMENT .....</b>	<b>137</b>
<b>2. LA DIFFUSION DE LUMIERE.....</b>	<b>138</b>
2.1. Diffusion statique de lumière.....	139
2.2. Diffusion dynamique de lumière .....	141
2.3. Appareillage utilisé.....	142
<b>3. LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA).....</b>	<b>143</b>
3.1. Transformation des spectres bruts en unités d'intensité absolues.....	144
3.2. Appareillage .....	146
3.3. Facteurs de forme d'agrégats de sphères dures .....	146
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>149</b>



## ANNEXE I : TECHNIQUES DE DIFFUSION DE RAYONNEMENT

### 1. Généralités sur la diffusion de rayonnement

La diffusion de rayonnement est une technique de caractérisation très intéressante pour étudier les systèmes colloïdaux [1-3]. Le principe d'une expérience de diffusion consiste à envoyer sur l'échantillon une onde électromagnétique plane et à mesurer la répartition spatiale de l'onde diffusée. La direction incidente du rayonnement est repérée par le vecteur d'onde  $\mathbf{K}_0$ , le module de ce vecteur est égal à  $\lambda^{-1}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident. La direction du faisceau diffusé est repérée par le vecteur  $\mathbf{K}$ .

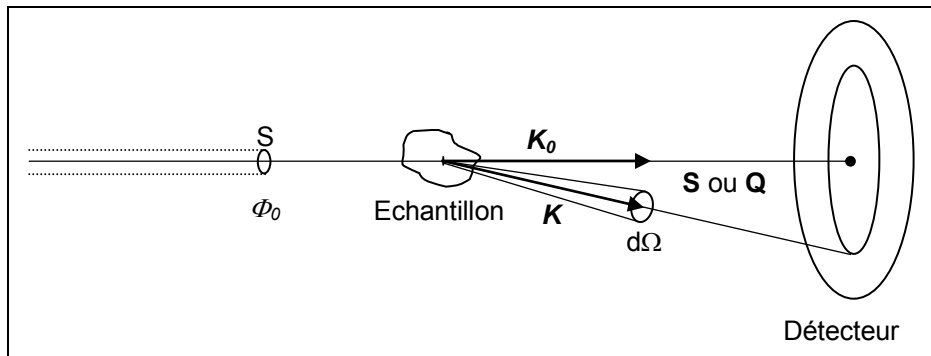


Figure 1 -Principe d'une expérience de diffusion de rayonnement.  $\mathbf{K}_0$  définit la direction du rayonnement incident,  $\mathbf{K}$  la direction du rayonnement diffusé.  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{Q}$  sont les vecteurs de diffusion.

Dans le cadre de la diffusion de neutrons aux petits angles et de la diffusion statique et dynamique de la lumière, les interactions onde/matière sont de nature élastique : le neutron ou le photon conserve son énergie après avoir été diffusé, de telle sorte que les vecteurs  $\mathbf{K}_0$  et  $\mathbf{K}$  sont égaux en norme. Le vecteur de diffusion  $\mathbf{S}$  est défini selon la relation  $\mathbf{S} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$  et a pour norme  $\frac{2n}{\lambda} \times \sin(\theta/2)$  où  $n$  est l'indice de réfraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident et  $\theta$  est l'angle de diffusion. On définit un autre vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ , obtenu à partir de  $\mathbf{S}$  selon la relation  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{S}$ . Ce vecteur a pour norme  $Q$ .

L'interaction rayonnement/matière repose sur l'absorption du photon ou du neutron, qui à son tour excite la matière. Celle-ci va alors relaxer, produisant une diffusion élastique ou inélastique du rayonnement. On définit alors une section efficace de diffusion  $\sigma$ , et :

- $d\sigma/d\Omega$ , la section efficace différentielle de diffusion, correspond à l'intensité diffusée à l'angle  $\theta$  dans l'angle solide  $d\Omega$ .
- $\sigma_T$ , la section totale de diffusion qui rend compte de la diffusion dans tout l'espace :

$$\sigma_T = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (1)$$

Pour un volume diffusant quelconque, la section efficace de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathcal{Q}) = C_i V \overline{\Delta\rho^2} F(\mathcal{Q}) \quad (2)$$

où : -  $C_i$  est une constante qui dépend du type de rayonnement,  $C_i = 1$  s'il s'agit

de neutrons et  $C_i = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left( \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \right)$  de la lumière ;

-  $V$  est le volume total diffusant ;

-  $\overline{\Delta\rho^2}$  est le facteur de contraste modulé par la fraction volumique de matière diffusante. Pour un système biphasique, il s'écrit

$\overline{\Delta\rho^2} = (\rho_1 - \rho_2)^2 \Phi_1 (1 - \Phi_1)$ ,  $\rho_1$  et  $\rho_2$  caractérisant chacune des phases ;

-  $F(\mathcal{Q})$  est une fonction dont la forme mathématique dépend du type de rayonnement et de la géométrie des particules diffusantes. En diffusion de lumière, si la taille des particules est inférieure à  $\lambda/20$ ,  $F(\mathcal{Q}) = 1$ .

Les rayons X interagissent avec les particules chargées de l'échantillon, à savoir les électrons et les protons. Ce type de rayonnement n'ayant pas été utilisé pendant cette thèse, nous ne détaillons pas ses caractéristiques.

## 2. La diffusion de lumière

Une onde plane lumineuse  $\mathbf{E}_0$  induit sur une molécule isolée de polarisabilité  $\alpha$  un moment dipolaire  $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0$  ; la molécule va alors émettre dans tout l'espace un champ électromagnétique  $\mathbf{E}_d$  proportionnel à  $\alpha$ . La diffusion de lumière est donc une technique sensible à la polarisabilité  $\alpha$  des atomes de l'échantillon. Notons que la section efficace différentielle de diffusion est souvent appelée le rapport de Rayleigh, et est notée  $R_\theta$ . Cette grandeur correspond à l'excès d'intensité diffusée par la solution par rapport au solvant pur.

## 2.1. Diffusion statique de lumière

La diffusion statique de lumière est une technique très utilisée pour caractériser un sol, à condition que celui-ci soit suffisamment dilué. Ceci permet de s'affranchir des problèmes dus à la diffusion multiple de lumière et de réduire les interactions entre les particules diffusantes.

En diffusion de lumière, le terme de contraste  $\overline{\Delta\rho^2}$  correspond aux fluctuations de polarisabilité, donc de constante diélectrique du milieu  $\overline{\Delta\epsilon^2}$ . Grâce à la théorie d'Einstein-Smoluchowski [4, 5], le rapport de Rayleigh  $R_\theta$  s'écrit :

$$R_\theta = \frac{d\sigma}{d\Omega} = 2C_i \frac{n^2}{N_A} \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \left( \frac{C}{1/M + 2A_2C} \right) \cdot F(Q) \quad (3)$$

$$\text{où : } - C_i = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left( \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \right) ;$$

- $n$  est l'indice de réfraction du solvant ;
- $N_A$  est le nombre d'Avogadro ;
- $C$  est la concentration en matière diffusante ;
- $\left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)$  est l'incrément d'indice de réfraction du solvant par rapport à la concentration en matière diffusante ;
- $M$  est la masse molaire des particules diffusantes ;
- $A_2$  est le second coefficient du viriel de la pression osmotique ;
- $F(Q)$  est une fonction dont la forme mathématique dépend du type de rayonnement et de la géométrie des particules diffusantes.

