

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Présentée par :

Djamal ZERROUKI

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

ASSEMBLAGES COLLOÏDAUX ORGANISES

Soutenue publiquement le 19 Décembre 2007

Devant le jury composé de :

M^{me} Valérie CABUIL

M. Andrew Griffiths

M. Pascal PANIZZA

M. David J Pine

M. Paul M Chaikin

M. Jérôme Bibette

M. Jean Baudry

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Remerciements :

En tout premier lieu, je tiens à remercier Jérôme Bibette et Jean Baudry.

Jérôme Bibette, pour l'enthousiasme communicatif avec lequel il excelle à faire partager ses idées. Il m'a accueilli dans son laboratoire, il a su m'encourager tout au long de ma thèse, et il m'a toujours laissé une grande liberté.

*Jean Baudry, pour les longues et nombreuses discussions que nous avons eues ensemble,
Et pour sa disponibilité.*

Je souhaiterais ensuite remercier les membres de mon jury : Valérie Cabuil pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, Pascal Panizza et Andrew Griffiths pour avoir accepté avec la tâche de rapporteur, David Pine, Paul Chaikin pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Merci à : Sébastien Abramson , Emanuel Bertrand, Coraline Brangbour, Geneviève Vetter
Nicolas Bremond, Enric, Isabelle, Audrey, Lise, Julie Guery, Laetitia, Jacque, Rémi, Julien,
Fabien , Julie, Rachid, Jean-Daniel, Laurent, Jean-Yves, Matthijs... et d'autres que j'ai pu oublier

Table des matières

I	Introduction générale	5
II	Colloïdes : Synthèse, fonctionnalisation et stabilité colloïdale	7
II.1	Stabilité colloïdale	11
II.1.1	Théorie DLVO	12
II.2	Méthodes de synthèse des particules colloïdales	16
II.2.1	Voies de synthèse directe des particules colloïdales de forme sphérique ou anisotrope	17
II.2.2	Modifications de surfaces	23
II.2.3	Particules magnétiques	25
II.3	Particules colloïdales de forme anisotrope	28
II.4	Synthèse en microfluidique	29
II.5	Synthèse des particules de silice sous forme de doublets	32
II.6	Voies indirectes : modification de la forme sphérique	33
II.6.1	Particules colloïdales de forme anisotrope obtenue par une modification de la forme sphérique	33
II.6.2	Polymérisation et copolymérisation en émulsion	34
II.6.3	Lithographie	37
II.6.4	Mouillage de microsphères et polymérisation	38
II.6.5	Assemblage chimique : macromolécule comme lien pour l'assemblage .	40

III Assemblage des particules colloïdales en émulsion	43
III.1 Assemblages colloïdaux organisés	47
III.2 Obtention de la silice colloïdale	48
III.2.1 Fonctionnalisation des particules de silice	48
III.2.2 Hydrophobisation des particules	49
III.2.3 Synthèse des particules de silice fluorescentes en surface	50
III.2.4 Réalisation des émulsions monodisperses	53
III.2.5 Distribution des particules dans une goutte d'émulsion	56
III.2.6 Méthode d'émulsification contrôlée	56
III.2.7 Méthode de caractérisation et obtention d'agrégats de tailles différentes	59
III.2.8 Purification des clusters	64
III.2.9 Encapsulation des clusters par de la silice	72
III.2.10 Encapsulation des clusters par un polymère	74
IV Réalisation et caractérisation des Patches	79
IV.1 Création des patches	79
IV.1.1 Synthèse de particules de polystyrène réticulé	80
IV.1.2 Préparation des clusters de polystyrène	81
IV.1.3 Protocole de réalisation des "Patches "	81
IV.2 Assemblage directionnel	90
V Clusters magnétiques : Préparation et Assemblage	93
V.1 Colloïdes et "patches" magnétiques	94
V.1.1 Procédure d'émulsification	94
V.1.2 Caractérisation	99
V.2 Particules magnétiques sphériques et leur comportement sous champ magnétique	101
V.3 Particules magnétiques de forme anisotrope	103
V.4 Comportement des particules anisotropes sous champ magnétiques	104

V.4.1	Particules "Janus"	104
V.4.2	Doublet et triplet	109
VI	Atomes, Molécules et Oligomères Colloïdaux	111
VI.1	Chiralité colloïdale	114
VI.2	Obtention des doublets asymétriques	115
VI.3	Doublet asymétrique sous champ magnétique	119
VII	Conclusion	123
	Bibliographie	124

Chapitre I

Introduction générale

Il existe de nombreux exemples remarquables d'auto-assemblages biologiques d'objets complexes, formés à partir des unités élémentaires capables de s'auto-assembler de manière réversible. Par exemple, l'hélice alpha, le feuillet bêta, les capsides de virus...

La capside est une enveloppe de nature protéinique qui recouvre l'acide nucléique. Cette enveloppe est constituée de très nombreuses unités protéiques qui se regroupent pour former des ensembles structuraux identiques appelés capsomères de taille, de structure et de symétrie donnée. Mais quels sont les principes physiques de ces propriétés remarquables ? Est-il possible de créer des particules colloïdales qui pourraient être des analogues à ces objets ?

De nombreux travaux effectués jusqu'à présent dans le domaine des colloïdes utilisent des objets isotropes. Il est facile de se procurer des matériaux isotropes, souvent des particules colloïdales sphériques présentées comme des modèles ou des analogues d'atomes, contrairement à des colloïdes anisotropes ; à l'exception près de quelques études expérimentales, la majorité des études réalisées avec des colloïdes de forme anisotrope sont des simulations numériques^{1,2,3,4,5} (diagramme de phases, assemblage, organisation..) qui montrent des résultats très prometteurs. Dans toutes les études concernant les colloïdes, le paramètre de la monodispersité joue un rôle très important. Celui-ci est très difficile à maîtriser dans les procédés de synthèse des colloïdes anisotropes

Travailler sur des colloïdes de forme non sphérique permet de comprendre des phénomènes physiques thermodynamiques nouveaux.

Dans cette thèse, on utilise la science des émulsions pour contrôler l'assemblage des particules colloïdales sphériques conduisant à des petits agrégats (clusters), de forme bien déterminée. Les conditions expérimentales sont parfaitement contrôlées et permettent d'optimiser la quantité et le rendement de chaque type d'agrégats. L'étude concernant la fonctionnalisation des surfaces des agrégats, leur organisation et l'assemblage directionnel contrôlé en combinant différentes forces est ensuite présentée.

Finalement, on montre par analogie la possibilité de reproduire à l'échelle colloïdale des entités moléculaires (molécules, oligomères, polymères...).

Chapitre II

Colloïdes : Synthèse, fonctionnalisation et stabilité colloïdale

Ce chapitre est consacré à la description de la synthèse des colloïdes, leur fonctionnalisation et leur stabilité. Les différentes méthodes de synthèse et de fabrication des particules colloïdales sphériques ou anisotropes sont brièvement évoquées. Le cas de la synthèse de particules de silice est détaillé.

Un colloïde est une substance sous forme de liquide ou de gel qui contient en suspension des particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. Il ne diffuse pas à travers les membranes hémiperméables et dans un fluide, il forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont de 2 à 2000 nanomètres. Les colles et les gels sont des colloïdes qui forment en solution des suspensions dites colloïdales. Les suspensions colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions (particules de taille supérieure à $0,2\mu m$) et les solutions vraies (particules de taille inférieure à 2 nm). Le terme colloïde a été employé pour la première fois par Thomas Graham en 1861.

Une particule colloïdale est une entité macroscopique, en général composée d'un large

nombre d'atomes ou de molécules, la taille d'un colloïde varie entre quelques nanomètres à plusieurs micromètres. La figure (II.1) montre l'intervalle de variation de la taille des colloïdes : à la limite inférieure on trouve les molécules seules comme les polymères, les protéines et aussi les nanocristaux (qui sont composés d'assemblages de quelques atomes) ; à la limite supérieures, la matière granulaire formée d'une collection de particules comme le sable, les poudres.

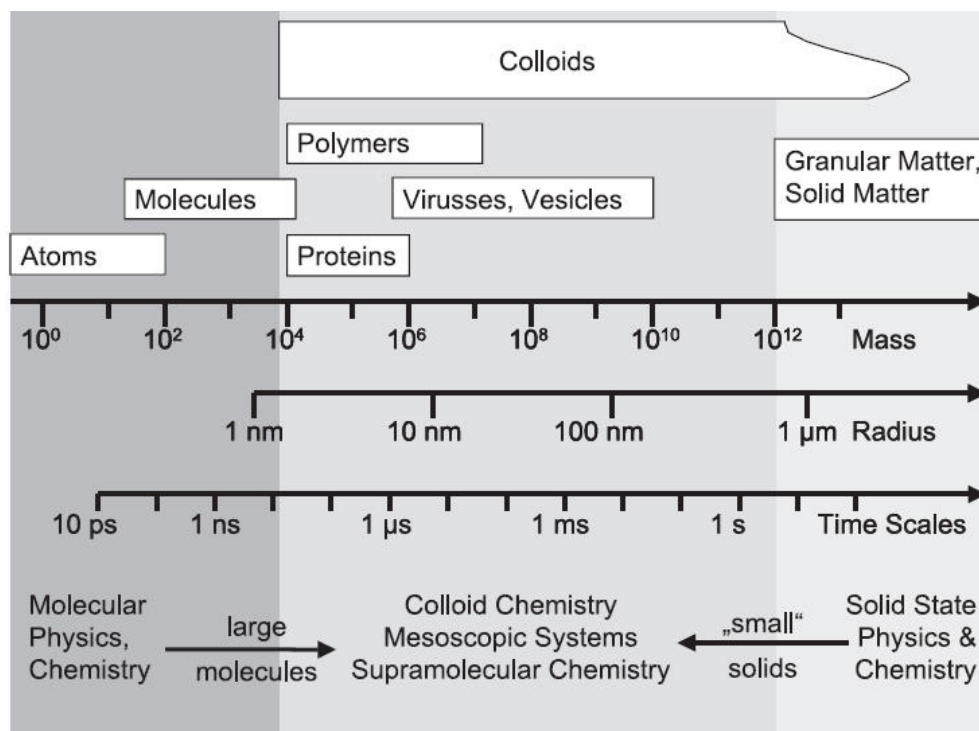


FIG. II.1 – Échelle colloïdale

Toute étude en physique ou en chimie fait intervenir les trois états de la matière : gazeux, liquide et solide. Un système colloïdal peut être défini comme un de ces états, finement dispersé dans un des autres. Les colloïdes ont des propriétés particulières d'une grande importance pratique. Il y a différents exemples de systèmes colloïdaux pouvant être considérés. Le tableau suivant (II.2) montre la classification des colloïdes avec des exemples pour chaque type.

	Phase continue			
		Gaz	Liquide	Solide
Phase dispersée	Gaz	Rien	Mousse (crème de rasage)	Mousse solide (gobelet de polystyrène)
	Liquide	Aérosol liquide (brouillard, brume)	Emulsion (mayonnaise, lait)	Gel (gélatine)
	Solide	Aérosol solide (poussière, fumée)	Sol (peint, mud)	Solide sol (Stained glass)

FIG. II.2 – Classification des colloïdes.

Les systèmes colloïdaux ont habituellement des dimensions de moins d'un micron, ce qui conduit à une proportion surface - volume très élevée. La surface chimique joue donc un rôle très important dans l'étude des systèmes colloïdaux. Depuis les travaux réalisés par Faraday et Graham, l'utilisation des particules colloïdales a connu une évolution considérable⁷ en chimie, en physique, en matière condensée, catalyse⁸ notamment en biologie et dans le domaine des nanotechnologies.^{9,10} Hormis sa taille, d'autres caractéristiques importantes imposent le domaine et l'importance de leur application : la forme et la composition chimique, qu'elle soit de coeur ou de surface.

La maîtrise de la fonctionnalisation associée à la morphologie permet d'envisager la formation de matériaux nouveaux dans de nouveaux domaines d'application, ainsi que l'amélioration et la performance de certaines applications.

Ceci peut être confirmé par les nombreux travaux et publications réalisés récemment¹¹ et qui sont axés sur le développement de particules multifonctionnelles de forme et de propriétés de surface très contrôlées.¹² Les nombreuses publications apparues dans ce domaine depuis les dix dernières années témoignent d'un intérêt croissant pour les colloïdes chez les mathématiciens comme modèle de simulation, les chimistes, les biologistes dans le diagnostic et la vectorisation des médicaments, ou encore les physiciens. L'une des applications importantes en physique est les cristaux photoniques ; les cristaux photoniques sont des structures périodiques de matériaux diélectriques ou métalliques conçues pour modifier la propagation des ondes électromagnétiques de la même manière qu'un potentiel périodique dans un cristal semi-conducteur affecte le déplacement des électrons en créant des bandes d'énergie autorisées et interdites. L'absence de modes propagatifs des ondes électromagnétiques (EM) dans de telles structures, dans une plage de fréquences ou de longueurs d'onde, est alors qualifiée de bande interdite (band gap).

La forme la plus simple de cristal photonique est une structure périodique à une dimension composée d'un empilement multicouche également appelée "miroir de Bragg". C'est Lord Rayleigh en 1887 qui a le premier montré que l'on pouvait ainsi produire un "gap" ou une bande interdite. La possibilité de produire des structures à deux ou trois dimensions qui posséderaient des bandes interdites a été initiée par Eli Yablonovitch et Sajeev John^{13,14} en 1987. Les différents types de cristaux photoniques en 3D réalisés jusqu'à présent en utilisant des particules colloïdales sphériques n'ont pas de bande interdite complète.

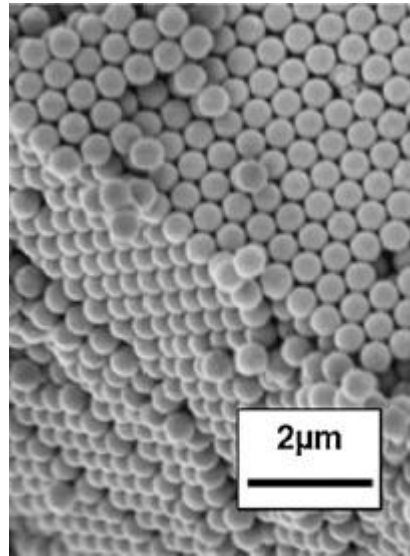


FIG. II.3 – Cristal colloïdal réalisé à partir de particules de ZnS- encapsulés par de polystyrène d'après Kevin J

15

II.1 Stabilité colloïdale

La stabilité colloïdale à long terme d'une dispersion sera d'une grande importance dans un grand nombre d'industries. Le terme "stabilité" peut avoir différentes connotations selon les applications. Quand il est appliqué aux colloïdes, un système colloïdal stable se définit par des particules résistantes à la floculation ou à l'agrégation et montre des signes de longue durée de vie. Cela dépendra de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres. Si toutes les particules ont une répulsion mutuelle alors la dispersion restera stable. En revanche, si les particules ont peu ou pas de force répulsive alors un mécanisme instable peut se mettre en place comme la floculation ou l'agrégation.

Dans certaines circonstances, les particules dans une dispersion colloïdale peuvent adhérer les unes aux autres et former des agrégats de taille de plus en plus grande qui se créent sous l'influence de la gravité. Un agrégat initialement formé est appelé un floculat et son procédé de formation la floculation. Le floculat peut ou ne peut pas se séparer. Si l'agrégat

se transforme en une forme beaucoup plus dense, il subira un phénomène de coagulation. Un agrégat se sépare habituellement d'un autre par la sédimentation (s'il est plus dense que le milieu de la suspension) ou par le crémage (s'il est moins dense que le milieu de la suspension). Les termes floculation et coagulation ont souvent été utilisés de manière interchangeable. En général, la coagulation est irréversible alors que la floculation peut être inversée par le processus de dé-floculation. Le dessin suivant (II.4) représente schématiquement certains de ces procédés.

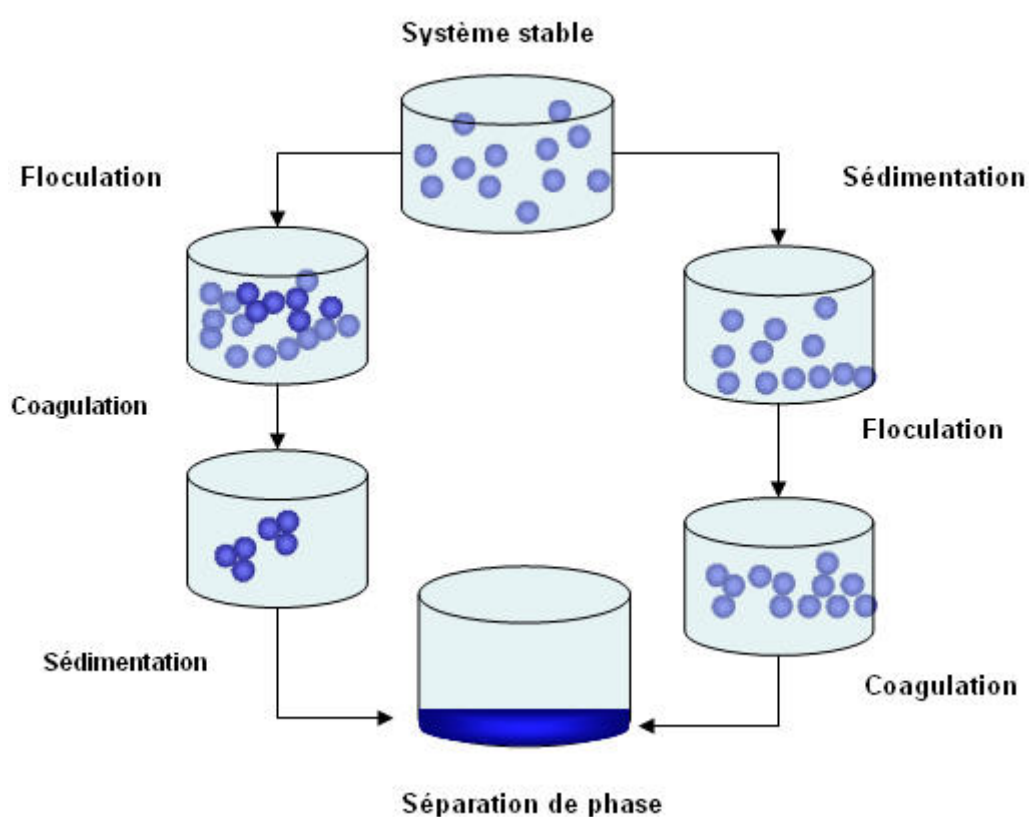


FIG. II.4 – Stabilité colloïdale.

II.1.1 Théorie DLVO

La stabilité des suspensions colloïdales vis-à-vis de l'agglomération, la coagulation ou la floculation est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) [Derjaguin, 1941 ; Verwey, 1948].^{16,17} Elle établit le bilan des forces agissant sur les

particules. Elles sont de deux types. Les forces de Van Der Waals sont attractives et résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. L'énergie potentielle d'attraction dépend de la nature du matériau et du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance inter-particules. Pour des particules sphériques identiques de rayon a , dont les surfaces sont distantes de D , l'expression de Hamaker donne une estimation de ces forces attractives :

$$V_a = -A/6((2a^2)/(R^2 - 4a^2) + (2a^2/R^2) + \ln(R^2 - 4a^2)/(R^2)) \quad (\text{II.1})$$

Avec $R = D + 2a$ et A , la constante effective de Hamaker. Les forces électrostatiques résultent de l'interaction des doubles couches électriques à la surface des particules. Elles sont répulsives entre des particules de même charge. Une expression exacte n'est pas envisageable et la formule suivante traduit ou mieux l'énergie de répulsion électrostatique pour de faibles potentiels de surface :

$$V_r = 2\pi\epsilon a\psi_d^2 \ln[1 + \exp(-\kappa D)] \quad (\text{II.2})$$

Avec ϵ la constante diélectrique du milieu, κ^{-1} la longueur de Debye, ψ_d le potentiel au niveau des couches de Stern qui peut être assimilé au potentiel électrocinétique ζ . L'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion ($V_t = V_a + V_r$). Elle présente en général un maximum et deux minima (Fig II.5).

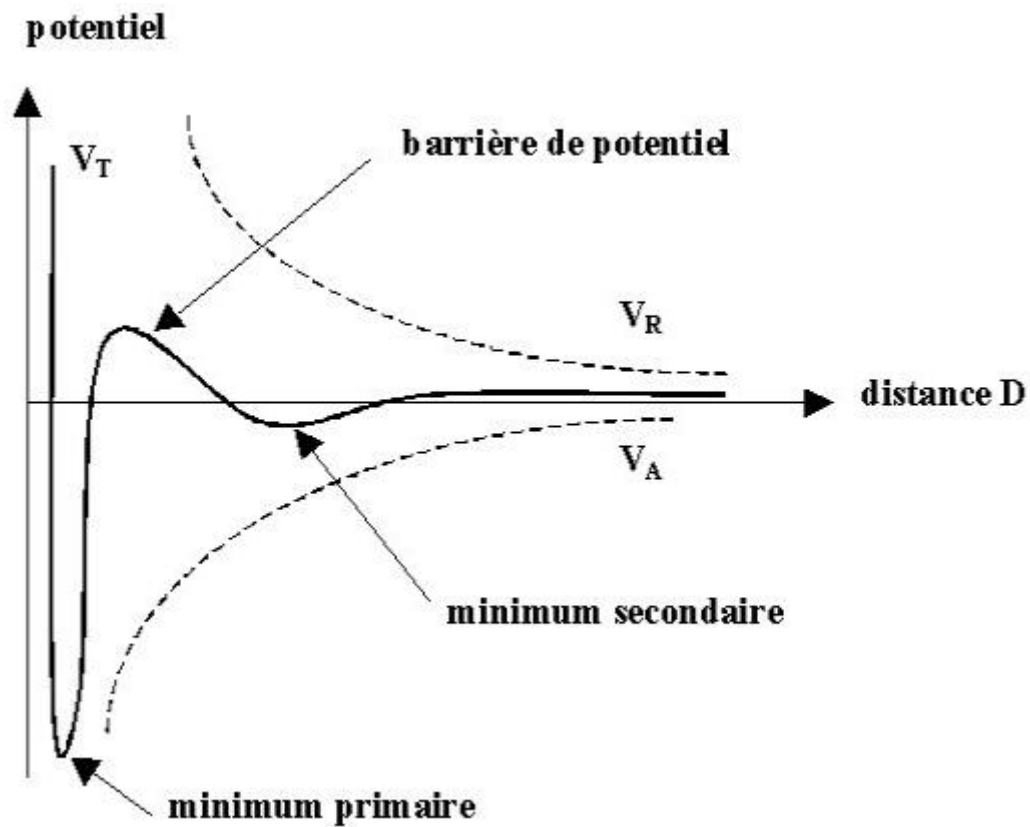


FIG. II.5 – Variation des énergies potentielles en fonction de la distance inter-particulaire
source <http://www.nature.com/nmat/journal/v2/n8/images/nmat949-f2.gif>

Si la barrière d'énergie correspondant au maximum est assez élevée (quelques centaines de kT), les collisions entre particules ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour la vaincre et la suspension est alors stable. Pour des surfaces fortement chargées en présence d'un électrolyte concentré, la variation de l'énergie totale présente, avant la barrière, un minimum de faible profondeur, appelé minimum secondaire. Une coagulation faible et réversible peut alors apparaître (Fig II.5).

Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière dépend essentiellement des facteurs suivants :

1. la concentration et la charge des ions de l'électrolyte. Leur augmentation provoque l'abaissement de V_r par diminution de la longueur de Debye κ^{-1} .
2. la constante diélectrique du milieu. L'utilisation d'un liquide à plus faible constante diélectrique va abaisser V_r .
3. Le potentiel électrique ψ_d et la charge de surface : une valeur élevée du potentiel électrique augmente V_r sans modifier V_a . Le pH du milieu, la concentration et la charge des ions adsorbés sont donc parmi les facteurs les plus influents.

Pour maintenir la stabilité d'un système colloïdal, les forces de répulsion doivent donc être dominantes. Pour atteindre la stabilité colloïdale deux mécanismes fondamentaux sont possibles (Fig II.6) :

- Répulsion stérique : cela implique que les polymères ajoutés au système sont adsorbés à la surface des particules et interdisent une mise en contact de la surface des particules. Si une quantité suffisante de polymère est adsorbée, l'épaisseur de la couche est suffisante pour garder les particules séparées par répulsion stérique entre les couches de polymères. Alors les forces de Van der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules.
- Stabilisation électrostatique : c'est l'effet dans les interaction entre particules, des charges du système et de leur distribution. .

Chaque mécanisme a des bénéfices sur des systèmes particuliers, en fonction de

l'application envisagée.

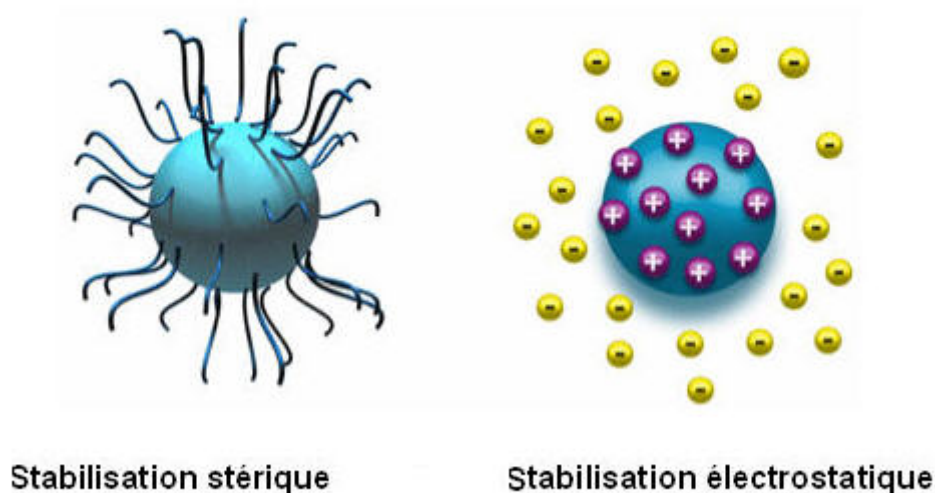


FIG. II.6 – Deux modèles de stabilisations des colloïdes : par effet stérique et par la charge

II.2 Méthodes de synthèse des particules colloïdales

Les particules colloïdales peuvent être classifiées suivant différents critères, en fonction de leur forme, des propriétés de leur surface, des méthodes de synthèse, ainsi que les domaines d'application. La diversité des domaines d'utilisation des colloïdes ainsi que les propriétés recherchées imposent différentes voies de synthèse. Chaque objectif visé nécessite une particule colloïdale de forme et de propriété de surface donnée.

Des nanoparticules à base de polymère sont largement développées pour des applications thérapeutiques^{18,19} (délivrance contrôlée de médicaments),^{20,21,22,23} ou dans le domaine du diagnostic (imagerie).²⁴ L'introduction d'une composante minérale dans ces nanomatériaux peut devenir très intéressante. Par exemple, les nanoparticules hybrides associant un biopolymère (alginate, gélatine) et de la silice^{25,26} obtenue par différentes voies de synthèse (micro gel, pulvérisation, microémulsion),²⁷ ont été explorées. Des systèmes homogènes ou

type coeur/couronne ont été obtenus. Les nanoparticules sont capables de pénétrer la membrane cellulaire et peuvent être séquestrées dans des compartiments. Au sein de ces compartiments, la dégradation de la composante organique est souhaitée tandis que la composante minérale doit être conservée pour assurer un certain rôle. Dans cette partie, on résume toutes les voies de synthèse qui amènent à différents types de particules suivant l'importance de leurs applications.

La diversité des méthodes de synthèse des colloïdes ou des agrégats de forme et de propriétés de surface bien contrôlées, nous permet d'élaborer une classification générale, suivant la forme de la particule et la méthode de synthèse directe et indirecte (préparation en deux étapes : assemblage, agrégation,...).

II.2.1 Voies de synthèse directe des particules colloïdales de forme sphérique ou anisotrope

Les voies de synthèses directes sont variées et sont des méthodes généralement simples, qui nous permettent de synthétiser facilement des colloïdes de formes quasi contrôlables (sphérique ou anisotrope) organiques ou minérales.

II.2.1.1 Synthèse des particules colloïdales de forme sphérique

La majorité des particules colloïdales ont une forme sphérique due à la minimisation de l'énergie de surface intervenant (énergie interfaciale entre les particules et les milieux) lors du processus de nucléation et de croissance des entités ou de la polymérisation. Les voies de synthèse les plus répandues sont basées sur des réactions d'oxydoréduction, de précipitation ou de polymérisation. Des avancées considérables dans la synthèse des particules colloïdales de forme sphérique ont été réalisées ces dernières années.

D'un certain point de vue, les particules sphériques peuvent être considérées comme l'équivalent d'ions ou d'atomes à l'échelle mésoscopique. Dans plusieurs études, elles ont

servi comme des systèmes modèles pour des phénomènes physico-chimiques comme : la nucléation et la croissance cristalline, la cristallographie, l'élaboration des diagrammes de phases ainsi que l'étude des transitions de phase. De plus, l'utilisation de particules colloïdales comme sphères dures a permis de modéliser et de valider certaines théories.

II.2.1.2 Colloïdes organiques de forme sphérique

Différents types de particules à base de polymère polystyrène, poly (méthyle méthacrylate) (PMMA), mélamine ou polyactide, peuvent être préparés par polymérisation en émulsion, en présence de surfactant ou non. Les particules obtenues sont de différentes tailles, généralement stabilisées par un surfactant ou par des charges en fonction de leur utilisation. Duracher et al²⁸ ont étudié le mécanisme de préparation des colloïdes cationiques de latex qui consiste en une copolymérisation en émulsion de styrène et de monomères cationiques. avec différentes fonctions. La copolymérisation est généralement une voie très efficace pour le contrôle des propriétés colloïdales et moléculaires dans le cas d'une synthèse en émulsion. Cela nous permet aussi d'incorporer des groupements fonctionnels de nature variable, celle-ci peut être ionogénique (acide ou basique) : comme carboxylique, aminée, ionique (sulfate), ammonium, ou non ionique : groupements hydroxyle, époxy ou polyéthylène oxyde. La polymérisation en émulsion peut se faire sans émulsifiant qui joue généralement un rôle de stabilisant. Pour la synthèse des particules de polystyrène monodisperses dans des milieux aqueux, le procédé est très efficace et les particules de polystyrène sont très stables avec une densité très faible de l'ordre 1.05. Cependant, ces particules ont besoin d'un agent de réticulation. Citons par exemple la synthèse des particules de polystyrène stabilisées par des groupements SiO_3^- , dont la polymérisation se fait en émulsion en utilisant K_2SO_8 comme initiateur. Le divinylbenzene est l'agent de réticulation le plus adapté. Il permet d'éviter tout gonflement ou dissolution en cas d'une dispersion dans des solvants organiques.

Klein et al²⁹ ont préparé à l'aide de la polymérisation par dispersion des microsphères de poly (méthyle méthacrylate) (PMMA) dans un solvant non polaire. Le procédé décrit la préparation dans l'hexane des particules fonctionnalisées avec du Methacryloxypropyl polydiméthoxypropyle à l'extrémité de la chaîne pour stabiliser les particules. L'étude montre aussi l'effet de la masse moléculaire des stabilisateurs (PDMS), ainsi que de leur concentration et de la concentration en monomère sur la polydispersité et la stabilité des colloïdes obtenus. Cette méthode est l'une des méthodes qui permet de synthétiser des particules de PMMA sphériques (Fig II.7) qui sont stables dans des solvants aliphatiques avec une polydispersité $\leq 5\%$.

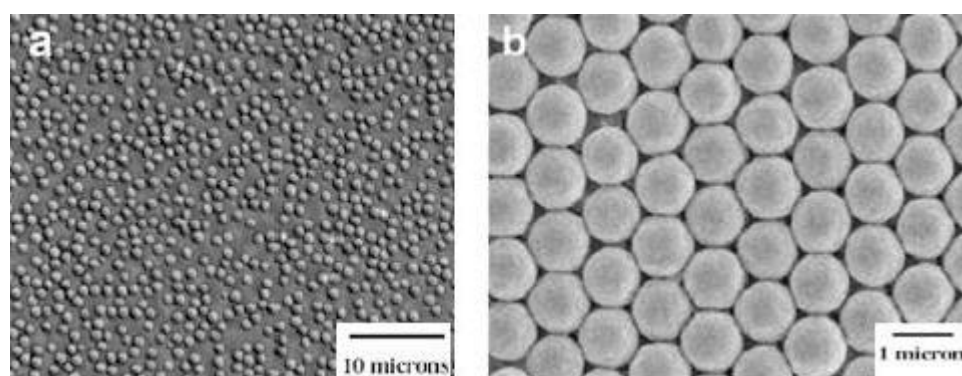


FIG. II.7 – à gauche : images de microscopie optique montrant une dispersion des particules de PMMA dans l'hexane, à droite : image de microscopie électronique à balayage MEB

29

II.2.1.3 Colloïdes inorganiques de forme sphérique

Dans la famille des colloïdes inorganiques, on peut citer les nanoparticules métalliques (or, argent, palladium, platine, titane, céramique ou alumine).

La synthèse des particules d'alumine est obtenue à partir des alkoxydes d'aluminium $Al(OC_4H_9)_3$ ou du $Al(OC_4H_9)_2(C_6H_9O_3)$, par une hydrolyse instantanée dans l'eau.³⁰ Il est cependant possible de produire des particules d'alumine monodisperses dans des situations particulières et délicates.³¹ Le rendement en particules est très faible avec moins de 0.1 mol d'alumine par litre.

II.2.1.4 Synthèses de billes de silice

Les particules de silice sont généralement synthétisées suivant la méthode de sol-gel connue sous le nom de méthode de Stöber. Stöber et al³² ont montré que l'hydrolyse d'alkoxyde de silicium conduit à la précipitation de sphères monodisperses de silice. En présence d'eau et d'ammoniaque, l'hydrolyse et la condensation du TEOS (Tetraethyl orthosilicate) $Si(OC_2H_5)_4$ mis en solution dans l'éthanol conduit à la formation de particules de tailles variables de quelques nanomètres à quelques microns en utilisant la méthode de croissance contrôlée.

