

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **17 décembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame Huanhuan MA**

Titre de la thèse : Synthèse de particules hybrides silice/polymère de morphologies contrôlées par co-assemblage de copolymères à blocs greffés et libres en solution, induit par la polymérisation

Résumé



Les colloïdes nanocomposites organiques/inorganiques suscitent une attention considérable en raison de leur large gamme d'applications potentielles. L'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA) de copolymères à blocs en surface de nanoparticules inorganiques est reconnu comme une stratégie particulièrement efficace pour la synthèse de ces matériaux. Cette étude vise à synthétiser des brosses de polymères hydrophiles à la surface de particules de silice en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée par la voie nitroxyde (NMP) et à les utiliser par la suite comme macroamorceurs pour la croissance d'un second bloc hydrophobe. Des colloïdes hybrides avec des morphologies bien définies sont ainsi obtenus grâce à l'auto-assemblage des copolymères à blocs greffés et de leurs analogues non greffés. La première partie de ce travail est dédiée au greffage de brosses de polyélectrolytes faibles, le poly(acide méthacrylique-co-styrène) (P(AMA-co-S)), à partir de la surface de particules de silice. Des alcoxyamines ont été liées de manière covalente à des particules de silice de tailles variées en deux étapes, et avec une large gamme de densités de greffage. Ces particules de silice modifiées ont ensuite été utilisées comme amorceurs « supportés » pour la NMP de l'acide méthacrylique (AMA) en présence d'une faible quantité de styrène. En faisant varier systématiquement les conditions expérimentales, des particules de silice fonctionnalisées par des brosses de P(AMA-co-S) présentant différentes densités de greffage et différentes masses molaires, ont été obtenues. Leur comportement en solution aqueuse en fonction du pH et de la présence de sel ajouté a ensuite été étudié. Les particules de silice fonctionnalisées par les chaînes de P(AMA-co-S) ont été ensuite utilisées pour amorcer la copolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle (MMA) et du styrène en présence de macroamorceur non greffé. Les expériences de contrôle effectuées en l'absence de silice ont conduit à la formation de particules de latex sphériques auto-stabilisées par le procédé PISA. L'influence de la concentration en macroamorceur, de sa masse molaire, du taux de solide et de la température sur la cinétique de

polymérisation et la taille des particules de latex a été étudié en détails. Lorsque les particules de silice greffées ont été utilisées, l'auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles à leur surface a conduit à la formation de particules hybrides de type framboise, cœur-coquille ou multicœur, en fonction de la taille des particules de silice, de la concentration en sel, ainsi que de la densité de greffage ou de la masse molaire du macroamorceur utilisé. La troisième partie de ce travail est consacrée à la synthèse par NMP de nano-objets à base de copolymères à blocs de type P(AMA-co-S)-b-P(MABz-co-S) stabilisés stériquement, par polymérisation en dispersion du méthacrylate de benzyle (MABz) en milieu alcoolique. La polymérisation réalisée à 85°C dans l'éthanol absolu est bien contrôlée, et conduit à la formation de particules sphériques, ainsi qu'à des morphologies supérieures telles que des bâtonnets, des fibres ou des vésicules selon la masse molaire du macroamorceur, de sa concentration et de la teneur en monomère. En présence des particules de silice fonctionnalisées, des morphologies hybrides originales composées de fibres courtes ou de vésicules liées à la surface de la silice ont été obtenues à nouveau par co-assemblage entre les chaînes de copolymères à bloc greffées et les chaînes non greffées. Ainsi, en faisant varier les conditions expérimentales et la nature chimique du monomère hydrophobe, une large gamme de morphologies hybrides a été obtenue à partir des mêmes particules de silice modifiées par des brosses de PAMA.

Mots-clés : Polymérisation, Colloïde nanocomposite, Co-assemblage, Polymérisation en émulsion, silice, Polymérisation contrôlée par nitroxyde,