Si la taille des particules est inférieure à  $\lambda/20$ , seules les interférences interparticulaires sont à prendre en compte. Il ne suffit alors que de mesurer l'intensité diffusée à un angle, par exemple  $90^\circ$ . En effet, dans ce cas, il n'y a pas de dissymétrie entre l'intensité diffusée à  $45^\circ$  et celle diffusée à  $135^\circ$ . Dans ce cas, la fonction  $F(Q)$  est égale à 1. L'équation (3) est ainsi écrite sous la forme plus connue :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots \quad (4)$$

$$\text{où } K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 .$$

Le tracé de  $\frac{KC}{R_\theta}$  en fonction de  $C$  permet de remonter à  $A_2$  et à  $\frac{1}{M}$  en extrapolant à concentration nulle. Il n'est alors pas possible de remonter au rayon de giration des particules diffusantes. Ces résultats ne sont valables que pour des systèmes dans lesquels il n'y a pas d'interférences internes.

Dans le cas de macromolécules dont la taille est supérieure ou égale à  $\lambda/20$ , la connectivité des segments de ces macromolécules, qui agissent alors comme des centres diffusants, doit être prise en compte. Si les segments suivent une distribution gaussienne, la formule (4) doit être corrigée par un facteur  $P_{macromol}(\theta)$  qui est égal à :

$$P_{macromol}(\theta) = 1 - \frac{Q^2 R_g^2}{3} \quad (5)$$

où  $R_g$  est le rayon de giration des pelotes de macromolécules.

On obtient finalement, dans le cas de macromolécules diluées :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left( \frac{1}{M} + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots \right) \left( 1 + \frac{Q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (6)$$

#### • **Evaluation du rapport de Rayleigh $R_\theta$**

Expérimentalement, il est difficile d'évaluer directement le rapport de Rayleigh. Le toluène est alors utilisé comme référence. A 514,5 nm (longueur d'onde du laser utilisé), son rapport de Rayleigh vaut :  $R_{\theta, tol} = 0,333.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .  $R_\theta$  peut alors être calculé selon la formule :

$$R_\theta = \frac{(I_s - I_{solvant})}{I_{tol}} R_{\theta, tol} \quad (7)$$

- où :
- $I_s$  est l'intensité diffusée par la solution étudiée ;
  - $I_{solvant}$  est l'intensité diffusée par le solvant à un angle donné ;
  - $I_{tol}$  est l'intensité diffusée par le toluène au même angle.

#### • **Diagramme de Zimm**

Les grandeurs  $A_2$ ,  $R_g$  et  $M$  de la formule (6) sont déterminées à l'aide d'un diagramme de Zimm, *i.e.* une représentation de  $\frac{KC}{R_\theta}$  en fonction de  $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{C}{C_{max}}$ . L'extrapolation linéaire de cette représentation à concentration nulle et à angle nul permet de mesurer les grandeurs précitées. La figure 2 donne un exemple de diagramme de Zimm.

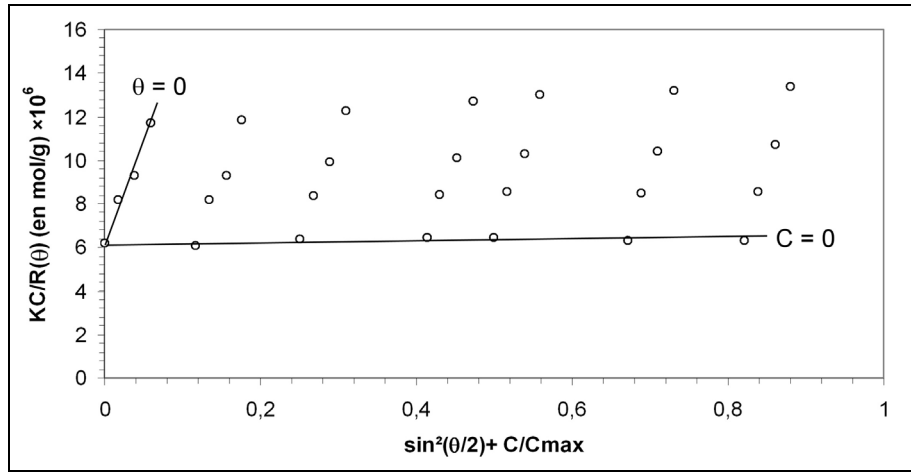


Figure 2 – Diagramme de Zimm du PNP150K

## 2.2. Diffusion dynamique de lumière

La diffusion statique de lumière s'intéresse à la valeur moyenne de l'intensité diffusée à une valeur de  $Q$  donnée. Si l'on observe plus précisément la courbe de l'intensité diffusée en fonction du temps, on voit que celle-ci fluctue autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'intensité sont dues aux fluctuations locales de concentration et de densité. L'étude mathématique du signal  $I(t)$  permet de calculer le coefficient de diffusion des particules diffusantes, et donc leur rayon hydrodynamique.

Une première étape de l'étude consiste à calculer la fonction d'auto-corrélation du signal et à la normaliser par l'intensité moyenne  $\langle I(t) \rangle$ . On obtient ainsi la fonction  $g_2$  :

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (8)$$

Dans le cas où les fluctuations d'intensité diffusée suivent une distribution gaussienne, la fonction  $g_2$  est reliée à la fonction d'auto-corrélation du champ électrique  $g_1$  via la relation de Siegert :

$$|g_1(\tau)|^2 = g_2(\tau) - \langle I^2 \rangle \quad (9)$$

où  $\langle I^2 \rangle$  est la moyenne temporelle du carré des intensités diffusées, égale à 1 dans le cas d'une distribution gaussienne des fluctuations d'intensité.

Si les fluctuations d'intensité ne sont dues qu'au mouvement Brownien des particules diffusantes, et que les particules sont monodispersées, on a :



$$g_1(\tau) \propto \exp(-DQ^2\tau) \quad (10)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion mutuelle qu'il faudra extrapoler à concentration nulle.

Dans le cas de solutions diluées :

$$D = D_0(1 + k_D C + \dots) \quad (11)$$

où  $k_D$  est le second coefficient de viriel dynamique.

La relation de Stokes-Einstein permet de calculer finalement le rayon hydrodynamique  $R_H$  des particules diffusantes :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (12)$$

- où :
- $k_B$  est la constante de Boltzmann ;
  - $T$  est la température ;
  - $\eta$  est la viscosité du solvant ;
  - $D_0$  est le coefficient de diffusion extrapolé à concentration nulle.

### 2.3. *Appareillage utilisé*

Les expériences ont été réalisées sur un système ALV couplé à un laser ion-argon Spectra Physics M2000 de longueur d'onde  $\lambda = 514,5$  nm polarisé verticalement.

Le faisceau laser est focalisé sur le centre de la cellule de diffusion grâce à un système optique {lentille + pinhole}. La cellule de diffusion cylindrique est placée au centre d'une cuve remplie de décaline, isoréfractive du verre, évitant ainsi les problèmes de réflexion du faisceau. Ce bain est thermostaté par une circulation externe au système. Le fuseau diffusé est collecté et amené à un photomultiplicateur (PM) par le biais d'une fibre optique monomode. La corrélation de photons est assurée par un auto-corrélateur ALV 500 multibit et multitau. Il est composé de 256 canaux répartis de manière logarithmique. Le corrélateur compte le nombre de pulses délivrés par le PM au temps  $t'$  pendant une période  $\Delta t$  et le multiplie par le nombre de pulses comptés sur la même période au temps  $t = k\Delta t$  qui correspond au temps de décalage. Ces produits sont ajoutés et mis dans le canal numéro  $k$ . L'opération est réalisée 106 fois et en parallèle pour les différents canaux.

