



HAL
open science

Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux : Application à la conception d'un bioréacteur

Florentin Michaux

► **To cite this version:**

Florentin Michaux. Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux : Application à la conception d'un bioréacteur. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2009. Français. NNT : 2009NAN10088 . tel-01748354

HAL Id: tel-01748354

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748354v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES
U.F.R. Sciences & Techniques de la Matière des Procédés
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré
en Chimie et Physico-chimie Moléculaires

par

Florentin MICHAUX

Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux. Application à la conception d'un bioréacteur.

Soutenue le 24 septembre 2009

Membres du jury :

Rapporteurs :	Mme Anne Galarneau	Directrice de Recherches CNRS, Institut Charles Gerhardt - Montpellier
	Mme Marianne Impéror-Clerc	Chargée de Recherches CNRS, Université Paris-Sud
Examineurs :	M. Rénal Backov	Maître de Conférences, Centre de Recherche Paul Pascal - Bordeaux
	M. Laurent Bonneviot	Professeur, École normale supérieure de Lyon
	M. Cédric Carteret	Maître de Conférences, Nancy Université
	Mme Marie-José Stébé	Directrice de Recherches CNRS, Nancy Université
	M. Jean-Luc Blin	Professeur, Nancy Université

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Physico-chimie des Colloïdes, au Laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Unité Mixte de Recherche n° 7565 du CNRS et de la faculté des sciences et techniques UHP de Nancy.

Je tiens en premier lieu à remercier tout particulièrement mes deux directeurs de thèse, Mme Marie-José Stébé et M. Jean-Luc Blin, pour m'avoir accueilli dans leur équipe. Leurs conseils et leur soutien tout au long de ces trois années de thèse m'ont permis de m'épanouir pleinement dans mes travaux de recherches. Je tiens également à leur exprimer ma gratitude pour leur disponibilité ainsi que pour leurs encouragements à participer à des congrès nationaux et internationaux.

Ma gratitude va aux personnes qui ont accepté de juger mon travail. J'adresse ainsi mes remerciements à Mme Anne Galarneau, directrice de recherche à l'institut Charles Gehrardt de Montpellier et à Mme Marianne Impéror-Clerc, chargée de recherche au Laboratoire de Physique du Solide de l'université Paris-Sud. Je remercie également M. Renal Backov, M. Laurent Bonneviot et M. Cédric Carteret pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Cette thèse a été le fruit de nombreuses collaborations. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui ont contribué aux résultats obtenus. Je souhaite tout d'abord exprimer ma reconnaissance envers Marianne Impéror-Clerc et Sabine Manet pour m'avoir donné la chance d'effectuer une étude *in situ* de la formation de la mésophase hybride réalisée à l'ESRF de Grenoble ainsi que pour leur aide dans le traitement des données. Je souhaite remercier José Teixeira du Laboratoire Léon Brillouin du CEA Saclay pour son aide lors des expériences de diffusion des neutrons. Un grand merci également à Cédric Carteret du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (UMR 7564, Nancy Université – CNRS) pour les travaux portant sur l'utilisation d'un plan d'expériences, pour l'aide apportée lors de l'utilisation du spectromètre IRTF et surtout pour sa bonne humeur, notamment lors de notre déplacement à Orléans. La partie activité enzymatique décrite dans le chapitre V a été réalisée sous l'égide d'un programme d'échange Platon avec l'Institute of Biological Research and Biotechnology d'Athènes au sein duquel j'ai eu la chance d'effectuer plusieurs séjours. Je tiens donc à remercier le Professeur Aristotelis Xenakis, Maria Zoumpantioti et Myrto

Papamentzelopolou pour cette collaboration, pour leur accueil au sein de leur laboratoire et pour la découverte de la ville d'Athènes. Je tiens à remercier l'Egide pour la gestion financière de ces différents voyages.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude envers Emmanuel Rocca et Jean-Pierre Guillard pour la confiance dont ils ont fait preuve en me permettant d'enseigner au sein du département de Génie Chimique de l'IUT de Nancy Brabois.

Je souhaite adresser mes remerciements à l'école doctorale SESAMES pour le soutien financier m'ayant permis de participer au congrès de Moscou.

Je n'oublie pas bien sûr tous les autres membres, anciens et actuels, de l'équipe Physico-chimie des Colloïdes, en particulier Denise Henryon, Lyne, Na, Emilie, Sarah, Pauline, Yuhui, Cyrille, Kévin, Lionel, Alexandre, Julien, Hamdane ainsi que les collègues thésards des autres laboratoires pour les bons moments passés.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille, mes amis pour leur soutien. Quelques mots ne peuvent exprimer ma gratitude.

Je souhaite pour finir rendre hommage au Professeur Valéry Babak qui nous a quittés précipitamment en fin d'année dernière. Chacun de ces séjours au laboratoire ont été marqués par sa bonne humeur contagieuse ainsi que par une certaine émulation scientifique. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude pour sa participation dans l'organisation du congrès de Moscou. Mes pensées vont vers sa famille et ses amis.

Sommaire

Abréviations	1
Introduction générale	3
Chapitre I. Généralités	5
I.A. Systèmes à base de tensioactifs.....	6
A.1. Propriétés des molécules tensioactives.....	6
A.2. Tensioactifs fluorés	13
I.B. Matériaux nanoporeux.....	15
B.1. Gels de silice.....	16
B.2. Les zéolithes – matériaux microporeux cristallins.....	19
B.3. Les matériaux mésoporeux nanostructurés.....	20
I.C. Contexte de l'étude	30
C.1. Utilisation de tensioactifs fluorés pour la préparation de silices mésoporeuses .	31
C.2. Relations entre les propriétés des tensioactifs et les caractéristiques des matériaux mésoporeux.....	36
Chapitre II. Partie expérimentale.....	39
II.A. Produits utilisés	40
II.B. Elaboration des diagrammes de phases	41
II.C. Synthèses des matériaux mésoporeux	42
C.1. Source de silice.....	42
C.2. Mode opératoire.....	43
II.D. Techniques utilisées.....	44
D.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique.....	44
D.2. Microscopie optique en lumière polarisée	46
D.3. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles - SAXS.....	47
D.4. Adsorption/désorption d'azote	52
D.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	54
D.6. Microscopies électroniques	55