Hydrolyse de silice- le procédé Sol-gel Stöber pour la synthèse des microsphères de silice monodisperse³³ peut se faire suivant différents protocoles :

- en milieu basique : par hydrolyse et condensation du TEOS,³⁴
- en milieu acide : par préparation en émulsion,^{35,36,37}
- en milieu basique : par préparation en émulsion³⁸
- ou en croissance contrôlée de particules en milieu basique.³⁹

La synthèse en milieu basique conduit à des particules sphériques submicroniques et monodisperses. La synthèse en milieu acide permet de former des billes de plus grosses tailles (0 à 50 μ m), poreuses, mais polydisperses.

II.2.1.4.1 Synthèse en milieu basique : Dans la réaction d'hydrolyse de la silice, la solution de base est homogène en précurseur (TEOS) qui se transforme en silice SiO_2 , pour se séparer du milieu et former des germes. Cette étape de nucléation des billes est suivie par leur croissance, c'est-à-dire le dépôt de couches successives de silice. Le processus de formation des particules s'explique en suivant l'évolution des concentrations de TEOS, $Si(OH)_4$ et SiO_2 schématisée sur la figure II.8.

La concentration de $Si(OH)_4$ en solution croît rapidement avec le temps jusqu'à dépasser une concentration critique de solubilité (trait horizontal) dans le milieu. Les germes apparaissent au-delà de cette concentration. Une fois formés, ces germes croissent alors

qu'il s'en forme en continu. La concentration de $Si(OH)_4$ en solution continue à augmenter, mais elle finit par diminuer du fait de l'augmentation de la vitesse de condensation de la silice et de l'augmentation du nombre de germes (et donc de la surface de dépôt). Ainsi la concentration en $Si(OH)_4$ passe par un maximum pour redescendre en dessous de la concentration critique de formation des germes, dont la formation s'est arrêtée. Il s'en suit une période de croissance des particules déjà formées qui sont alimentées par formation de silice. Le système colloïdal final est d'autant plus monodisperse que la zone de nucléation est courte devant celle de la croissance. Le diamètre des particules de silice dépend des concentrations en $TEOS/eau/NH_3$, de la température, de la diminution du nombre de centres de nucléation à basse température,⁴⁰ du type de solvant utilisé et de la force ionique.⁴¹ Une équation empirique reliant ces concentrations au diamètre d des particules formées à $25^\circ C$ est donné par Bogush et al.⁴²

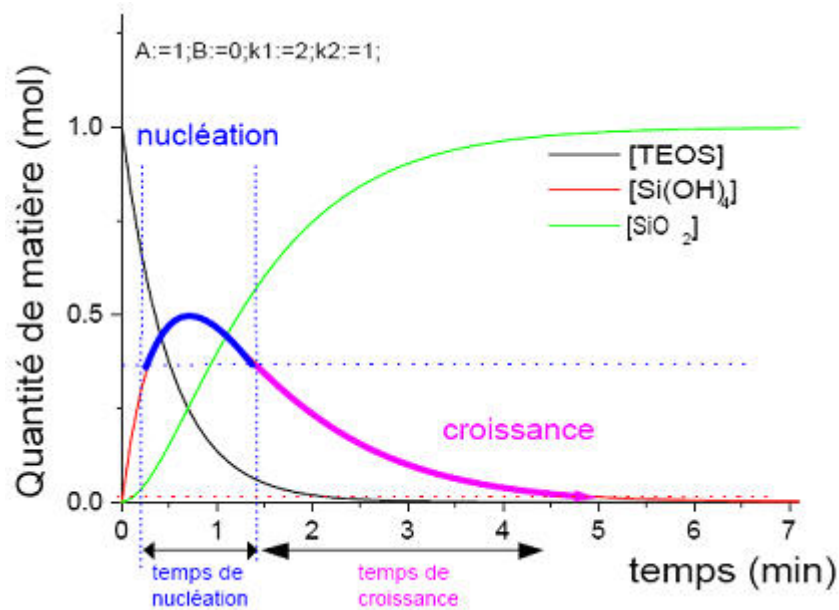


FIG. II.8 – Évolution des concentrations en TEOS, $Si(OH)_4$ et SiO_2 en fonction du temps. Le temps de nucléation des particules correspond à un excès $Si(OH)_4$

33

II.2.1.4.2 Croissance contrôlée Bogush et al⁴² ont montré qu'il était possible de faire croître des particules de silice par ajouts successifs de TEOS dans une solution

contenant au préalable des billes de silice. La taille finale des particules formées est reliée au volume total de TEOS ajouté à la solution par l'équation simple :

$$d = d_0(n/n_0)^{1/3} \quad (\text{II.3})$$

Où d est le diamètre moyen des particules, d_0 le diamètre initial des particules, n_0 la quantité de matière initiale en TEOS et n la quantité totale de TEOS ajoutée. La figure (II.8) montre que dans le cas de l'ajout continu de TEOS, la concentration en $Si(OH)_4$ devient rapidement constante. La production continue de $Si(OH)_4$ permet, dans le cas où cette concentration est inférieure à la concentration critique de nucléation, de faire croître en continu la taille des billes de silice. Cette croissance contrôlée permet d'obtenir de plus grosses particules avec une excellente monodispersité. Afin d'éviter une seconde nucléation qui entraînerait une polydispersité dans la taille des particules, Giesche⁴³ décrit la préparation de particules de silice monodisperses par un procédé de croissance continue contrôlée.³⁹ Des particules monodisperses sphériques jusqu'à $10\ \mu\text{m}$ peuvent être préparées par ce procédé.³⁵ Les moyens suivants permettent d'éviter une seconde nucléation⁴⁴ :

- augmenter la force ionique afin de réduire le nombre de centres de nucléation.⁴¹
- augmenter la surface des billes en solution.⁴⁵
- limiter la concentration en acide silicique.³⁹

L'augmentation de la force ionique a pour autre conséquence de diminuer la stabilité des billes, ce qui peut induire la formation de doublets de particules. L'augmentation de la surface totale des particules est possible en augmentant la concentration en particules, avec le problème de la formation de doublets.

L'inconvénient majeur de cette synthèse est le temps de manipulation. L'ajout de TEOS doit être très lent pour éviter toute seconde nucléation ou la formation d'agrégats. Il faut donc près d'un mois de synthèse pour obtenir des billes de plus de $3\ \mu\text{m}$. A ceci s'ajoute le problème du faible rendement dans la synthèse de "grosses" particules. Cette synthèse n'est donc pas très pratique pour la production rapide de grandes quantités de billes de silice.

II.2.2 Modifications de surfaces

La modification des surfaces des colloïdes (silice⁴⁶ ou de latex⁴⁷) permet aux particules d'acquérir des propriétés nouvelles : amélioration de la stabilité colloïdale, fonctionnalisation, protection, relargage. Plusieurs procédés de modification ont été décrits dans la littérature soit par des voies sol-gel ou par l'encapsulation⁴⁸ par des polymères.

La voie sol-gel consiste à former une couche minérale régulière autour d'une particule sphérique. Cela impose que la surface de la particule et la solution de précurseur soient compatibles. Ceci rend donc l'utilisation de cette méthode très limitée. L'hydrolyse et la condensation du tétraethoxysilane (TEOS) sur différents types de particules est possible,⁴⁹ tels que les oxydes de fer (Fe_2O_3), des sulfates de zinc (ZnS) ou des titanés (TiO_2).⁵⁰ Dans le cas d'une incompatibilité entre la surface de la particule et la solution de précurseur l'utilisation d'un agent de couplage⁵¹ est nécessaire pour assurer le lien entre les deux et favoriser un dépôt d'une couche minérale. Les agents de couplage sont généralement greffés chimiquement, directement sur la surface de la particule, ou adsorbés sur leur surface. Dans le cas des tensioactifs, ces derniers peuvent jouer un double rôle de stabilisation et de compatibilité. Les agents de couplage possèdent des groupements d'ancrage et d'amorçage de la polymérisation. Les groupements $-Si-(OR)_3$ sont les plus répandus dans ce type de procédé.

Graf et al⁵² ont décrit une méthode générale pour l'encapsulation de colloïdes avec de la silice. Le principe est basé sur l'adsorption des Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) sur la surface de la particule. Le PVP peut s'adsorber sur différents types de colloïdes métalliques (or, argent, fer), le polystyrène, la silice ou encore la cellulose. Il stabilise les particules dans le milieu aqueux ainsi dans d'autres solvants. Les particules stabilisées par le PVP dans des milieux aqueux peuvent être transférées dans un autre milieu dans lequel l'hydrolyse du TEOS est possible (éthanol/ammoniaque). Diverses propriétés peuvent être apportées à des particules colloïdales de différentes façons. Par exemple, on peut apporter des propriétés

magnétiques en faisant varier la nature du coeur.

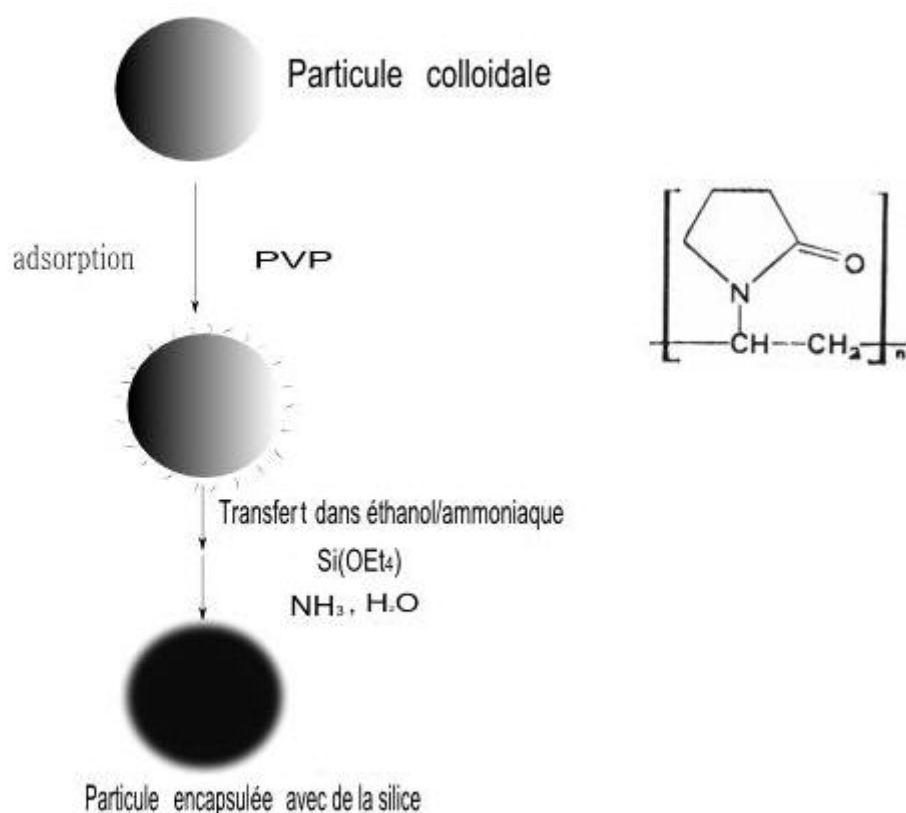


FIG. II.9 – Protocole général pour l'encapsulation des particules avec de la silice, utilisant le Poly (vinyl pyrrolidone) comme agent de couplage

52

Cette méthode est généralement valable pour tout type de particules à condition que le PVP adsorbé permette de stabiliser les particules dans un milieu favorable à l'hydrolyse de TEOS. Ainsi, cette méthode peut être appliquée à des particules de la silice, pour la croissance et l'obtention des particules d'un diamètre donné.

D'autres possibilités d'encapsulation de particules avec une couche de métal sont possibles⁵³. Après une modification des surfaces avec des silanes, les nano particules de métal (argent, or) sont attachées sur la surface, suivi par une précipitation directe d'une couche métallique. Les particules obtenues sont ensuite recouvertes d'une couche de silice, ou le coeur de silice peut être dissous avec de l'acide fluorhydrique en gardant le métal sous

forme d'une particule creuse.

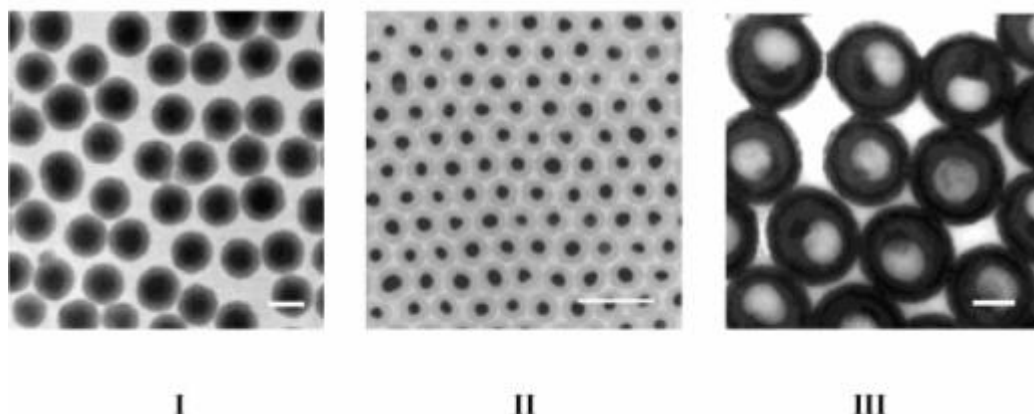


FIG. II.10 – Cliché TEM de différents types de particules encapsulées avec de la silice, I) particules de sulfure de zinc ZnS, échelle 500nm,⁵⁴ II) particules d'or échelle 100nm,⁵⁵ III) particules de polystyrène échelle 100nm

56

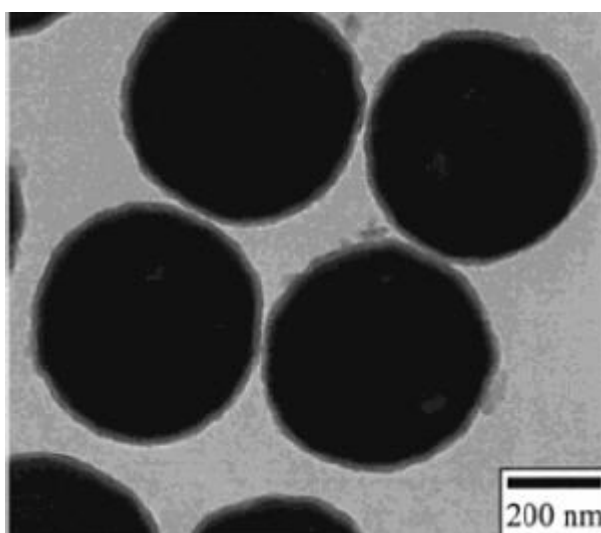


FIG. II.11 – Cliché TEM de particules de silice (205 nm de rayon) avec une couche d'or de 31 nm, et une autre de silice de 20nm .

57

II.2.3 Particules magnétiques

La synthèse des particules magnétiques de taille micrométrique nécessite une encapsulation des nanoparticules magnétiques dans des matrices de polymère ou de silice. Ceci permet

d'obtenir des particules avec un coeur magnétique composé de fer ou de cobalt.

La méthode de Massart et al⁵⁸ consiste à préparer une dispersion de ferrofluide à partir d'une solution aqueuse acide. L'acide chlorhydrique (10ml, 2M) contient du $FeCl_2$ (2M) mélangé avec 40ml d'une solution aqueuse de $FeCl_3$. Une solution d'ammoniaque (1M) est ajoutée et provoque une précipitation. Cette méthode permet de préparer des nanoparticules de 10 nm de diamètre. Ces dernières sont ensuite redispersées dans un milieu organique nécessitant une hydrophobisation de la surface avec un acide oléique. Celui-ci assure une stabilité colloïdale. Les particules s'adsorbent facilement sur la surface de fer grâce à des interactions acides-base.

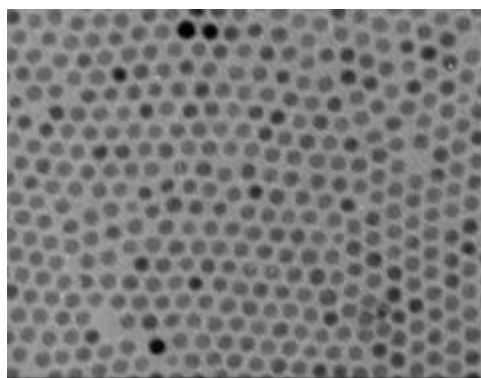


FIG. II.12 – Image de microscopie électronique en transmission des nanoparticules de ferrofluides de 10 nm de diamètre.

Sacanna et al⁵⁹ ont développé une méthode pour synthétiser des particules de PMMA monodisperses avec un coeur magnétique. La méthode consiste en une encapsulation du ferrofluide aqueux précipité avec de l'hydroxyde de tétraméthylammonium. La polymérisation du méthyle méthacrylate se fait après la stabilisation des particules avec du 3-méthacryloxypropylène qui joue un rôle d'agent de couplage.

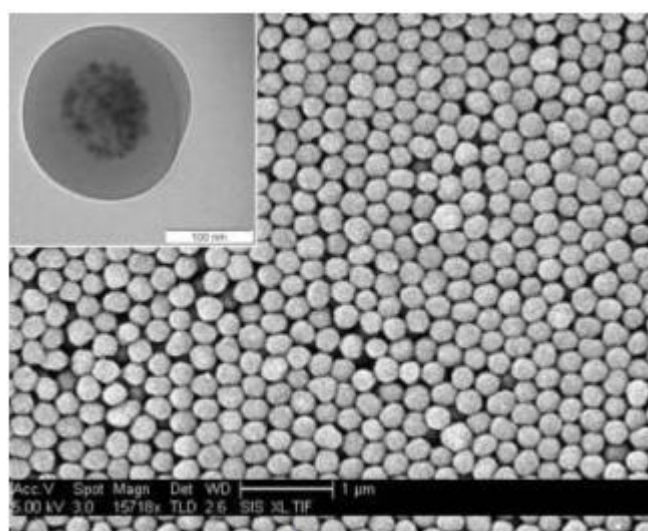


FIG. II.13 – Nanoparticules magnétiques encapsulées avec de PMMA

II.3 Particules colloïdales de forme anisotrope

Contrairement à la simplicité des méthodes de synthèse des colloïdes de forme sphérique, la synthèse de colloïdes de forme non sphérique (anisotrope) a connu ces dernières années des avancées considérables. Plusieurs voies sont décrites dans la littérature. Les plus étudiées sont les méthodes de synthèse de nano-particules métalliques grâce à l'utilisation comme source d'atomes métalliques des précurseurs organométalliques faciles à décomposer.

Yungang Sun et al⁶⁰ ont mis en oeuvre une méthode de synthèse des nano particules d'or ou d'argent de forme cubique. Cette méthode est basée sur la réduction de nitrate d'argent ($AgNO_3$) par l'éthylène glycol (réducteur et solvant) en présence de poly vinyl pyrrolidone. Un autre exemple est basé sur la réduction de $AgNO_3$ avec $NaBH_4$ en présence de tri sodium citrate qui joue le rôle d'un stabilisant. Pour les nano particules, la variation de l'agent stabilisant ou du réducteur a une influence sur la forme finale. On peut obtenir des colloïdes d'argent en forme de disque ou de bâton. La morphologie dépend essentiellement des conditions opératoires (température, concentration de PVP et $AgNO_3$).

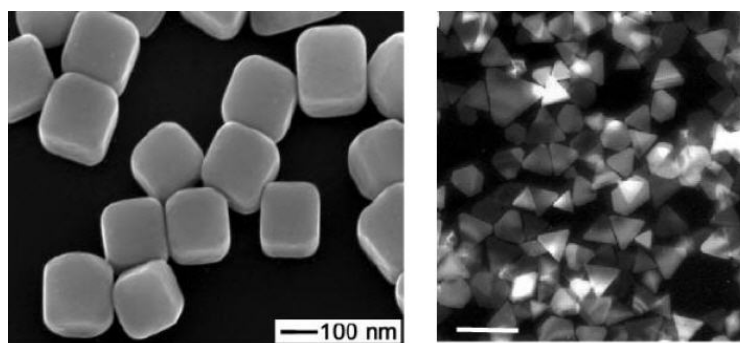


FIG. II.14 – Nanoparticules d'argent sous forme de cube et de bipyramide échelle 100nm

Ahmadi et al⁶¹ ont décrit une méthode de synthèse des nanoparticules de platine (Pt) avec une taille de quelques nanomètres et de forme cubique, pyramidale et de différentes autres formes à partir du précurseur K_2PtCl_4 . D'autres précurseurs sont utilisés pour ce type de synthèse. L'influence de différents paramètres tels que les gaz de réaction, la nature du solvant, la concentration du précurseur dans le milieu réactionnel et le rapport métal/ligand stabilisant, ont un effet direct sur la forme finale des nanoparticules obtenues.



FIG. II.15 – Principe d’obtention des nanoprismes de platine à partir de la modification des nanosphères par irradiation

62

Des méthodes photochimiques sont aussi utilisées pour préparer ces types de nanoparticules non sphériques, généralement via la modification de la forme des particules initialement sphériques.

Jin et al⁶² ont développé une méthode qui permet de produire une large quantité de nanoparticules par une modification des nanosphères d’argent en nano prismes triangulaires. Une solution de nanosphères stables subit une irradiation par une lumière fluorescente (40-W). Un changement de couleur est observé pendant la réaction. Initialement la solution est jaune ce qui caractérise les nanosphères. Au bout de 70 h, la solution devient verte puis bleue. Ceci s’explique par le changement et la formation des nanoprismes. Le principe est représenté sur le schéma (Fig II.15).

Tian et al⁶³ ont préparé des nanoparticules de platines (Pt) sous forme d’hexaèdres par une méthode électrochimique qui consiste à décomposer les nanosphères de platine.

II.4 Synthèse en microfluidique

Les réacteurs microfluidiques sont utilisés tout récemment comme nouveaux dispositifs dans le domaine de la synthèse des colloïdes. Généralement l’avantage majeur en synthèse microfluidique est le contrôle parfait des paramètres de réactions. Mise à part la forme et la morphologie des particules, reste la difficulté de mettre en place de tels procédés. La fabrication des circuits ainsi que leur utilisation est difficile et le rendement reste assez

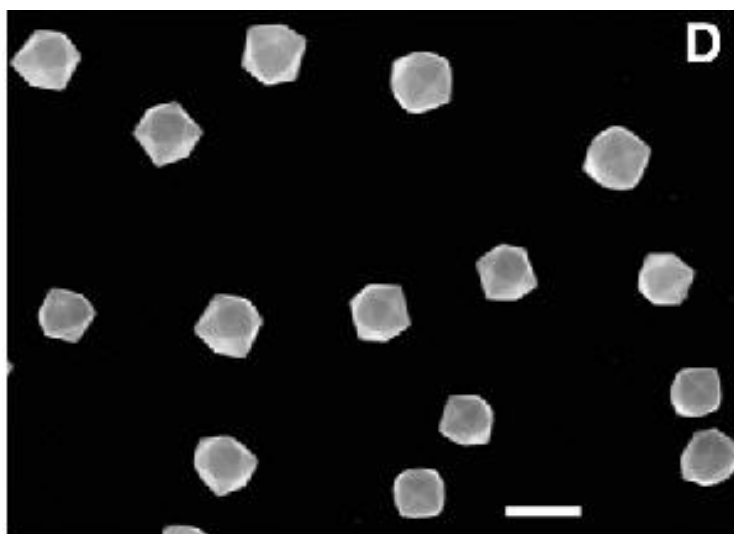


FIG. II.16 – Nanoparticules de platine sous forme d’hexaèdres synthétisés par voie électrochimique

63

faible. Il faut noter que jusqu’à présent, ces procédés sont limités à la synthèse de certain type de particules (latex). Les dispositifs microfluidiques sont généralement adaptés pour la synthèse de particules de plusieurs micromètres de diamètre. La fabrication des circuits ou des réacteurs adaptés pour la synthèse de colloïdes de quelques nanomètres est délicate. Les monomères photopolymérisables sont répandus dans la synthèse de ces types de réacteurs. Seo et al⁶⁴ ont réalisé des réacteurs pour la synthèse de différentes formes de particules de poly acrylates (Poly tri (propylène glycol) diacrylate, éthylène glycol dimethacrylate (EGDMA)). Le grand avantage de la synthèse en microfluidique est qu’elle permet d’obtenir n’importe quelle forme complexe de colloïdes ou de gouttes d’émulsion. Généralement, le processus de polymérisation des gouttes d’émulsion est basé sur des initiateurs : monomères polymérisables aux UV, colloïdes ou émulsions également produites en microfluidique et caractérisées par une grande monodispersité. Deux voies de polymérisation sont possible en microfluidique : la polymérisation in situ dans les circuits, ou la polymérisation à l’extérieur après récupération des gouttes d’émulsion.

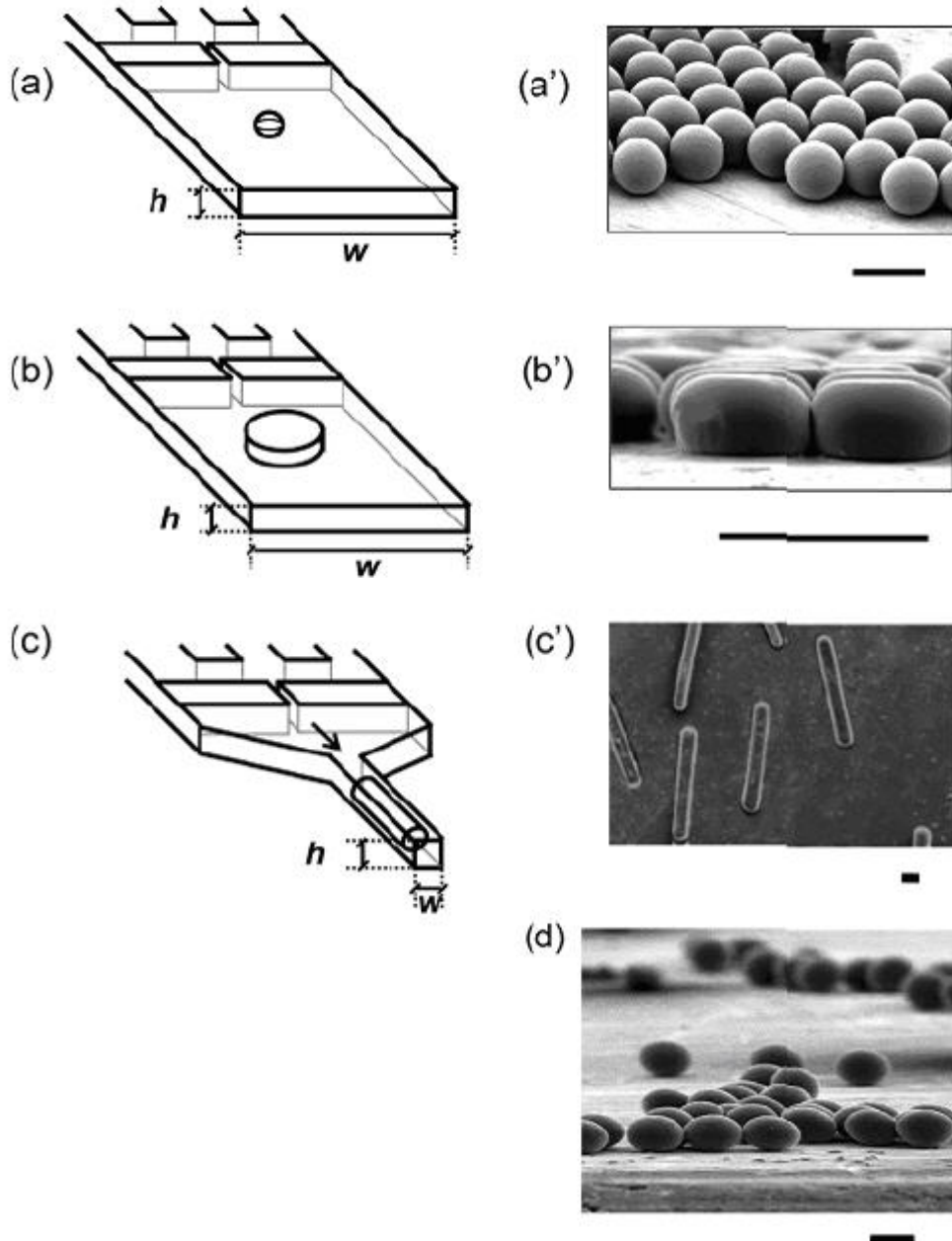


FIG. II.17 – (a, b, c) Schémas des circuits microfluidiques fabriqués avec du poly-(diméthylsiloxane) (PDMS), (a'-c', d) images en microscopie optique montrant différentes formes de particules de poly tri(propylène glycol)diacrylate) obtenues via photopolymérisation de gouttes d'émulsion préparées en microfluidique (échelle $100\mu\text{m}$).

II.5 Synthèse des particules de silice sous forme de doublets

La méthode Stöber pour la synthèse de microsphères de silice peut être modifiée pour fabriquer des agrégats de forme quasi contrôlée. Une méthode développée par Johnson et al⁶⁵ consiste à déstabiliser une suspension de particules de silice par un excès d'ammoniaque. Ceci induit une augmentation des charges de surface et du nombre d'ions en solution. La solution est agitée de manière à créer un cisaillement. En fonction du temps d'agitation, la quantité de charges induite évolue et des agrégats se forment. Une fois les agrégats formés, ils peuvent être cimentés par une couche de silice en effectuant une hydrolyse de TEOS de manière continue, ou une agrégation qui utilise les forces de déplétion ou des particules chargées.⁶⁶

Cette méthode est très délicate et le nombre des agrégats obtenus reste très faible. On note qu'une deuxième nucléation induit la formation de nouvelles particules isolées en solution. Une étape de purification pour séparer les différents types peut être effectuée.

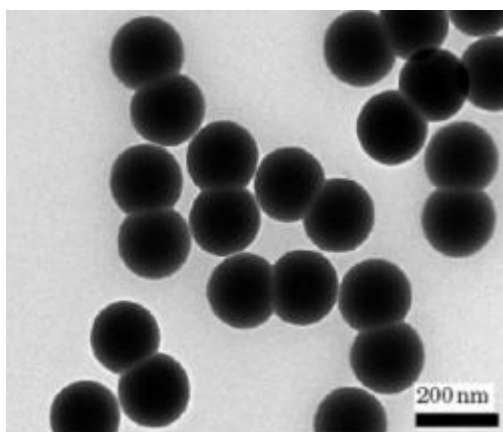


FIG. II.18 – Doublets de silices synthétisés suivant la méthode de Stöber modifiée.

65

II.6 Voies indirectes : modification de la forme sphérique

Plusieurs voies indirectes nous permettent d'obtenir des particules colloïdales de différentes formes. Ce sont généralement des méthodes physiques ou chimiques qui consistent à modifier les particules sphériques en des assemblages organisés.

II.6.1 Particules colloïdales de forme anisotrope obtenue par une modification de la forme sphérique

Vu la simplicité de synthèse de colloïdes sphériques, des méthodes physiques sont utilisées pour modifier ces derniers. Snoeks et al⁶⁷ ont mis en oeuvre une méthode pour la préparation des ellipsoïdes de silice et de sulfure de zinc par une irradiation à l'aide d'un faisceau ionique. Une suspension de microsphères dans de l'éthanol est déposée sur un substrat de silicium Si (100). L'éthanol est évaporé et les particules subissent une irradiation de 4,4 MeV avec des ions Xe^{4+} sous un angle de 45 °.

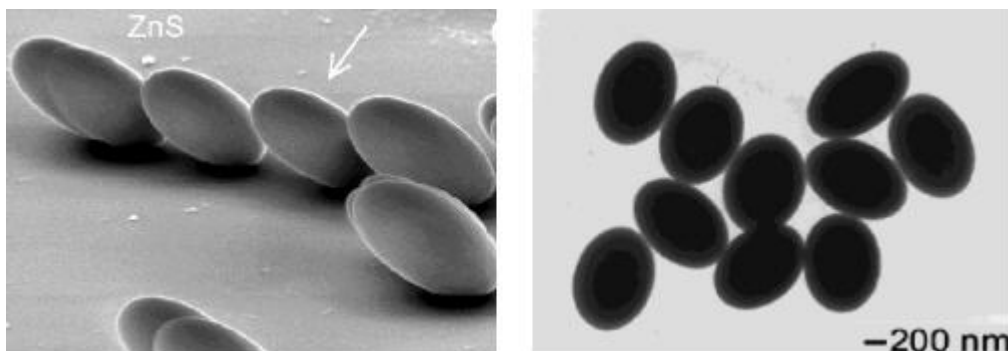


FIG. II.19 – à gauche : Particules de forme ellipsoïdale obtenues par modification de particules sphériques, particules de ZnS irradiées par un faisceau d'ions avec un angle de 45 °. à droite : ellipsoïdes de polystyrène obtenus par une modification viscoplastique^{67,68}

Une autre approche utilisée par Lu et al⁶⁸ est basée sur la déformation viscoplastique des microsphères de polystyrène ou des particules de polymères prises dans une matrice élastique. La transformation en ellipsoïde se fait par simple étirement de la matrice. A des

températures supérieures à la température de transition vitreuse des particules, les particules deviennent ellipsoïdes. Les dimensions des ellipsoïdes peuvent être contrôlées automatiquement et dépendent de la force d'élongation appliquée et du ratio entre la concentration en polymère (particules) dans la matrice et le module élastique de la matrice composée. La relation suivante permet d'estimer le rapport entre les deux axes de l'ellipsoïde pour une seule particule dispersée dans une matrice infinie :

$$\frac{l}{d} = \frac{1 + \{1/[1 - 0.4(1-r)]\}^\sigma}{1 + [(1+\sigma)^{1/2} - 1]/[1 - 0.4(1-r)]}$$

- où l/d est le rapport entre les deux axes de l'ellipsoïde,
- s la force axiale,
- r le rapport entre le module élastique des matériaux de la matrice et celui de polymères .

Les ellipsoïdes sont récupérés après dégradations et dissolution de la matrice de polymère.