Les mesures sont effectuées sur une gamme d'angles allant de  $30^\circ$  à  $140^\circ$ , ce qui correspond dans l'eau à une échelle spatiale comprise entre  $8.10^{-4}$  Å et  $3.10^{-3}$  Å.

### 3. La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

Les neutrons sont des particules élémentaires neutres de masse égale à  $1,67 \cdot 10^{-24}$  g. Leur énergie est égale à leur énergie cinétique, et la dualité onde/corpuscule définie par la relation de De Broglie [6] permet d'écrire :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (13)$$

- où :
- $h$  est la constante de Planck ;
  - $m$  est la masse du neutron ;
  - $v$  la vitesse du neutron ;
  - $E$  son énergie cinétique, égale à  $\frac{1}{2}mv^2$ .

Les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes, la diffusion de neutrons est donc une technique sensible à la longueur de cohérence des atomes de l'échantillon.

A partir de la relation (2), pour un volume diffusant quelconque, l'intensité diffusée en fonction de  $Q$  peut être écrite :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = n_e v (1 - n_e v) (\rho_1 - \rho_2)^2 F(Q) \quad (14)$$

- où :
- $n_e$  est le nombre de particules diffusantes par unité de volume ;
  - $v$  est le volume d'une particule diffusante ;
  - $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont, dans le cas de la diffusion de neutrons, la densité de longueur de cohérence du solvant et de la matière diffusante ;
  - $F(Q)$  est une fonction dont la forme mathématique dépend de la géométrie des particules diffusantes.

La densité de longueur de cohérence d'un composé chimique se calcule selon la formule :

$$\rho_i = \frac{\sum a_\alpha N_A}{v_i} \quad (15)$$

- où :
- $N_A$  est le nombre d'Avogadro ;
  - $a_\alpha$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $a$  ;
  - $v_i$  est le volume molaire du composé  $i$ .

La diffusion produite par des particules homogènes et identiques est le cas le plus aisé pour traiter un spectre de diffusion de rayonnement. Cependant, si la concentration en particules diffusantes augmente, des corrélations interparticulaires peuvent apparaître et le spectre de diffusion mesuré ne traduira plus seulement la diffusion d'une seule entité. En toute rigueur, ce

phénomène existe pour tous les systèmes. On peut alors écrire l'intensité diffusée sous la forme d'un produit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathcal{Q}) \propto C \cdot P(\mathcal{Q}) \cdot S(\mathcal{Q}) \quad (16)$$

- où :
- $C$  est la concentration en particules diffusantes,
  - $P(\mathcal{Q})$  est le facteur de forme des particules, égal à  $F(\mathcal{Q})/v$ ,
  - $S(\mathcal{Q})$  est le facteur de structure des particules, dont la forme mathématique est fonction de la géométrie des particules diffusantes et de la nature, de la force et de la portée des interactions interparticulaires.

L'enregistrement d'un spectre est caractérisé par les valeurs maximales et minimales de  $\mathcal{Q}$ ,  $\mathcal{Q}_{\min}$  et  $\mathcal{Q}_{\max}$ , permettant d'observer un système à des échelles de taille allant de  $\mathcal{Q}_{\min}^{-1}$  à  $\mathcal{Q}_{\max}^{-1}$ . Les corrélations interparticulaires s'observent à des distances d'autant plus grandes que l'échantillon est dilué. Dans la pratique, il est donc possible de diluer suffisamment l'échantillon de telle sorte que les corrélations interparticulaires soient négligeables dans la fenêtre  $\mathcal{Q}_{\min}^{-1} - \mathcal{Q}_{\max}^{-1}$  étudiée. L'intensité diffusée est alors directement proportionnelle à la fraction volumique de matière diffusante.

### 3.1. Transformation des spectres bruts en unités d'intensité absolues

L'intensité brute diffusée par un échantillon est fonction de paramètres propres à l'appareil utilisé. Cette intensité brute est fonction de :

- $\Delta\Omega$ , l'angle solide de détection, *i.e.* l'inverse de la surface du détecteur (en  $\text{m}^{-2}$ ) ;
- $I_0$ , le flux incident de neutrons (en  $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) ;
- $\mathcal{A}$ , la surface de l'échantillon dans le flux, *i.e.* la section du faisceau incident (en  $\text{cm}^2$ ) ;
- $\varepsilon$ , l'efficacité du détecteur (sans unité) ;
- $d$ , l'épaisseur de la cellule (en  $\text{cm}$ ) ;
- $(T_R)_{\text{éch}}$ , la transmission de l'échantillon (sans unité) ;
- $d\sigma/d\Omega$ , l'intensité absolue diffusée par l'échantillon, que l'on cherche (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Si l'on note  $I_{CV}$  l'intensité diffusée par la cellule vide et  $I_{\text{brute}}$  l'intensité diffusée mesurée, avec  $\chi_{CV}$  la contribution de la cellule vide, on a :

$$I_{\text{brute}} = \Delta\Omega \times I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon \times (T_R)_{\text{éch}} \times \left( d \times \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{éch}} + \chi_{CV} \right) \quad (17)$$

Soit  $(T_R)_{\text{éch}}$  la transmission de l'échantillon et  $(T_R)_{CV}$  celle du faisceau vide. Alors :

$$I_{CV} = \Delta\Omega \times I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon \times (T_R)_{CV} \times \chi_{CV} \quad (18)$$

Le terme  $I_{CV}$  est éliminé grâce à :

$$\frac{I_{brute}}{(T_R)_{\acute{e}cb}} - \frac{I_{CV}}{(T_R)_{CV}} = \Delta\Omega \times I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon \times d \times \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\acute{e}cb} \quad (19)$$

Enfin, le pré-facteur est éliminé en passant une cellule contenant de l'eau légère.

$$\frac{I_{H_2O}}{(T_R)_{H_2O}} - \frac{I_{CV}}{(T_R)_{CV}} = \Delta\Omega \times I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon \times d \times \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{H_2O} \quad (20)$$

Finalement, la correction apportée consiste à calculer :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\acute{e}cb} = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{H_2O} \times \frac{\left( \frac{I_{\acute{e}cb}}{d_{\acute{e}cb}(T_R)_{\acute{e}cb}} - \frac{I_{CV}}{d_{\acute{e}cb}(T_R)_{CV}} \right)}{\left( \frac{I_{H_2O}}{d_{H_2O}(T_R)_{H_2O}} - \frac{I_{CV}}{d_{\acute{e}cb}(T_R)_{CV}} \right)} \quad (21)$$

Pour les mesures à faible flux, il faut aussi soustraire le bruit électronique de toutes les intensités brutes.