Chapitre III. Etude des propriétés de systèmes à base de tensioactifs fluorés et hydrogénés : Relation avec les caractéristiques des matériaux mésoporeux.....57

III.A. Etude des systèmes à base de $R_6^F(EO)_{11}$	58
A.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique	58
A.2. Système binaire $R_6^F(EO)_{11}$ /eau : Comparaison avec le système hydrogéné analogue $R_{12}^H(EO)_{12}$ /eau	60
A.3. Discussion.....	64
A.4. Système ternaire $R_6^F(EO)_{11}$ /eau/huile fluorée	67
III.B. Systèmes mixtes	72
B.1. Système mixte $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau	72
B.2. Autres systèmes mixtes $R_m^F(EO)_n/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau.....	82
III.C. Effet de la courbe de point de trouble	92
C.1. Ajouts de sels.....	94
C.2. Ajout d'un tensioactif	102
III.D. Conclusion.....	104
III.E. Etude structurale des micelles fluorées et suivi in situ de la formation de la mésophase hybride	108
E.1. Diffusion des neutrons aux petits angles - SANS	109
E.2. Suivi in-situ de la formation de la mésophase hybride par SAXS	120

Chapitre IV. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés et la stabilité des matériaux mésoporeux préparés à l'aide d'un tensioactif non ionique fluoré. 131

IV.A. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés des matériaux mésoporeux	132
A.1. Temps et température de traitement hydrothermal.....	132
A.2. Quantité de la source de silice	144
A.3. pH de synthèse	149
A.4. Comparaison avec l'analogue hydrogéné.....	153
IV.B. Plan d'expériences	154

B.1.	Conditions expérimentales	156
B.2.	Résultats	159
B.3.	Conclusion	168
IV.C.	Influence de la température de traitement hydrothermal sur la stabilité hydrothermale des matériaux	170
C.1.	Effet sur la structure	171
C.2.	Effet sur la texture	172
C.3.	Morphologie	176
C.4.	Spectroscopie infrarouge	177
C.5.	Discussion.....	179
IV.D.	Conclusion.....	181
 Chapitre V. Utilisation des matériaux mésoporeux comme support pour l'immobilisation d'enzymes.		183
V.A.	Généralités	184
A.1.	Enzymes et immobilisation.....	184
A.2.	Lipases	188
V.B.	Immobilisation de la lipase sur les matériaux mésoporeux.....	189
B.1.	Choix des différentes matrices	189
B.2.	Mode opératoire.....	191
V.C.	Résultats	191
C.1.	Immobilisation de la lipase	191
C.2.	Activité du biocatalyseur.....	197
C.3.	Stabilité du système	200
C.4.	Réutilisations.....	201
V.D.	Discussion	202
V.E.	Immobilisation sur une matrice macro-mésoporeuse	204
 Conclusion		207
Perspectives.....		211
Annexes		215
Références Bibliographiques.....		227

Abréviations

SMO : Systèmes Moléculaires Organisés

Phases directes (1) et inverses (2) :

L_1, L_2, L_3 : solutions micellaires

I_1, I_2 : phases cubiques micellaires

V_1, V_2 : phases cubiques bicontinues

H_1, H_2 : phases hexagonales

L_α : phase lamellaire

Produits :

$R_m^H(EO)_n$: $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$

$R_m^F(EO)_n$: $F(CF_2)_mC_2H_4(OC_2H_4)_nOH$

PFD : perfluorodécane, huile fluorée ($C_{10}F_{18}$)

TMOS : tétraméthoxysilane $Si(OCH_3)_4$, source de silice utilisée

RmL : *Rhizomucor Mihei* Lipase

M_{TA} : masse molaire du tensioactif

V_{TA} : volume molaire du tensioactif

V_A : volume de la tête polaire du tensioactif

V_B : volume de la chaîne hydrophobe du tensioactif

α : nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif

β : nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif

d : distance de répétition

R_H : rayon hydrophobe dans la phase hexagonale

S : surface par tête polaire

d_A, d_B : épaisseurs hydrophile et hydrophobe dans la phase lamellaire

a_0 : paramètre de maille de la phase hexagonale

Matériaux :

S_{BET} : surface spécifique

\emptyset : diamètre des pores

V_p : volume poreux

V_{mes} : volume des mésopores

V_S : volume de la porosité secondaire (micropores + porosité interparticulaire)

e : épaisseur des parois de silice

Familles de matériaux :

MCM : Mobil Crystalline Materials

SBA : Santa Barbara

MSU : Michigan State University

Techniques de caractérisation :

SAXS : Small Angle X-ray Scattering

SANS : Small Angle Neutron Scattering

DDL : Diffusion Dynamique de la Lumière

BET : méthode de Brunauer, Emmet et Teller de détermination de surface spécifique

BJH : méthode de Barret, Joyner et Halenda de détermination de distribution de taille de pores

Modèle de représentation des phases cubiques :

IPMS : Infinitely periodic minimal surface

ICR : Interconnected rod

Introduction générale

Le contrôle de la matière à l'échelle du nanomètre, autrement dit à des dimensions proches de celles de quelques atomes, constitue un axe de recherche majeur depuis quelques années de par les perspectives nouvelles qu'offrent les nano-objets. Les nanosciences, qui sont simplement définies par la taille des systèmes étudiés, constituent un vaste domaine d'investigation à la frontière de nombreuses disciplines telles que la chimie, la physique, la biologie ainsi que les sciences médicales et les techniques de transport de l'information et des communications. L'approche est néanmoins différente selon la spécialité. Alors que les physiciens privilégient une démarche de miniaturisation pour passer de l'échelle macroscopique à nanométrique (voie "top-down"), les chimistes procèdent de la manière inverse en étudiant notamment les propriétés d'assemblages de certaines molécules (voie "bottom-up"). Cet engouement récent pour les nanotechnologies provient des propriétés particulières induites par la taille des nano-objets. Nous pouvons citer par exemple les recherches sur les nanoparticules métalliques dont les dimensions leur confèrent des propriétés d'aimantation spécifiques ainsi que le fort potentiel des fullerènes et des nanotubes de carbones de par leurs caractéristiques mécaniques, électroniques et thermiques exceptionnelles. Les composés poreux dont la porosité est de l'ordre du nanomètre forment une catégorie particulière de nanomatériaux. La faible taille des pores ainsi que le rapport surface/volume élevé de ces composés en font d'excellents supports pour le confinement de molécules dont les dimensions sont proches du diamètre des pores ainsi que pour la catalyse. Nous pouvons citer comme exemple les zéolithes ou les gels de silice nanoporeux obtenus par voie sol-gel. Par ailleurs, ces composés présentent l'avantage de pouvoir être préparés par des voies de synthèse dites de "chimie douce" telle que la polymérisation de précurseurs moléculaires en solution aqueuse ne nécessitant pas des températures élevées.