II.6.2 Polymérisation et copolymérisation en émulsion

Plusieurs procédés montrent la possibilité de produire des particules de latex de formes non-sphériques. La croissance ou la polymérisation d'un monomère est réalisée en émulsion en présence de particules sphériques initialement préparées séparément. La forme obtenue par ces voies de synthèse est due à la séparation entre monomère et particules durant le processus de polymérisation sous des conditions de non-équilibre.

Okubo et al⁶⁹ ont préparé les particules de forme anisotrope composées de poly(n-butyl méthacrylate)(poly(nBMA)) et de polystyrène. La polymérisation de nBMA est faite en présence des particules de polystyrène (PS) de 1,28 et 2,67 μm de diamètre, avec une polydispersité de 1,26%. Les particules de polystyrène sont tout d'abord dispersées dans un milieu composé d'éthanol/eau, avec différentes concentrations. La polymérisation se fait en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) et d'un initiateur (azobisisobutyronitrile (AIBN)). L'anisotropie des particules dépend des ratios éthanol/eau. Dans leurs travaux, les

quantités de PVP et de nBMA restent constantes, par contre la concentration en initiateur AIBN et le temps de polymérisation varient.

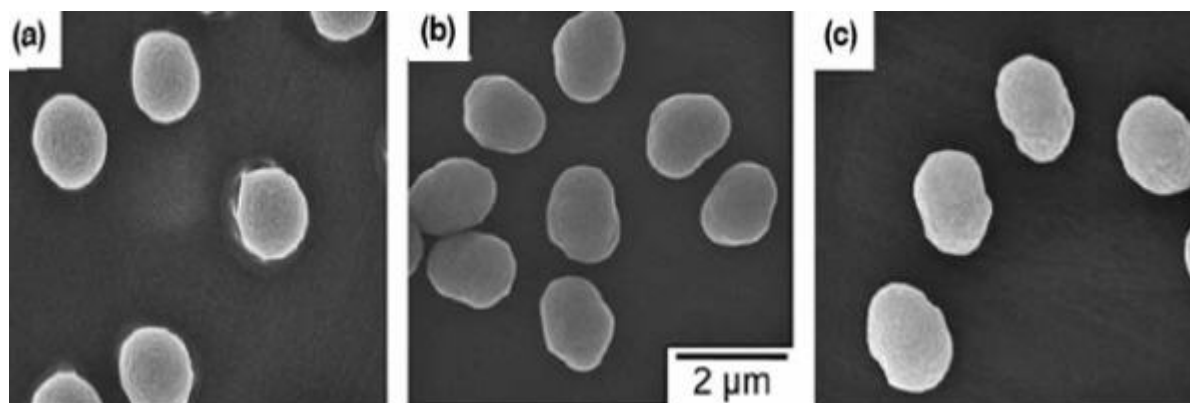


FIG. II.20 – Images MEB des particules composites de PS/P(nBMA) préparées par une polymérisation en émulsion en présence des particules de polystyrène de diamètre $1.28 \mu\text{m}$ dans un milieu d'éthanol/eau (80/20, w/w) avec différentes concentrations en initiateur AIBN (g/L) a 0.90 ; b 0.10 ; c 0.30.

69

Avec cette méthode, la forme et la monodispersité des particules sont des paramètres difficilement contrôlables. L'anisotropie des particules obtenues dépend aussi de la taille des particules initialement utilisées. Ceci s'explique en partie par la présence d'une surface spécifique plus importante. De plus, on note que dans ce type de synthèse, il y a toujours apparition de petites particules dues à une seconde nucléation.

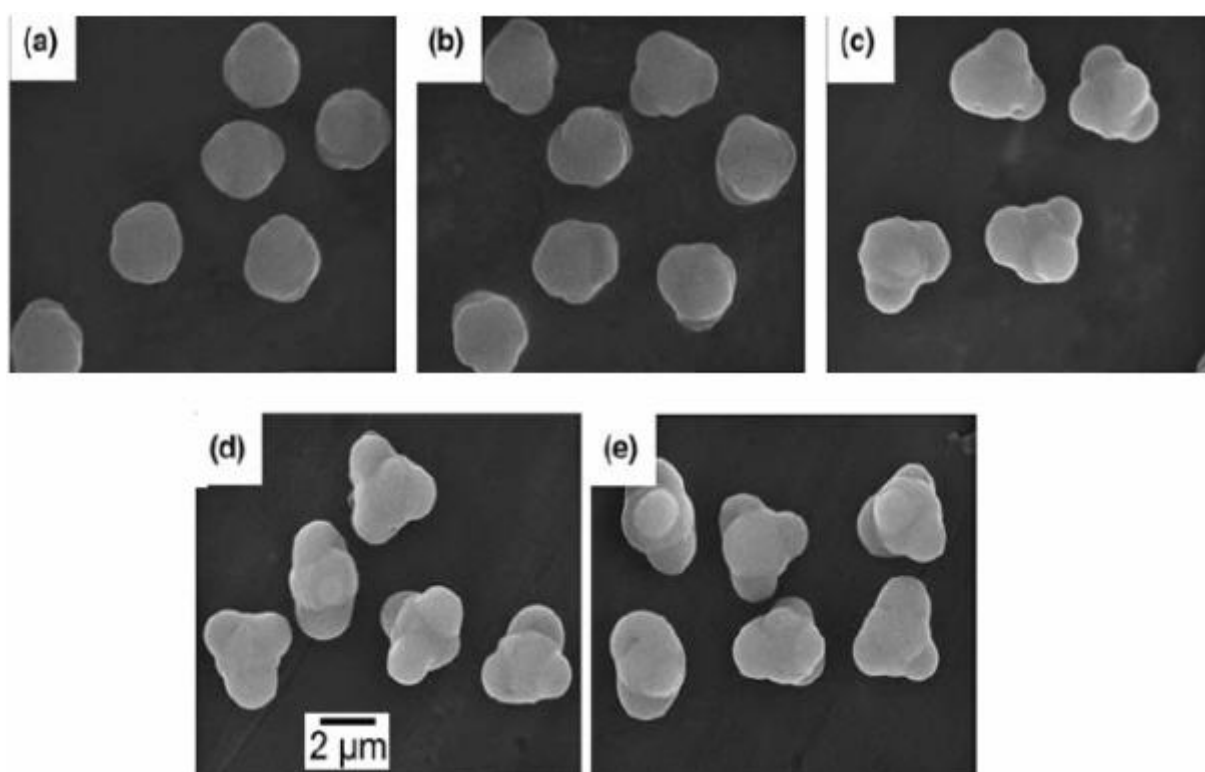


FIG. II.21 – Image MEB des particules composites PS/P nBMA préparé en croissance polymérisation Avec $2.67 \mu\text{m}$ de diamètre PS dans un milieu d'éthanol/eau (80/20, w/w) AIBN Concentrations (g/L) : a 0.90, b 0.60, c 0.30, d 0.20, e 0.10

69

II.6.3 Lithographie

La lithographie peut être utilisée comme méthode d'assemblage de particules colloïdales dans différentes configurations. Une matrice de forme pré établie est fabriquée en utilisant les techniques de lithographie,⁷⁰ pour créer des cavités de forme géométrique donnée. Plusieurs types de substrats sont utilisés pour cet effet. L'introduction d'une dispersion colloïdale au sein du dispositif induit un remplissage des cavités ou la forme finale obtenue dépend non seulement de la solution colloïdale, mais aussi de la taille de la cavité.

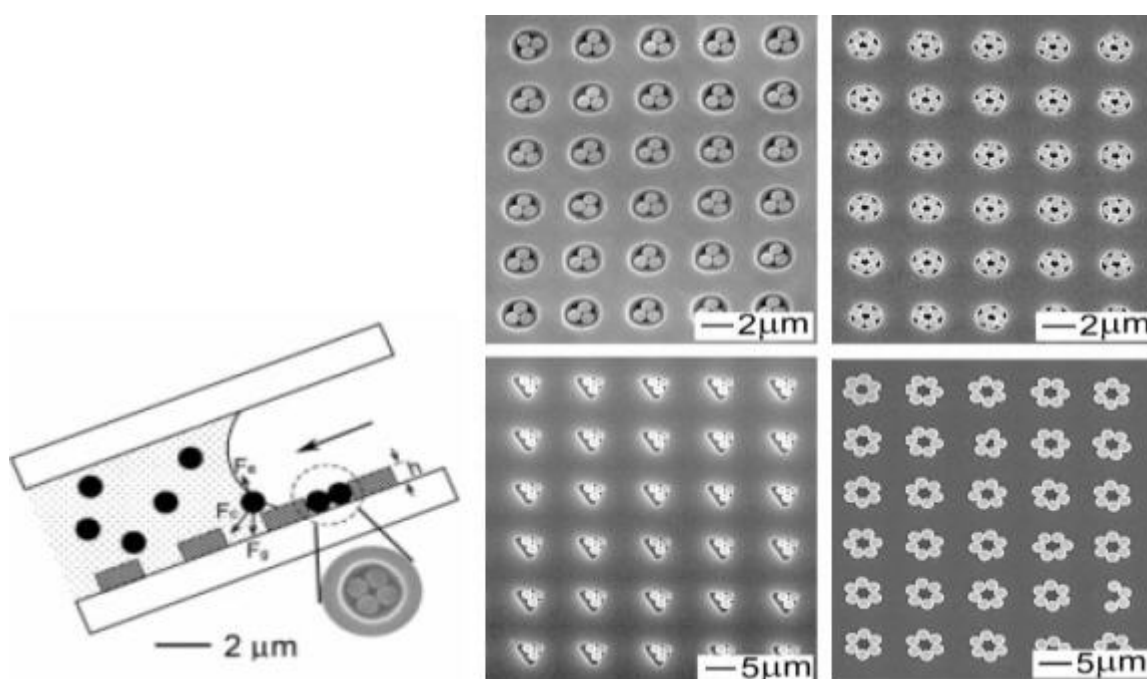


FIG. II.22 – Schéma du dispositif de lithographie pour assemblage de microsphère (à gauche) et différents types de structures réalisées à l'aide de lithographie (droite)

71

L'avantage de cette méthode est qu'elle nous permet de synthétiser n'importe quelle forme géométrique. Cependant la fabrication de dispositif est complexe et difficile et cette méthode est limitée pour une production à grande échelle. La récupération des particules nécessite souvent une dissolution de la matrice. Les clusters obtenus par cette méthode sont caractérisés par une fragilité des liaisons entre les particules, cela n'est pas avantageux pour leur utilisation ultérieure.

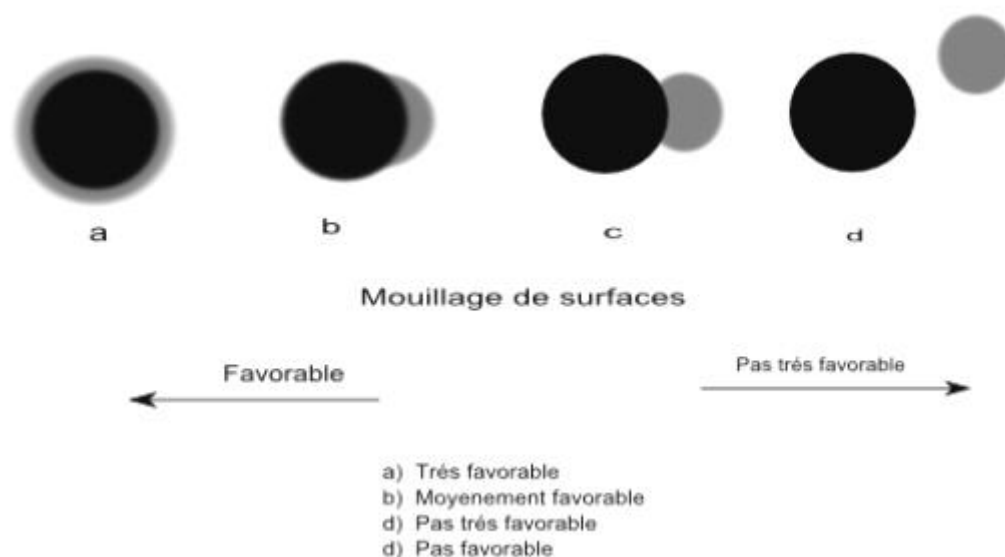


FIG. II.23 – Schéma de Mouillage des particules avec un monomère.

II.6.4 Mouillage de microsphères et polymérisation

Pour synthétiser des microsphères anisotropes à partir de colloïdes de forme sphérique, on peut utiliser la méthode de polymérisation en émulsion avec une croissance contrôlée. Cette méthode est basée sur le principe de mouillabilité de la surface qui est fonction de l'angle de contact, entre la surface de la particule et le monomère.⁷²

Le mouillage est le résultat d'un équilibre thermodynamique de l'énergie libre entre le monomère et le polymère et l'énergie élastique qui est le résultat des interactions entre les chaînes et les particules réticulées et la tension de la surface entre la particule et l'interface avec le milieu continu. L'augmentation de la température induit l'augmentation des forces élastiques ce qui provoque un déséquilibre entre les deux ratios (masse de monomères dans la particule mouillée et la masse de la particule non mouillée). L'équilibre induit une expulsion d'une partie du monomère et la formation d'un gonflement. La tension interfaciale entre la particule et le milieu continu, entre la particule et le monomère, entre le monomère et la phase continue, jouent un rôle important dans la détermination de la forme finale de la particule que l'on obtient.

Le schéma (Fig II.23) montre les situations favorables à la formation d'une particule

anisotrope. Les cas (b) et (c) sont très avantageux par rapport aux autres. L'obtention de l'un des deux cas dépend de la quantité de monomères introduits, mais aussi de l'hydrophobicité de la surface des particules. L'utilisation de monomères hydrophobes nécessite une surface de la particule plus ou moins hydrophile.

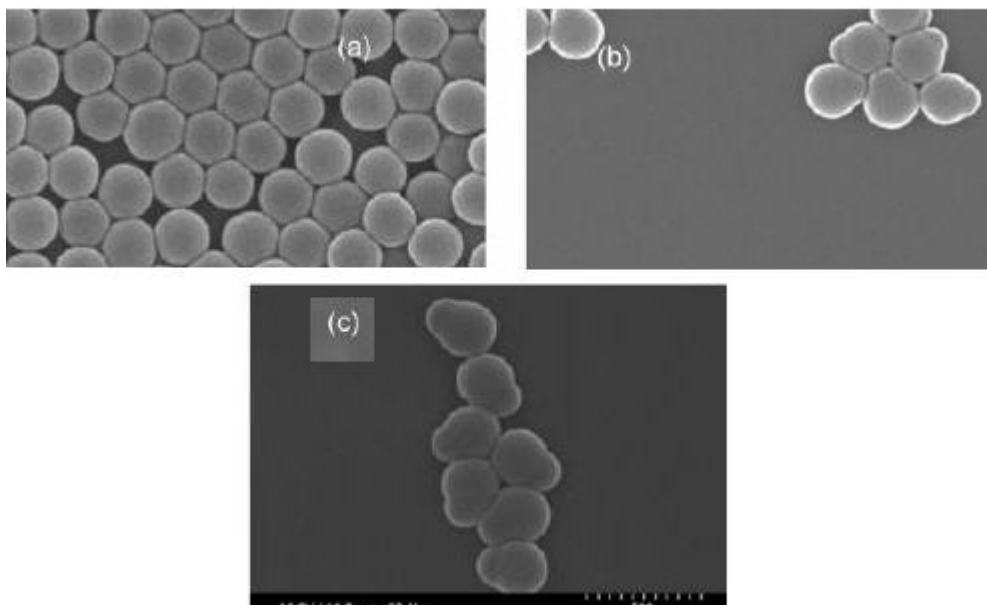


FIG. II.24 – Image MEB : (a) Particules de polystyrène réticulées avec 18% de Divinyle benzène. (b). les particules obtenue a partir des particules (a) fonctionnalisée avec des l'acétate de vinyle, polymérisation en émulsion en présence de monomère ratio (5/1) (c) : les particules obtenues a partir des particules (a) fonctionnalisée avec de l'acide acrylique

73

Mock et al⁷³ procèdent à la modification des surfaces des particules par un greffage d'un polymère hydrophile qui couvre partiellement la surface.

L'adsorption d'un tensioactif (par exemple SDS) peut induire aussi un changement de l'hydrophobicité de la surface favorable à une formation d'une particule anisotrope comme l'ont montré Kegel et al.⁷⁴

La synthèse des particules avec des propriétés anisotropes réalisée par Kim et al⁷⁵ est basée sur la méthode de gonflement des particules colloïdales réticulées par un monomère, la polymérisation de ce dernier induit une séparation de phases. Ces auteurs ont montré la possibilité de synthétiser des doublets uniformes en variant le ratio de monomère par rapport à la quantité de particules dans la suspension de base. Ainsi il est possible de

préparer des doublets avec une fonctionnalité de surface différente pour chaque partie des doublets.

II.6.5 Assemblage chimique : macromolécule comme lien pour l'assemblage

L'assemblage de micro ou de nanosphères par voie chimique est l'une des méthodes utilisées pour produire des structures bien définies. La géométrie de l'agrégat est assurée par la structure des molécules utilisées. Les liaisons entre les particules et les macromolécules peuvent être de nature covalente ou peptidique. Dan Feldheim⁷⁶ a présenté une méthode qui conduit à la formation de dimères, trimères et tétramères avec une symétrie et une distance entre les particules bien définies. Pour ce faire, il utilise des molécules de phenylacetylene pour assembler des nanoparticules d'or ou d'argent via un lien covalent utilisant des fonction thiol, capable de réagir facilement avec ces types de colloïdes. Cette méthode permet de former des assemblages bien déterminés suivant l'architecture dessinée par les liens.

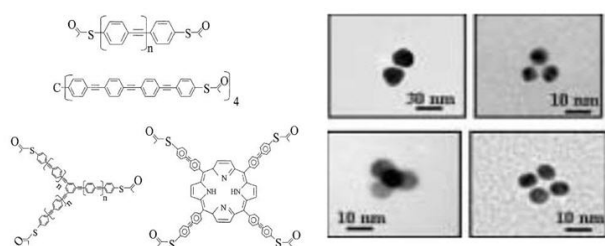


FIG. II.25 – Structures de Phenylacetylene(à gauche) utilisé comme liens pour assembler des nano particules.

Agrégats formés suivant cette méthode (à droite)

Cette méthode peut être efficace dans le cas des nano particules ou quantum dots. Il faut pour cela une affinité particulière entre la surface de nanoparticules et les agents de couplage pour faciliter la formation d'une liaison chimique covalente, comme par exemple dans le cas de thiol et de particules d'or.

Soto et al⁷⁷ ont décrit l'utilisation d'ADN comme agent de couplage pour créer des liens entre des colloïdes de tailles différentes. Cela permet un assemblage de colloïdes dans des structures polyédriques. L'utilisation d'ADN comme agents de couplage permet de contrôler la périodicité dans les agrégats ainsi que la distance inter particules et leur taille. Deux tailles différentes (A, B) de particules de polystyrène fonctionnalisées par des groupements carboxyliques sont utilisées pour créer diverses formes. Des calculs géométriques montrent pour des structures de type tétraédrique composées de quatre microsphères A_4B , un rapport des diamètres $dA/dB=0,23$; et pour un octaèdre avec six microsphères A_6B , $dA/dB=0,42$.

Les ADN utilisés sont composés de 41 bases, le espaceur de couplage contient des fonctions aminées primaires à l'extrémité qui permettent la réaction avec la surface carboxylique des microsphères via la chimie de l'EDC.

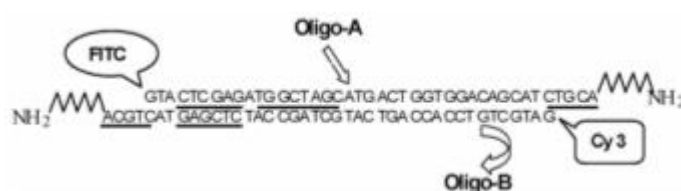


FIG. II.26 – ADN utilisé comme lien pour l'assemblage

77

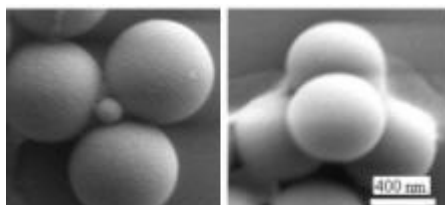


FIG. II.27 – Image MEB, d'un assemblage tétraédrique

77

Chapitre III

Assemblage des particules colloïdales en émulsion

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la validation de la méthode d'émulsification pour les assemblages colloïdaux. Dans un premier temps, nous décrirons l'utilisation et le comportement des émulsions en présence de particules colloïdales. Dans un second temps, nous étudierons différents paramètres de formulation, qui permettent la formation des clusters colloïdaux monodisperses avec un rendement élevé.

La science des émulsions est très utilisée dans différentes applications. On peut citer l'assemblage et l'encapsulation, Velez et al⁷⁸. Ils ont décrit une technique basée sur l'émulsion : elle permet l'assemblage dans des microstructures de particules colloïdales (Fig.III.1). Les particules sont assemblées et fixées entre elles et forment des structures 2D ou 3D dans les gouttes d'émulsion. Le processus est mené par des modifications des interactions colloïdales au sein du système particule/gouttelette. Le processus d'assemblage est basé sur les différences de charges des particules (négative ou positive). Le comportement du système colloïde/goutte dépend seulement de l'hydrophobie des particules, de la variation des rapports de charges (positive/négative) et des effets stériques qui permettent de réaliser des supraparticules.

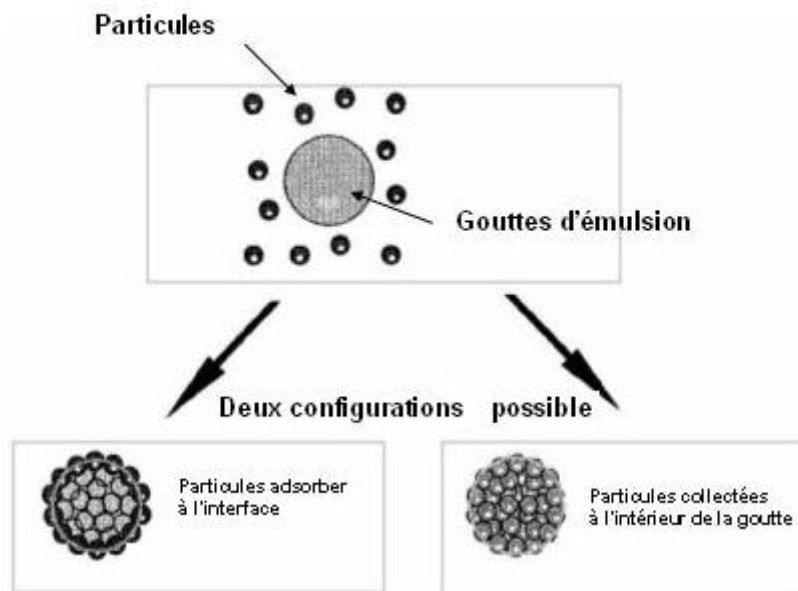


FIG. III.1 – Assemblage de particules colloïdales dans des gouttes d'émulsion.⁷⁸

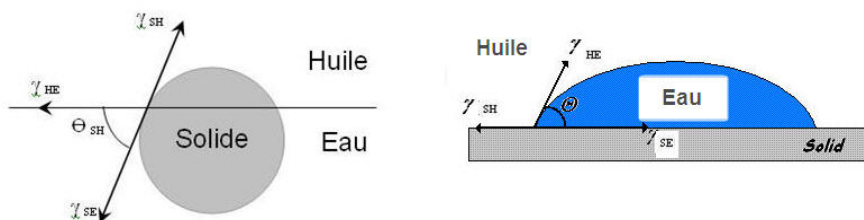


FIG. III.2 – Comportement de particules hydrophiles à l'interface d'eau/huile.

Le bilan des énergies d'interface d'une particule colloïdale adsorbée (Fig III.2) est exprimé suivant la formule de Young (III.1) :

$$\gamma_{SH} - \gamma_{SW} = \gamma_{HE} \cos(\theta_{SH}) \quad (\text{III.1})$$

Ou γ_{SH} énergie de surface solide-huile, γ_{SW} énergie de surface solide-eau, γ_{HE} énergie de surface huile-eau et θ_{SH} angle de contact solide(particules).

En présence de gouttes d'émulsions dans une solution aqueuse, les particules colloïdales peuvent se trouver dans deux configurations possibles qui dépendent de l'hydrophobicité des sphères utilisées. Les particules peuvent être adsorbées à l'interface entre l'huile et l'eau ou elles peuvent être collectées à l'intérieur de la goutte d'huile (Fig III.3 et III.4).

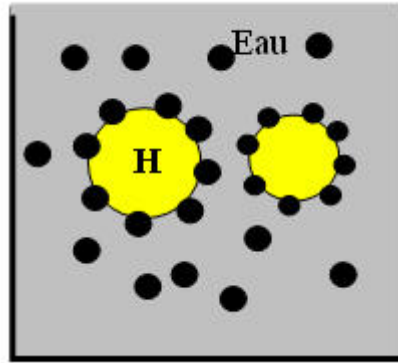


FIG. III.3 – Comportement des particules hydrophiles dans des gouttes d'émulsion directe huile/eau.

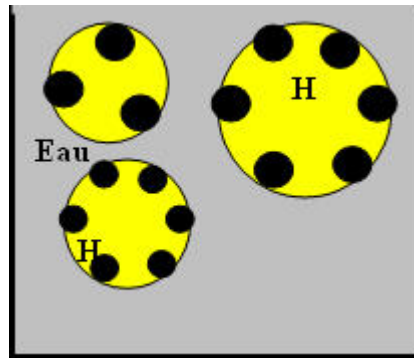


FIG. III.4 – Comportement des particules hydrophobes dans des gouttes d'émulsion directe huile/eau.

Le comportement des particules colloïdales dans une émulsion directe (huile/eau) dépend de leur hydrophobie comme le montre les figures : Fig III.3, dans le cas de particules faiblement hydrophiles et Fig III.4, dans le cas de particules hydrophobes. Les particules se positionnent à l'interface. La phase dispersée et la phase continue forment un angle de contact " θ ". Dans le cas d'une particule complètement hydrophobe, l'angle de contact huile/eau sera très important, donc les particules vont se trouver complètement à l'intérieur de la goutte d'émulsion.

On retrouve le même phénomène avec des émulsions inverses et des particules hydrophiles. Récemment Dinsmore et al⁷⁹ ont fabriqué avec le même principe des capsules de colloïdes en utilisant des forces attractives pour "cimenter" les particules colloïdales qui vont s'adsorber à l'interface des gouttes d'émulsion huile dans l'eau. Avant l'élimination de la phase eau, les particules utilisées forment un angle de mouillage très faible à l'interface et on obtient des sphères creuses appelées colloïdosomes (Fig III.5), qui ne contiennent pas forcément le même nombre de particules. Ceci conduit généralement à des objets d'une dizaine de micromètres de diamètre. Un tel assemblage peut être réalisé en utilisant des montages microfluidiques.⁸⁰

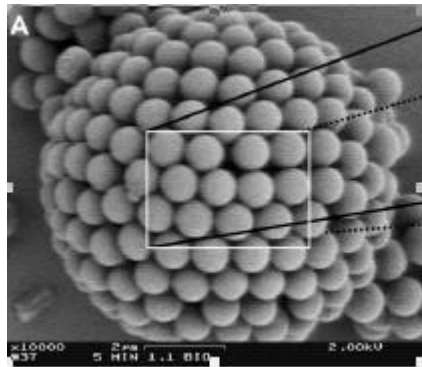


FIG. III.5 – Particules assemblé sous forme des colloïdosomes

79

Le contrôle du nombre de particules dans les gouttes d'émulsions constitue une voie très intéressante pour la préparation de petits agrégats formés à partir d'un assemblage organisé des particules colloïdales grâce aux forces de démouillage. Cette méthode permet la formation de clusters monodisperses. Pour la première fois, un assemblage spontané de microsphères en

émulsion a été réalisé par Manoharan et al.⁸¹ Des particules solides sont d'abord dispersées dans des gouttes d'émulsion directe (huile dans l'eau). Ensuite, les gouttes sont dégonflées progressivement, provoquant la formation d'agrégats dont la forme est contrôlée par le processus de dégonflement.

La forme finale des agrégats dépend essentiellement du nombre de particules initialement dans la goutte. Pour une goutte contenant un nombre de particules $N \geq 11$ initialement, la forme finale des clusters correspond à une minimisation du second moment de la distribution des particules⁸² défini par :

$$M = \sum (r - r_0)^2 \quad (\text{III.2})$$

Où r_0 représente le centre de masse de l'agrégat.

III.1 Assemblages colloïdaux organisés

Dans cette section, nous montrons comment l'adsorption à l'interface huile/eau peut modifier le comportement des gouttes et en particulier leur mécanisme de fragmentation. Cet effet a été mis en évidence au cours de l'élaboration d'une voie de synthèse d'assemblage colloïdal.⁸¹ Des particules solides sont dispersées dans des gouttes d'huile dans l'eau, ces gouttes sont dégonflées progressivement, provoquant la formation d'agrégats dont la forme est contrôlée par le processus de dégonflement.

La nature des assemblages obtenus est déterminée par le nombre de particules au sein de chaque goutte et notre objectif consistait à utiliser les bases de la science des émulsions pour contrôler précisément ce nombre.

Un tel contrôle est nécessaire pour envisager une production majoritaire d'un type d'assemblage donné ; en particulier les tétraèdres sont spécialement visés en tant qu'unité élémentaire, susceptible de s'auto-assembler. Dans un deuxième temps, la structure la plus intéressante serait celle obtenue par l'assemblage des tétraèdres par leurs sommets : le diamant colloï-

dal.^{83,84} Leur fabrication ouvrirait la voie à de nouveaux matériaux pour l'optique, analogues aux semi-conducteurs. Ce type de matériaux est promis à de nombreuses applications : guides d'ondes optiques, miroirs, cavités pour laser. Leur synthèse par auto-assemblage d'agrégats tétraédriques serait une voie intéressante, car simple et relativement peu coûteuse.

Notre objectif ici c'est d'utiliser la méthode d'émulsification (Manoharan et al⁸¹) et de contrôler les paramètres de formulation pour améliorer le rendement et la quantité de chaque type de clusters

III.2 Obtention de la silice colloïdale

Dans ce paragraphe, nous présenterons, dans un premier temps, le protocole de synthèse des particules de silice colloïdale monodisperse ainsi que la stratégie pour la fonctionnalisation et son influence sur stabilité des émulsions. Dans un second temps, nous montrerons le procédé de réalisation des émulsion mondisperses chargées en particules.

III.2.1 Fonctionnalisation des particules de silice

La silice est hydrophile en milieux aqueux, les particules s'ionisent (groupe silicates en surface) et la répulsion électrostatique empêche la floculation (agrégation). Dans un milieu organique la dispersion n'est pas stable et pour éviter l'agrégation, on peut adsorber un polymère tensioactif hydrophobe à la surface des particules qui maintiendra une distance minimale d'approche entre les billes. Ce type de stabilisation n'est pas suffisant, car la liaison entre la bille et le polymère adsorbé est réversible lors de l'émulsification. En effet, les billes de silice peuvent passer dans la phase aqueuse. Il faut donc un lien permanent et c'est pourquoi on greffe des chaînes hydrophobes (alkyles en C8 ou C18) pour à la fois solubiliser la silice dans l'huile et empêcher son passage dans l'eau après émulsification.

La silice utilisée est synthétisée par la méthode de Stöber qui conduit à des suspensions dans l'eau de particules mondisperses très peu poreuses (diamètre $1,2 \mu m$ et densité $2.1 g/cm^3$

). La méthode de greffage consiste à silaniser les groupements OH de surface, en utilisant des alkyles chlorosilanes (n-octydimethylchlorosilane et n-octadecyldimethylchlorosilane >98%, ABCR) dans un solvant polaire aprotique (carbonate de propylène), pour que les particules soient bien dispersées et pour ne pas détruire le chlorosilane.

Le greffage est très efficace lorsqu'il est effectué en présence de diméthylformamide (DMF) qui sert à la fois de cosolvant (il aide à solubiliser les chlorosilanes dans le carbonate de propylène) et de catalyseur basique (déprotonation des groupements hydroxyles des surfaces).

Le chlorosilane est introduit en très large excès par rapport aux groupes hydroxyles de surface. La quantité de ces groupes peut être estimée en supposant que les particules sont non poreuses et qu'il y a environ 4-5 groupes par nm^2 . Pour une particule non poreuse de rayon R et de densité d, on a une surface spécifique $S=3/(d \cdot R)$ soit ici $2,36 \text{ m}^2/g$ on a donc environ $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$ groupes OH en surface.

III.2.2 Hydrophobisation des particules

Protocole :

Un gramme de silice séchée à l'étuve (110 °C) est activé sous vide à 150 °C pendant 2 heures pour retirer toute trace d'eau adsorbée à la surface des billes. Puis le tout est ramené à température ambiante et placé sous atmosphère d'azote. 50 ml de carbonate de propylène sont introduits dans un ballon et les particules sont dispersées par sonication (10 min) dans un bain à ultrason (Brasons, modèle 2510). Puis on place le ballon sous agitation magnétique avec 1 ml de chlorosilane et 3 ml de DMF introduit à la seringue. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 70 °C pendant 24 h : au cours de la réaction, la suspension se déstabilise, car la silice greffée n'est pas stable dans le carbonate de propylène. Le solide est ensuite récupéré puis lavé par centrifugation deux fois avec 20 ml de DMF et deux fois avec de l'acétone puis une fois avec 20 ml d'octane. Enfin la silice greffée est stockée dans l'octane à une fraction donnée. Les particules obtenues sont caractérisées par microscope électronique à balayage (Fig III.6) pour la morphologie et en DLS (diffusion dynamique de la lumière) pour la taille

(Fig III.7).