- **Evaluation de**  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{H_2O}$

Le pré-facteur  $I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon$  peut être évalué en utilisant une plaque de plexiglas, qui atténue le faisceau. Il n'est pas possible de mesurer directement le flux de neutrons incidents, puisque celui-ci est trop important et abîmerait le détecteur. Pour évaluer la transmission de cette plaque, on utilise du graphite, qui diffuse fortement les neutrons. Ainsi :

$$(T_R)_{plexi} = \frac{I_{aveplexi}(\text{graphite})}{I_{sansplexi}(\text{graphite})} \quad (22)$$

$$I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon = \frac{(I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon)_{aveplexi}}{(T_R)_{plexi}} \quad (23)$$

L'intensité de l'eau légère s'exprime alors ainsi :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{H_2O} = \frac{\left( \frac{I_{H_2O}}{(T_R)_{H_2O}} - \frac{I_{CV}}{(T_R)_{CV}} \right)}{\Delta\Omega \times d_{H_2O} \times I_0 \times \mathcal{A} \times \varepsilon} \quad (24)$$

La moyenne en  $Q$  de cette quantité donne un pré-facteur par lequel il faut multiplier les résultats pour avoir des intensités en unités absolues.

### 3.2. *Appareillage*

Toutes les expériences de diffusion ont été effectuées sur des échantillons de silice et de polymère dans de l'eau. Les facteurs de contraste des différents composés indiquent que la silice contribue essentiellement au signal mesuré :

$$(\rho_{SiO_2} - \rho_{H_2O}) = 4,19 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2} \text{ et } (\rho_{POE} - \rho_{H_2O}) = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}.$$

Les échantillons ont été placés dans des cellules de quartz Hellma de 1 mm d'épaisseur. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées sur trois appareils :

- La première série d'expériences a été conduite sur le spectromètre PAXE du Laboratoire Léon Brillouin (CEA, LLB, Saclay). Le faisceau de neutrons, fourni par le réacteur Orphée, est collimaté plusieurs fois avant de rencontrer l'échantillon. La détection des neutrons diffusés s'effectue grâce à l'ionisation d'un gaz, le  $BF_3$ . Les électrons générés sont captés sur un détecteur constitué d'une matrice de  $64 \times 64$  pixels de 1 cm de côté. Les résultats sont traités grâce aux logiciels REGISO et PARESU et donnent à des intensités diffusées absolues, en  $cm^{-1}$ .
- La deuxième série d'expériences a été réalisée sur le spectromètre KWS-1 à l'IFF (Jülich, Allemagne). Le faisceau de neutrons, fourni par le réacteur Ella, est collimaté plusieurs fois avant de rencontrer l'échantillon. La détection des neutrons diffusés s'effectue grâce à l'ionisation du  $BF_3$ . Les électrons générés sont captés sur un détecteur constitué de  $128 \times 128$  pixels de  $60 \times 60 \text{ cm}^2$ . Les résultats sont traités sur place et donnent des résultats, en  $cm^{-1}$ .
- La dernière série d'expériences a été menée sur le spectromètre PAXY du Laboratoire Léon Brillouin (CEA, LLB, Saclay). Ce spectromètre est similaire à PAXE, sauf que le détecteur est constitué de  $128 \times 128$  cellules de 0,5 cm de côté. Les résultats sont également traités avec les logiciels REGISO et PARESU pour obtenir des intensités en unités absolues.

### 3.3. *Facteurs de forme d'agrégats de sphères dures*

Dans le cas où le facteur de structure est égal à 1, l'intensité diffusée correspond au facteur de forme des particules diffusantes, à une constante multiplicative près. Dans le cas d'un sol de sphères monodisperses de rayon  $R_s$ , celui-ci est égal à :

$$P_0(Q) = \left( 3 \frac{\sin(QR_s) - QR_s \cos(QR_s)}{(QR_s)^3} \right)^2 \quad (25)$$

Pour des agrégats constitués de  $m$  sphères de rayon  $R_s$ , le facteur de forme s'écrit [7] :

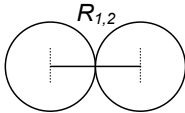
$$P_m(Q) = P_0(Q) \cdot \frac{1}{m^2} \left( m + 2 \cdot \sum_{j < j'}^m \frac{\sin(Q\Delta R_{j,j'})}{Q(\Delta R_{j,j'})} \right) \quad (26)$$

où : -  $m$  représente le nombre de sphères constituant l'agrégat ;

-  $\Delta R_{j,j'}$  représente la distance entre les centres des sphères  $j$  et  $j'$ .

Prenons quelques exemples pour illustrer cette formule :

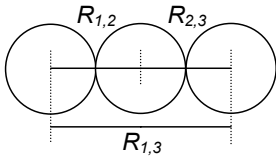
Dimère :



$$D = R_{1,2}$$

$$S_2(Q) = \frac{1}{2} S_0(Q) \cdot \left( 1 + \frac{\sin(QD)}{QD} \right)$$

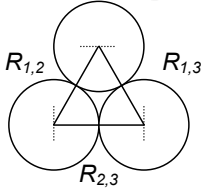
Trimère linéaire :



$$D = R_{1,2} = R_{2,3} = \frac{1}{2} R_{1,3}$$

$$S_3(Q) = \frac{1}{9} S_0(Q) \cdot \left( 3 + 4 \frac{\sin(QD)}{QD} + \frac{\sin(2QD)}{QD} \right)$$

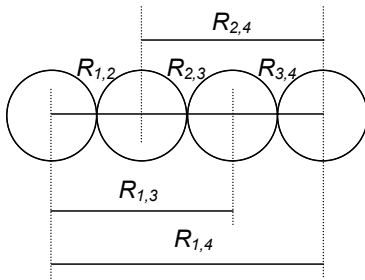
Trimère compact :



$$D = R_{1,2} = R_{2,3} = R_{1,3}$$

$$S_3(Q) = \frac{1}{9} S_0(Q) \cdot \left( 3 + 6 \frac{\sin(QD)}{QD} \right)$$

Tétramère linéaire :



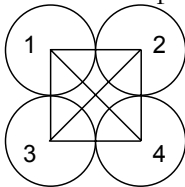
$$D = R_{1,2} = R_{2,3} = R_{3,4}$$

$$2D = R_{1,3} = R_{2,4}$$

$$3D = R_{1,4}$$

$$S_4(Q) = \frac{1}{16} S_0(Q) \cdot \left( 4 + 6 \frac{\sin(QD)}{QD} + 2 \frac{\sin(2QD)}{QD} + \frac{2}{3} \frac{\sin(3QD)}{QD} \right)$$

Tétramère compact :



$$D = R_{1,2} = R_{2,4} = R_{3,4} = R_{1,3}$$

$$\sqrt{2} D = R_{1,4} = R_{2,3}$$

$$S_4(Q) = \frac{1}{16} S_0(Q) \cdot \left( 4 + 8 \frac{\sin(QD)}{QD} + 4 \frac{\sin(Q\sqrt{2}D)}{Q\sqrt{2}D} \right)$$

Klein et al. [8], ont calculé le facteur de forme d'agrégats fractals rigides isotropes construits par simulation numérique, ils ont montré qu'il pouvait être correctement décrit par une fonction :

$$S_m(Q) = \left( 1 + \frac{8}{3D_f} x^2 + a_1 x^4 + a_2 x^6 + a_3 x^8 \right)^{\frac{D_f}{8}} \quad (27)$$

- où :
- $x = Q.R_g$ ,  $R_g$  étant le rayon de giration des sphères constitutives de l'agrégat ;
  - $D_f$  est la dimension fractale de l'agrégat ;
  - $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont des constantes.

Le principe consiste ensuite à ajuster ces fonctions aux courbes expérimentales.