Depuis 1992, une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, les matériaux aux tensioactifs structurants (MTS), connaît un essor important de par les propriétés particulières de ces composés telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à 1000 m².g⁻¹. Ces caractéristiques permettent d'entrevoir leur utilisation dans les domaines de la catalyse et de la photocatalyse, de l'adsorption, de la chromatographie, de la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ainsi en tant que matériaux modèles pour la physique,

notamment en optique linéaire. Ces composés sont obtenus par polycondensation d'un précurseur d'oxyde (le plus souvent SiO_2) en présence de tensioactifs dont les assemblages qu'ils forment dans l'eau jouent le rôle d'empreinte. Différentes structures ont dès lors été obtenues et l'utilisation de tensioactifs de structures moléculaires différentes a permis de moduler la taille des pores. Les caractéristiques des matériaux mésoporeux apparaissent donc fortement liées au tensioactif utilisé. Notre démarche consiste à étudier les propriétés physico-chimiques du tensioactif, notamment son comportement de phase, afin de déterminer les corrélations entre ces propriétés et les caractéristiques des matériaux mésoporeux en terme de structure et de porosité. Pour cela, nous avons focalisé notre travail sur l'utilisation de tensioactifs non ioniques à chaînes hydrophobes fluorée et hydrogénée. L'utilisation de tensioactifs hydrogénés pour la préparation de matériaux mésoporeux a déjà fait l'objet de nombreuses études décrites dans la littérature. En revanche, les tensioactifs fluorés n'ont été que peu exploités. Ces composés sont pourtant de bons candidats pour la synthèse de ce type de matériaux, grâce notamment à leur haute stabilité thermique.

Le premier chapitre est consacré à une introduction sur les systèmes à base de tensioactifs non ioniques et en particulier ceux à chaîne hydrophobe fluorée ainsi que sur les matériaux mésoporeux structurés. Un bref aperçu des résultats rapportés dans la littérature sur la préparation de matériaux poreux obtenus à partir de tensioactifs fluorés est également présenté. La partie expérimentale décrit ensuite les produits ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Un grand nombre de systèmes à base de tensioactifs non ioniques fluorés et hydrogénés dont la partie hydrophile est composée de motifs oxyéthyléniques a été caractérisé en étudiant en particulier leur comportement de phase dans l'eau. En parallèle, ces systèmes ont été utilisés pour la synthèse de matériaux mésoporeux. Cette démarche a été engagée pour tenter de prédire la formation de matériaux mésoporeux organisés selon une symétrie hexagonale. L'influence des conditions de préparation des matériaux sur leurs caractéristiques et leur stabilité a également été étudiée avec la méthode des plans d'expériences. Après avoir déterminé l'influence de l'agent structurant et des conditions de synthèse sur les propriétés des matériaux mésoporeux, nous avons utilisé ces composés comme support pour l'immobilisation d'une enzyme, la lipase, dans le but de concevoir des bioréacteurs enzymatiques stables et réutilisables.

Chapitre I - Généralités

I.A.	Systèmes à base de tensioactifs.....	6
A.1.	Propriétés des molécules tensioactives.....	6
1.1	Systèmes moléculaires organisés (SMO).....	6
1.2	Comportement de phase	10
A.2.	Tensioactifs fluorés	13
I.B.	Matériaux nanoporeux	15
B.1.	Gels de silice.....	16
B.2.	Les zéolithes – matériaux microporeux cristallins.....	19
B.3.	Les matériaux mésoporeux nanostructurés.....	20
3.1	Mécanisme de synthèse	22
3.2	Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs non ioniques.....	28
3.3	Matériaux non-silicatés	29
I.C.	Contexte de l'étude	30
C.1.	Utilisation de tensioactifs fluorés pour la préparation de silices mésoporeuses	31
C.2.	Relations entre les propriétés des tensioactifs et les caractéristiques des matériaux mésoporeux.....	36

Chapitre I. Généralités

Ce chapitre donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire.

La première partie est centrée sur les molécules tensioactives et décrit les propriétés des différents assemblages qu'elles forment dans l'eau en s'attachant plus particulièrement aux systèmes à base de tensioactifs non ioniques hydrogénés. La catégorie des tensioactifs fluorés, concernée par cette étude, sera traitée en particulier.

La seconde partie est consacrée aux matériaux mésoporeux organisés préparés à partir de systèmes moléculaires organisés (SMO) utilisés comme agent structurant. Le rôle des tensioactifs dans la formation de ces matériaux ainsi que leurs propriétés seront ensuite présentés.

Enfin, le contexte général dans lequel se situe ce travail sera illustré à travers les travaux de la littérature et ceux développés auparavant au laboratoire.

I.A. Systèmes à base de tensioactifs

A.1. Propriétés des molécules tensioactives

Les molécules tensioactives, également appelées amphiphiles, sont des composés qui présentent deux parties distinctes d'affinités différentes, l'une à caractère polaire soluble dans l'eau (hydrophile) et l'autre à caractère apolaire soluble dans l'huile (hydrophobe). Cette double affinité leur confère une activité aux interfaces eau/air (abaissement de la tension superficielle de l'eau) ou eau/huile (d'où le nom de tensioactif ou agent de surface). Ces molécules sont classées selon 4 types principaux en fonction de la nature de leur partie hydrophile, les tensioactifs anioniques (carboxylates, sulfonates, sulfates), cationiques (sels d'amine, d'ammonium quaternaire), zwitterioniques (aminoacides, bétaines) et non ioniques (alcools gras ethoxylés, alkylphénols ethoxylés, copolymères à blocs). La partie hydrophobe, quand à elle, est composée d'une ou plusieurs chaînes alkyles linéaires ou ramifiées.