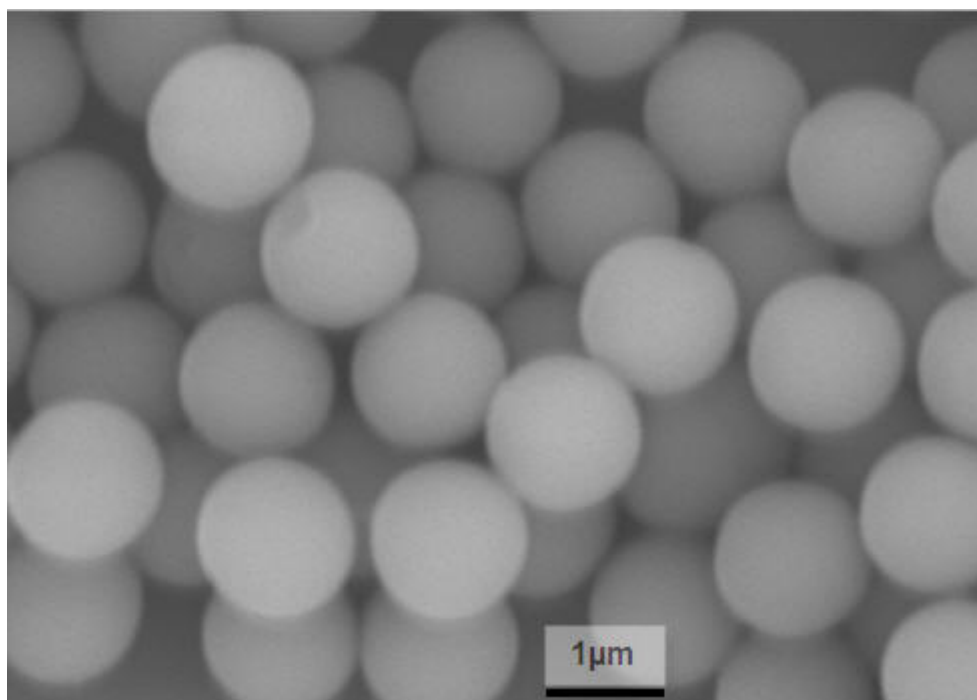


FIG. III.6 – Image MEB des particules de silice.

III.2.3 Synthèse des particules de silice fluorescentes en surface

Les particules fluorescentes sont synthétisées dans le but d'une observation en microscopie à fluorescence.

Protocole : Un solvant est composé d'un mélange eau/éthanol (absolu 99%)/ammoniac (25% en masse). L'agent de greffage utilisé est le (3-amino-propyl)-triéthoxysilane (APS). Le colorant fluorescent est la fluorescéine isothiocyanate (FITC, isomère I, Sigma) ou la rhodamine B isothiocyanate (RITC). Le colorant (Fig III.9) est lié par liaison covalente à l'agent couplant APS par une réaction d'addition entre la fonction amine et la fonction thiocyanate (Fig III.10). La réaction a lieu dans une solution d'éthanol anhydre contenant le colorant et un excès d'APS pendant 12 h sous faible agitation (5ml d'éthanol, 1mmol d'APS, 5 μ mol de FITC ou RITC). Ce mélange est ensuite ajouté, sous agitation, à une solution de

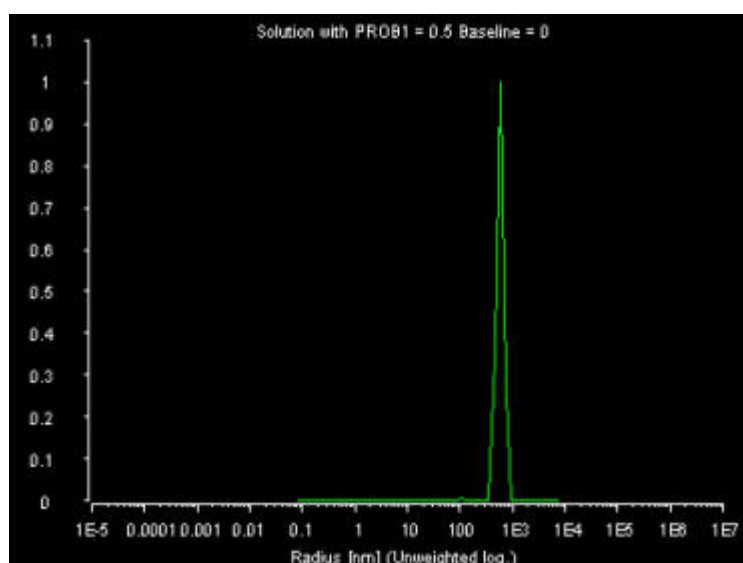


FIG. III.7 – Diamètre des particules de silice synthétisées, mesurée par diffusion de la lumière $1,2 \mu m$ avec une polydispersité de 8%.

billes de silice avec un excès de TEOS par rapport à l'APS (10 fois plus). Les particules greffées sont ensuite centrifugées puis redispersées dans l'eau. Leur couleur est jaune (FITC avec une émission dans le vert) ou orange (RITC avec une émission dans le bleu).



FIG. III.8 – Formule développée du FITC.

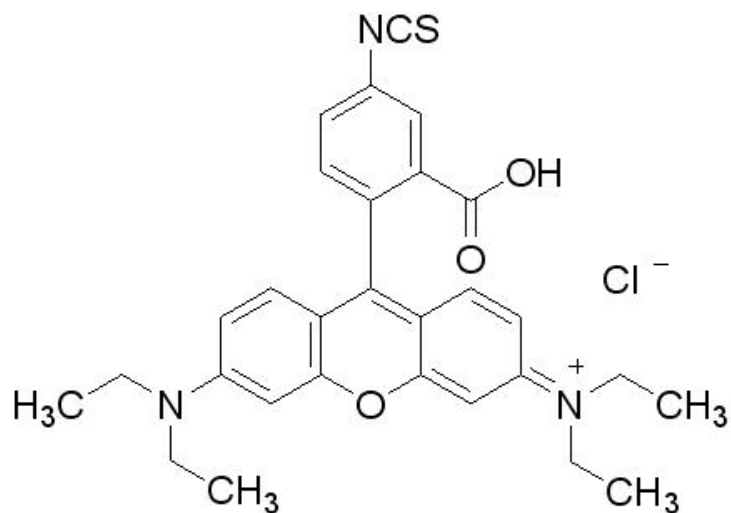


FIG. III.9 – Formule développée du RITC.

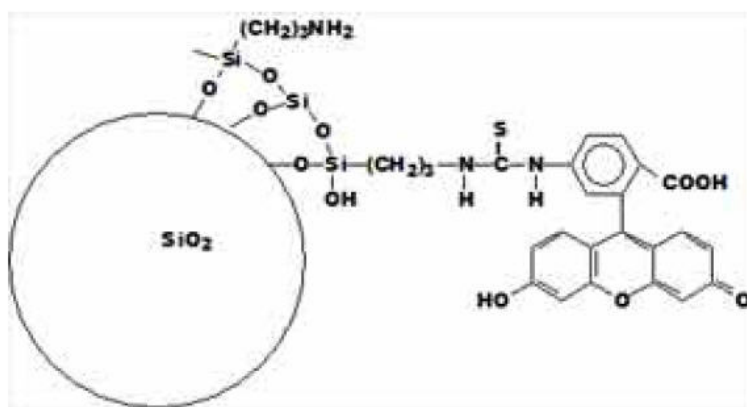


FIG. III.10 – Greffage de molécules fluorescentes sur une particule de silice.

Nous avons ici une image (Fig III.11) réalisée en microscope optique à fluorescence (absorption à 494 nm, émission à 521 nm pour le FITC-570nm et 595nm pour le RITC).

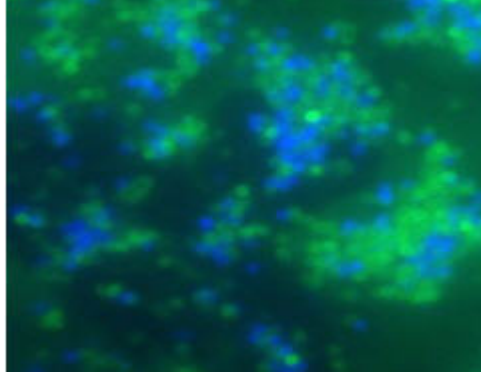


FIG. III.11 – Image microscopie à fluorescence : particule de silice fluorescente FITC en vert, RITC en bleu.

III.2.4 Réalisation des émulsions monodisperses

Toute dispersion liquide métastable résulte d'un processus d'émulsification. L'émulsification est le procédé de préparation des émulsions dont le but est d'obtenir, à partir de deux liquides non miscibles, une dispersion de gouttes d'un des liquides dans l'autre ; ceci implique donc la déformation puis la fragmentation d'une goutte en d'autres gouttes plus petites.

Une goutte, de viscosité interne η_d , soumise à un gradient de cisaillement dans une phase continue de viscosité η_c s'allonge puis se divise en plusieurs gouttes de taille inférieure.

La déformabilité d'une goutte d'émulsion est caractérisée par sa pression de Laplace

$$P = 2\gamma/R. \quad (\text{III.3})$$

Où γ et R sont respectivement la tension de surface entre les deux liquides et la taille de la goutte à fragmenter. Plus la pression de Laplace est élevée moins la goutte est déformable.

Cette goutte est soumise à la contrainte visqueuse imposée par le cisaillement

We quantifie la compétition entre le cisaillement qui tend à déformer la goutte et la pression de Laplace qui tend à préserver sa forme sphérique. Théorie et expérience montrent

qu'en régime de cisaillement laminaire, la fragmentation de la goutte a lieu quand $We \geq We^{critique}$. On peut donc exprimer le rayon des gouttes les plus petite obtenues pour un cisaillement donné comme : $R \geq We^{critique} = \gamma/\eta_c \xi$.

Le terme $We_{critique}$ est un coefficient qui dépend à la fois du ratio entre les viscosités η_d/η_c et du type de cisaillement appliqué.

De nombreuses techniques d'émulsification ont été développées dans les laboratoires et dans l'industrie, dimensionnées pour des volumes allant du microlitre au litre et permettant de produire des gouttes allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de microns. Nous avons choisi la méthode développée par Mason et al,⁸⁵ utilisant un processus de fragmentation en phase concentrée dans une cellule de cisaillement dite Couette.

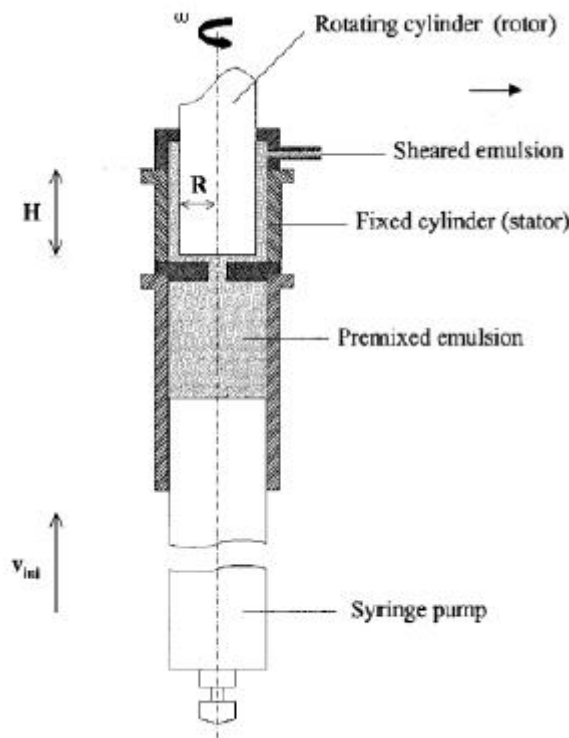


FIG. III.12 – Schéma de principe de l'appareil de fragmentation par cisaillement dans la cellule de Couette que nous avons utilisé, l'entrefer est de $100\mu m$ et la vitesse de rotation de 250 rpm.

La première étape de la réalisation de l'émulsion consiste à mélanger très grossièrement, à la spatule la formule. Ce pré-mélange (premix) dont la taille des gouttes est de l'ordre de la

vingtaine de microns, est ensuite cisailé dans une cellule de Couette (fabriquée par la société TSR), constituée d'un rotor et d'un stator cylindriques et coaxiaux. Ils sont séparés par un faible entrefer $e = 100\mu m$ qui permet d'appliquer un cisaillement spatialement homogène et des contraintes très élevées (Fig III.12).

III.2.5 Distribution des particules dans une goutte d'émulsion

La distribution des particules dans une goutte d'émulsion suit statistiquement la loi de Poisson,⁸⁶ la loi des événements rares et correspond au modèle suivant :

Sur une période T , un événement arrive en moyenne λ fois. On appelle X la variable aléatoire déterminant le nombre de fois où l'événement se produit dans la période T .

X prend des valeurs entières : 0, 1, 2,

Cette variable aléatoire suit une loi de probabilité définie par :

$$p(k) = P(X = k) = \exp^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!} \quad (\text{III.4})$$

Pour tout entier naturel k , où λ est un nombre réel strictement positif, la distribution des microsphères dans une goutte d'émulsion est totalement aléatoire et on suppose dans le cas idéal qu'on dispose de gouttes d'émulsions monodisperses et qu'on cherche à placer des particules à l'intérieur de ces gouttes de façon contrôlée. Dans ce cas idéal, la loi de Poisson est applicable et le rendement théorique suivant cette loi est assez faible.

Notre objectif principal c'est d'avoir une majorité de gouttes d'émulsions contenant deux, trois ou quatre particules. Pour contrôler et optimiser cette distribution, deux cas sont possibles :

- Contrôler la distribution de particules dans les gouttes d'émulsion.
- Contrôler la distribution des particules, de plus, la taille des gouttes.

III.2.6 Méthode d'émulsification contrôlée

La méthode d'émulsification contrôlée est basée sur le contrôle de la distribution des particules dans les gouttes d'émulsion et de la taille des gouttes. Cette méthode est composée de plusieurs étapes : émulsification, évaporation, caractérisation des agrégats et purification. On forme des gouttes de diamètre assez large et polydisperses, mais qui sont chargées en particules (en travaillant avec des concentrations en particules assez élevées), en appliquant

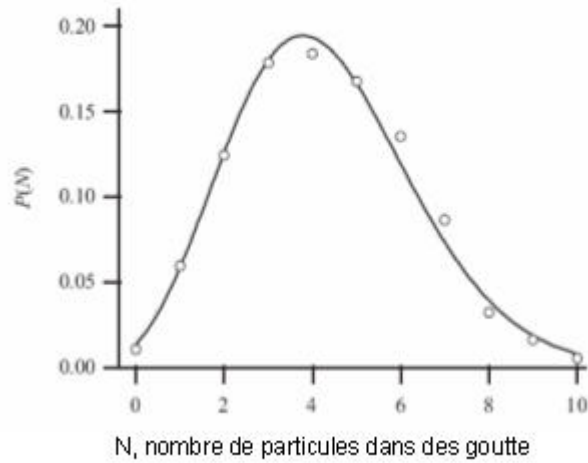


FIG. III.13 – Distribution des particules dans des gouttes d'émulsion suivant la lois de Poisson.

87

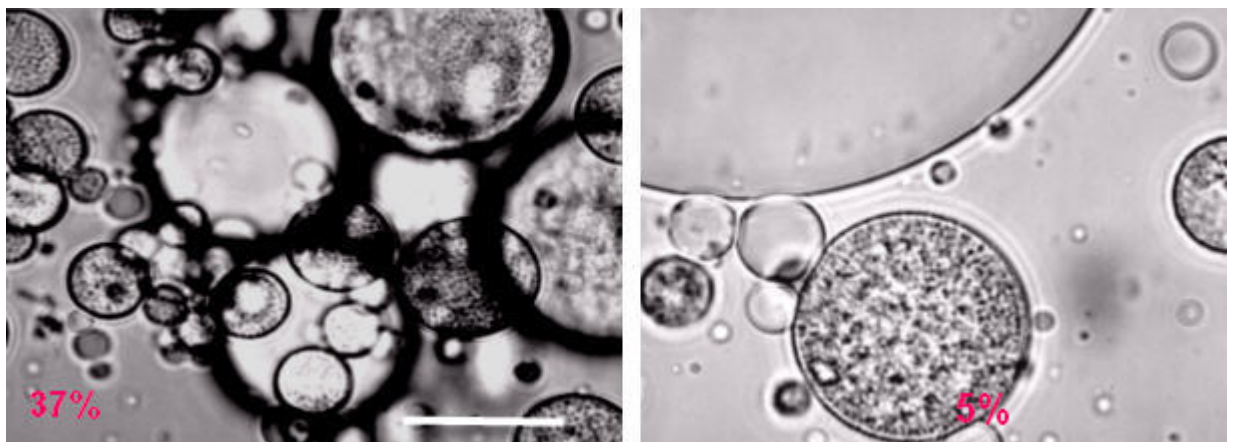


FIG. III.14 – Distribution des billes dans les gouttes d'émulsion polydisperses
gouttes d'émulsion chargées en particules de silice
image à gauche 37% de silice, à droite 5%, échelle 10 μ m.

un cisaillement pour avoir une émulsion quasi monodisperse. Le diamètre des particules utilisées est de $1,2\mu\text{m}$, donc on vise une taille moyenne des gouttes de l'ordre de $4\mu\text{m}$, (taille qui correspond approximativement à quatre particules) ; finalement cela nous permet d'avoir une suspension très concentrée en agrégats.

Pour avoir une émulsion quasi monodisperse chargée en particules il faut applique des taux de cisaillement assez élevés. En utilisant un appareil de Couette avec un volume minimal de 15ml, cela nous permet d'éliminer une grande partie des clusters de plus de quatre particules et de centrer la courbe de distribution vers un type de clusters qui nous intéresse ($N= 2, 3$ ou 4).

III.2.7 Méthode de caractérisation et obtention d'agrégats de tailles différentes

Les émulsions et les clusters sont caractérisés avec un microscope optique (Nikon) équipé d'un objectif à huile (x100).

La distribution en taille des clusters est déterminée par injection dans une centrifugeuse CPS. Celle-ci est constituée d'un disque contenant un gradient de sucrose. Ce disque tourne à une vitesse fixée pouvant aller jusqu'à 18000 tr/min. La suspension de billes est injectée au centre du disque et les particules, étant plus denses que le gradient de sucrose, migrent vers l'extérieur du disque ; perpendiculairement au disque, un laser et un détecteur optique sont placés sur le chemin de sortie des clusters. La vitesse de sédimentation de chaque cluster dépend du rayon hydrodynamique et est donnée par l'équation :

$$V = (ND_0^3\Delta\rho\omega^2R)/(18\eta D_h) \quad (\text{III.5})$$

Pour un cluster de N particules, D_0 : le diamètre des particules, $\Delta\rho$: la différence de densité entre le liquide et celle des particules, ω la fréquence angulaire de disque, R le rayon du disque, η la viscosité de liquide, D_h le diamètre hydrodynamique de chaque agrégat.

Pour un faible nombre de particules, le rayon hydrodynamique des agrégats est donnée par la formule empirique suivante⁸⁸ :

$$D_h = (0.518 + 0.418N^{1/2})D_0 \quad (\text{III.6})$$

La concentration de chaque type d'agrégats est déterminée en mesurant la turbidité qui est convertie en distribution massique par la théorie de Mie.

Pour chaque concentration en particules (ϕ_{int}) et un taux de cisaillement donné, on calcule le pourcentage de chaque type d'agrégats.

ϕ_{int} varie entre 1% et 40%, et le taux de cisaillement entre $1458s^{-1}$ et $8331s^{-1}$; la viscosité de la phase disperse reste fixe à 30%PVP. Le contrôle de ces paramètres permet d'augmenter

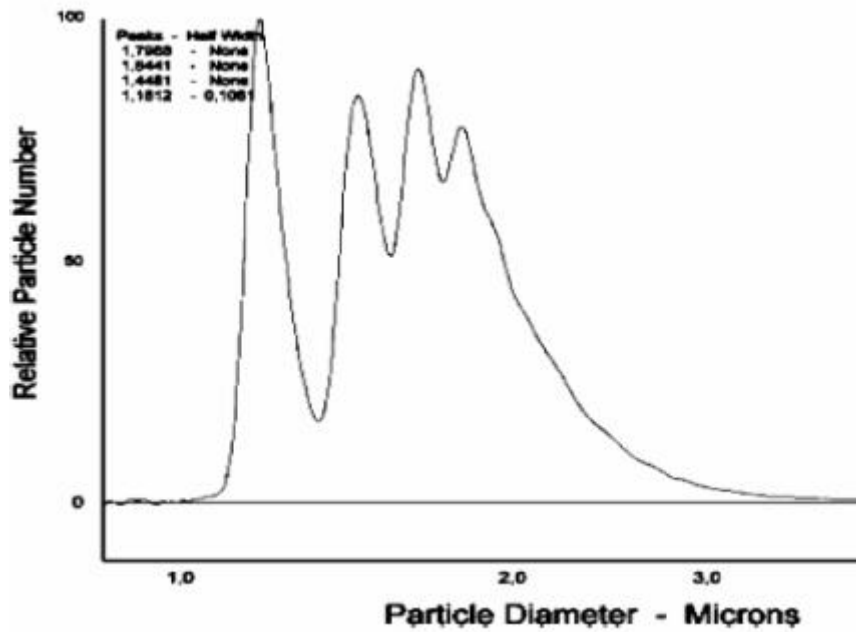


FIG. III.15 – Caractérisation par un " Disc centrifuge " ($\%PVP = 30\%$, $\phi_{int} = 17\%$), taux de cisaillement $3124s^{-1}$). De gauche à droite les quatre pics correspondent respectivement aux singlets, doublets, triplets et quadruplets

le nombre des petits clusters ($N=1, 2, 3$).

III.2.7.1 Interprétation des courbes de cisaillement

Les graphes suivants (Fig III.16, III.17, III.18, III.19) montrent que le contrôle des paramètres d'émulsification permet d'augmenter le pourcentage de petits agrégats.

La composition de la suspension est influencée par trois paramètres : le pourcentage de silice, la viscosité de la phase continue et le taux de cisaillement.

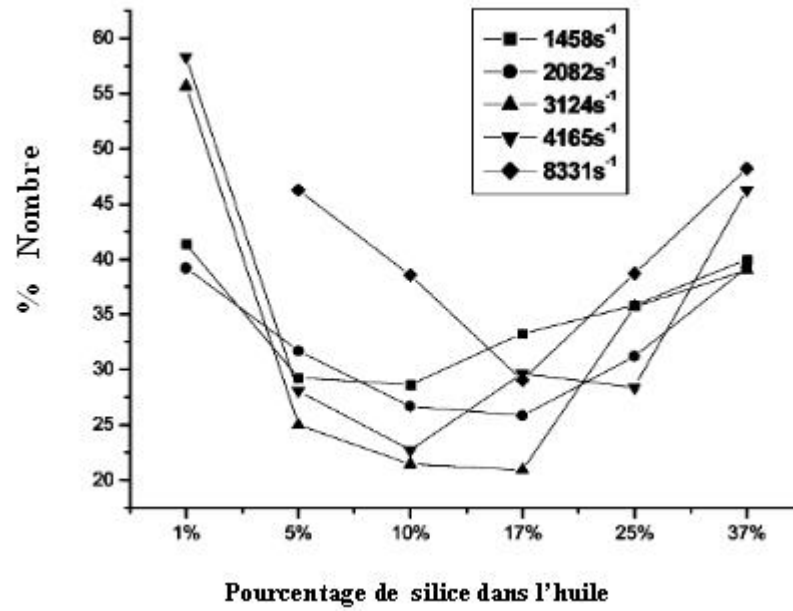


FIG. III.16 – Nombre de singlets en fonction de % de silice pour chaque taux de cisaillement

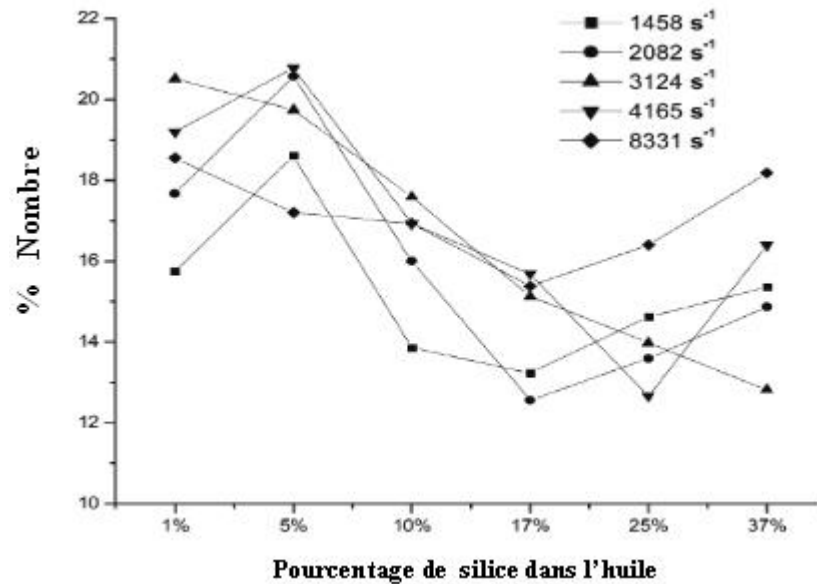


FIG. III.17 – Nombre des doublets en fonction de % de silice pour chaque taux de cisaillement

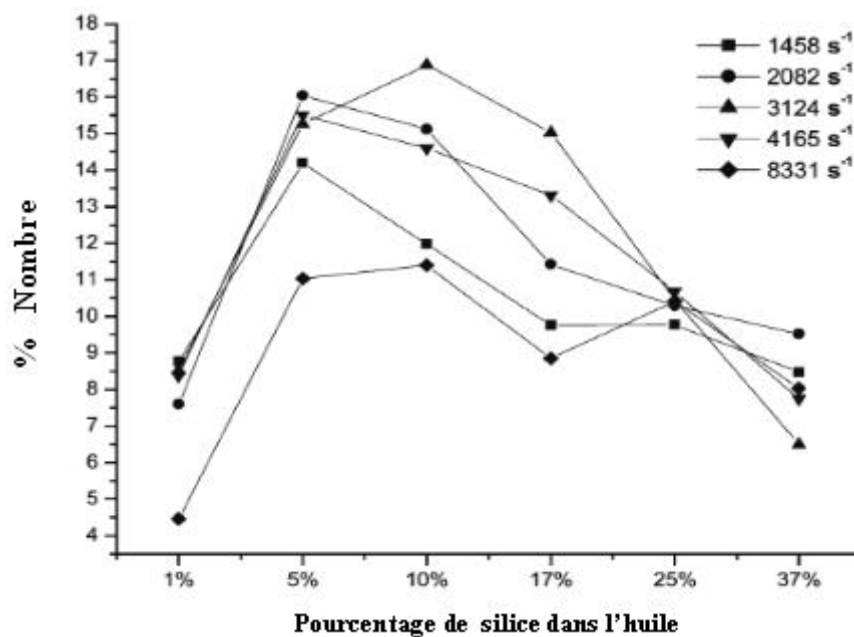


FIG. III.18 – Nombre des triplets en fonction de % de silice pour chaque taux de cisaillement

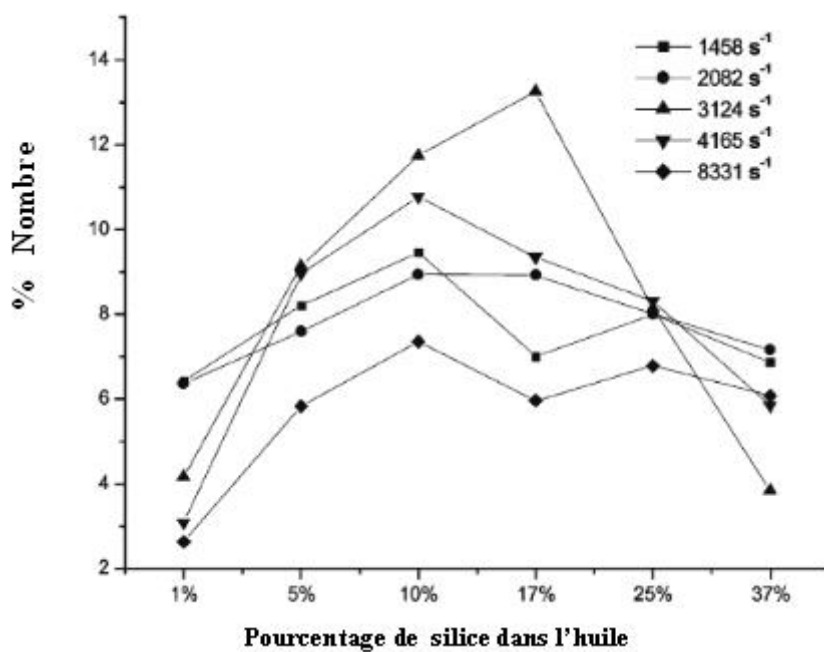


FIG. III.19 – Nombre de tétraèdres en fonction de % de silice pour chaque taux de cisaillement

III.2.7.2 Influence des paramètres de formulation sur la taille des clusters

Concentration en particules : La taille des clusters est contrôlée principalement par la concentration en silice, qui varie entre 1% et 40% en masse dans l'huile (octane). On observe alors que le pourcentage des agrégats composés au moins de quatre particules ne dépasse jamais les 35%. Avec une phase continue très visqueuse (correspondant à 30% en masse de PVP), la concentration des agrégats sous forme de singulet, doublet, triplet et tétramère peut être favorisée par la variation de concentration de silice :

- À de faibles concentrations (1%), la présence des clusters singulets est dominante (Fig III.16).
- Pour des concentrations entre 1-5% (Fig III.17, les doublets sont favorisés.
- Les triplets sont privilégiés entre 5% et 10% alors que les tétraèdres sont favorisés entre 10 et 17% (Fig III.19, Fig III.18).

L'augmentation de la quantité de silice dans l'octane induit une augmentation de la viscosité interne des gouttes et leur fragmentation devient difficile. Les gouttes subissent une déformation dans ce cas là, car les particules sont fortement adsorbées à l'interface

À faible concentration en particules, les gouttes ne sont pas très chargées et la viscosité externe est très élevée. Ceci implique une fragmentation facile qui favorise la formation d'un nombre important de singulets. Le mécanisme de fragmentation des émulsions chargées diffère du mécanisme conventionnel de fragmentation de l'émulsion simple ou double décrite par Mabille et al.⁸⁹

Viscosité : Pour étudier l'effet de la viscosité de la phase continue, on a préparé deux premix ($\phi = 30\%$ de silice) avec des concentration en PVP de 15% et 30 % dans la phase aqueuse. Quelque soit le taux de cisaillement, le nombre d'agrégats avec $N \geq 5$ (N nombre de particules) reste très faible avec une concentration en PVP importante .

Par exemple, pour un taux de cisaillement de $3124s^{-1}$ la proportion des agrégats avec $N \geq 5$ est de 60%. Par contre, pour une phase continue composée de 30% de PVP, la

proportion est de 35% et le résultat obtenu correspond à des travaux effectués auparavant par Goubault et al⁹⁰. Ils ont montré pour des émulsions doubles que l'augmentation de la concentration de l'agent viscosifiant dans la phase continue induit la formation de petites gouttes de taille quasi-monodisperse.

Taux de cisaillement : Nous avons étudié l'effet du taux de cisaillement pour différentes quantités de silice dans l'octane. Pour des taux de cisaillement compris entre $(1458 - 4165s^{-1})$, on a une proportion maximum de petits agrégats mais pour un taux de $8831s^{-1}$, les particules singulets sont majoritaires. Un cisaillement très élevé induit une forte fragmentation et la formation de petites gouttes qui ne contiennent qu'une seule particule.

Le contrôle du taux de cisaillement, de la viscosité ainsi que de la concentration en particules, montrent que l'on peut ajuster les conditions expérimentales pour favoriser un type d'agrégats.

III.2.8 Purification des clusters

L'émulsion brute obtenue après cisaillement est diluée dans une solution aqueuse composée de 1% synperonic PF/F68 (ou Pluronic F127) avec une fraction massique inférieure à 10%, l'évaporation de l'huile est réalisée par une lente distillation. Les clusters sont récupérés dans l'eau (stabilisée avec 1% synperonic), et rincés plusieurs fois pour éliminer l'excès de PVP.

Les suspensions des clusters obtenus, sont majoritairement composées d'un nombre de particules N qui varie entre $1 \leq N \leq 5$. Pour séparer les différentes tailles, on utilise la sédimentation dans un gradient de densité (même principe qu'en centrifugeuse cps mais ici avec un moyen de récupération). Dans le cas des particules de silice et vu leur densité élevée, la sédimentation est très rapide.

Le gradient de densité de sucrose est préparé à différentes concentrations -8%-10%-12%-14%-16%-18%- 20%-22%-24%- (le but de gradient de densité est d'éviter les effets hydro-

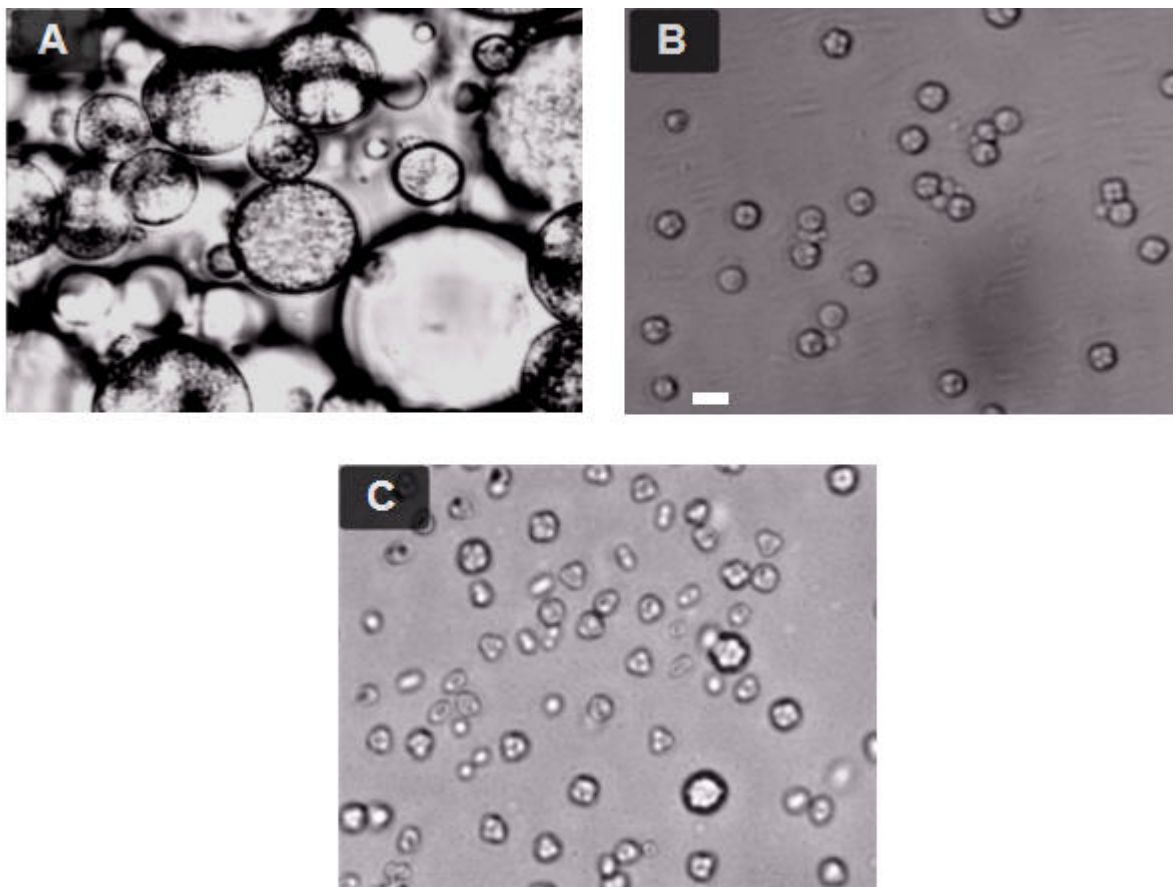


FIG. III.20 – Image microscopie optique, A : le premix (émulsion avant cisaillement), B : après cisaillement, C : formation des clusters (après évaporation de l'huile), échelle $2\mu\text{m}$.

dynamiques). On utilise une colonne cylindrique d'une hauteur de 400 mm et 300 mm de diamètre. 100 ml de la suspension (1% en masse) sont ajoutés en haut de la colonne. Après 12h de sédimentation, les bandes apparaissent (Fig III.21). Chaque bande correspond à une taille de cluster donné. Cette méthode permet de séparer des clusters qui contiennent jusqu'à cinq particules. À cause de l'effet de la polydispersité, la séparation des clusters qui contiennent plus de 5 particules devient difficile.