## RÉFÉRENCES

---

1. Brown W., *Light scattering : principles and development*. 1996, New York. Oxford University Press.
2. Espinat D., Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1990. **45**(6).
3. Berne B. and Pecora R., *Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. 2000, New York. Mineola.
4. Hansen J.P. and McDonald I.R., *Theory of simple liquids*. 1976. Academic Press.
5. Watts R.O. and McGee I.J., *Liquid state chemical physics*. 1976. John Wiley and Sons.
6. Eberhart J.-P., *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*. 1976, Paris. Doin.
7. Gimel J.C., *Gélification par processus d'agrégation - Etude théorique: Simulation numérique par la méthode de Monte Carlo - Etude expérimentale : Agrégation thermique de la  $\beta$ -lactoglobuline*, 1993, Paris VII, Paris XI et ENSIA: Paris.
8. Lin M.Y., Klein R., Lindsay H.M., et al., Journal of Colloid and Interface Science, 1990. **137**(1). p. 263-280.



## ANNEXE II : L'ELLIPSOMETRIE

### - SOMMAIRE -

---

1. UNE SEULE INTERFACE .....	153
2. ETUDE D'UN WAFER DE SILICIUM NU – CAS D'UNE MONOCOUCHE TRANSPARENTE ..	154
3. CAS DE DEUX COUCHES TRANSPARENTES .....	156
4. CAS D'UNE COUCHE DE POLYMERE ADSORBE SUR UN WAFER DANS L'EAU .....	158
5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	159
RÉFÉRENCES .....	161



## ANNEXE II : L'ELLIPSOMETRIE

L'ellipsométrie est une technique optique dont le principe repose sur la mesure de la variation de l'état de polarisation avant et après réflexion sur une surface plane. L'application des relations de Fresnel aux différentes interfaces du système permet de déterminer certaines caractéristiques du système. Ainsi, il est possible d'obtenir :

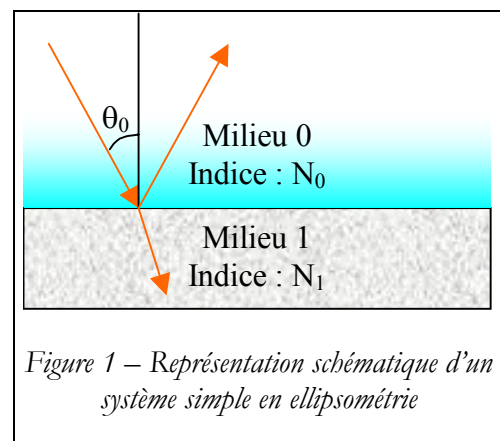
- soit l'indice de réfraction de la surface réfléchissante si celle-ci n'est pas recouverte d'une couche de polymère,
- soit l'épaisseur et l'indice et l'épaisseur du film de polymère adsorbé.

L'ouvrage rédigé par Azzam et Bashara [1] donne une revue détaillée des différentes techniques et du principe.

### 1. Une seule interface

Lorsqu'on envoie une onde plane sur une surface réfléchissante, la réflexion modifie l'état de la lumière. L'appareil que nous utilisons (Sentech SE400 à polariseur/analyseur tournant) mesure l'état de polarisation après réflexion grâce à un analyseur tournant. Pour décrire cette modification, on introduit les coefficients de réflexion parallèle au plan d'incidence  $R_p$  et perpendiculaire à ce même plan  $R_s$ , calculés en utilisant les relations de Fresnel.

Un système simple est illustré sur la figure 1 : il s'agit d'une interface séparant deux milieux d'indices respectifs  $N_0$  (réel, le milieu n'est pas absorbant) et  $N_1 = n_1 - j \times k_1$ . Un rayon laser de longueur d'onde  $\lambda$  polarisé linéairement à un rayon d'incidence  $\theta_0$  est envoyé sur l'interface. D'après les relations de Fresnel, les coefficients de réflexion de l'interface 0/1 dans les directions parallèle  $r_{01}^p$  et perpendiculaire  $r_{01}^s$  sont définis



par :

$$r_{01}^P = \frac{E_{01r}^P}{E_{01i}^P} = \frac{n_1 \cos(\theta_0) - n_0 \cos(\theta_1)}{n_1 \cos(\theta_0) + n_0 \cos(\theta_1)} \quad (\text{A2.1})$$

$$r_{01}^S = \frac{E_{01r}^S}{E_{01i}^S} = \frac{n_0 \cos(\theta_0) - n_1 \cos(\theta_1)}{n_0 \cos(\theta_0) + n_1 \cos(\theta_1)} \quad (\text{A2.2})$$

où : -  $E_{01r}^P = |E_{01r}^P| \exp(j\delta_r^P)$  est la composante perpendiculaire de l'onde électromagnétique après réflexion,

-  $E_{01i}^P = |E_{01i}^P| \exp(j\delta_i^P)$  est la composante perpendiculaire de l'onde électromagnétique avant réflexion,

-  $E_{01r}^S = |E_{01r}^S| \exp(j\delta_r^S)$  est la composante parallèle de l'onde électromagnétique après réflexion,

-  $E_{01i}^S = |E_{01i}^S| \exp(j\delta_i^S)$  est la composante parallèle de l'onde électromagnétique avant réflexion.

-  $\theta_i$  est l'angle de réfraction, déterminé par la relation de Snell-Descartes :  
 $n_0 \sin(\theta_0) = n_1 \sin(\theta_1)$ .

Le faisceau incident initialement polarisé linéairement se polarise elliptiquement après réflexion sur l'interface. Lors de la réflexion, l'onde subit un déphasage  $\Delta$  entre les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique associé à la lumière et le rapport de leurs amplitudes change d'un facteur  $\tan(\psi)$ . L'ellipsomètre mesure directement les deux angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$ .

L'ellipticité  $\rho$  est alors définie selon :

$$\rho = \frac{r_{01}^P}{r_{01}^S} \text{ et } \rho = \tan(\psi) \exp(j\Delta) \quad (\text{A2.3})$$

## 2. Etude d'un wafer de silicium nu – Cas d'une monocouche transparente

Dans la pratique, nous utilisons un wafer de silicium sur lequel le polymère peut s'adsorber. La figure 2 schématise un wafer nu. La couche de silicium natif est recouverte d'une couche de silice  $\text{SiO}_2$  ayant une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm.

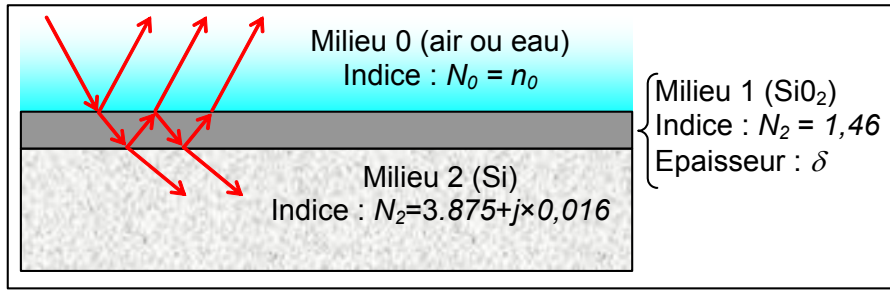


Figure 2 – Représentation schématique d'un wafer de silicium nu.  
Les indices de réfraction donnés sont à 632,8 nm et à température ambiante.