1.1. Systèmes Moléculaires Organisés (SMO)

La double affinité des composés tensioactifs conduit à une auto-organisation spontanée de ces molécules en volume selon différentes géométries afin de limiter les contacts entre le milieu continu et la partie du tensioactif d'affinité différente. Ces structures varient en fonction de la concentration en tensioactif et de la température et s'accompagnent d'une variation de la courbure de l'interface entre les domaines hydrophile et hydrophobe. En effet, pour de faibles concentrations en tensioactif, donc pour une forte proportion en eau, le milieu continu est le milieu aqueux et les structures formées sont dites directes (indice 1) (partie hydrophobe au cœur de la structure et partie hydrophile au contact de l'eau) dont la courbure est définie comme positive (courbure du film amphiphile tournée vers le milieu apolaire). Ces structures directes permettent la solubilisation de composés hydrophobes au cœur de la structure tels que des huiles en solution aqueuse. L'augmentation de la proportion en tensioactif conduit à une diminution de cette courbure jusqu'à la formation de structures inverses (indice 2) à courbure négative en passant par une structure à courbure nulle. La description des différentes structures présentée ici fait référence essentiellement à des systèmes directs puisque seuls ces derniers systèmes ont été considérés dans notre étude. Néanmoins, chaque phase directe présente un équivalent inverse.

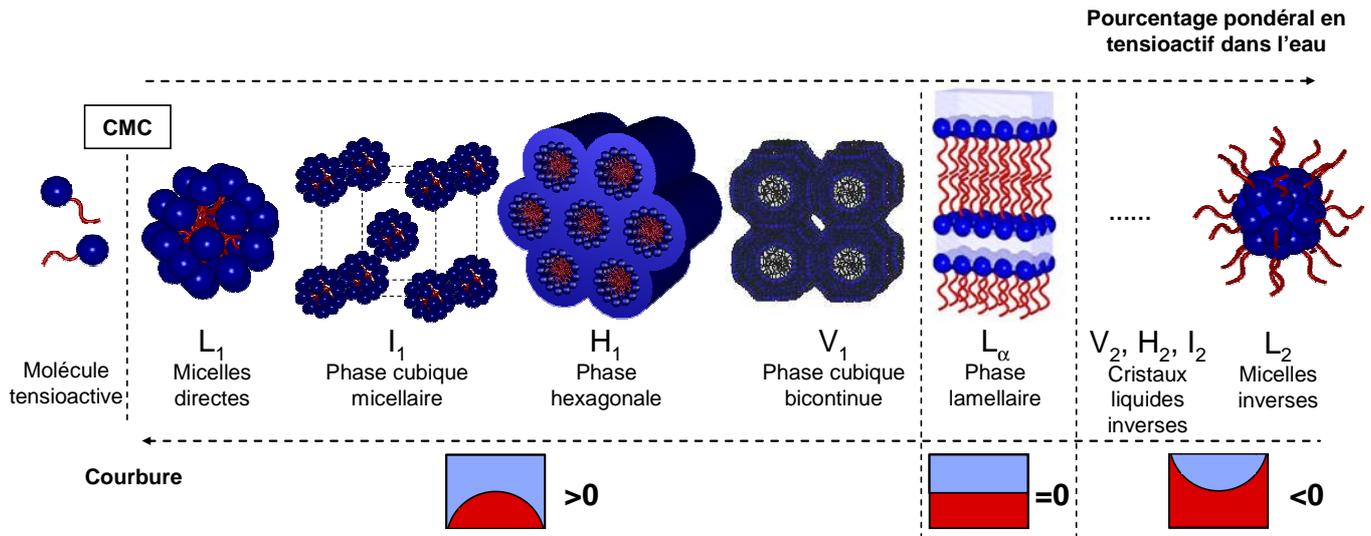


Figure I-1 : Représentation schématique et courbure des SMO : séquence de phase en fonction du pourcentage pondéral en tensioactif dans l'eau. Les domaines hydrophiles et hydrophobes sont respectivement représentés en bleu et rouge.

A partir de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules de tensioactif s'auto-organisent en formant des agrégats appelés micelles directes (notées L_1) au cœur desquelles les parties hydrophobes sont regroupées. A très forte concentration en tensioactif, des micelles dites inverses (notée L_2) sont formées, le milieu continu formé par les chaînes alkyles est apolaire et les parties hydrophiles et éventuellement l'eau sont regroupées au centre de l'agrégat et la courbure est dite négative. Ces phases micellaires sont caractérisées par leur absence d'ordre à grande distance, une isotropie optique et bien souvent une faible viscosité. Une troisième phase micellaire dite "phase éponge" (notée L_3) est quand à elle constituée de deux milieux continus, polaire et apolaire, enchevêtrés mais séparés par des bicouches de tensioactifs courbées en forme de "selle de cheval". Ce type de structure composée de deux milieux continus interpénétrés est appelé structure bicontinue.

Pour des concentrations en tensioactif comprises entre les domaines micellaires direct et inverse, les molécules tensioactives s'auto-organisent généralement selon des structures de type cristal liquide (ou mésophase), mises en évidence par une forte viscosité ainsi que par des propriétés optiques spécifiques. Ces mésophases présentent une organisation à grande distance mais gardent des propriétés liquides à l'échelle moléculaire. Elles sont caractérisées par une distance de répétition mesurable par diffraction des rayons X aux petits angles. Ces organisations peuvent être d'ordre uni- bi- ou tridimensionnel. Dans les deux premiers cas, ces phases, du fait d'une orientation privilégiée de la structure, sont anisotropes et apparaissent

blanches ou irisées en lumière polarisée. De plus, l'observation sous microscope à lumière polarisée permet de visualiser une texture spécifique caractéristique de l'organisation, due à des défauts d'empilement dans l'arrangement des molécules. Ces cristaux liquides sont dits "lyotropes". Leurs structures dépendent à la fois de la concentration de chaque constituant et de la température à la différence des cristaux liquides "thermotropes" dont la structure ne dépend que de la température. On dénombre trois types de cristaux liquides :

- Phase **lamellaire** (notée L_{α}) - structure à ordre unidimensionnel

Cette phase est définie comme une succession de bicouches planes, infinies et parallèles séparées par le milieu aqueux. La distance de répétition correspond à la distance entre deux bicouches. Cette distance peut varier en fonction de la concentration en eau dans le système. En effet, les phases lamellaires peuvent solubiliser d'importantes quantités d'eau. Il en résulte un gonflement de la structure dû à une augmentation de l'épaisseur du film d'eau. Cette structure présente une courbure nulle et est donc à la frontière des domaines direct et inverse. Une phase cristal liquide lamellaire est anisotrope et présente une importante viscosité. Sa texture vue au microscope polarisant présente des motifs en formes de trèfles ou des stries.