Les phases séparées récupérées ensuite sont rincées plusieurs fois pour éliminer le sucre adsorbé sur la surface et conservées dans une solution à 1 % en masse de tensioactif. Dans ces conditions, en une seule étape, on récupère environne 100mg pure de chaque clusters.

D'autres méthodes de séparation comme la déplétion ou la filtration peuvent aussi utilisées pour séparer les clusters. Pour la filtration, on peut utiliser des filtres d'un diamètre correspondant à la taille des clusters. La déplétion, déjà utilisée pour séparer les gouttes d'émulsion, peut être utilisée sur des clusters à condition qu'ils soient browniens.⁹¹

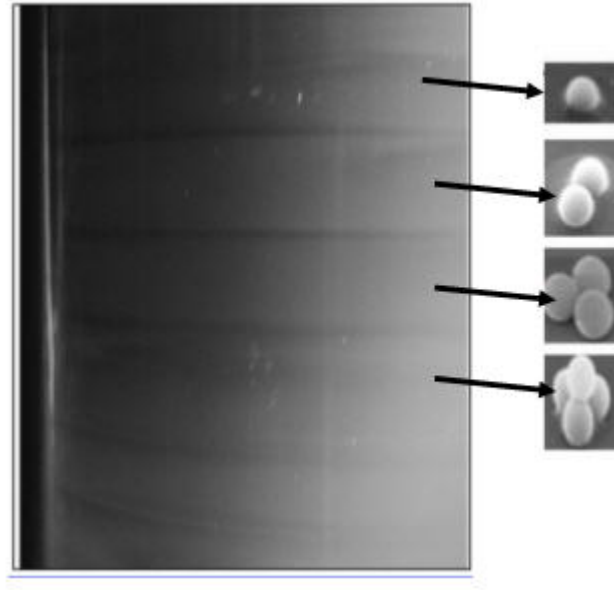


FIG. III.21 – Sédimentation des clusters dans un gradient de densité.

III.2.8.0.1 Profil de sédimentation Le profil de sédimentation des particules suit une loi normale.

On peut estimer donc la distance parcourue par chaque particule en fonction de temps (Fig III.22).

$$B_i = \frac{C_i}{\sqrt{S^2 + 4D_i t}} \exp \left(-\frac{(Z - V_i t - S)^2}{S^2 + 4D_i t} \right)$$

Le profil B est tracé en fonction de la position et du temps de sédimentation.

S : hauteur de dépôt de la suspension

C_i : la concentration de chaque type de clusters

$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta R_{hi}}$: coefficient de diffusion, ou R_h est le rayon hydrodynamique

$V_i = \frac{D^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta}$: vitesse de sédimentation

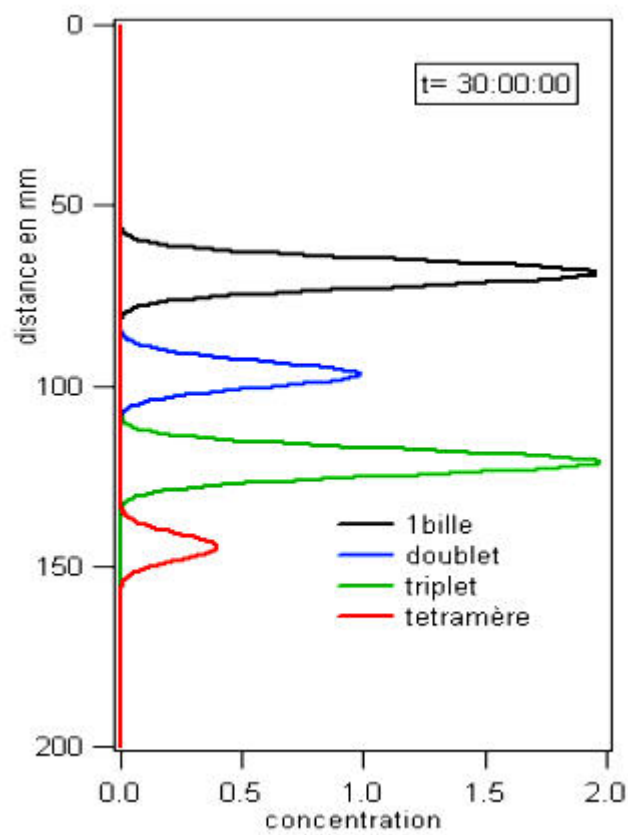


FIG. III.22 – Estimation du profil de sédimentation des clusters en fonction de temps.

III.2.8.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des clusters est caractérisée en utilisant la microscopie électronique à balayage. Pour préparer les échantillons, des suspensions de différents clusters sont déposées sur des supports de silicium d'une taille de 1 cm x 1cm. Après un séchage, une couche d'or est évaporée sur les échantillons.

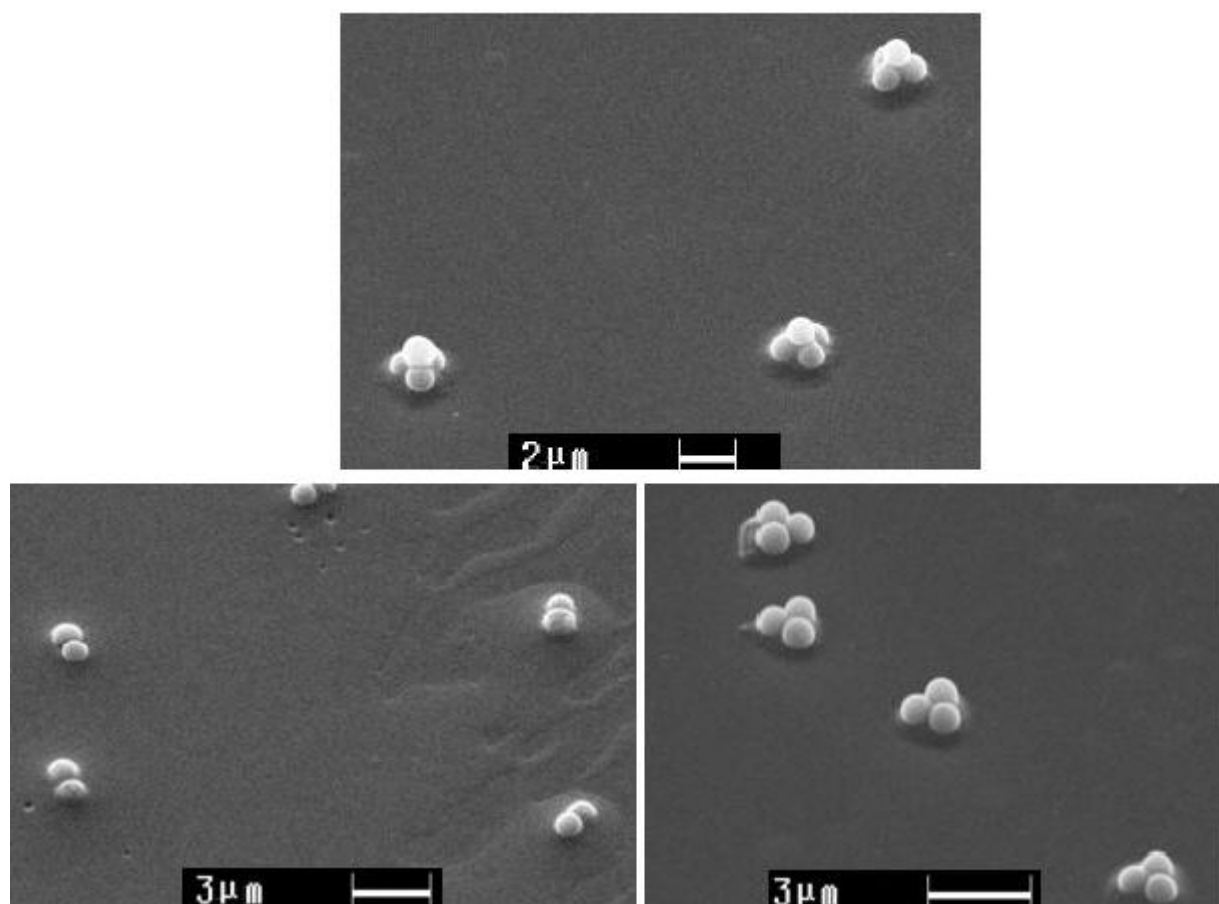


FIG. III.23 – Image obtenue au MEB montrant des phases pures des différentes formes d'agrégats après la séparation.

Stabilité des clusters : La stabilité des clusters dans un milieu aqueux est assurée à l'aide de tensioactif adsorbé à la surface et par les interactions de Van der Waal entre les chaînes hydrophobes greffées sur la surface. On propose ici deux voies pour l'encapsulation des clusters :

- avec de la silice qui nous permet obtenir des clusters stables dans un milieu aqueux sans tensioactif.
- encapsulation avec un polymère qui permet leur transfert dans un milieu organique.

III.2.8.2 Encapsulation des clusters

Le tensioactif (F127) adsorbé à la surface des clusters rend celle ci hydrophile créant une possibilité de les encapsuler avec de la silice par l'hydrolyse de tétraéthoxysilane (TEOS) (qui s'hydrolyse facilement sur des surfaces hydrophiles). Pour vérifier cela on a hydrolysé le TEOS en présence des gouttes d'émulsion stabilisées par le Pluronic F127.

III.2.8.3 L'hydrolyse de la silice en présence de gouttes d'émulsion

Pour vérifier la compatibilité des tensioactifs avec la silice, on a opté pour une hydrolyse de TEOS en présence des gouttes d'émulsion⁹²⁹³ (huile dans l'eau). Les gouttes d'huile sont stabilisées par un tensioactif Pluronic F127 et un tri bloc copolymère Poly(oxyde éthylène)₁₀₀-poly(propylène oxyde)₆₅-poly(éthylène oxyde)₁₀₀. La présence de ce surfactant a permis à la silice de s'hydrolyser sur la surface des gouttes. On ajoute à 100 ml d'émulsion à 10%, 1 ml de TEOS, 0,37 ml d'ammoniaque. La réaction se déroule à température ambiante sous agitation pendant 24 h.

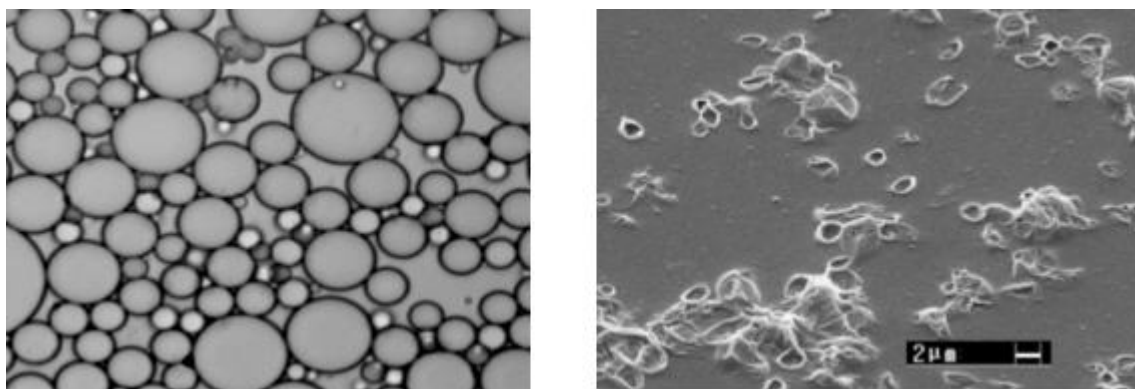


FIG. III.24 – Gouttes d'émulsion (octane/eau) -stabilisées par Pluronic F127-Image MEB après hydrolyse de la silice.

L'image MEB (Fig III.24) montre que la silice s'est hydrolysée sur les gouttes d'huile en formant une coquille. On observe sur l'image que les coquilles sont dégonflées, résultat de l'éclatement de la faible épaisseur du film de silice lorsque l'échantillon est soumis au vide du MEB. Ces résultats prouvent une compatibilité entre les surfaces de Pluronic et l'hydrolyse

de la silice. Cela peut-être aussi réalisé par le PVP.^{94,95}

III.2.9 Encapsulation des clusters par de la silice

Les clusters de silice obtenus sont stabilisés par un tensioactif Pluronic F127. On a vu précédemment que le Tétraéthoxysilane (TEOS) s'hydrolyse facilement sur des surfaces couvertes par du F127. Le même protocole est appliqué pour faire des coquilles de silice.

Protocole : 0.35ml d'ammoniaque et 0.2 ml d'éthanol sont ajoutés à 100ml de la suspension (10% en masse stabilisée avec 0.1% de pluronic F127), sous agitation à 40°C, 0.1 ml de TEOS est ajouté à la suspension totale. La durée de la réaction est de 2 heures à 40°C. Pour faire croître le film de silice, 0,1ml de TEOS est ajouté toutes les 15 min à la solution sous agitation.

La croissance contrôlée induit la germination ce qui implique la formation de petites particules de silice ; elle seront éliminées après une centrifugation. La taille des particules 1, 2 μ m complique un peu leur encapsulation totale. En effet, pour former un film continu, il faut faire plusieurs étapes de croissance, mais la formation de nouvelles particules rend le processus compliqué. On observe une faible couche de silice sur les clusters (image MEB III.25). La surface des clusters obtenus est hydrophile ce qui permet leur suspension dans des milieux aqueux sans un tensioactif, et renforce le lien entre les particules.

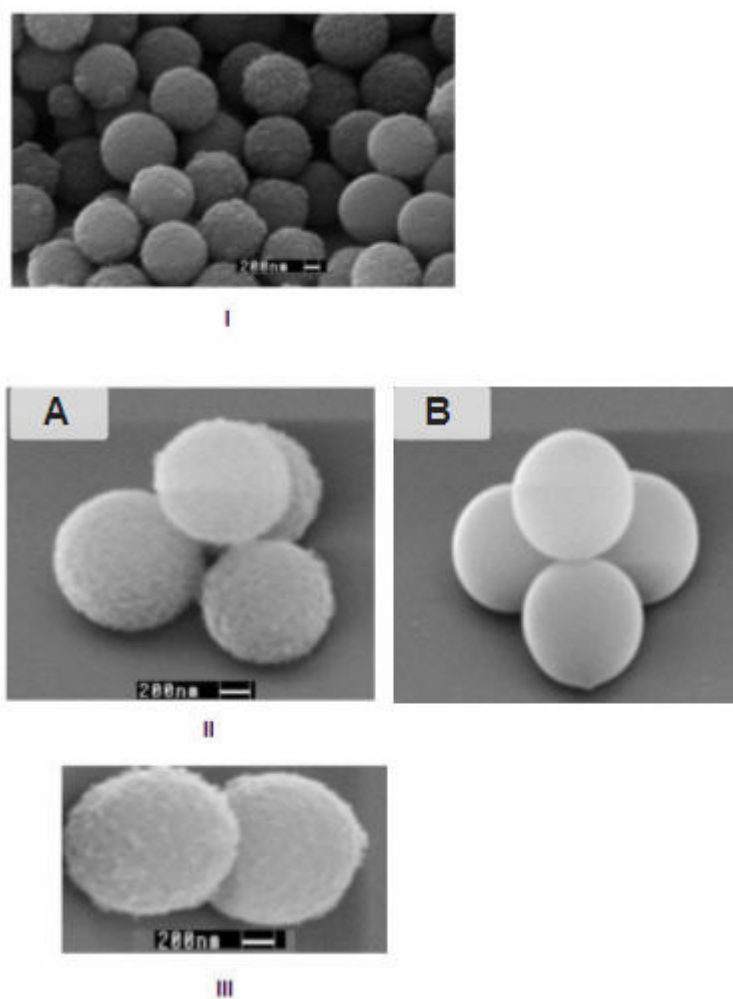


FIG. III.25 – Agrégat de silice hydrophobe, I, II-A, III : après dépôt d'une couche de silice à la surface , on observe une irrégularité sur la surface, II-A,II-B représente respectivement un tétraèdre après et avant encapsulation .

III.2.10 Encapsulation des clusters par un polymère

Vu que la surface des clusters présente des groupements hydrophobes (CH_3), ceci ne permet pas une fonctionnalisation facile de la surface de clusters .

Dans le cas d'une polymérisation en émulsion d'un monomère en présence des clusters la création d'un lien entre le polymère et les groupements de surface est pratiquement impossible.

On a donc changé la surface des particules utilisées en greffant une chaîne hydrophobe avec un groupement vinyle à l'extrémité sur la surface des particules de silice. L'objectif étant d'assurer des points d'ancrage du monomère au moment de la polymérisation avec les groupements vinyle de la chaîne.

Au moment de la préparation des émulsions, un monomère de styrène avec un réticulant divinyle benzène est ajouté dans la phase disperse (toluène dans ce cas), avec un initiateur hydrophobe (AIBN). Une fois les clusters formés les monomère seront polymérisés. Le principe est schématisé sur la figure (III.26).

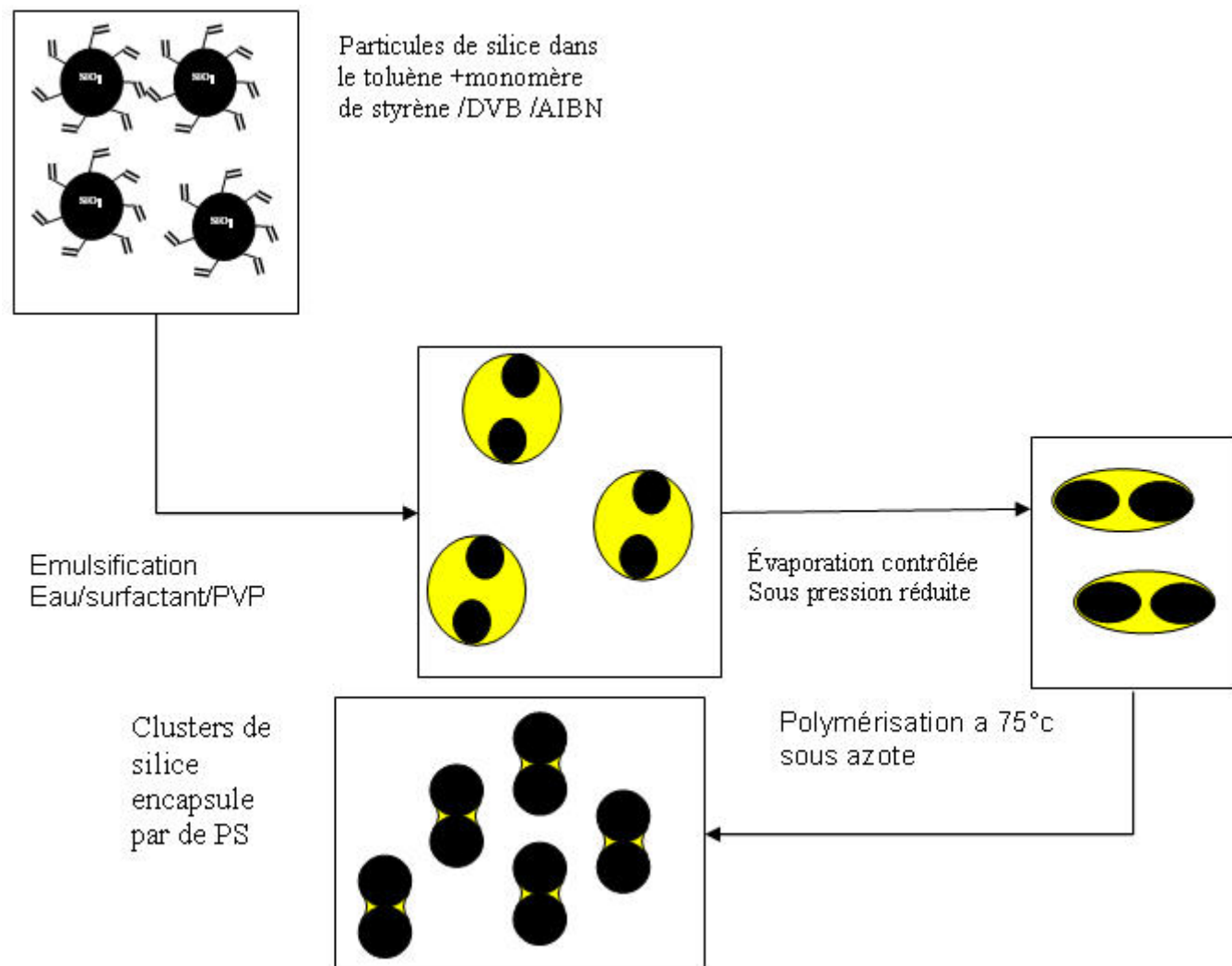


FIG. III.26 – Schéma montrant le principe d'encapsulation par un polymère.

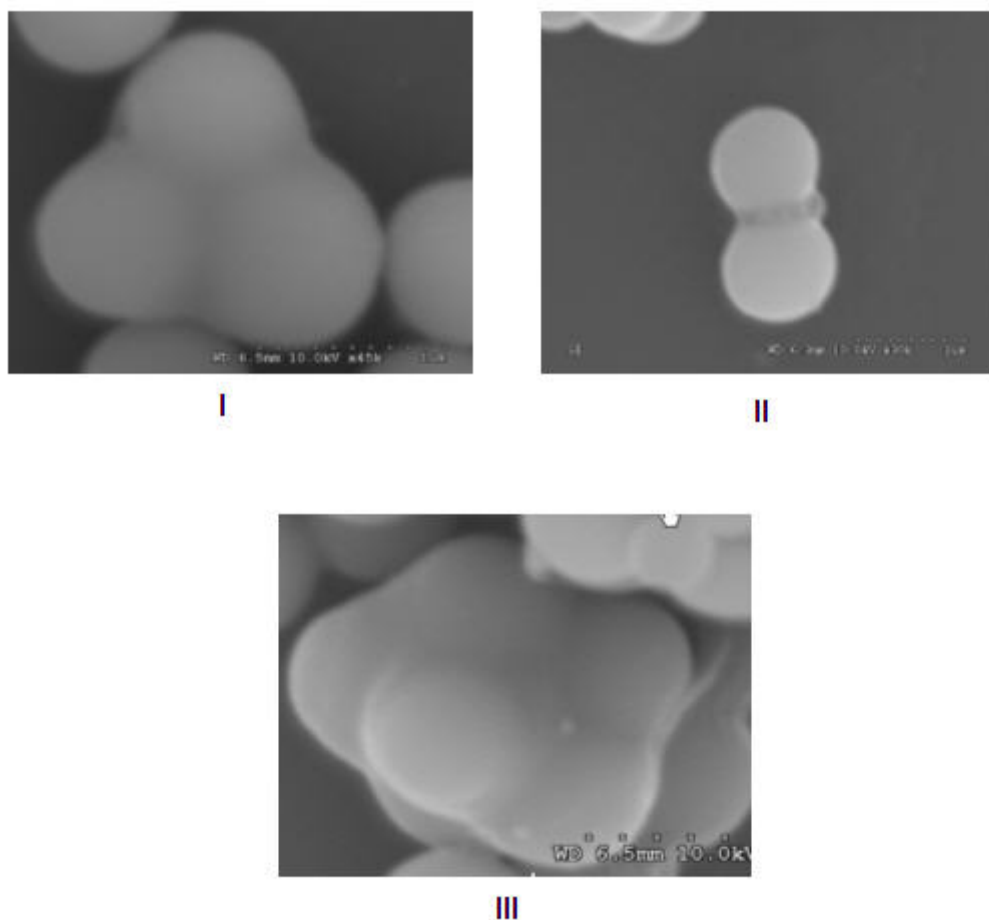


FIG. III.27 – Image MEB montre différents clusters après encapsulation avec de polystyrene.

Comme le montre l'image la figure (Fig III.27), on observe une couche régulière de polymère qui entoure les clusters rendant les liaisons entre les particules très fortes. ce qui permet leur dispersion dans des milieux organiques.

La grande difficulté de cette méthode, c'est d'avoir une coquille de polymère homogène sur tous les clusters, en raison de la quantité de monomères disponible dans les gouttes initialement (ou après évaporation).

Nous avons élaboré une méthode qui nous permet de préparer des clusters mondispersés ainsi que leur encapsulation. Les voies d'encapsulation présentées dans le paragraphe précédent ne nous permettent pas de créer des clusters fonctionnalisés.

Une nouvelle méthode de fonctionnalisation contrôlée de ces clusters est présentée dans le chapitre qui suit, ainsi que leur assemblage devenant de fait réalisable.

Chapitre IV

Réalisation et caractérisation des Patches

IV.1 Création des patches

Les patches sont définis comme des sites attractifs créés sur une partie de la surface des colloïdes. Les particules Janus, celles qui possèdent deux parties fonctionnalisées différemment - deux patches différent. Les clusters de silice encapsulés vus précédemment (chapitre III.2), ne possèdent pas de patches réactifs et les différentes méthodes d'encapsulation appliquées à des clusters de silice ne permettent pas de créer des zones réactives contrôlées.

La deuxième voie d'encapsulation réalisée avec un polymères (paragraphe III.2.9) pourrait le permettre, puisque l'encapsulation avec du polystyrène entraînera une formation de patches au moment de dégonflement des gouttes d'huile. La difficulté de cette méthode c'est que la quantité de monomères présents initialement dans chaque goutte d'émulsion sera difficilement contrôlable.

On présente donc dans ce chapitre une voie plus simple pour former des patches d'une manière contrôlable.

IV.1.1 Synthèse de particules de polystyrène réticulé

Pour vérifier le protocole de formation des patchs on utilisera deux types différents de particules de latex, chargées ou aminées.

Avec les particules chargées on aura des patchs avec des charges négatives ; par contre avec des particules aminées, on aura des patchs avec des groupements fonctionnels NH_2 , qui peuvent être également chargés positivement.

Protocole de synthèse Pour synthétiser des particules de latex chargé, 100 ml d'eau sont introduits dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un système réfrigérant. Le système est ensuite placé sous flux d'azote durant 4 heures. Afin d'éliminer l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel avant d'ajouter 20 g de styrène et 1g divinylbenzene, le système est placé sous agitation vigoureuse afin de disperser convenablement les monomères sous forme de gouttelettes permettant ainsi la formation d'une émulsion. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 70 °C. Lorsque la température du bain est stabilisée à la valeur de consigne, 65 mg de persulfate de sodium est ajoutée. Le flux d'azote est maintenu durant 5 heures afin de limiter toute réaction parasite pouvant inhiber la croissance des particules de polymère. On obtient des particules de 400 nm de diamètre environ.

Pour avoir des particules de diamètre plus importants, on applique le procédé de la croissance sur les particules initiales⁹⁶ dans les mêmes conditions : avec 50ml de la suspension ajoutée à 50ml d'eau, laissée sous azote pour dégazage pour une durée de 2 h, avant d'ajouter 20 g de styrène et 3g de divinylbenzene. Lorsque la température est stabilisée à 70°C , 65mg de persulfate de sodium est ajoutée. La polymérisation est arrêtée après 5h et les particules obtenues sont rincées trois fois avec de l'eau millipore par centrifugation, puis trois fois à l'éthanol, puis trois rinçages au toluène.

Les particules sont conservées en suspension dans le toluène jusqu'à leur utilisation.

Les particules de polystyrène aminées sont synthétisées suivant le même protocole en

remplacent l'initiateur (persulfate de sodium) par de 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride (AIBA).

IV.1.2 Préparation des clusters de polystyrène

Pour préparer en émulsion des clusters avec un assemblage, on utilise le protocole décrit pour les particules de silice (Chapitre III).

Pour la purification, étant donné que la densité des particules de polystyrène est très faible (assez proche de celle de l'eau), la séparation par une simple sédimentation n'est pas efficace contrairement aux cas de la silice. Il faut donc effectuer une centrifugation dans un gradient de densité pour accélérer la sédimentation. L'inconvénient de cette méthode est qu'on ne peut travailler avec de grosses quantités.

Dans la suite pour valider le protocole, on utilise le mélange sans avoir recours à la purification.

On prépare les clusters avec deux types de particules de polystyrène différent : particules chargées SO_3^- et particules NH_2 .

Dans les deux cas les clusters sont stabilisés par un tensioactif dispersé dans l'eau.

Le but est d'avoir des patches réactifs. On utilise donc des particules aminées qui nous facilitent la tâche pour une utilisation ultérieure contrairement à des patches chargés avec SO_3^- . En effet les patches réalisés sur les clusters aminés sont plus réactifs que ceux obtenues avec des groupements sulfate. Les études qui suivent seront réalisées que avec des clusters aminés.

IV.1.3 Protocole de réalisation des "Patches "

Le processus de réalisation des patches se fait en deux étapes : gonflement, polymérisation.

La méthode de gonflement ou de mouillage des particules par un monomère est très utilisée pour la préparation des particules de latex de taille très grande (par une croissance sur des particules obtenues par une synthèse en émulsion).⁹⁷ Lorsqu'on introduit un monomère

hydrophobe dans une suspension, plusieurs phénomènes se produisent. Le monomère migre à la surface des particules et mouille cette dernière. Tout dépend alors de l'hydrophobie de la surface ainsi que du pourcentage de réticulation (le monomère pénètre à l'intérieur de la particule si la surface est trop hydrophobe et pas assez réticulée).

Le gonflement des clusters est réalisé en deux étapes. Une première étape de pré-gonflement pour introduire l'initiateur ; une deuxième étape d'introduction des monomères, suivie d'une polymérisation (figure IV.1). La solution utilisée pour pré gonfler les clusters est composée : - d'un côté initiateur peroxyde de benzoyle (BPO), dissous complètement dans le 1,2 dichloroethane (solvant) et le 1-chlorododecane ; - et de l'autre, d'une quantité de SDS approprié (dissous dans l'eau). Les deux solutions sont mélangées puis ajoutées sous agitation à la solution aqueuse des clusters ; on ajoute ensuite une faible quantité d'acétone . L'acétone permet d'augmenter la solubilisation du dichloroethane dans le milieu aqueux. La suspension est gardée sous agitation pendant 16 heures à 30°C. Une fois les clusters pré-gonflés, l'élimination des solvants est réalisées sous vide pour éviter toute dégradation de l'initiateur. A la fin, une quantité souhaitable de styrène et de divinyle benzène préalablement purifiée est injectée dans la suspension des clusters pré-gonflés, sous agitation pendant 5 heures.

Une fois le gonflement des particules contrôlé au microscope optique, le processus de polymérisation est lancé. La réaction se fait sous azote pendant 24 heures à 70°C, pour obtenir une conversion quasi totale des monomères. Les figures (IV.2 et IV.3) montrent les clusters gonflés avant et après polymérisation.

Le diamètre des clusters gonflés diminue après polymérisation.

Le diamètre final est donné par la formule suivante :

$$D_P = \left(\frac{\rho_{mon}}{\rho_{pol}} \right)^{1/3} D_d$$

D_p : diamètre après polymérisation ρ_{mon} : densité de monomère. ρ_{pol} : densité de polymère.

D_d : diamètre initial.