Le silicium étant absorbant ( $k_2 = 0,016$ ) l'onde réfractée dans ce milieu ne se propage que sur quelques nanomètres. Il est important de choisir un angle d'incidence proche de l'angle de Brewster du substrat. L'angle de Brewster d'un substrat correspond à l'angle d'incidence pour lequel le coefficient de réflexion perpendiculaire  $r_{01}^P$  est nul. En effet, la variation du terme  $\Delta$  avec l'épaisseur de la couche intermédiaire est importante dans ce domaine d'angle d'incidence. Dans l'air, l'angle de Brewster d'un substrat en silicium ( $N = 3,875 - j \times 0,016$ ) dans l'air est d'environ  $75^\circ$  et dans l'eau, cet angle est de  $71^\circ$ . L'ellipsomètre ne permettant de choisir un angle d'incidence qu'avec des incréments de  $5^\circ$ , les expériences sont réalisées à un angle de  $70^\circ$ .

Le but de l'expérience est de déterminer avec précision l'épaisseur de la couche de silice  $\text{SiO}_2$ . Il nous faut donc appliquer les relations de Fresnel aux angles ellipsométriques mesurés par l'appareil. Dans ce cas, le système contient 3 couches (milieu ambiant, silice et silicium) et deux interfaces (01 et 12). Le calcul de l'état de polarisation de l'onde réfléchi doit donc à la fois tenir compte des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire (cf. formule (A2.1) et (A2.2)) et des coefficients de transmission parallèle et perpendiculaire aux différentes interfaces. Ces coefficients sont définis ainsi :

$$t_{01}^P = \frac{E_{01t}^P}{E_{01i}^P} = \frac{2n_0 \cos(\theta_0)}{n_1 \cos(\theta_0) + n_0 \cos(\theta_1)} \quad (\text{A2.4})$$

$$t_{01}^S = \frac{E_{01t}^S}{E_{01i}^S} = \frac{2n_0 \cos(\theta_0)}{n_0 \cos(\theta_0) + n_1 \cos(\theta_1)} \quad (\text{A2.5})$$

où : -  $E_{01t}^P = |E_{01t}^P| \exp(j\delta_t^P)$  est la composante perpendiculaire de l'onde électromagnétique après transmission,  
-  $E_{01i}^P = |E_{01i}^P| \exp(j\delta_i^P)$  est la composante perpendiculaire de l'onde électromagnétique avant transmission,

- $E_{01t}^S = |E_{01t}^S| \exp(j\delta_t^S)$  est la composante parallèle de l'onde électromagnétique après transmission,
- $E_{01i}^S = |E_{01i}^S| \exp(i\delta_i^S)$  est la composante parallèle de l'onde électromagnétique avant transmission.
- $\theta_t$  est l'angle de réfraction, déterminé par la relation de Snell-Descartes :  
 $n_0 \sin(\theta_0) = n_1 \sin(\theta_1)$ .

En calculant les coefficients de réflexion globaux résultants du système à trois couches [2], on obtient une écriture théorique de  $\rho$  :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p X}{1 + r_{01}^p r_{12}^p X} \times \frac{1 + r_{01}^s r_{12}^s X}{r_{01}^s + r_{12}^s X} \quad (\text{A2.6})$$

- où :
- $r_{ij}^p$  et  $r_{ij}^s$  sont, respectivement, les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire à l'interface  $ij$ ,
  - $X = \exp(-j \frac{4\pi n_0 \cos(\theta_0) \delta}{\lambda})$
  - $\delta$  est l'épaisseur du film de silice,
  - $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau laser.

Pour chaque système, il est donc possible de calculer une valeur théorique de  $\psi$  et de  $\Delta$  :

$$\psi = \arctan\left(\left|\frac{R_p}{R_s}\right|\right) \text{ et } \Delta = \arg\left(\frac{R_p}{R_s}\right) \quad (\text{A2.7})$$

### 3. Cas de deux couches transparentes

La figure 3 illustre un système comprenant deux couches transparentes. Les réflexions multiples aux différentes interfaces complexifient le traitement mathématique. Par ailleurs, en ellipsométrie, les angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  sont mesurés. Seuls deux grandeurs peuvent donc être calculées dans un système comportant deux couches transparentes.

Le logiciel livré avec l'ellipsomètre ne permet pas de calculer les épaisseurs dans le cas de mesures *in situ*. L'inversion des équations ellipsométriques, permettant de calculer les épaisseurs, a été faite avec Maple selon les calculs décrit dans la suite.

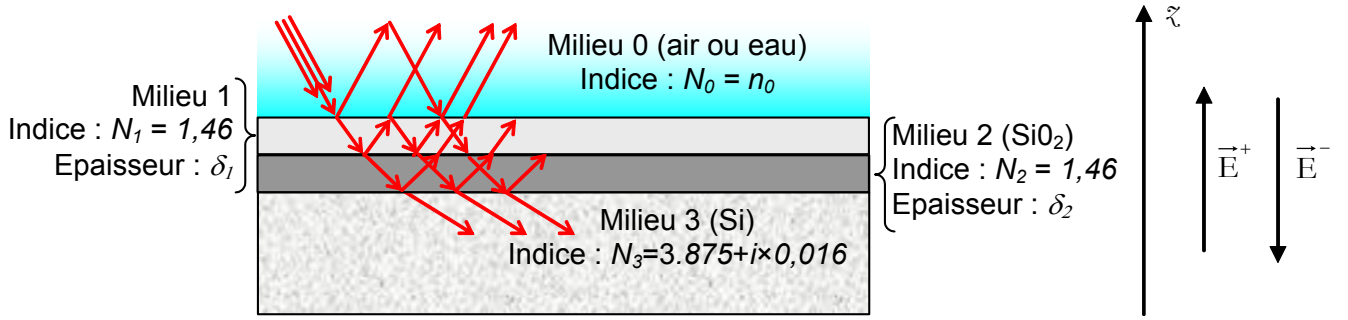


Figure 3 – Représentation schématique d'un wafer de silicium nu recouvert d'une monocouche transparente.  
Les indices de réfraction donnés sont à 632,8 nm et à température ambiante.

Le calcul de l'ellipticité théorique  $\rho$  par la méthode exposée dans le paragraphe 2 devient vite fastidieuse. Une méthode plus élégante repose sur l'utilisation des matrices  $2 \times 2$  [2]. Le champ électrique dans la direction de l'axe  $z$  est noté  $\vec{E}^+$ , celui dans le sens opposé  $\vec{E}^-$ . Ainsi, il vient :

$$\begin{bmatrix} E^+(z_0) \\ E^-(z_0) \end{bmatrix} = I_0 L_1 I_1 L_2 \begin{bmatrix} E^+(z_2) \\ E^-(z_2) \end{bmatrix} \quad (A2.8)$$

Les matrices  $I_i$  et  $L_i$  sont définies selon, avec l'indice  $i$  représentant la  $i^{\text{ème}}$  couche :

$$I_i = \frac{1}{t_{i,i+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{i,i+1} \\ r_{i,i+1} & 1 \end{bmatrix} \quad (A2.9)$$

$$L_i = \begin{bmatrix} \exp\left(j \times \frac{2\pi}{\lambda} \delta_i n_i \cos(\theta_i)\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-j \times \frac{2\pi}{\lambda} \delta_i n_i \cos(\theta_i)\right) \end{bmatrix} \quad (A2.10)$$

où : -  $r_{i,i+1}$  est le coefficient de réflexion à l'interface  $i / i+1$  (cf. formules (A2.1) et (A2.2))