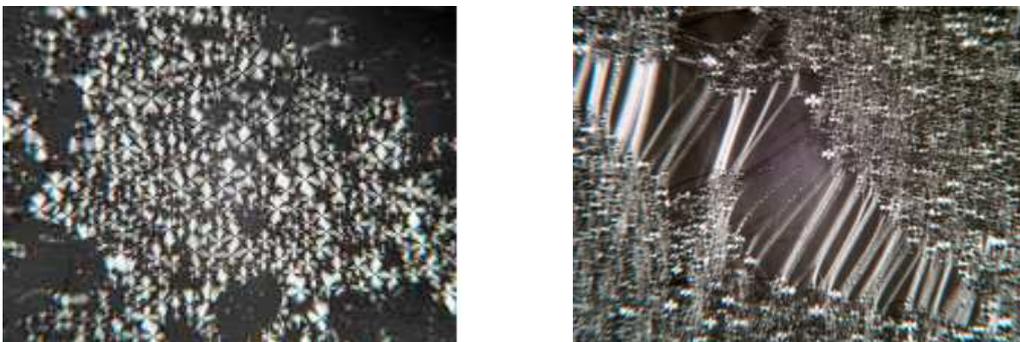


Figure I-2 : Textures caractéristiques de la phase lamellaire en microscopie optique sous lumière polarisée.

- Phase **hexagonale** (notée H_1) – structure à ordre bidimensionnel

Dans cette structure, les molécules tensioactives s'auto-organisent sous forme de cylindres infinis empilés selon un réseau hexagonal. Dans le cas d'une phase hexagonale directe, les têtes polaires se placent au contact du milieu continu aqueux en s'orientant vers l'extérieur des cylindres. L'épaisseur du film d'eau entre les cylindres varie en fonction de la proportion d'eau dans le mélange. Cette phase cristal liquide se distingue par son anisotropie optique ainsi que par son importante viscosité. La texture caractéristique d'une phase hexagonale vue

au microscope polarisant est composée de motifs ressemblant à des glaciers ou à des triangles. Il est à noter que la phase hexagonale inverse (notée H_2) existe également dans laquelle l'eau se place au cœur de la structure.

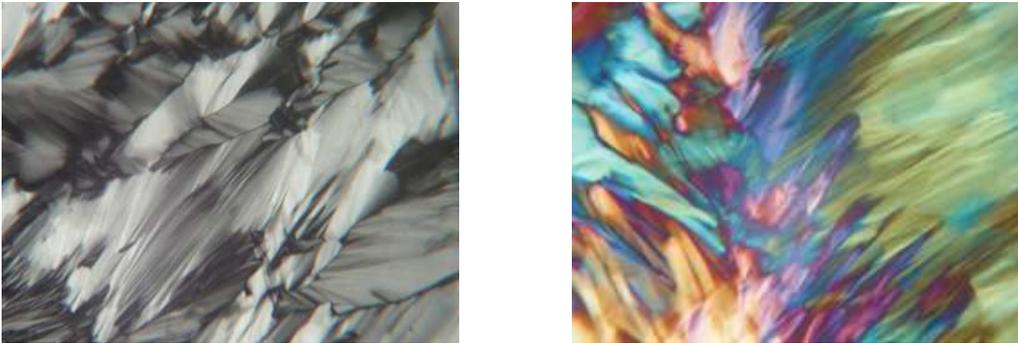


Figure I-3 : Textures caractéristiques de la phase hexagonale en microscopie optique sous lumière polarisée.

- Phases **cubiques** (notées I_1/V_1) – structures à ordre tridimensionnel

Les phases cubiques sont divisées en deux classes distinctes, les phases cubiques **micellaires** et les phases cubiques **bicontinues**. Les phases cubiques micellaires directes (notées I_1) correspondent à un arrangement de micelles selon une symétrie cubique. Cette symétrie peut être de type cubique simple, cubique centré ou cubique faces centrées. Les plus couramment rencontrées sont décrites par le groupe d'espace $Im\bar{3}m$ (symétrie cubique centré). L'existence d'une phase micellaire hexagonale compacte a également été reportée.¹ Dans ce cas, les micelles sont arrangées selon un empilement hexagonal compact et non selon une symétrie cubique. Les phases cristal liquide cubiques directes dites bicontinues (notées V_1) sont composées d'un enchevêtrement de canaux interconnectés formant deux réseaux continus indépendants. Les plus répandues sont décrites par les groupes d'espace $Ia\bar{3}d$ (Figure I-4) et $Pn\bar{3}m$.

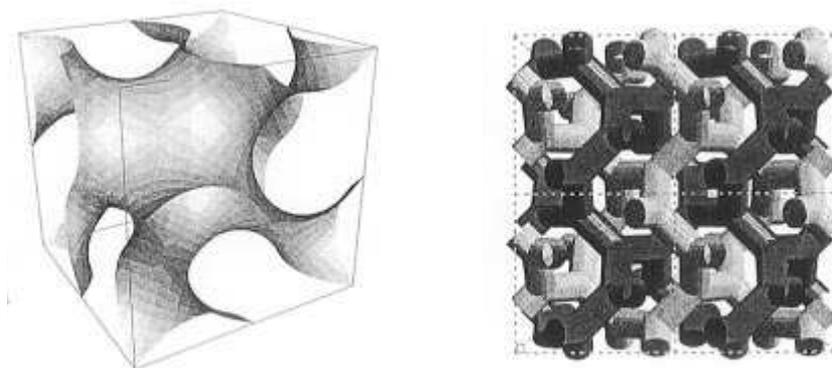


Figure I-4 : Structure de la phase cubique $Ia\bar{3}d$: représentation (A) en "surfaces", modèle IPMS et (B) en "tiges", modèle ICR, adapté de².

L'équivalent inverse de ces phases cubiques (I_2 , V_2) existe également. Ces phases cristallines cubiques sont caractérisées par une isotropie optique ainsi qu'une viscosité plus importante que les autres cristaux liquides dues à l'absence de plans de glissement.