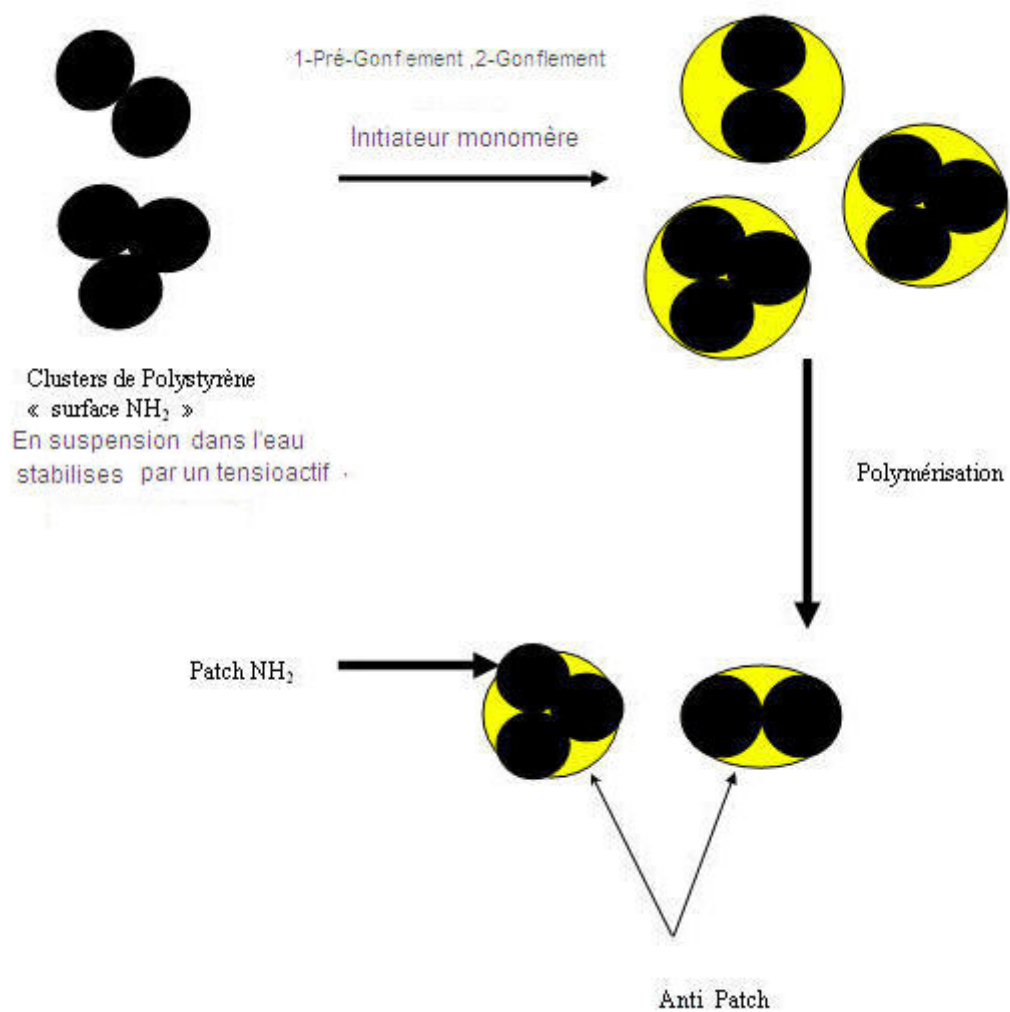


FIG. IV.1 – Principe suivi pour créer des clusters avec des zones réactives - Patches.

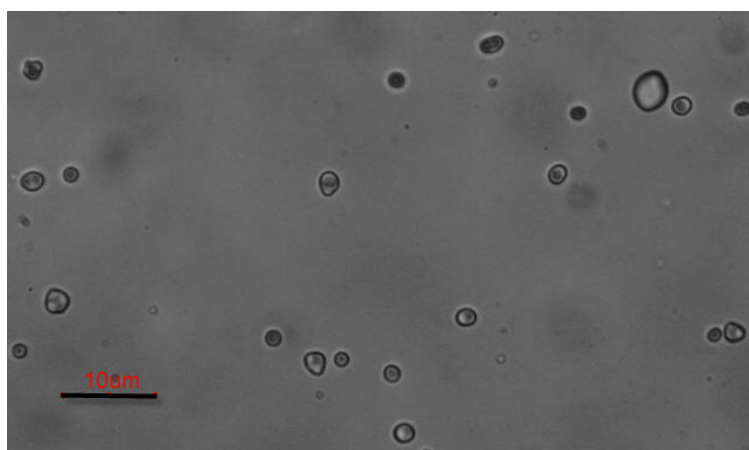


FIG. IV.2 – Image microscopie optique, montrant les clusters gonflés (échelle 10 μm).

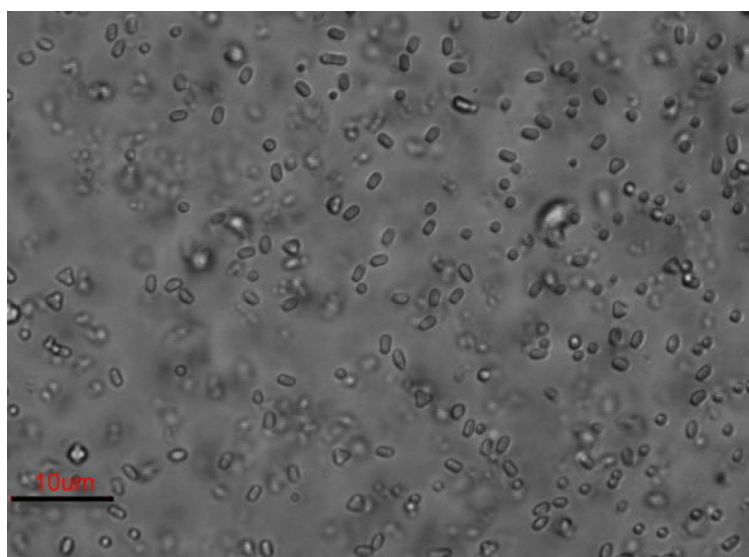


FIG. IV.3 – Image microscopie optique, montrant les clusters gonflés après polymérisation, (échelle 10 μm).

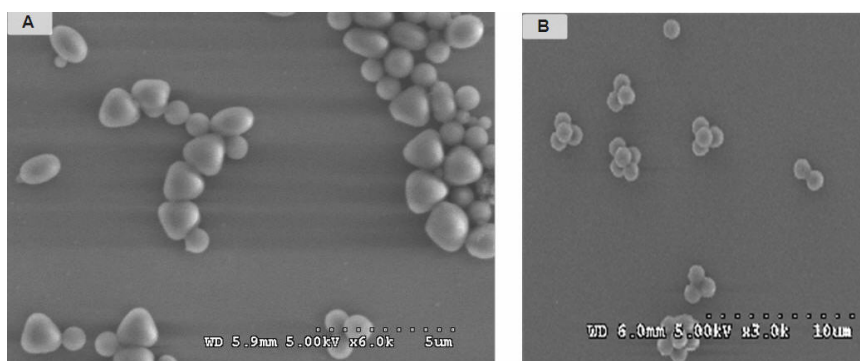


FIG. IV.4 – Image MEB, des clusters, A clusters après encapsulation, B avant encapsulation.

La taille des "Patches" dépend de la concentration en SDS (hydrophobisation) ainsi que de la quantité de monomères et d'initiateur introduits.

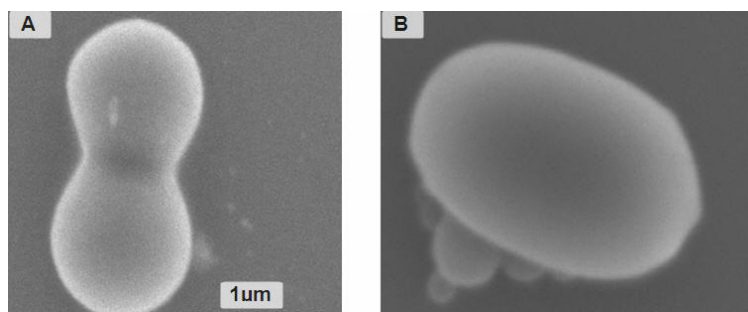


FIG. IV.5 – image MEB d'un doublet avec des tailles de patch différentes, les patches de la figure A sont plus grands que ceux obtenus en B.

IV.1.3.1 Caractérisations des "Patches"

On s'est basé sur la méthode de fluorescence pour caractériser les patches. Plusieurs voies possibles pour introduire des fonctions fluorescentes. Soit on utilise les interactions spécifiques du couple biotine/streptavidine fluorescentes (Fig IV.7), soit on exploite les interactions électrostatiques liées aux charges des patches.

Couple biotine/streptavidines : L'agent de biotinylation le plus utilisé est l'ester du N-hydroxysuccinimide (NHS) biotine ou du N hydroxysulfosuccinimide (sulfo-NHS) biotine. Ces deux produits réagissent efficacement avec les amines primaires (acide aminé en position terminale) dans un tampon à PH 7-9 permettant de former une liaison amide stable. Les réactifs d'ester de sulfo-NHS sont hydrosolubles, permettant aux réactions d'être réalisées en l'absence de solvants organiques tels que DMSO ou DMF. Les patches réalisés sur nos clusters présentent des groupements amine primaires permettant de mobiliser des biotines à leur surface, en utilisant l'agent de liaison NHS-LC-LC-biotine (Fig IV.6). L'interaction spécifique entre les biotines greffées et des streptavidines fluorescentes permet de visualiser ces patches avec un microscope optique équipé pour la fluorescence.

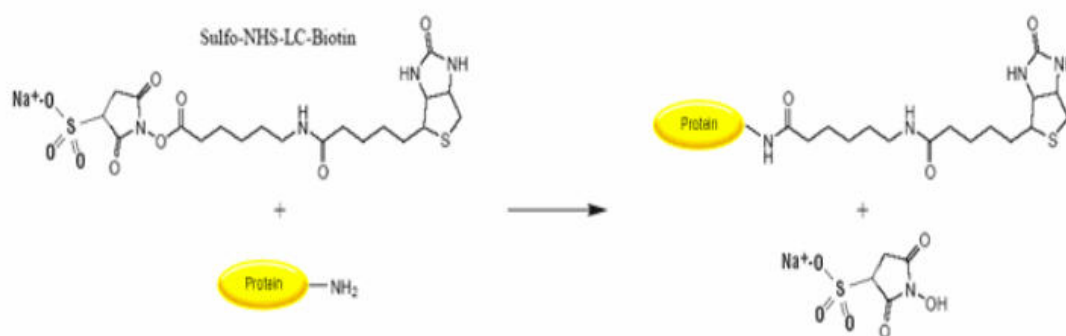


FIG. IV.6 – Réaction de la sulfo-NHS biotine avec une amine primaire d'une protéine, Source : "PIERCE".

Protocole : Les clusters obtenus après la polymérisation sont rincés à plusieurs reprises avec de l'eau en présence de 0,5% de surfactant Pluronic F127. Les clusters sont ensuite transférés dans un tampon phosphate à PH 7,4. Une solution de Sulfo NHS biotine diluée

dans le même tampon est ajoutée à la suspension. La réaction est réalisée à température ambiante sous agitation. Après 30 min de temps de réaction, les clusters sont rincés trois fois avec une solution aqueuse avec 1% de F127 et stockés dans ce même tampon. Pour obtenir des patches fluorescents, la suspension de particules est ajoutée à une solution de streptavidine rhodamine, puis le mélange est incubé pendant 15min à température ambiante. Après incubation la suspension est lavée 3 fois dans un tampon (figure IV.9, IV.8).

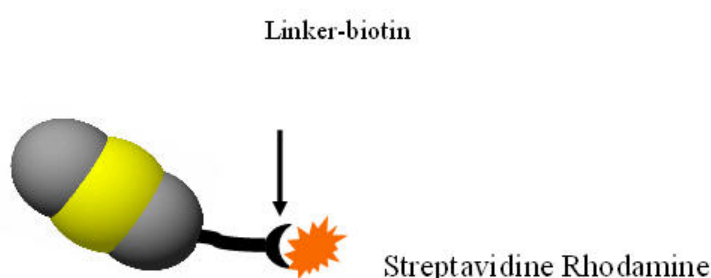


FIG. IV.7 – Principe de caractérisations des patches en utilisant le couple streptavidine/biotine.

Interaction électrostatique :

La fluorescence des patches peut être caractérisée en utilisant les interactions électrostatiques. Dans un milieu à pH 7-8 les patches aminés se chargent positivement contrairement aux groupements carboxyliques acides (COOH) qui se chargent négativement. L'incubation de clusters avec des particules carboxyliques fluorescentes de diamètre nanométrique (40 nm de diamètre), permet à ces dernières de s'adsorber sur les patches à l'aide des interactions électrostatiques (figure IV.9, IV.8).

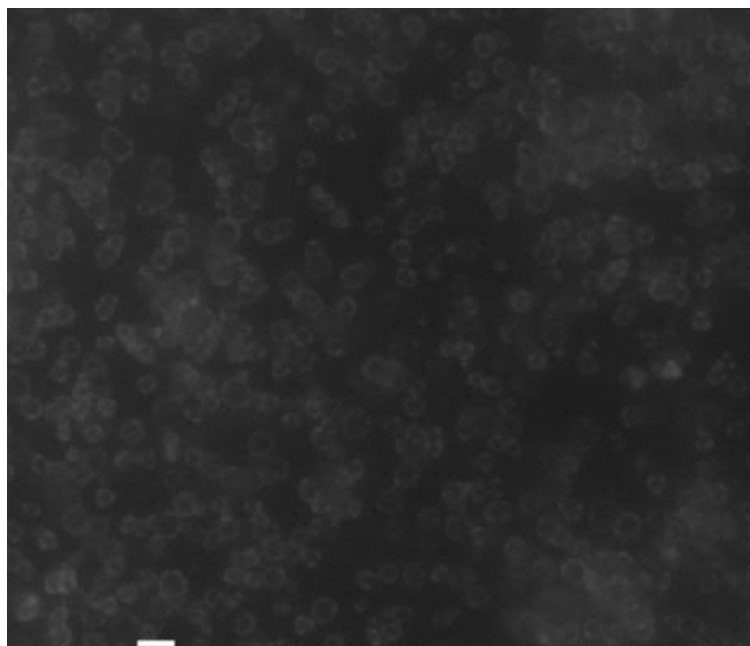


FIG. IV.8 – Image microscopie à fluorescence montrant une suspension des clusters avec des patchs fluorescents, (échelle $2\ \mu m$).

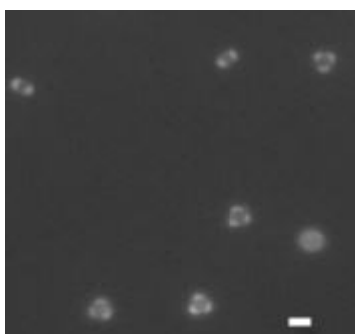


FIG. IV.9 – doublet et triplet avec des patchs fluorescents, image microscopie à fluorescence, (échelle $1\ \mu m$).

IV.2 Assemblage directionnel

L'assemblage directionnel des clusters permet d'obtenir des structures de forme et de géométrie bien définies. L'assemblage directionnel de la forme tétraédrique s'avère très intéressant d'un point de vue structural. Les simulations effectuées par Zhang et al,⁸⁴ montrent qu'un assemblage sous certaines conditions d'orientation donne une structure cristallographique analogue à celle du diamant.⁹⁸

L'une des applications prometteuses de cette structure est l'élaboration de matériaux photoniques.

La fabrication de structure diamant par un auto-assemblage est un challenge fondamental pour faire des cristaux photoniques en trois dimensions. Les simulations de Zhang⁸⁴ montrent l'existence de deux voies possibles : soit par une initialisation de la cristallisation autour d'un cristallite de diamant, soit par un assemblage respectant certaines règles de rotation entre les deux tétraèdres (Fig IV.10). La forme du tétraèdre avec des patches correspond à celle de la molécule de carbone sp^3 .

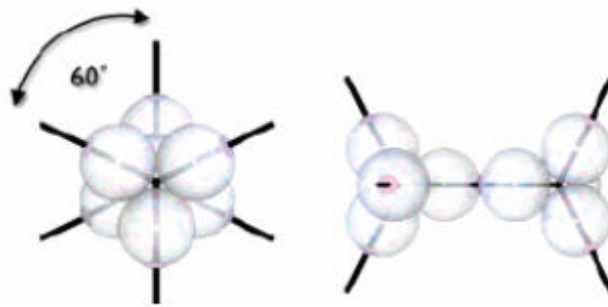


FIG. IV.10 – Orientation des deux tétraèdres successifs dans la structure diamant d'après Zhang.⁸⁴

Nous avons démontré la possibilité de réaliser un assemblage directionnel (Fig IV.11) avec différents clusters. Pour des raisons expérimentales (faible quantité de produits avec des particules de polystyrène, séparation, taille des clusters), on ne peut pas vérifier les résultats des simulations citées précédemment ; on se contentera de montrer quelques exemples d'assemblage directionnel.

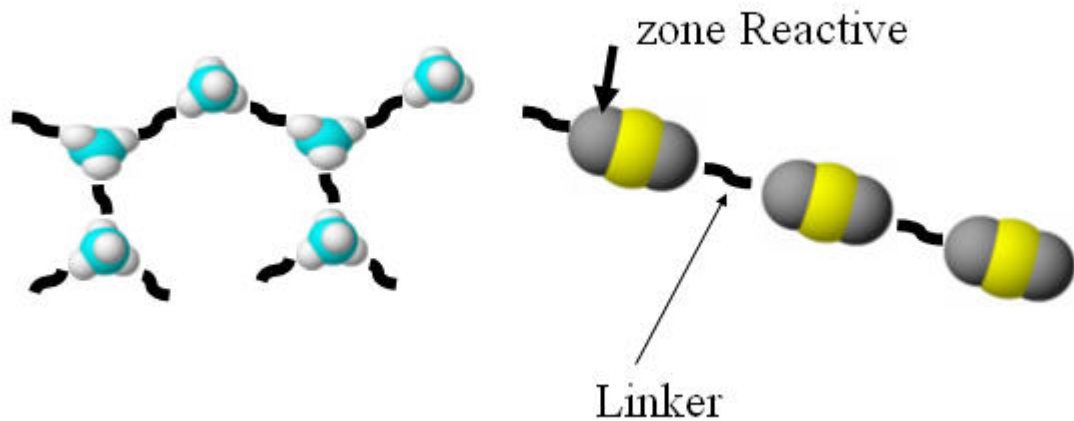


FIG. IV.11 – Principe d'assemblage directionnel des clusters.

Pour assembler les clusters (figure IV.12), on a utilisé deux types de linker :

1. Un mélange d'une suspension de clusters avec de la biotine et un autre avec de la streptavidine.
2. Les clusters sont activés avec de la streptavidine et une biotine-PEG-biotin utilisée pour faire le lien entre les clusters.

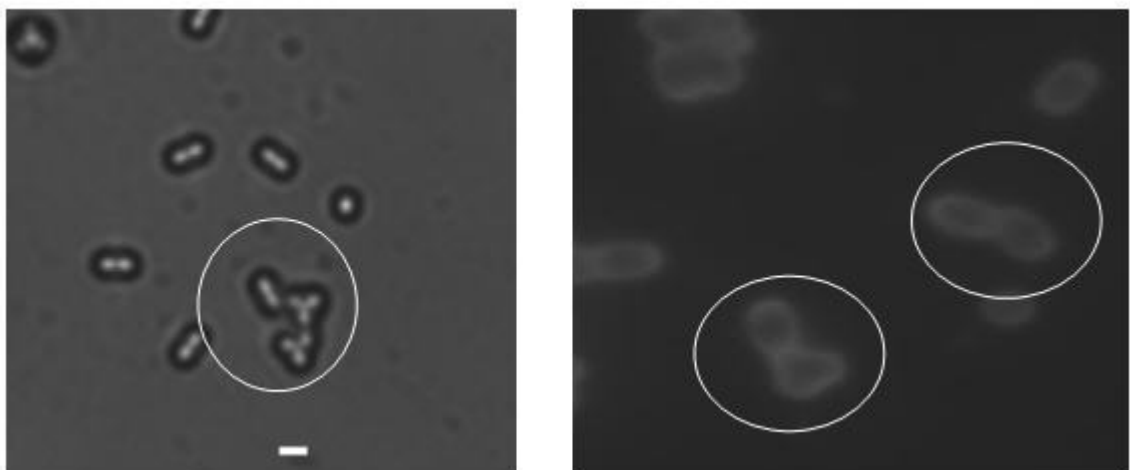


FIG. IV.12 – Assemblage directionnel, entre les clusters échelle $1\mu\text{m}$.

On a observée que la probabilité de créer des structures à grand échelle est très faibles en raison de la lenteur de processus de croissance . Les coefficients de diffusion d'une particule

colloïdale sont donnés par :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}(\text{translation})$$

$$D_r = \frac{kT}{8\pi\eta R^3}(\text{rotation})$$

Où R est le rayon des clusters.

Les clusters sont fabriqués à partir de particules de diamètre $R_0 = 1\mu m$, donc les rayons hydrodynamiques sont $1,35.R_0$, $1,64.R_0$ et $1,74.R_0$ pour les dimères, trimères, et tétramères respectivement. Le coefficient de diffusion est très faible, cela se traduit par la faible probabilité que deux clusters se rencontrent (tête -tête) si on travaille avec de faibles concentrations. L'augmentation de la concentration peut améliorer la probabilité de rencontre entre les clusters mais cela rend l'observation ainsi que le suivi de processus d'assemblage très compliqués.

Cela nous amène à introduire des forces extérieures. L'utilisation de l'interaction magnétique est largement maîtrisée pour d'autres objectifs au laboratoire⁹⁹ ; sera une voie possible. Elle permet d'accélérer le processus d'assemblage à faible concentration.

Ceci sera décrit dans les chapitres V et VI avec la réalisation des clusters magnétiques et des assemblages chiraux.

Chapitre V

Clusters magnétiques : Préparation et Assemblage

L'application d'un champ magnétique sur des colloïdes superparamagnétiques provoque la création de chaînes réversibles ou irréversibles¹⁰⁰ facilement et très rapidement. Mais ces chaînes sont limitées à une seule dimension et à des structures uniformes, excluant toute formation de configurations isomériques.

Dans ce chapitre, on élabore un nouveau type de colloïdes magnétiques qui peuvent être assemblés dans des configurations isomériques répétées fixes ou avec un certain degré de liberté, selon le champ de magnétisation. Une fois sous champ, ces colloïdes sont soumis à une certaine contrainte magnétique, liée à la partie magnétique et stérique, liée à leur forme géométrique.

Jusque à présent la liste des phénomènes physiques étudiés en utilisant des colloïdes est extrêmement longue. Quelques exemples importants incluent la diffusion brownienne, les transitions de phase, la cristallisation, la dynamique de phases denses, les fluctuations des interfaces, etc...

L'utilisation des colloïdes pour imiter des atomes et former des modèles de molécules colloïdales offrirait probablement un intérêt important, pour la modélisation des effets

stériques dans les molécules ou les macromolécules.

Les effets stériques entre les substitués dans des chaînes macromoléculaires sont interprétées généralement comme une force d'entraînement principal de formation des différentes configurations géométrique. Cependant, explorer avec précision le rôle de la répulsion stérique exige de ces interactions d'être indépendamment modifiées, ce qui reste jusqu'à présent difficile à l'échelle des molécules. En revanche, à l'échelle colloïdale, il est beaucoup plus facile de contrôler et d'observer ces interactions stériques, donnant ainsi l'occasion d'étudier leur contribution réelle dans la formation et la diversité des isomères. Contrairement à des clusters vus précédemment (paragraphe IV.2), où l'assemblage, basé sur les effets électrostatiques ou spécifiques n'est pas très efficace pour la réalisation des larges structures, l'introduction des interaction magnétiques entre colloïdes permet la formation de chaînes très longues. La combinaison de différentes géométries de clusters peut induire des contraintes angulaires et des angles de torsion sur une chaîne colloïdale.

V.1 Colloïdes et "patches" magnétiques

On utilise la méthode d'émulsification détaillée dans le chapitre précédent (Chapitre III), et on ajoute le ferrofluide dans les gouttes d'huile pour créer des parties magnétiques sur les clusters au moment de dégonflement des gouttes.

On peut moduler la forme de la partie magnétique, qui dépend des conditions de démouillage ainsi que des forces d'interaction entre les surfaces des particules et celle du ferrofluide.

V.1.1 Procédure d'émulsification

On utilise des particules de silice hydrophobe de diamètre $1\mu m$, greffées d'une longue chaîne hydrophobe avec de l'octyldiméthylchlorosilane (ODMCS, 95%, Aldrich). On utilise un ferrofluide commercial (Ademtech) composé de nanoparticules de Fe_2O_3 de diamètre de

10nm stabilisées par de l'acide oléique, dispersé dans l'octane (phase continue), avec une fraction massique de 70%. Le ferrofluide utilisé sans aucune purification, est dilué par ajout d'octane qui n'affecte pas sa stabilité colloïdale, la quantité d'acide oléique contenue dans le volume initial est suffisant pour assurer cette stabilité.

La phase dispersée est composée d'un mélange de 2 ml de ferrofluide (dilué a 30% w) avec 20 ml d'octane, elle contient une fraction massique de particules de silice hydrophobe égale à 10%.

La phase aqueuse est composée d'un mélange de 1% de surfactant Pluronic F127, 30% en masse de polyvinylpyrrolidone (PVP-K90, Aldrich) dans de l'eau déminéralisée. Comme on l'a déjà vu précédemment, le PVP est un viscosifiant : il augmente la viscosité de la phase continue.

Le premix est préparé en mélangeant manuellement 12 g de phase dispersée et 28 g de la phase continue. Le premix est ensuite cisailé en utilisant un Couette. Pour former une émulsion quasi monodisperse le taux de cisaillement appliqué est de $2082S^{-1}$. Le taux de cisaillement appliqué ici est très important comparé à celui appliqué précédemment (Chapitre III), le but ici étant aussi d'obtenir des gouttes contenant une seule particule. Généralement avec ces conditions de formulation, le diamètre des gouttes sera de $3\mu m$ avec une polydispersité de 20%. Principalement, les gouttes obtenues sont complètement vides ou contiennent de ferrofluide seul ; ceci ne sera pas gênant pour l'étape suivante de purification.

L'émulsion obtenue est diluée dans une suspension aqueuse de 1% de F127. L'élimination de la phase huile (octane) se fait à l'évaporateur rotatif sous pression réduite à $80^{\circ}C$. La suspension est rincée avec de l'eau à 1% de F127 pour éliminer le PVP et l'excès de surfactant. Après élimination de l'excès de ferrofluide par sédimentation sous champ magnétique, les particules sont triées par sédimentation dans un gradient de densité. Lorsqu'une goutte d'émulsion contient une seule particule de silice et une quantité

adéquate de ferrofluide, l'évaporation de l'huile et le démouillage induisent automatiquement la formation d'une particule de silice avec une partie magnétique sous forme d'un chapeau. Ces particules sont appelées les particules "Janus " et sont constituées de deux parties : une partie magnétique et une partie de silice (Fig V.3). Les deux parties possèdent des chaînes hydrophobes à leur surface. La partie magnétique est composée de nanoparticules de ferrofluide de 10nm.

À la fin du processus de démouillage, les nanoparticules forment une couche dense qui adhère à la silice et l'agrégation est irréversible. La forme finale de la partie magnétique est gouvernée par la vitesse de l'évaporation ainsi que par la surface de la particule. Quand deux particules sont présentes au sein de la goutte, la partie magnétique forme un anneau entre les deux particules (Fig V.4) ; ainsi que pour les agrégats composés de trois ou quatre particules, il y a formation d'une partie magnétique entre les particules (Fig V.1).

La séparation entre les différentes formes des clusters est faite par sédimentation dans un gradient de sucre, on distingue facilement les bandes supérieures (Figure V.2).

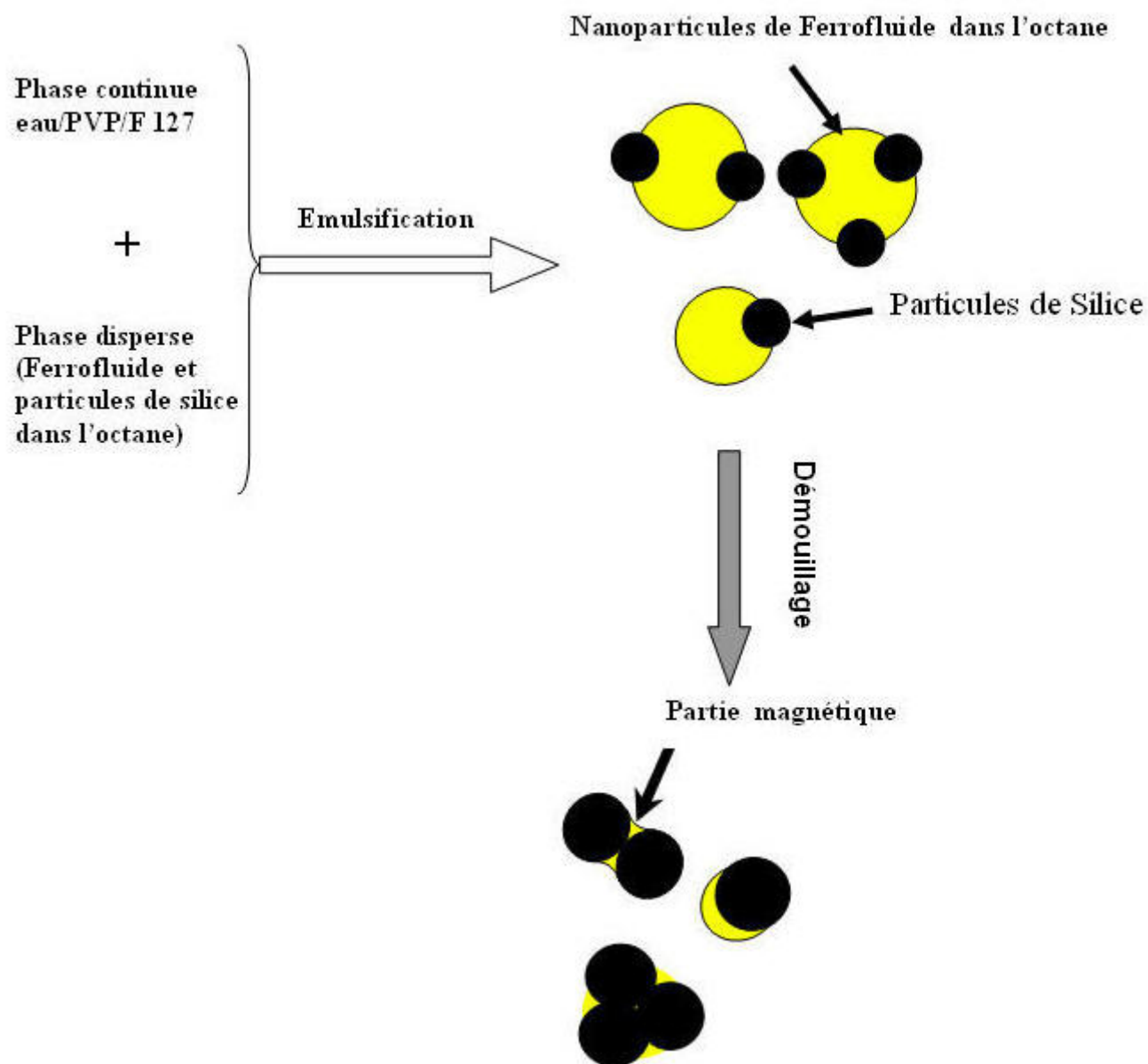


FIG. V.1 – Schéma de protocole : principe de fabrication des patchs magnétiques.

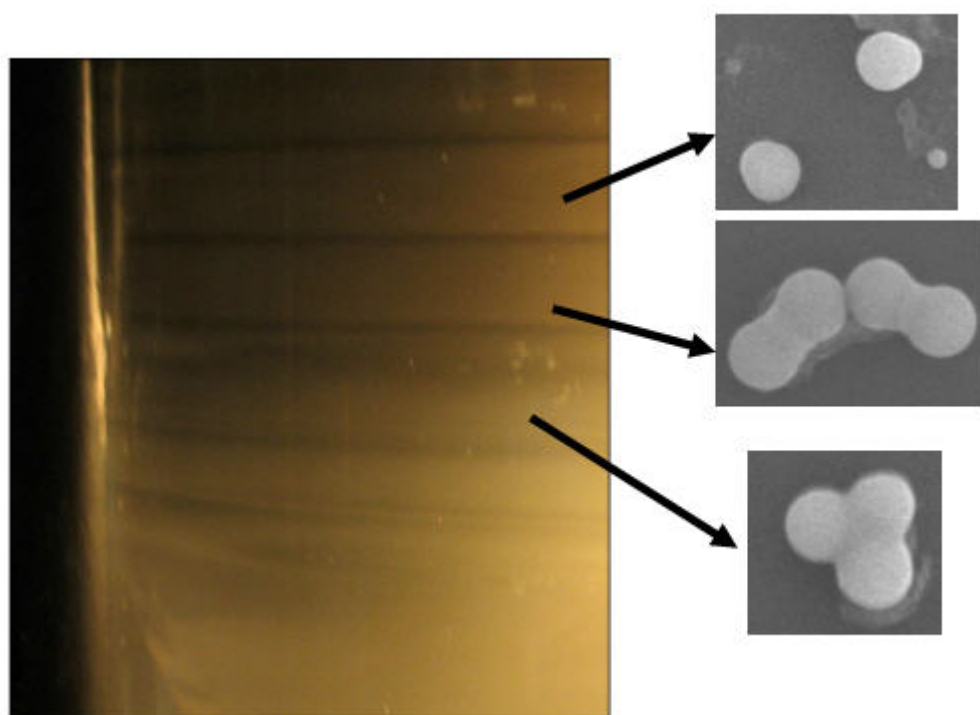


FIG. V.2 – Séparation des clusters dans un gradient de densité par sédimentation.

V.1.2 Caractérisation

Pour la caractérisation des clusters, on utilise la technique de microscopie électronique à balayage pour la morphologie (Fig V.3,V.4) ; les particules utilisées sont assez grandes. Cela facilite leur observation en microscopie optique. On distingue les deux parties, silice et la partie magnétique, grâce à leur contraste.

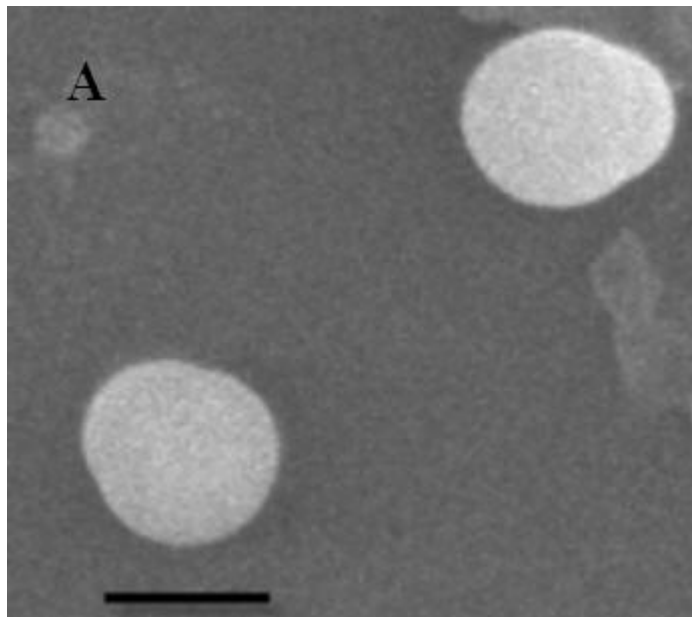


FIG. V.3 – Particules Janus avec une partie magnétique (échelle $1\mu m$).