-  $t_{i,i+1}$  est le coefficient de transmission à l'interface  $i / i+1$  (cf. formules (A2.4) et (A2.5))

Finalement, il vient :

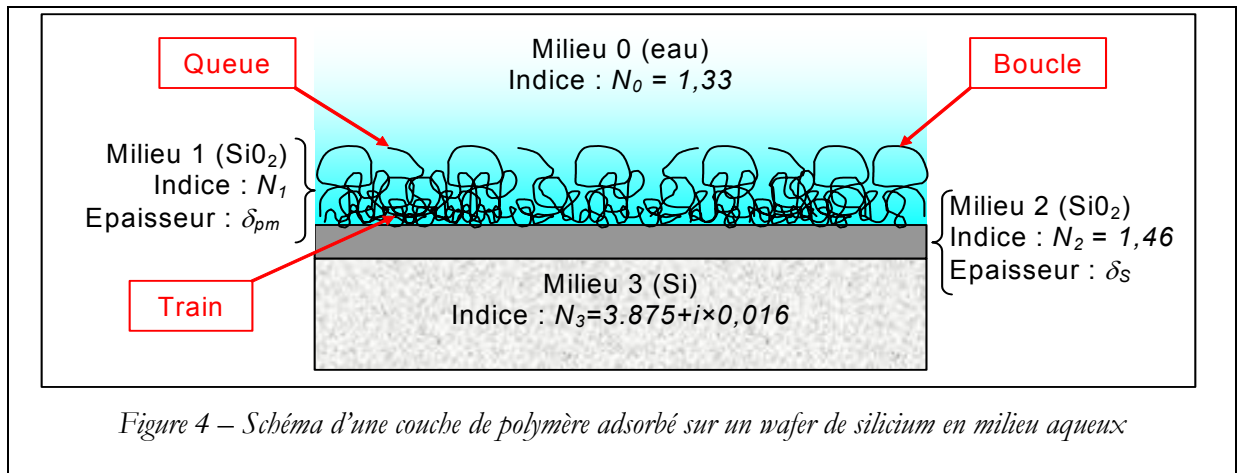
$$\begin{bmatrix} E^+(z_0) \\ E^-(z_0) \end{bmatrix} = I_0 L_1 I_1 L_2 \begin{bmatrix} 1 \\ t_{2,3} \\ r_{2,3} \\ t_{2,3} \end{bmatrix} \quad (A2.11)$$

Les formules (A2.8) à (A2.11) sont valables dans les directions parallèles et perpendiculaires aux interfaces. On obtient ainsi  $E_p^+(\xi_0)$ ,  $E_s^+(\xi_0)$ ,  $E_p^-(\xi_0)$  et  $E_s^-(\xi_0)$ . Finalement, l'ellipticité  $\rho$  est calculée selon :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \text{ avec } R_p = \frac{E_p^-(\xi_0)}{E_p^+(\xi_0)} \text{ et } R_s = \frac{E_s^-(\xi_0)}{E_s^+(\xi_0)} \quad (\text{A2.12})$$

#### 4. Cas d'une couche de polymère adsorbé sur un wafer dans l'eau

L'adsorption d'une couche de polymère sur un wafer de silicium nu rend le système beaucoup plus complexe. La figure 4 schématise un tel système.



La complexité vient de la structure de la couche de polymère : elle est composée de trains, de boucles et des queues. La zone de la couche de polymère contenant les segments est assez concentrée et la zone de cette couche contenant les boucles et les queues ne l'est pas.

L'ellipsométrie est une technique optique sensible au contraste d'indice : pour différencier deux couches adjacentes, il faut que leurs indices de réfraction soient suffisamment distincts. Or, l'indice des polymères purs est typiquement de l'ordre de 1,5, l'indice de la couche de silice est de 1,46 et l'indice de l'eau est de 1,33. D'après les travaux de De Gennes, le profil de concentration massique d'une couche de polymère adsorbée, et donc son profil d'indice de réfraction, en fonction de la distance à la surface  $\xi$  suit une loi en  $\xi^{-4/3}$  [3]. L'ellipsométrie n'est donc pas sensible à l'intégralité de la couche de polymère.

Un modèle physiquement proche de notre système d'étude doit donc comporter quatre couches (eau, polymère, silice et silicium), avec une couche de polymère possédant un gradient d'indice et rugueuse. Charmet et De Gennes ont proposé un modèle mathématique prenant en compte cette rugosité [4]. Un tel modèle couplé au gradient d'indice et aux 4 couches du système rend cependant le traitement mathématique global beaucoup plus complexe.



De nombreuses études d'adsorption de couches de polymère ont été publiées ces dernières années [5-12]. Dans ce cas, la stratégie généralement employée pour inverser les équations ellipsométriques consiste à modéliser la couche de polymère par une succession de couches optiques d'indice croissant. Cette approche a pour avantage de mieux tenir compte du gradient de concentration en segments au sein de la couche de polymère adsorbé mais a pour inconvénient majeur d'introduire un certain nombre de paramètres mathématiques supplémentaires. Il est ainsi nécessaire de choisir le nombre de couches utilisées, leurs épaisseurs et leurs indices respectifs.

Comme la limite de sensibilité de la technique est déjà atteinte (faible différence d'indice entre les différentes couches et couches fines), nous choisissons de traiter les angles ellipsométriques avec un modèle comportant deux couches transparentes et de ne pas subdiviser la couche de polymère en sous-couches d'indice croissant. Ce choix a pour conséquence de sous évaluer l'épaisseur de la couche de polymère.

## 5. *Protocole expérimental*

Comme discuté dans le paragraphe précédent, nous choisissons de travailler avec un modèle simple. Nous choisissons donc de ne tenir compte ni du gradient de concentration au sein de la couche de polymère, ni de la rugosité de la couche de polymère. Le modèle décrit dans le paragraphe 2 permet de calculer l'épaisseur de la couche de silice avant adsorption et celui décrit dans le paragraphe 3 permet de calculer celle de la couche de polymère.

En pratique, on mesure donc d'abord les angles ellipsométriques obtenus avec la couche de silice du wafer sans polymère. Ceci permet de connaître précisément l'épaisseur de la couche de silice. Les angles ellipsométriques de la silice recouverte de polymère sont mesurés dans un second temps et permettent de calculer l'épaisseur de la couche de polymère.

Les résultats permettent de calculer  $\Gamma$ , la quantité adsorbée par unité de surface, grâce à la formule de de Feijter [13] :

$$\Gamma = \frac{\delta(N_1 - N_0)}{\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{T,\lambda}} \quad (\text{A2.13})$$

- où :
- $N_0$  et  $N_1$  sont respectivement les indices de réfraction du milieu (ici l'eau,  $N_0 = 1,33$ ) et de la couche de polymère,
  - $\delta$  est l'épaisseur de la couche de polymère mesurée,