Les différentes phases observées apparaissent toujours selon la même séquence en fonction de la proportion en tensioactif, ce qui correspond à une diminution de la courbure du film interfacial. La séquence idéale $L_1-I_1-H_1-V_1-L_\alpha-V_2-H_2-I_2-L_2$ n'est néanmoins jamais observée entièrement pour un même système.

1.2. Comportement de phase

La description du comportement de phase dans l'eau sera limitée aux tensioactifs non ioniques constitués par une chaîne alkyle hydrophobe hydrogénée ou fluorée et par une tête polaire composée de motifs oxyéthyléniques.^{3,4} Les différentes structures formées par ces molécules en fonction de leur concentration dans l'eau et de la température dépendent de leur caractère plus ou moins hydrophile/hydrophobe qui est relié à la structure moléculaire du composé. Afin de quantifier ce caractère, la notion de balance hydrophile lipophile (HLB) a été introduite par Griffin en 1949.⁵ Cette échelle a été établie à l'origine dans le but de prévoir le type d'émulsion (directe huile dans eau ou inverse eau dans l'huile) qu'un tensioactif peut potentiellement stabiliser en fonction de sa structure moléculaire. La HLB, pour une série donnée de composés amphiphiles, permet également de prévoir sa séquence de phase.

$$HLB = 20 * \left(\frac{M_{\text{phile}}}{M_{\text{tensioactif}}} \right)$$

avec M_{phile} et $M_{\text{tensioactif}}$, respectivement, les masses molaires de la partie hydrophile et du tensioactif. Par exemple, pour la série de composés hydrogénés du type $C_mH_{2m+1}(OC_2H_4)_nOH$ [$C_m(EO)_n$], un tensioactif présentant une valeur de HLB inférieure à 10 sera dit hydrophobe et on peut prévoir, qu'il ne formera pas dans l'eau de structures directes mais préférentiellement des structures lamellaires et inverses. Pour une valeur de HLB supérieure à 12, le tensioactif est hydrophile et formera majoritairement des structures directes. Les molécules dont la HLB est comprise entre 10 et 12 peuvent être qualifiées comme "équilibrées" et présenter des structures à la fois directes et inverses.

Les séquences de phase présentées ci-après correspondent à des tensioactifs dits "hydrophiles" présentant une HLB élevée (supérieure à 10) et formant donc des micelles directes dans l'eau, condition essentielle pour la préparation de matériaux mésoporeux *via* le mécanisme

coopératif d'autoassemblage. Les phases présentées sur le diagramme de la Figure I-5 sont ainsi essentiellement des systèmes directs pour lesquels le milieu continu est le milieu aqueux. La séquence de phase est donc dans ce cas limitée à la séquence partielle L_1 - I_1 - H_1 - V_1 - L_α - L_2 .

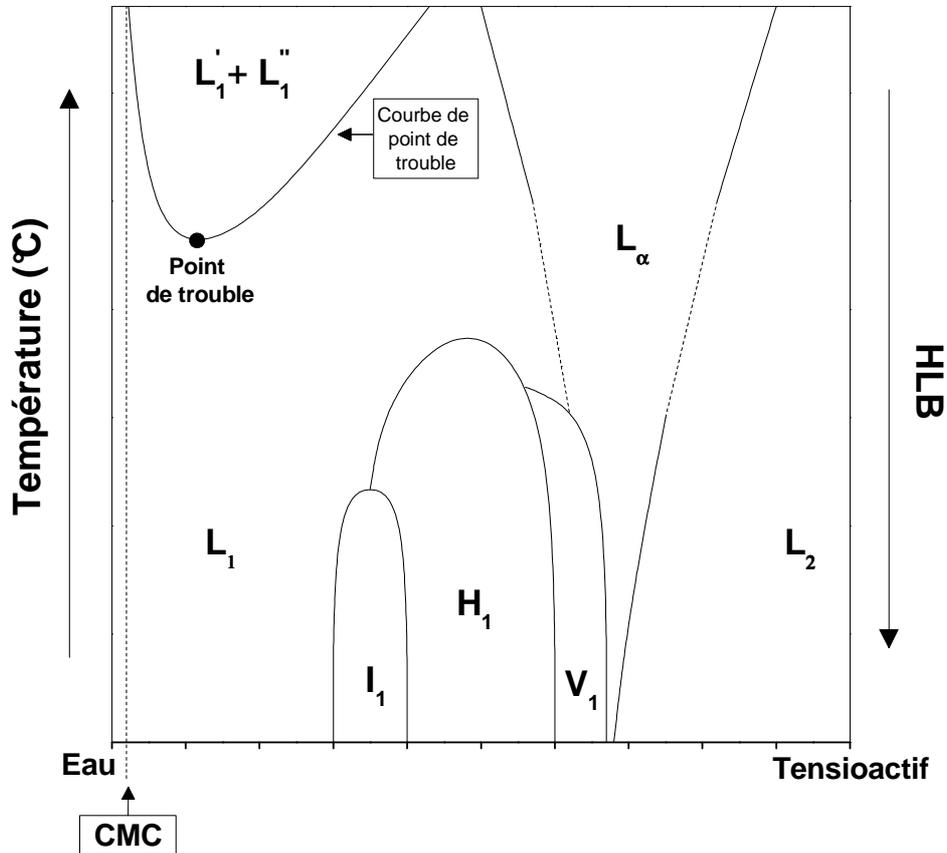


Figure I-5 : Comportement de phase idéalisé d'un tensioactif à caractère hydrophile en fonction de la température et de la HLB.

Selon la HLB du tensioactif, seule une partie du diagramme est observable dans la gamme de température expérimentale comprise entre 0 et 100°C. Pour les composés de type $[C_m(EO)_n]$, la nature des phases cristal liquide présentes est particulièrement sensible à la HLB du composé. Un tensioactif très hydrophile formera principalement des phases cristal liquide hexagonale et cubique. C'est le cas du système formé par le tensioactif hydrogéné $C_{16}(EO)_{12}$ (HLB = 14,2) (Figure I-6A) qui présente majoritairement des phases hexagonale et cubique micellaire, le domaine lamellaire étant très limité. Un tensioactif plus hydrophobe, comme le tensioactif $C_{16}(EO)_8$ (HLB = 12,4) (Figure I-6B), forme en plus des phases citées ci-dessus, un large domaine lamellaire pour les plus fortes teneurs en tensioactif. De plus, la fusion des phases cristal liquide hexagonale et cubique apparaissent à plus basse température. Un système présentant une HLB encore plus faible présente seulement des cristaux liquides de

type lamellaire, les températures de fusion des autres phases cristal liquide directes étant inférieures à 0°C.