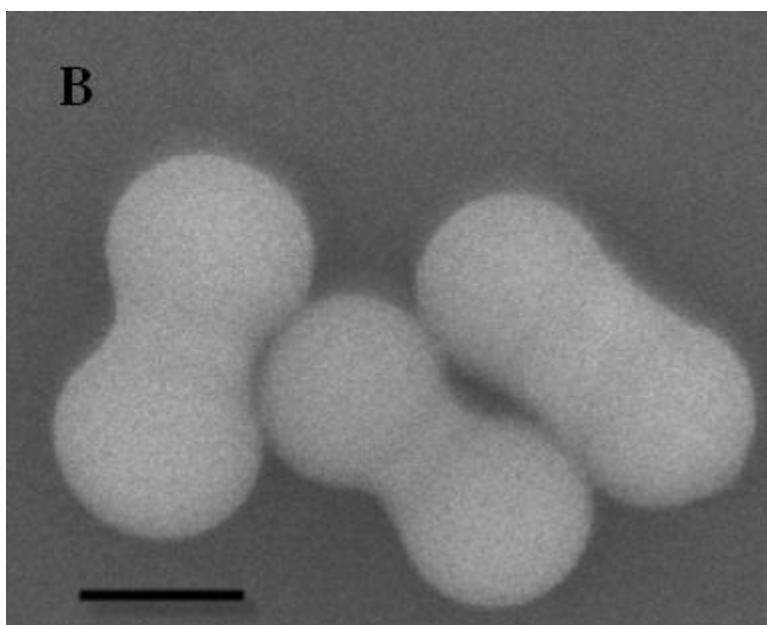


FIG. V.4 – doublet avec un anneau magnétique, (échelle $1\mu m$).

V.2 Particules magnétiques sphériques et leur comportement sous champ magnétique

Les particules super paramagnétiques acquièrent une aimantation uniquement en présence d'un champ magnétique extérieur. Pour un champ donné, cette aimantation est beaucoup plus grande que celle d'un matériau paramagnétique classique. Ces particules répondent à un champ magnétique avec une susceptibilité magnétique χ , proche de 1, ce qui est à comparer à la valeur des corps les plus paramagnétiques, soit $\chi = 10^{-3}$ pour le $HO(NO_3)_3$.

C'est de leur constitution et donc de leur fabrication que proviennent ces propriétés magnétiques. En effet, ces particules sont des matériaux composites. Elles sont constituées d'une matrice complexe contenant des grains d'oxyde de Fer, $\gamma - Fe_2O_3$ (maghémite). Ces grains étant des monodomaines d'un matériau ferromagnétique, ils portent un moment magnétique permanent orienté suivant un axe principal d'aimantation facile. En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique de ces grains est orienté de manière aléatoire au sein de la particule et aucun moment global n'apparaît au niveau de la particule. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur (Fig V.5), tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global.

Les interactions dipolaires magnétiques sont anisotropes : dans la direction du champ, les interactions sont attractives et perpendiculairement au champ, elles sont répulsives. Ainsi, pour minimiser l'énergie magnétique totale du système, les particules s'auto-organisent sous forme de chaînes dans la direction du champ magnétique extérieur (figure .V.6).

Après interruption du champ magnétique, les moments magnétiques des grains retrouvent une orientation aléatoire, les particules perdent donc leur moment magnétique global et se redispersent.

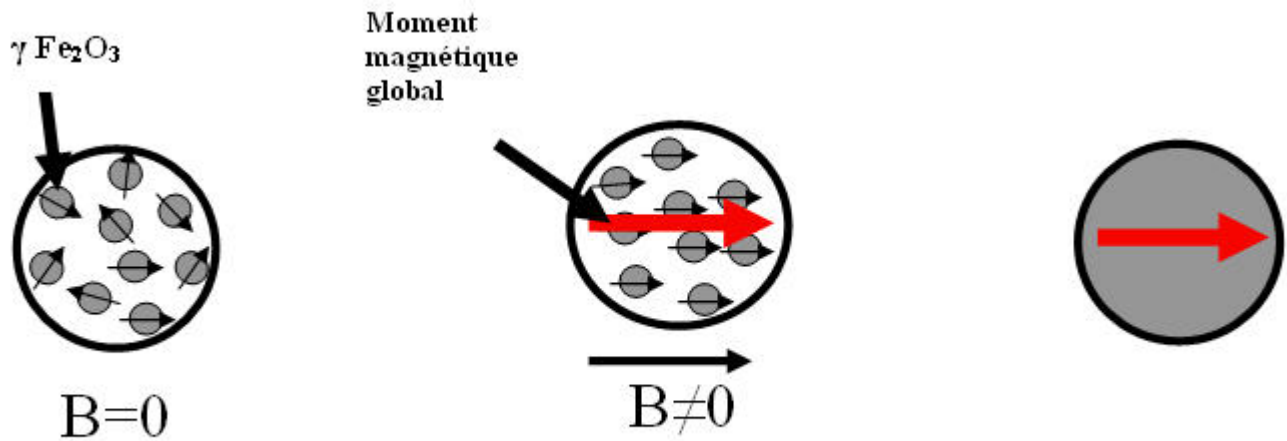


FIG. V.5 – Particules super paramagnétiques sous champ magnétique, pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène

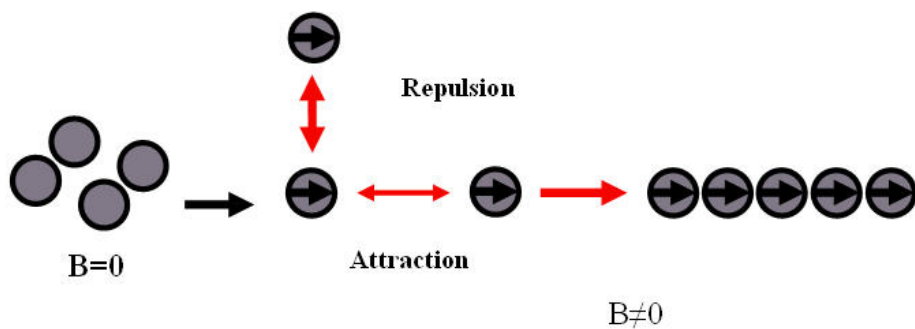


FIG. V.6 – Auto-organisation des particules super paramagnétiques sous champ.

V.3 Particules magnétiques de forme anisotrope

Pour les particules magnétiques sphériques, le comportement sous champ magnétique est simple et une seule orientation sous champ est possible. Par contre, pour les formes anisotropes, il est difficile de prédire le sens d'orientation. Beleggia et al¹⁰¹ ont présenté une méthode pour calculer le champ de démagnétisation pour des particules magnétiques de forme arbitraire. Ils ont montré que la position favorable est celle où le moment de démagnétisation est minimum (Fig V.7).

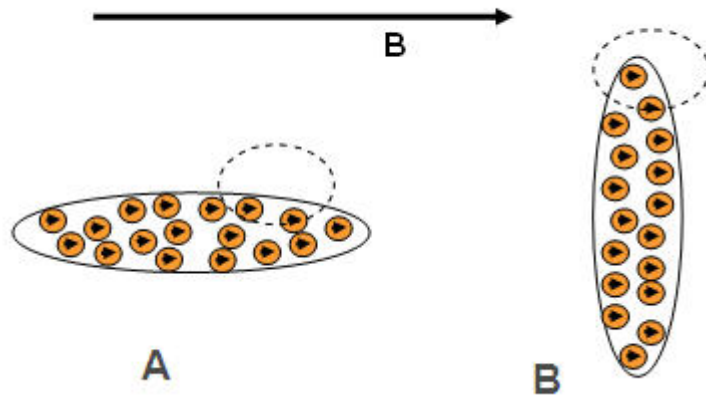


FIG. V.7 – Orientation des ellipsoïdes dans un champ magnétique, la position A est favorable à cause des effets de démagnétisation (minimum).

V.4 Comportement des particules anisotropes sous champ magnétique

Dans ce paragraphe, on va exploiter les propriétés magnétiques des colloïdes anisotropes synthétisés auparavant par la méthode d'émulsification contrôlés et on va étudier leur comportement sous un champ magnétique externe à des intensités variables.

V.4.1 Particules "Janus"

En faisant l'analogie avec les calculs effectués par Beleggia et al,¹⁰¹ le moment magnétique global de la particule (chapeau magnétique), se trouve suivant son grand axe comme le montre la figure (V.8) :

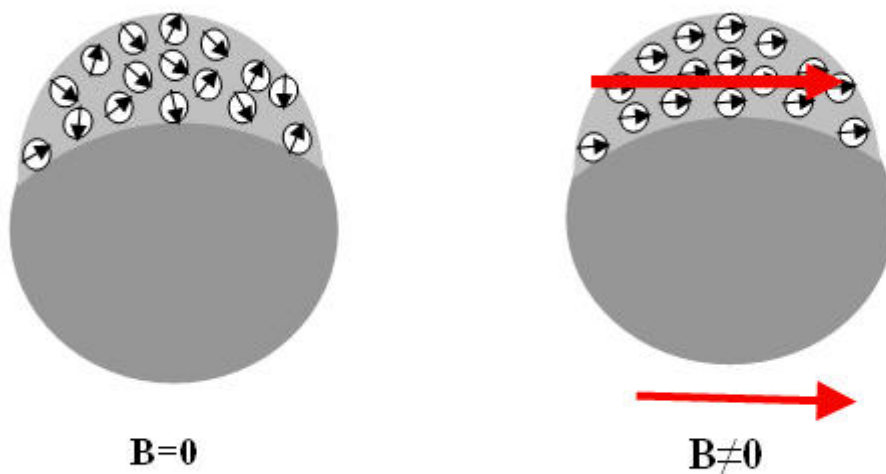


FIG. V.8 – Orientation de moment magnétique global.

Les particules Janus sont dispersées sous forme d'une suspension, en milieu aqueux et stabilisée par un tensioactif (F127 à 0,5% en masse). En absence de tout champ magnétique, les particules sont soumises à des mouvements browniens, sans aucune interaction entre elles.

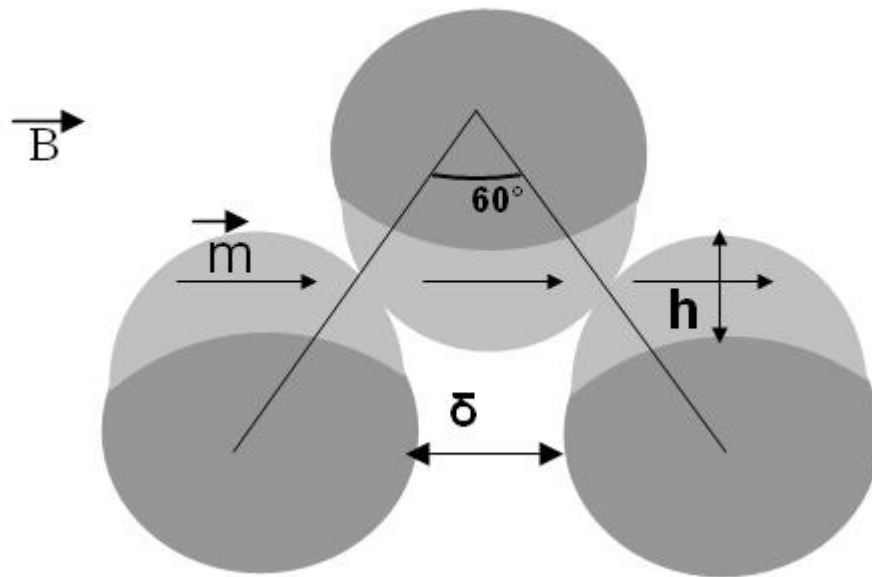


FIG. V.9 – Schématisation d'un ensemble des particules sous champ.

L'application d'un champ magnétique de faible intensité (environ 5 mT) crée une interaction attractive entre les particules induite par le "chapeau" super paramagnétique. Les interactions dipôle-dipôle induits sont suffisantes pour rapprocher les particules entre elles, et on assiste à la formation d'un autoassemblage très régulier et ordonné de particules successives, inversées les unes par rapport aux autres comme une chaîne en zigzag. Dans ce cas, le champ appliqué est trop faible pour neutraliser les mouvements browniens et on observe une rotation des particules indépendamment des autres. Étant donné la forme en "poire" des particules, il y a un encombrement au moment de la rotation de la particule qui provoque la rotation de sa voisine. Ces mouvements observés sont donc dus à la combinaison entre les effets du champ magnétique et les effets stériques.

Pour éliminer les effets stériques, on applique un champ magnétique assez fort (environ 10 mT). Ceci a pour effet de figer les particules dans leur plan et d'éliminer ainsi la rotation.

Pour réaliser des chaînes irréversibles avec ces particules, on peut utiliser l'acide polyacrylique (PAA) comme polymère¹⁰⁰ qui s'adsorbe sur la surface des particules. A des champs de très fort : les particules dans les chaînes permanentes perdent un peu leur degré de liberté, par contre la chaîne devient flexible en supprimant le champ magnétique (figure

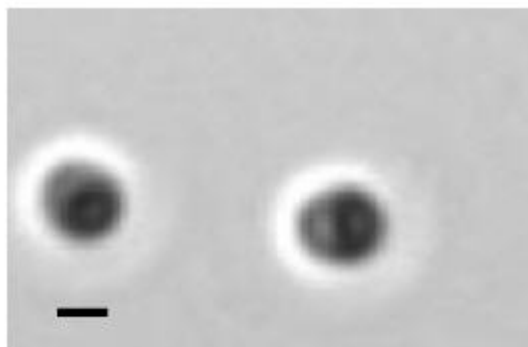


FIG. V.10 – Image microscopie optique dispersion de particules orientation aléatoire, (échelle $1\mu m$).

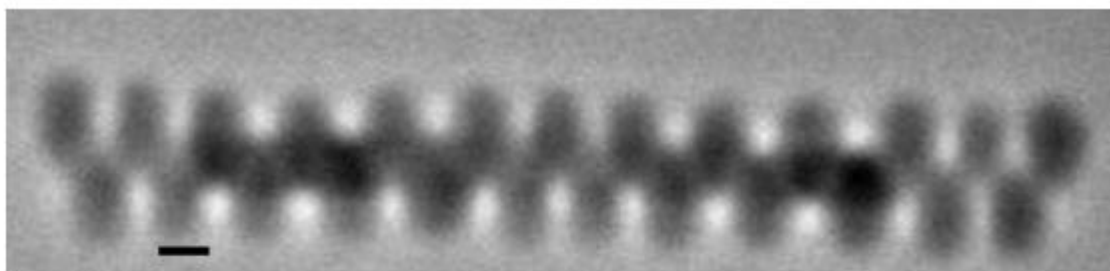


FIG. V.11 – particules Janus sous un champ fort de 10mT, (échelle $1\mu m$).

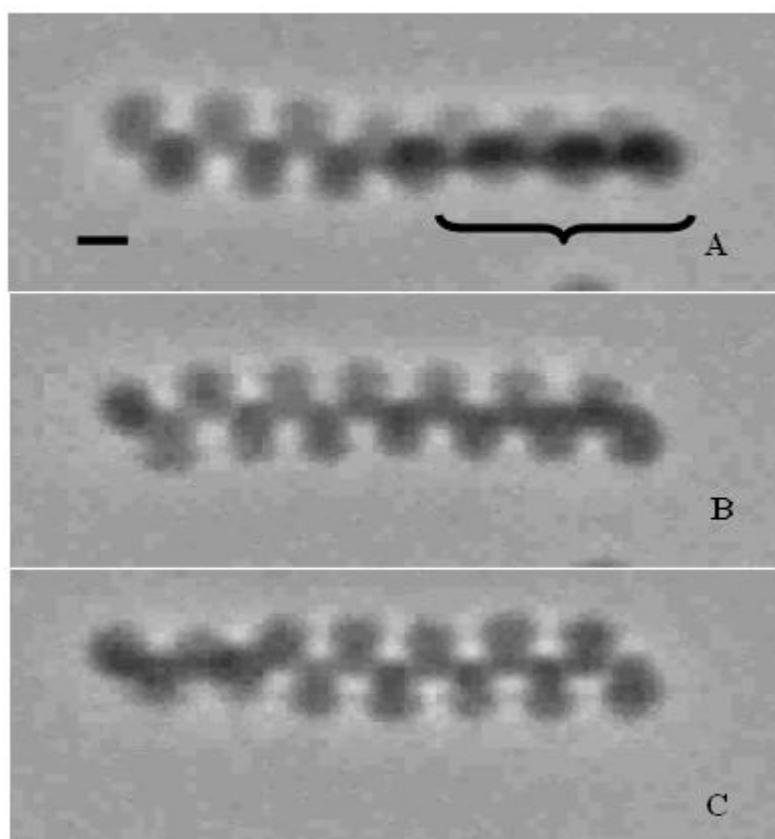


FIG. V.12 – chaîne a faibles champ, on observe une torsion de la chaîne (fig A) qui se déplace au long de la chaîne, échelle $1\mu\text{m}$.

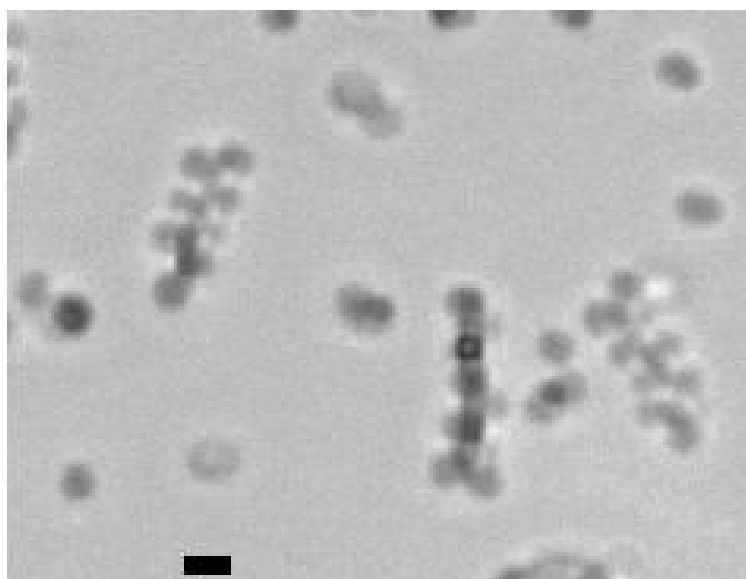


FIG. V.13 – chaînes permanentes formées avec du PAA échelle $1\mu m$.

V.13).

V.4.2 Doublet et triplet

Les doublets : La direction de magnétisation est perpendiculaire au grand axe du doublet, sans aucune contrainte de rotation, l'assemblage de deux particules se fait de manière à ce que leurs grands axes soient perpendiculaires. Ceci dépend de l'intensité du champ appliqué : à des faibles intensités, la deuxième particule possède un certain degré de liberté, donc une rotation est possible autour d'un axe qui est perpendiculaire à l'axe de magnétisation ; en augmentant l'intensité du champ, les deux parties magnétiques deviennent le plus proche possible stériquement et on observe un emboîtement : la particule perd sa liberté de rotation. Les effets stériques jouent un rôle important dans l'organisation et permettent d'obtenir des chaînes sous forme d'hélice, avec un torsion de 90° (Fig V.15).

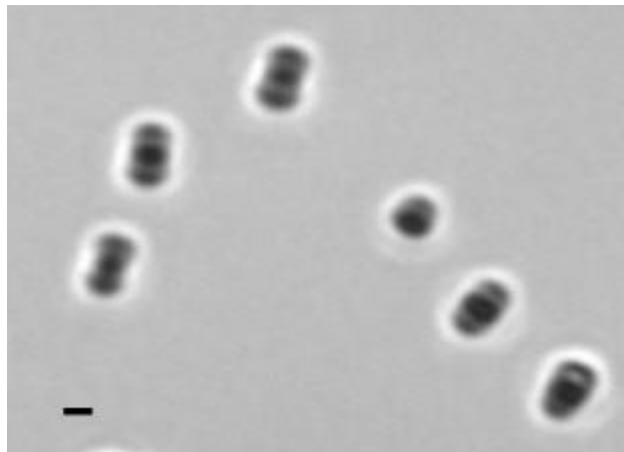


FIG. V.14 – Image obtenue à l'aide d'un microscope optique, suspension des particules soumis à des mouvements browniens, les parties en noir sont magnétiques, $B=0$ (échelle $1\mu m$).

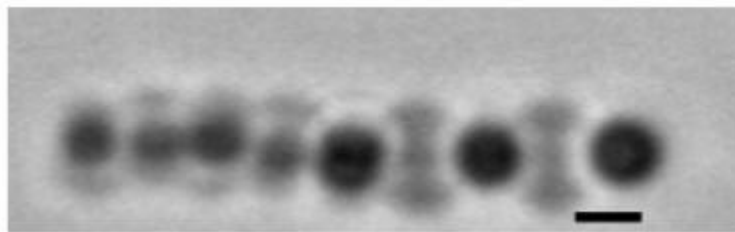


FIG. V.15 – chaîne formée sous un champ magnétique $B=5mT$, auto assemblage sous forme d'une hélice, avec des ondulations, avec formation des angles de 90° entre les particules (échelle $1\mu m$)

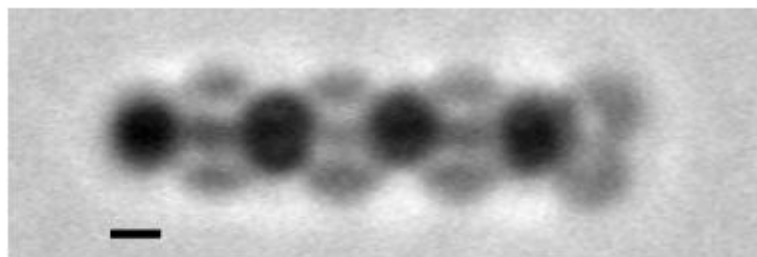


FIG. V.16 – chaîne de doublet à un champ fort de 10mT, les particules sont ordonnées avec un angle de 90° , (échelle $1\mu\text{m}$)

Triplet : La figure (Fig V.17) montre une chaîne de trimères sous un champ magnétique : faiblement ordonne à de fortes intensités de champ, aléatoire à des faibles intensités

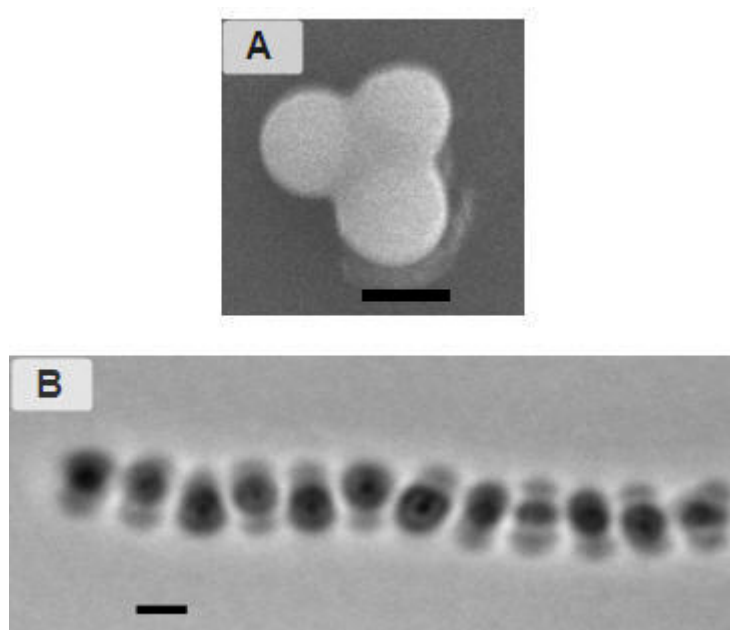


FIG. V.17 – A : image MEB d'un trimère avec une partie magnétique , B chaîne de trimère sous un champ magnétique 5mT, (échelle $1\mu\text{m}$).

Chapitre VI

Atomes, Molécules et Oligomères Colloïdaux

La matière est constituée d'atomes et de molécules. L'analogie entre atomes et colloïdes a permis la compréhension de nombreux phénomènes tels la croissance et la nucléation des cristaux, les transitions de phases ou encore l'influence des interactions particules - particules sur les comportements de phases.

Généralement, les colloïdes sphériques sont considérés comme des atomes, l'analogie faite entre les deux a donné des résultats dans le domaine de la cristallisation.

Plusieurs structures cristallographiques compactes sont réalisées à l'aide de colloïdes¹⁰² en explorant toutes les propriétés colloïdales, charge, taille^{102,103} etc... .

Une molécule colloïdale¹⁰⁴ est un assemblage de colloïdes (atomes) ; ce processus d'assemblage peut être considéré, comme un processus de polymérisation¹⁰⁵ et la forme géométrique obtenue peut être analogue à celle d'une molécule chimique. On a déjà présenté (chapitres IV et V) différentes méthodes pour l'assemblage de particules colloïdales.

Les résultats obtenus sur les clusters avec des patches permettent de les considérer, comme de vraies molécules colloïdales.¹⁰⁶

La forme tétraédrique avec patch correspond à quatre orbitales atomiques hybrides sp^3

(comme CH_4), les doublets correspondent à une analogie avec la molécule (C_2H_2)

D'autres types de molécules peuvent être réalisées en utilisant des clusters avec des patches magnétiques. Sous champ magnétique, l'assemblage et la combinaison entre les différentes formes créent des géométries assez régulières.

Les combinaisons entre les différentes particules (atomes) peuvent aussi aboutir à des structures moléculaires différentes. Comme les particules sont magnétiques, leur observation est assez simple. En mélangeant des particules magnétiques sphérique, des particules Janus, des dimères et des trimères, il est possible d'observer l'assemblage des quatre types sous champ magnétique (figures VI.1, VI.2).

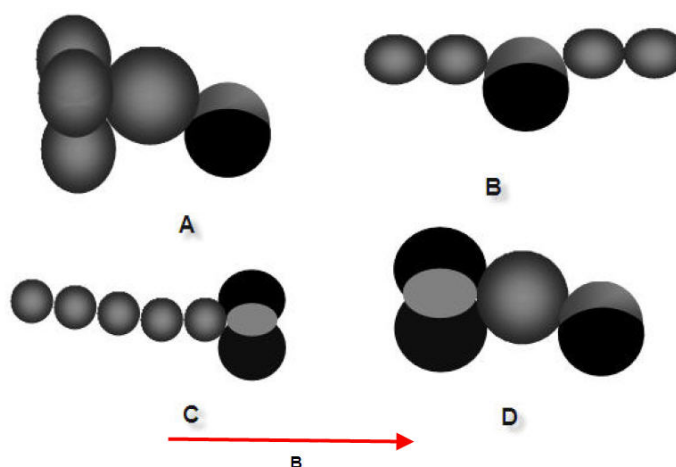


FIG. VI.1 – Modèle montre la combinaison entre différents clusters et particules magnétiques.

En chimie, un oligomère est une molécule constituée d'un nombre fini de monomères, au contraire un polymère est constitué en principe d'une infinité de monomères (un nombre très important).

En biochimie, le terme oligomère est utilisé pour des fragments d'ADN courts. On peut aussi l'utiliser pour qualifier un complexe protéique composé de deux ou plusieurs sous-ensembles. Dans ce cas, un oligomère constitué de différents types de monomères est appelé hétéro oligomère. Si le complexe n'est constitué que d'un seul type de molécules, il est qualifié d'homo oligomère. On peut réaliser des oligomères colloïdaux à l'aide des particules, en explorant les différents types d'interactions : spécifique, covalente, force

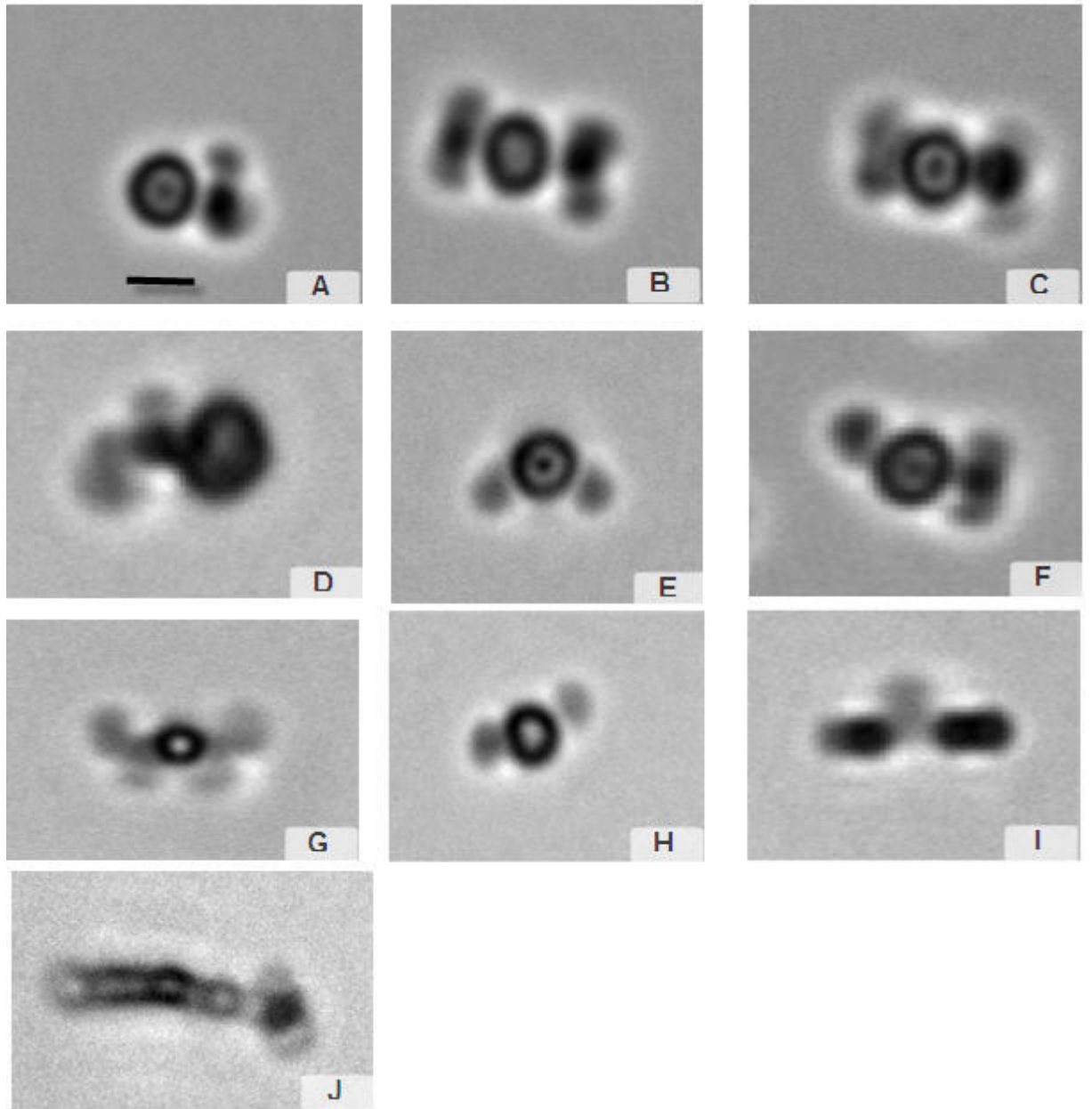


FIG. VI.2 – Combinaison entre différents types de particules magnétiques sous champ : particules sphériques, trimères, particules Janus et dimère. Échelle $1\ \mu\text{m}$. A : particules sphériques et trimères; B, C : dimère, particules sphériques et trimères; D, E, G, H, I : différents configuration entre une particule Janus et une particule sphérique; F : particules Janus, particules sphériques et un dimère; J : chaîne de particules magnétiques de 500nm de diamètre accrochée à un dimère -image microscopie optique.

extérieure.

On a vu précédemment les différents types de chaînes réalisées avec des colloïdes magnétiques de formes distinctes : soit, il s'agit de particules de forme simple ; soit de particules Janus qui donnent des chaînes sous forme zigzag ou sous différentes formes. Mais toutes les chaînes formées à partir de ce type de particules (Chapitre IV), donnent lieu à des chaînes avec un plan de symétrie.

Y a t'il une possibilité de créer des chaînes asymétriques ?

VI.1 Chiralité colloïdale

Dans ce paragraphe on présente les conditions qui nous permis de former des objet colloïdaux dissymétriques chiraux. On appelle chiral un composé qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. Si une molécule est chirale, elle possède deux formes énantiomères : une lévogyre "qui tourne à gauche " et une dextrogyre qui tourne à droite", qui fait tourner un rayonnement polarisé de manière opposée.

Un objet chiral ne possède que deux formes différentes possibles appelées énantiomères ; par exemple, les deux énantiomères de l'acide lactique : l'acide lévo-lactique et l'acide dextro-lactique.

Dès qu'une molécule possède une symétrie suffisamment basse, elle existe nécessairement sous la forme de deux énantiomères qui ont les mêmes propriétés physiques symétriques (solubilité, température d'ébullition, etc.) ; ils peuvent cependant être différenciés par une propriété optique, la déviation de la lumière polarisée : l'un des composés la dévie à droite et l'autre à gauche.

Plusieurs voies sont possibles pour procéder a la réalisation des objets colloïdaux chiraux. La figure (VI.3), montre une molécule chirale, la réalisation de son analogue colloïdal est possible en utilisant la méthode d'émulsification contrôlée. On a vu précédemment qu'un tétraèdre régulier et formé à partir d'un goutte d'émulsion contient quatre particules de même taille. A partir d'une goutte d'émulsion avec quatre particules de tailles variées le

résultat sera forcément un tétraèdre asymétrique chiral qui aura la même géométrie que le carbone asymétrique. Du point de vue expérimental, le rendement de ces objets serait trop faible suivant cette méthode.