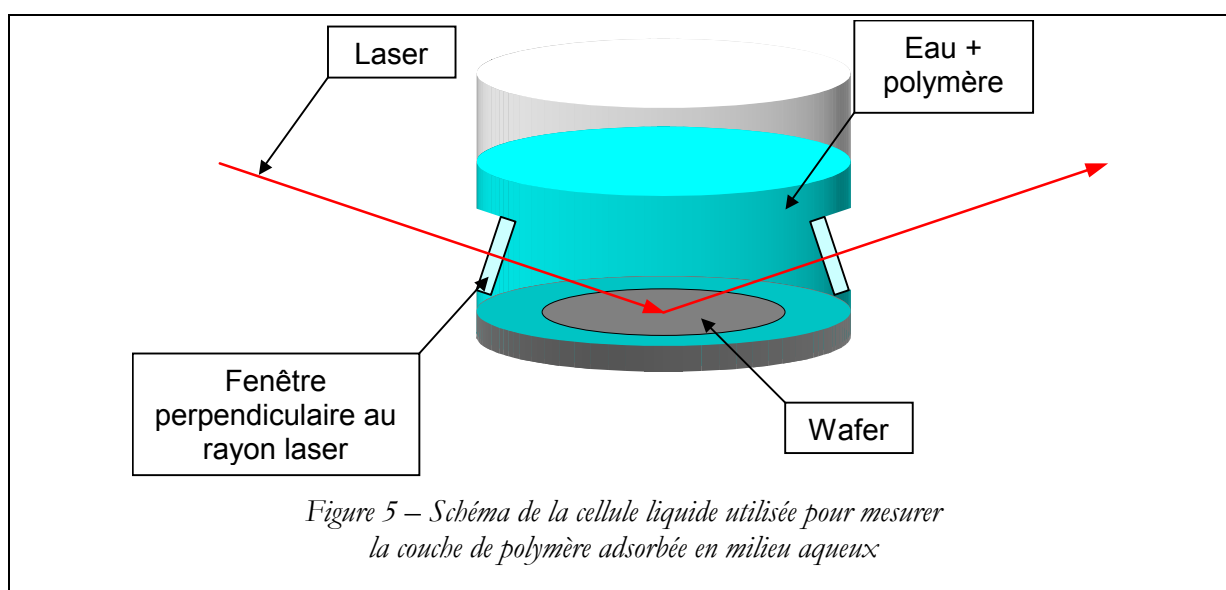
$-\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{T,\lambda}$  est la variation de l'indice du milieu ambiant en fonction de la

concentration en polymère. Dans le cas des POE,  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{T,\lambda} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$

La valeur de G calculée est comparée à celle obtenue par le tracé des isothermes adsorptions.

### • Dispositif expérimental

Voulant travailler en milieu aqueux, nous plaçons le wafer dans une cellule liquide, schématisée sur la figure 5. La paire de fenêtres permet de travailler à un angle d'incidence de  $70^\circ$ .



Chaque cinétique d'adsorption est mesurée selon le même protocole :

1. On mesure d'abord les angles ellipsométriques du wafer nu en dehors de la cellule liquide. Ce couple de valeurs nous permet de connaître l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2$  sur le wafer de silicium.
2. On place le wafer dans la cellule liquide que l'on positionne sur la table support de l'ellipsomètre. Les angles ellipsométriques du wafer dans la cellule liquide vide sont mesurés : ceux-ci doivent être les mêmes que ceux mesurés en 1.
3. On remplit la cellule liquide de 45 mL d'eau MilliQ dont le pH a été ajusté à 8,5 avec un peu de soude concentrée.
4. On mesure de nouveau les angles ellipsométriques. L'épaisseur de la couche de silice calculée doit être la même que celle obtenue précédemment.
5. ajoute 5 mL d'une solution de polymère concentrée sont ajoutés et on mesure les angles ellipsométriques toutes les 3 secondes.

## RÉFÉRENCES

---

1. Azzam R.M.A. and Bashara N.M., *Ellipsometry and polarized light*. 1989, Amsterdam. North Holland.
2. Bernoux F., Piel J.-P., Lecat J.-H., and Stehlé J.L., *Ellipsométrie*, in *Traité Mesures et Contrôles, Techniques de l'Ingénieur*. p. 1-16.
3. de Gennes P.G., *Macromolecules*, 1981. **14**. p. 1637-1644.
4. Charmet J.C. and de Gennes P.G., *J. Opt. Soc. Am.*, 1983. **73**(12). p. 1777-1784.
5. Sennerfors T., Fröberg J.C., and Tiberg F., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000. **228**. p. 127-134.
6. Muller D., Malmsten M., Tanodekaew S., and Booth C., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000. **228**. p. 317-325.
7. Schwarz S., Eichhorn K.-J., Wischerhoff E., and Laschewsky A., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999. **159**. p. 491-501.
8. Stemme S., Odberg L., and Malmsten M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999. **155**. p. 145-154.
9. Santore M.M. and Fu Z., *Macromolecules*, 1997. **30**. p. 8516-8517.
10. Fu Z. and Santore M.M., *Langmuir*, 1997. **13**. p. 5779-5781.
11. Tiberg F., Jönsson B., Tang J.-a., and Lindman B., *Langmuir*, 1994. **10**. p. 2294-2300.
12. Tiberg F. and Landgren M., *Langmuir*, 1993. **9**. p. 927-932.
13. de Feijter J.A., Benjamins J., and Veer F.A., *Biopolymers*, 1978. **17**(7). p. 1759-1772.



## RESUME :

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux interactions entre des nanoparticules de silice et des polymères thermosensibles dans le but de construire des agrégats linéaires. Trois familles de polymères ont été utilisées : la poly(vinylpyrrolidone) (PVP), le poly(oxyde d'éthylène) et le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM). Ces polymères sont thermosensibles : au-dessous (pour la PVP) ou au-dessus (pour le POE et le PNIPAM) d'une température critique, les chaînes de polymère sont hydrophobes et précipitent. La précipitation des polymères aux interfaces silice/eau génère un potentiel attractif qui peut être suffisant pour compenser les forces électrostatiques répulsives entre les particules de silice. L'exploitation combinée de la précipitation des chaînes et de la chimie de la silice permet d'agréger les particules de silice et de rigidifier ces agrégats. Un potentiel électrostatique de surface fort ( $\text{pH}=8,5$ ) et une force ionique initiale des système faible ( $I \sim 10^{-3} \text{ M}$ ) permet de former des agrégats alignés lorsqu'ils sont petits et ayant une dimension fractale de 1,5 lorsqu'ils sont gros. Les agrégats ont été caractérisés par une étude complémentaire en microscopie électronique à transmission et en diffusion de neutrons aux petits angles.

Mots-clés : polymères thermosensibles, silice, agrégation, agrégats linéaires, matériaux hybrides, diffusion de rayonnement, microscopie électronique à transmission.

## ABSTRACT:

This study deals with the fine-tuning of the interactions between silica nanoparticles and thermoresponsive polymers in order to build permanent rigid linear aggregates. Three polymers were used: poly(vinylpyrrolidone) (PVP), poly(ethylene oxide) (PEO), and poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM). These polymers are thermoresponsive, they become hydrophobic and collapse above (*e.g.* PEO and PNIPAM) or below (*e.g.* PVP) a critical temperature. The collapse of the polymer chains at the surface of the silica particles generates an attractive potential that can overcome the repulsive electrostatic forces between the silica particles under certain circumstances. The combined use of the thermoresponsiveness of these polymers and the chemistry of silica enables us to build permanent rigid aggregates. Small linear aggregates are obtained when the electrostatic surface potential ( $\text{pH}=8.5$ ) is high and the initial ionic strength is low ( $I \sim 10^{-3} \text{ M}$ ). Larger aggregates have a fractal dimension of 1.5. These aggregates have been characterised using two complementary techniques: transmission electron microscopy and small angle neutron scattering.

Keywords: thermoresponsive polymers, silica, aggregation, linear aggregates, hybrid materials, scattering techniques, transmission electron microscopy.