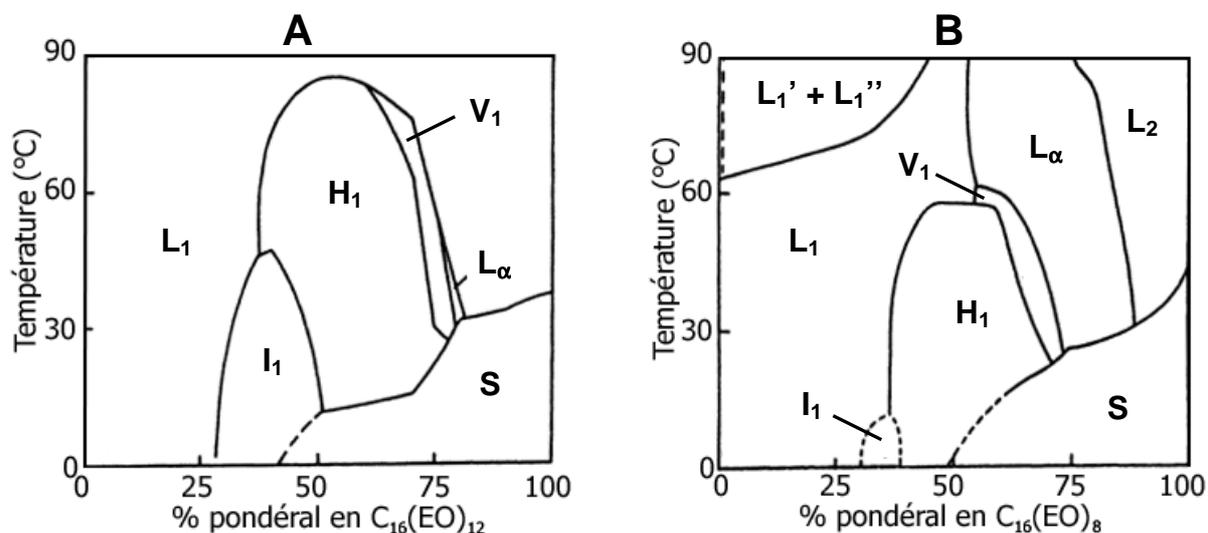


Figure I-6 : Diagrammes de phase des tensioactifs hydrogénés (A) $C_{16}(EO)_8$ et (B) $C_{16}(EO)_{12}$ d'après⁴.

De plus, les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par la présence d'une courbe de solubilisation appelée également courbe de point de trouble.^{4,6} Cette courbe sépare le domaine de micelles directes (L_1) d'un domaine biphasique constitué de deux phases micellaires, l'une pauvre en micelles (L_1') et l'autre riche en micelles (L_1''). Le minimum de la courbe de solubilisation correspond à la température critique inférieure (noté LCT pour Lower Consolute Temperature). Ce point critique est également appelé point de trouble (noté CP pour Cloud Point).

Cette séparation de phase dans les systèmes à base de tensioactifs est souvent expliquée très simplement par l'effet de la déshydratation des molécules tensioactives avec la température due à une diminution du nombre de liaisons hydrogène.⁷ Néanmoins, des considérations thermodynamiques en relation avec la structure de l'eau en solution permettent de mieux comprendre le phénomène.^{4,8,9} Les molécules d'eau se situant dans la sphère d'hydratation des têtes polaires sont plus "structurées" que celles présentes dans le milieu continu. L'augmentation de la température conduit à une fusion des sphères d'hydratation associées aux motifs oxyéthyléniques libérant certaines molécules d'eau, ce qui entraîne une augmentation de l'entropie du système. A une certaine température, le gain d'entropie est suffisant pour contrer la répulsion entre les têtes polaires responsable de la cohésion du système. Il y a donc séparation de phase.

La position de cette courbe de point de trouble sur le diagramme de phase est fortement dépendante de l'hydrophilie du tensioactif. En effet, les composés ayant une HLB élevée,

présente une courbe de démixtion à haute température qui peut être supérieure à 100°C. La courbe de solubilisation est décalée vers les plus basses températures lorsque la HLB du tensioactif est faible. Par exemple, le point critique du système $C_{16}(EO)_8$ apparaît aux environs de 60°C alors que le système $C_{16}(EO)_{12}$ ne présente pas de courbe de point de trouble pour des températures inférieures à 90°C (Figure I-6). De plus, la position de cette courbe de solubilisation est très sensible aux additifs tels que des sels. Ce phénomène sera détaillé dans le chapitre III.

Le domaine noté S sur les diagrammes de phases aux fortes teneurs en tensioactif et à basse température correspond à un état solide hydraté du tensioactif.

A.2. Tensioactifs fluorés

Les composés fluorés, de par les caractéristiques spécifiques de l'atome de fluor,¹⁰ notamment sa forte électronégativité, possèdent des propriétés relativement différentes de leurs analogues hydrogénés. Grâce à une liaison C-F très stable, (485 kJ.mol⁻¹ contre 425 kJ.mol⁻¹ pour une liaison C-H), les composés fluorés présentent une résistance thermique et chimique supérieure aux composés hydrogénés.¹¹ Cette stabilité est due à une bonne concordance entre les orbitales 2s et 2p des atomes de fluor et de carbone. L'énergie de la liaison C-F peut atteindre 531 kJ.mol⁻¹ dans les groupements CF₃ terminaux. Cette liaison est de plus polarisée à l'inverse (C^{δ+}-F^{δ-}) par rapport à une liaison C-H (C^{δ-}-H^{δ+}). La taille de l'atome de fluor (rayon de Van der Waals = 1,47 Å) est également supérieure à celle de l'atome d'hydrogène, et correspond à la taille optimale pour s'insérer dans une chaîne carbonée sans stress stérique lui conférant une rigidité importante.

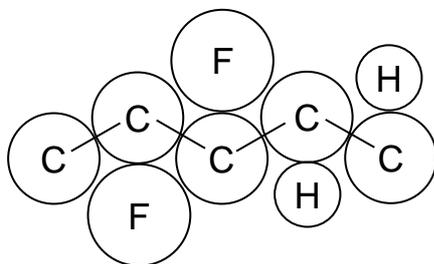


Figure I-7 : Effets stériques dans les fluorocarbures.