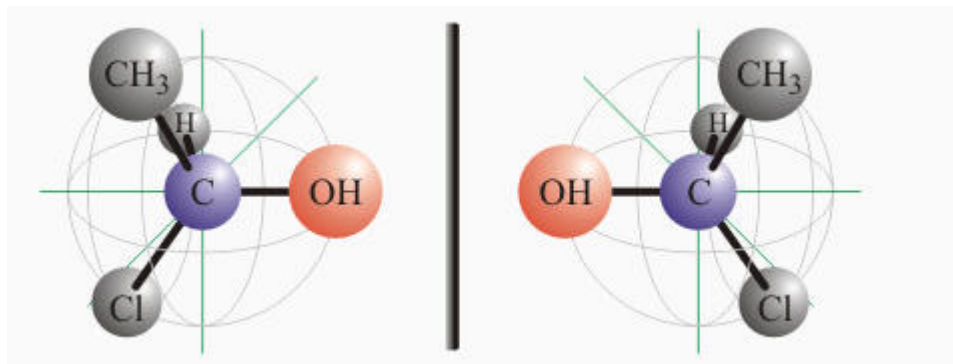


FIG. VI.3 – Molécule Chiral.

VI.2 Obtention des doublets asymétriques

L'assemblage sous champ magnétique des objets symétriques implique souvent la présence d'un plan de symétrie dans la chaîne. Pour cette raison on a utilisé des objets asymétriques en exploitant les effets stériques pour créer une dissymétrie. Pour réaliser les doublets asymétriques, on a utilisé des particules de silice hydrophobe de diamètres différents $1\mu m$ et $2\mu m$. Les particules de $2\mu m$ de diamètre sont chargées dans un milieu organique et on utilise le toluène comme solvant. L'émulsification de ces deux types de particules avec le ferrofluide nous permet d'obtenir des doublets ainsi que différents types d'agrégats. On s'intéressera aux doublets qui sont formés à partir d'une particule de 1 et $2\mu m$ et qui comporte une partie magnétique entre les deux particules.

Le principe d'obtention des doublets est schématisé dans la figure (VI.4).

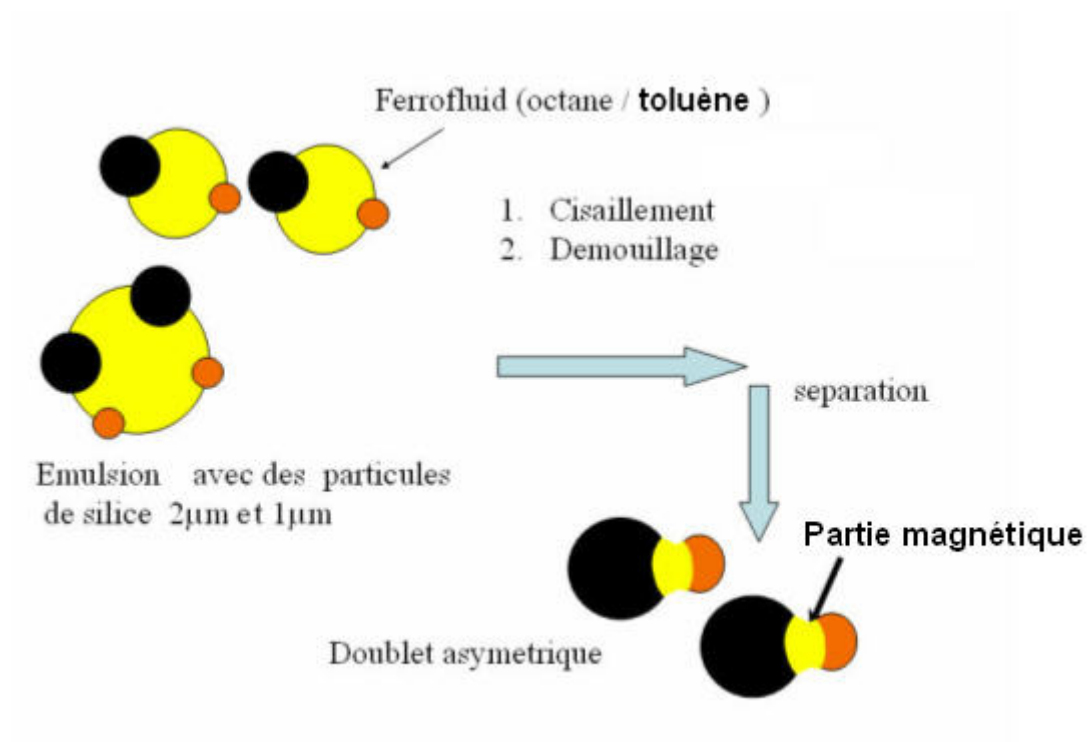


FIG. VI.4 – Principe de la préparation des doublets asymétriques.

En se basant sur ce principe, on peut produire des analogues à des structures déjà existantes au niveau moléculaire, par exemple des hélices alpha dans les protéines (figureVI.5)

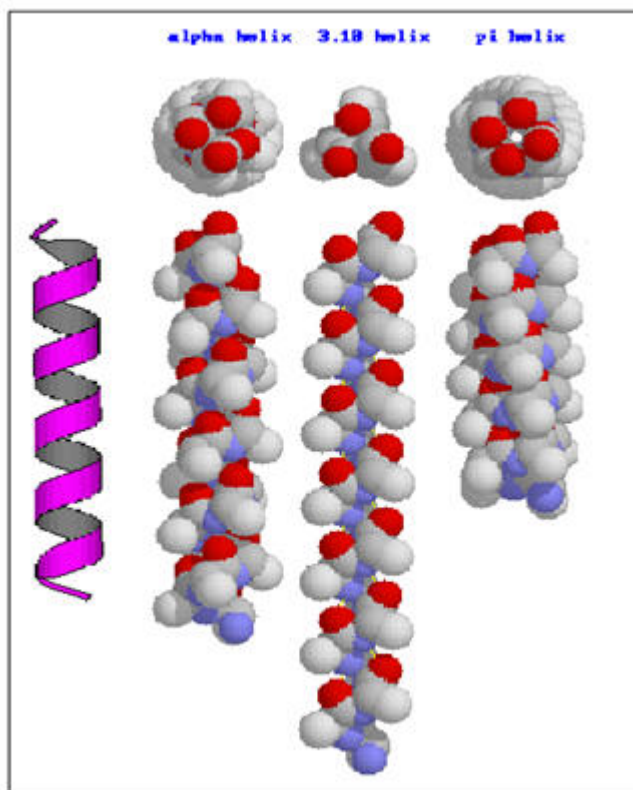


FIG. VI.5 – Structures secondaires constituant la structure générale des protéines. Formée par l'enroulement régulier des chaînes polypeptidique sur elle-même. La structure hélicoïdale est due a la présence et la répulsion entre différent chaîne polypeptidique www.princeton.edu/freshman/science/protein/

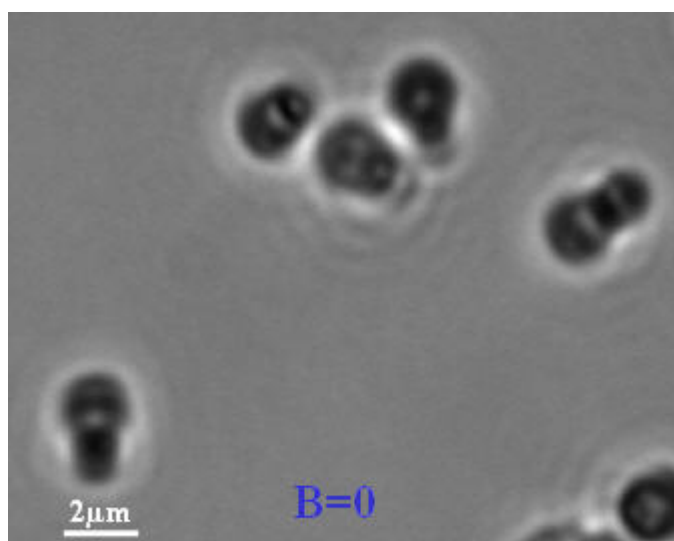


FIG. VI.6 – Dispersion des doublets asymétriques formés avec deux particules de silice (2 et $1\mu m$) avec un anneau magnétique, les particules sont hydrophobes stabilisées par un tensioactif -image microscopie optique.

VI.3 Doublet asymétrique sous champ magnétique

L'axe de magnétisation des doublets asymétriques est perpendiculaire au grand axe de doublet. Une suspension des ces doublets sous un champ magnétique forme des chaînes colloïdales ; la gêne stérique et l'encombrement entre les deux grosses particules ($2\mu\text{m}$ de diamètre) empêche ces dernières de se trouver sur le même axe (Fig VI.7). Cela permet l'élimination des plans de symétrie de la chaîne : tout chaîne composée de plus de trois particules est asymétrique. l'association de plusieurs doublets crée des hélices colloïdales avec une longueur de pas de quatre particules (figure VI.8).

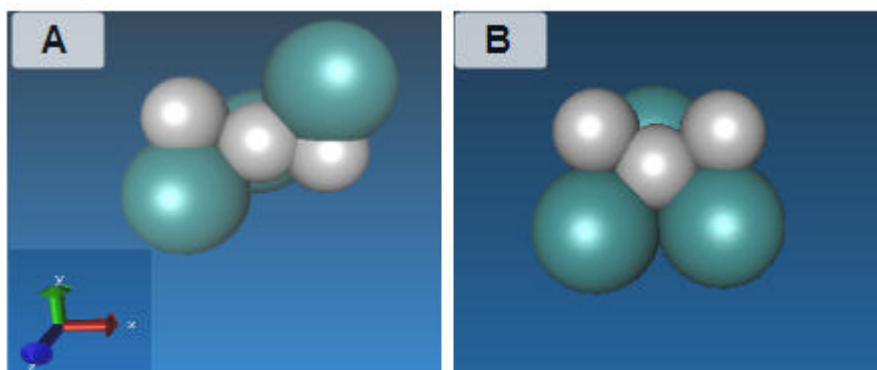


FIG. VI.7 – Modèle de deux arrangements possibles des doublets asymétriques sous champ : la configuration A est très favorable à cause de la répulsion stérique entre les grosses particules dans la figure B.

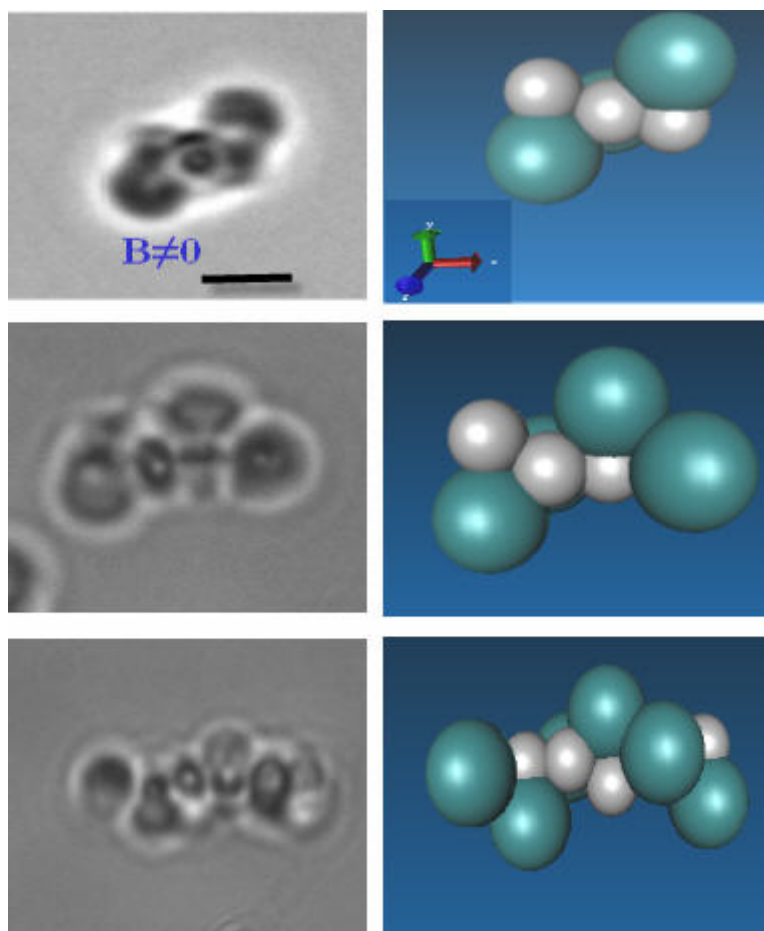


FIG. VI.8 – Assemblage des doublets asymétriques en hélice sous champ, image microscopie optique (échelle $2\mu m$).

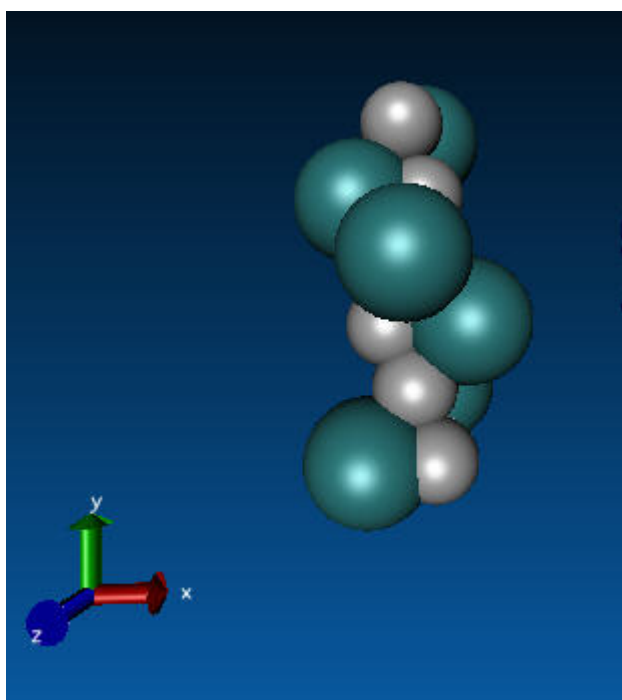


FIG. VI.9 – Modèle de double hélice formée à partir d'un assemblage de doublets asymétriques.

Chapitre VII

Conclusion

Le travail, de recherche exposé dans cette thèse, montre la mise en oeuvre de la méthode d'émulsification pour la préparation de petits agrégats de forme anisotrope monodisperse et de forme géométrique bien définie et on a montré que la maîtrise des paramètres de la formulation permet la sélection et la production d'un maximum d'agrégats de formes données (dimère, trimère, tétramère). On a montré la faisabilité et la possibilité d'assembler tête-tête les différents types d'agrégats de façon organisée et directionnelle, grâce à la fonctionnalisation des têtes des agrégats, avec des fonctions réactives utilisant la force d'adhésion spécifique (couple biotine/streptavidine).

En deuxième partie, on a fait intervenir des forces magnétiques pour forcer et accélérer le processus d'assemblage par rapport à des forces spécifiques qui sont basées sur les effets de diffusion ; on a montré la formation de chaînes colloïdales de structure variable avec la mise en évidence des effets de relaxation sur les chaînes, rotation et torsion, qui dépendent de l'intensité de champ appliqué et de la morphologie des particules (Janus avec une partie magnétique, doublets avec un anneau).

Enfin, nous avons conçu des doublets asymétriques avec des anneaux magnétiques qui engendrent la formation de chaînes chirales sous forme d'hélice. Et on a mis en évidence l'analogie entre les colloïdes et les macromolécules sur le plan structural par un simple

auto-assemblage.

Bibliographie

- [1] Piero Tartaglia Flavio Romano and Francesco Sciortino. Gas liquid phase coexistence in a tetrahedral patchy particle model. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19 :322101, 2007.
- [2] P. A. Vega, C. Monsona. Solid fluid equilibrium for a molecular model with short ranged directional forces. *J. Chem. Phys.*, Vol. 109, No. 22, 1998.
- [3] Cristiano De Michele, Simone Gabrielli, Piero Tartaglia, and Francesco Sciortino. Dynamics in the presence of attractive patchy interactions. *J Phys Chem B*, 110(15) :8064–8079, Apr 2006.
- [4] Piero Tartaglia Emanuela Zaccarelli Emanuela Bianchi, Julio Largo and Francesco Sciortino. Phase diagram of patchy colloids : towards empty liquids. *Phys Rev Lett*, 97(16) :168301, Oct 2006.
- [5] Francesco Sciortino, Emanuela Bianchi, Jack F Douglas, and Piero Tartaglia. Self-assembly of patchy particles into polymer chains : a parameter-free comparison between wertheim theory and monte carlo simulation. *J Chem Phys*, 126(19) :194903, May 2007.
- [6] Dirk L. J. Vossen. *Optical tweezers in concentrated colloidal dispersions*. PhD thesis, Utrecht University, 2004.
- [7] J. Horn, D. & Rieger. Organic nanoparticles in the aqueous phase theory, experiment, and use. *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* 40, 4331,4361 (2001).
- [8] A. T. Bell. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *science* 299,1688,1691 (2003).

- [9] Jin R. & Mirkin C. A. Cao, Y. C. Nanoparticles with raman spectroscopic fingerprints for dna and rna detection. *science* 297, 1536,1540 (2002).
- [10] Storhoff J. J. Mucic R. C. Letsinger R. L. & Mirkin C. A. Elghanian, R. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distancedependent optical properties of gold nanoparticles. *science* 277, 1078 , 1081 (1997).
- [11] T Delair A Elaissari and C Pichot. *Thermally sensitive, hydrophilic, and reactive latex particles as versatile supports for biomolecules immobilization*. Springer 2004,82-87 124, 2004.
- [12] M. Toner D.C. Pregibon and Science vol. 315 no. 5817 P.S. Doyle, Multifunctional encoded particles for high throughput biomolecule analysis.
- [13] E. Yablonovitch "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Vol. 58 2059 (1987) Electronics", *Phys. Rev. Lett.*
- [14] *Phys. Rev. Lett.* 58 2486 (1987) S. John, "Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices".
- [15] Poorna Rajendran Kevin J. Huang and Chekesha M. Liddell. Chemical bath deposition synthesis of sub-micron zns-coated polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science, Volume 308, Issue 1 Pages 112,120*.
- [16] Verwey J W and Overbeek J T. Theory of stability of lyophobic colloids. *Amsterdam Elsevier*, 1948.
- [17] Derjaguin B V and Landau L V. *Acta Physicochim.*, USSR 14 633, 1941.
- [18] N.A. Peppas R. Langer. Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology. *AIChE J.*, 49 :2990,3006., (2003).
- [19] Abdelhamid Elaissari. *Colloidal Biomolecules, Biomaterials, and Biomedical Applications (Surfactant Science)*. 2003.
- [20] Nobuhiro Nishiyama and Kazunori Kataoka. Nano-engineering for biomedical applications. *Nippon Rinsho*, 64(2) :199–205, Feb 2006.

- [21] Senthilkumar Murugesan Abhay Asthana Dinesh Mishra Vijayaraj Rajkumar Manoj Tare Surbhi Saraf Narendra Kumar Jain Manoj Nahar, Tathagata Dutta. Functional polymeric nanoparticles : an efficient and promising tool for active delivery of bioactives. *Crit Rev Ther Drug Carrier Syst*, 23(4) :259–318, 2006.
- [22] Bhattacharya Resham Mukhopadhyay Debabrata. Mukherjee, Priyabrata. Nanoparticles for therapeutic and diagnostic applications. *United States Patent 20060222595*.
- [23] T. Desai S.L. Tao. Bioadhesive poly(methyl methacrylate) microdevices for controlled drug delivery. *J. Control. Release*, 88 :215, 2003.
- [24] Leon R. Hirsch. Jennifer L. West, Nancy J. Halas. Optically active nanoparticles for use in therapeutic and diagnostic methods. *United States Patent 6530944*.
- [25] Roberta Brayner Christophe Helary Jacques Livage Michel Boissiere, Philippa J. Meadows and Thibaud Coradin. Turning biopolymer particles into hybrid capsules : the example of silica/alginate nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 16 :1178,1182, 2006.
- [26] T. Coradin, E. Mercey, L. Lisnard, and J. Livage. Design of silica-coated microcapsules for bioencapsulation. *Chem Commun (Camb)*, (23) :2496–2497, Dec 2001.
- [27] M. Rajaonarivony, C. Vauthier, G. Couarraze, F. Puisieux, and P. Couvreur. Development of a new drug carrier made from alginate. *J Pharm Sci*, 82(9) :912–917, Sep 1993.
- [28] A. Elaissari A. Perrin C. Pichot D. Duracher, F. Sauzedde1. Cationic amino-containing n-isopropyl- acrylamide-styrene copolymer latex particles : 1-particle size and morphology vs. polymerization process. *Colloid & Polymer Science*, Volume 276, Number 3 :219,231, 1998.
- [29] Sascha M. Klein Vinothan N. Manoharan David J. Pine Fred F. Lange. Preparation of monodisperse pmma microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer. *Colloid Polym Sci*, 282 :7,13, 2003.

- [30] W. Sigmund. Novel powder-processing for advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 7 :1557,1574., 2000.
- [31] Yanagawa T. Ogata N. Yoshida K. Ogihara, T. and N. Matsushita. Preparation of monodisperse, spherical alumina powders from alkoxydes. *Journal of the American Ceramique Society*, 74, 9 :2263,2269, 1991.
- [32] Fink A. Bohn E. Stober, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in. micron size range. *J. Colloid Interface Sci.*, 26 :62, 1968.
- [33] Didier Lootens. *Cements et suspension concentrees modeles , ecoulement , encombrement et flocculation*. PhD thesis.
- [34] Fink A. Stober, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 :62,69, 1968.
- [35] T. Sugimoto. Fine particles. synthesis, characterisation, and mecanisms of growth, vol. 92 of surfactant science series. *Marcel Dekker*,, 2000.
- [36] DE G. Karmakar, B and D. Ganguli. Dense microspheres from organic in inorganic acid hydrolysis of teos. journal of non-crystalline solids. *science series. Marcel Dekker*,, 272 :119,126., 2000.
- [37] J. N. Israelachvili. Intermolecular and surface forces. *Academic Press*,, 1991.
- [38] R. Masuda. Particle size distribution of spherical silica gel produced by sol-gel method. *Jounal of Non-Crystalline solids*, 121 :289,293., 1990.
- [39] G. Herbert. Synthesis of monodispersed silica powders ii. controlled growth reaction and continuous production process. *Journal of the European Ceramics Society*, 14 :205,214., 1994.
- [40] E. Pelizzetti. Fine particles and technology, vol. 12 of 3. klunwer academic publishers 1996. 1996.

- [41] G Bogush and C. Zukoski. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, 1 :1,18., 1991.
- [42] M C.Bogush, G. Tracy and C. Zukoski. Preparation of monodisperse silica particles :control of size and mass fraction. *Journal of NonCrystalline Solids*, 104 :95,106., 1988.
- [43] Herbert Giesche. Synthesis of monodispersed silica powders. i. particle properties and reaction kinetics ii. controlled growth reaction and continuous production process. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 14 :189,15, 1994.
- [44] Shull J. AND Kriven W. Nettleship, I. Chemical preparation and phase stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 11 :291,298, 1993.
- [45] Yang.G Chen. S, Dong. P and Yang.J. Characteristic aspects of the formation of new particles during the growth of monodisperse silica seeds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 1 :237,241, 1996.
- [46] Junaid A. Siddiqui Jun Lin and Raphael M. Ottenbrite. surface modification of inorganic oxide particles with silane.
- [47] Zhao Xia Guo Zhong Zeng, Jian Yu. Preparation of carboxylfunctionalized polystyrene silica composite nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 2197,2204.
- [48] Carmen I. Zoldesi and Amount Imhof. synthesis of monodisperse colloidal spheres capsules and microballons by emulsion templating. *advanced materials*, 17 ,7, 2005.
- [49] Shuhua Liu and Mingyong Han. synthesis, functionalization and bioconjugation of monodispers silica coated gold nanoparticles : robust bioprobes. *Advanced functional materials*, 15 :961,967, 2005.
- [50] M. Ohmori and E. Matijevic. Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal. *J. Colloid Interface Sci.*, 160 :288., 1993.

-
- [51] 1 Limin Wu Songhai Xie 2 Ying Chen Min Chen, Shuxue Zhou. Preparation of silica coated polystyrene hybrid spherical colloids. *Macromol. Chem. Phys.* 2005, 206, 1896,1902.
- [52] Arnout Imhof Graf, C. Dirk L. J. Vossen and Alfons van Blaaderen. A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir*, 19 :6693–6700, 2003.
- [53] Christina Graf and Alfons van Blaaderen. Metallodielectric colloidal core-shell particles photonic applications. *Langmuir*, 18 :524,534, 2002.
- [54] K. P. Velikov and A. van Blaaderen. Synthesis and characterization of monodisperse core-shell colloidal spheres of zinc sulfide and silica. *Langmuir*, 17 :4779,4786, 2001.
- [55] P. Mulvaney L. M. Liz-Marzan, M. Giersig. Synthesis of nanosized gold-silica core-shellparticles. *Langmuir*, 12 :4329, 1996.
- [56] F. Lefebvre I.Tissot, C. Novat and p. 5737. E. Bourgent-Lami, *Macromolecules* 34 (2001). *Macromolecules*, 34 :5737, .2001.
- [57] Y. ; Swihart M. T. ; Prasad P. N. Shi, W ; Sahoo. Gold nanoshells on polystyrene cores for control of surface plasmon resonance. *Langmuir*, 21(4) :1610,1617, 2005.
- [58] Massart R. *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17, 1981.
- [59] S. Sacanna and A. P. Philipse. Preparation and properties of monodisperse latex spheres with controlled magnetic moment for field-induced colloidal crystallization and (dipolar) chain formation. *Langmuir*, 22(24) :10209,10216, Nov 2006.
- [60] Yugang Sun and Younan Xia. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *science*, VOL 298 :2176, 2002.
- [61] Z. L. Wang Temer. S. Ahmadi. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *SCIENCE VOL. 272 28 JUNE 1996*.
- [62] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and J. G. Zheng. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 294(5548) :1901–1903, Nov 2001.

- [63] Shi-Gang Sun Yong Ding Zhong Lin Wang Na Tian, Zhi-You Zhou. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science 4 May 2007 : Vol. 316. no. 5825, pp. 732 - 735.*
- [64] Minseok Seo, Zhihong Nie, Shengqing Xu, Michelle Mok, Patrick C Lewis, Robert Graham, and Eugenia Kumacheva. Continuous microfluidic reactors for polymer particles. *Langmuir*, 21(25) :11614–11622, Dec 2005.
- [65] Patrick M Johnson, Carlos M van Kats, and Alfons van Blaaderen. Synthesis of colloidal silica dumbbells. *Langmuir*, 21(24) :11510–11517, Nov 2005.
- [66] Allison M Yake ; Rocco A Panella ; Charles E Snyder and Darrell Velegol. Fabrication of colloidal doublets by a salting out-quenching-fusing technique. *Langmuir*, 22(22) :9135–9141, Oct 2006.
- [67] Teun van Dillen Carlos M. van Kats Mark L. Brongersma Edwin Snoeks, Alfons van Blaaderen and Albert Polman. Colloidal ellipsoids with continuously variable shape. *Adv. Mater.*, 20, 2000.
- [68] Zhi Yuan Li Yu Lu, Yadong Yin and Younan Xia. Colloidal crystals made of polystyrene spheroids : Fabrication and structural/optical characterization. *Langmuir*, 18 (20), pages 7722,7727, 2002.
- [69] Okubo M.Konishi Y.Minami. Influence of the kind of end groups of polystyrene on the production of hollow particles by suspension polymerization for divinylbenzene/toluene droplets dissolving them. *Colloid polym. sci*, vol. 279 :519,523, 2001.
- [70] Laurent Malaquin, Tobias Kraus, Heinz Schmid, Emmanuel Delamarche, and Heiko Wolf. Controlled particle placement through convective and capillary assembly. *Langmuir*, Oct 2007.
- [71] Y. Lu J. MacLellan Y. Xia, Y. Yin. Template assisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. *Adv. Funct. Mater.*, 13 :907,918, 2003.

- [72] J. W. Vanderhoff. H. R. Sheu, M. S. El-Aasser. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 57 :911, 1987,.
- [73] Eric B Mock, Hank De Bruyn, Brian S Hawket, Robert G Gilbert, and Charles F Zukoski. Synthesis of anisotropic nanoparticles by seeded emulsion polymerization. *Langmuir*, 22(9) :4037–4043, Apr 2006.
- [74] Mark Elsesser Willem K Kegel, Dana Breed and David J Pine. Formation of anisotropic polymer colloids by disparate relaxation times. *Langmuir*, 22(17) :7135,7136, Aug 2006.
- [75] Ryan J. Larsen Jin-Woong Kim and David A. Weitz. Uniform nonspherical colloidal particles with tunable shapes. *Advanced Materials*, 19, 2005.
- [76] Brousseau Louis C Novak James P. Feldheim, Daniel. Electronic devices and methods using molecular bridged metal nanoparticles. *United States Patent 6888665*.
- [77] Carissa M Soto ; Amritha Srinivasan and Banahalli R Ratna. Controlled assembly of mesoscale structures using dna as molecular bridges. *J Am Chem Soc*, 124(29) :8508,8509, Jul 2002.
- [78] Velev. Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 1. micro-structured hollow spheres. 1996.
- [79] A. D. Dinsmore, Ming F Hsu, M. G. Nikolaides, Manuel Marquez, A. R. Bausch, and D. A. Weitz. Colloidosomes : selectively permeable capsules composed of colloidal particles. *Science*, 298(5595) :1006–1009, Nov 2002.
- [80] Manouk Abkarian Anand Bala Subramaniam and Howard A Stone. Controlled assembly of jammed colloidal shells on fluid droplets. *Nat Mater*, 4(7) :553–556, Jul 2005.
- [81] Vinodhan N Manoharan, Mark T Elsesser, and David J Pine. Dense packing and symmetry in small clusters of microspheres. *Science*, 301(5632) :483–487, Jul 2003.
- [82] Eric Lauga and Michael P Brenner. Evaporation-driven assembly of colloidal particles. *Phys Rev Lett*, 93(23) :238301, Dec 2004.

- [83] E. Yablonovitch. Photonic band-gap structures. *JOSA B*, Vol. 10 Issue 2, pp. 283, 1993.
- [84] Ting Chen Sharon C Glotzer Zhenli Zhang, Aaron S Keys. Self-assembly of patchy particles into diamond structures through molecular mimicry. *Langmuir*, 21(25) :11547,11551, Dec 2005.
- [85] Mason and Bibette. Emulsification in viscoelastic media. *Phys Rev Lett*, 77(16) :3481–3484, Oct 1996.
- [86] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of modern physics*, 15 :1, 1943.
- [87] V. N. Manoharan M. J. Hwang S. J. Jeon D. J. Pine S. R. Quake G. R. Yi, T. Thorsen and S. M. Yang. Generation of uniform colloidal assemblies in soft microfluidic devices. *Advanced Materials*, 15 :1300,1304, 2003.
- [88] L. L. ; Fitzpatrick Bondoc. *S. J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 1998, 20, 317.
- [89] J. Bibette C. Mabillet, F. Leal-Calderon and V. Schmitt. Monodisperse fragmentation in emulsions :mechanisms and kinetics. *Europhys. Lett.*, 61 (5) :708,714, 2003.
- [90] K. Pays-et al. Goubault, C. Shear rupturing of complex fluids : Application to the preparation of monodisperse w/o/w double emulsions. *Langmuir*, 17(17) :5184,5188, 2001.
- [91] J.Bibette. *J. J. Colloid Interface. Sci.*, pages 147, 474., 1994.
- [92] Carmen I Zoldesi ; Cornelis A van Walree and Arnout Imhof. Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating. *Langmuir*, 22(9) :4343–4352, Apr 2006.
- [93] P. Steegstra C. I. Zoldesi and A. Imhof. Encapsulation of emulsion droplets by organo-silica shells. *J Colloid Interface Sci*, 308(1) :121–129, Apr 2007.
- [94] E. Michel M. T. Elsesser S.-M. Yang G.-R. Yi, V. N. Manoharan and D. J. Pine.. Colloidal clusters of silica or polymer microspheres. *Advanced Materials*, 16 :1204,1208, 2004.

- [95] Christina Graf, Sofia Dembski, Andreas Hofmann, and Eckart Rüdiger. A general method for the controlled embedding of nanoparticles in silica colloids. *Langmuir*, 22(13) :5604–5610, Jun 2006.
- [96] Hiroshi Kobayashi, Emi Miyanaga, and Masayoshi Okubo. Preparation of multihollow polymer particles by seeded emulsion polymerization using seed particles with incorporated nonionic emulsifier. *Langmuir*, 23(17) :8703–8708, Aug 2007.
- [97] Charles J McDonald and Michael J Devon. Hollow latex particles : synthesis and applications. *Adv Colloid Interface Sci*, 99(3) :181–213, Dec 2002.
- [98] Hideki T et al F Gracia Stantamaria. Nanorobotic manipulation of microspheres for on ship diamond architectures. *adv. Mater*, 14 :1144, 2002.
- [99] Laetitia Cohen-Tannoudji. *Cinématique de réactions ligand-récepteur en surface - Étude fondée sur l'utilisation de colloïdes magnétiques*. PhD thesis, Université Paris VI, 2007.
- [100] Jean-Louis Viovy Jerome Bibette Cecile Goubault, Fernando Leal-Calderon. Self assembled magnetic nanowires made irreversible by polymer bridging. *Langmuir*, 21(9) :3725,3729, Apr 2005.
- [101] M. De Graef M. Beleggia. On the computation of the demagnetization tensor field for an arbitrary particle shape using a fourier space approach. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 263 :L1,L9, 2003.
- [102] A-P. Hynninen, M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, and M. Dijkstra. Cuau structure in the restricted primitive model and oppositely charged colloids. *Phys Rev Lett*, 96(1) :018303, Jan 2006.
- [103] Elena V Shevchenko, Dmitri V Talapin, Nicholas A Kotov, Stephen O’Brien, and Christopher B Murray. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 439(7072) :55–59, Jan 2006.

- [104] Alfons van Blaaderen. Chemistry. colloidal molecules and beyond. *Science*, 301(5632) :470,471, Jul 2003.
- [105] Jack F. Douglas Francesco Sciortino, Emanuela Bianchi and Piero Tartaglia. Self-assembly of patchy particles into polymer chains : A parameter-free comparison between wertheim theory and monte carlo simulation. *cond. mat*, 2007.
- [106] Alfons van Blaaderen. Materials science : colloids get complex. *Nature*, 439(7076) :545,546, Feb 2006.