Les volumes moyens des groupements CF₂ et CF₃ sont respectivement de 38 Å³ et 92 Å³ en comparaison avec 27 Å³ et 54 Å³ pour les groupements CH₂ et CH₃.

La faible polarisabilité des atomes de fluor est à l'origine de l'existence de faibles interactions de Van der Waals entre les chaînes fluorées ainsi que de faibles densités d'énergies de

cohésion dans les fluorocarbures liquides. Ces faibles interactions sont responsables de la plupart des propriétés spécifiques des composés fluorés comme une faible tension de surface, un pouvoir mouillant important, une pression de vapeur élevée, une grande compressibilité et une capacité à solubiliser les gaz. Ainsi, de plus grandes quantités de gaz (CO₂, O₂, CO, N₂, H₂, He) peuvent être solubilisées dans les fluorocarbures que dans les hydrocarbures ou dans l'eau.¹² De plus, leurs températures de fusion sont plus élevées que celles de leurs analogues hydrogénés tandis que leurs températures d'ébullition sont plus faibles et leurs densités plus importantes. Les indices de réfraction des fluorocarbures sont les plus faibles que l'on connaisse pour un solvant organique.

Propriétés	Perfluoro-décaline (C ₁₀ F ₁₈)	Décaline (C ₁₀ H ₁₈)	Perfluoro-octane (C ₈ F ₁₈)	Octane (C ₈ H ₁₈)
Densité	1,95	0,87	1,77	0,70
Indice de réfraction	1.315	1,470	1.282	1,397
Température de fusion (°C)	-10	-36,7	-42	-56,8
Température d'ébullition (°C)	142	187,3	103	125,7

Tableau I-1 : Propriétés des fluorocarbures comparées aux hydrocarbures.

Les tensioactifs à chaînes hydrophobes fluorées, en plus des propriétés spécifiques apportées par l'atome de fluor, présentent des caractéristiques particulières par rapport aux tensioactifs hydrogénés.^{13,14,15} Leur activité de surface est plus élevée conduisant à un abaissement de la tension superficielle de l'eau plus important. Cette tension de surface eau/air, égale à 72 mN.m⁻¹, est diminuée jusqu'à 15 mN.m⁻¹ en présence de tensioactif fluoré contre 30 mN.m⁻¹ avec un tensioactif hydrogéné. Le caractère plus hydrophobe des groupements fluorés (1 CF₂ équivalent à 1,7 CH₂ en terme d'hydrophobie)¹⁵ se traduit par une concentration micellaire critique pour un tensioactif fluoré inférieure à celle d'un composé hydrogéné de même longueur de chaîne. Des valeurs de CMC comparables sont obtenues pour des chaînes hydrocarbonées ayant un nombre de carbone 50 à 60 % plus élevé.

Le comportement de phase des tensioactifs fluorés est similaire à celui des tensioactifs hydrogénés à condition de prendre en compte la différence d'hydrophobie. En présence d'eau, ils forment des phases micellaires directes et inverses ainsi que des cristaux liquides de type hexagonal, lamellaire et cubique.¹⁶ La rigidité des chaînes fluorées confère toutefois aux

systèmes fluorés une propension à former facilement des phases lamellaires. Les composés fluorés sont lipophobes et sont donc exclusivement fluorophiles. Seules des huiles fluorées ou partiellement fluorées peuvent être incorporées au sein des SMO fluorés.

Ces tensioactifs sont utilisés en industrie pour des applications qui nécessitent une résistance importante à des conditions sévères de température, de pH, ainsi qu'en milieu fortement oxydant ou réducteur.

Le coefficient d'étalement positif des tensioactifs fluorés conduit à une utilisation de ces composés dans la formulation de mousses extinctrices d'incendie de haute performance. Ce coefficient est défini comme la différence entre la tension superficielle du solvant (dans ce cas un hydrocarbure $\gamma_s \sim 25 \text{ mN.m}^{-1}$) et la somme de la tension interfaciale entre ce solvant et la solution moussante (eau + tensioactif) ($\gamma_{s/EF} \sim 5\text{-}6 \text{ mN.m}^{-1}$) et de la tension superficielle de cette même solution (γ_{EF}) ($CE = \gamma_s - (\gamma_{s/EF} + \gamma_{EF})$). La faible tension superficielle d'une solution moussante fluorée ($\sim 15 \text{ mN.m}^{-1}$) comparée à une hydrogénée ($\sim 25 \text{ mN.m}^{-1}$) donne un coefficient d'étalement positif qui permet l'extinction d'un feu d'hydrocarbure.¹⁷ La stabilité thermique des composés fluorés présente un avantage supplémentaire dans cette application. Par ailleurs, les fluorocarbures ayant la capacité de dissoudre de grandes quantités d'O₂ et de CO₂, seuls les tensioactifs fluorés permettent de solubiliser ces composés afin de former des vecteurs de gaz respiratoires pour des applications biomédicales dans le domaine du sang artificiel.¹⁸

I.B. Matériaux nanoporeux

La science des nanomatériaux connaît actuellement un réel essor dans les domaines de la physique et de la chimie des solides.¹⁹ Découverts à l'état naturel depuis le milieu du XX^{ème} siècle, les nanomatériaux font l'objet de nombreuses recherches depuis une quinzaine d'année grâce à l'apparition de nouvelles méthodes permettant de caractériser des objets de taille inférieure à 100 nm, comme par exemple les techniques de microscopie électronique. De nouveaux matériaux nanométriques synthétiques, tels que les nanoparticules métalliques, les nanotubes de carbone et les films minces font également l'objet d'une recherche intensive. Dans la classe des nanomatériaux se trouvent également les composés poreux dont la porosité est à l'échelle du nanomètre. La conception de matériaux ayant une porosité uniforme et

contrôlée à l'échelle nanométrique représente un réel intérêt pour de nombreuses applications telles que dans les domaines de la catalyse, de la filtration et de l'adsorption. De nombreux chercheurs s'intéressent donc à ce type de matériaux, qu'ils soient microporeux (porosité < 2nm), macroporeux (porosité > 50 nm), ou mésoporeux (porosité comprise entre 2 et 50 nm) (Figure I-8).

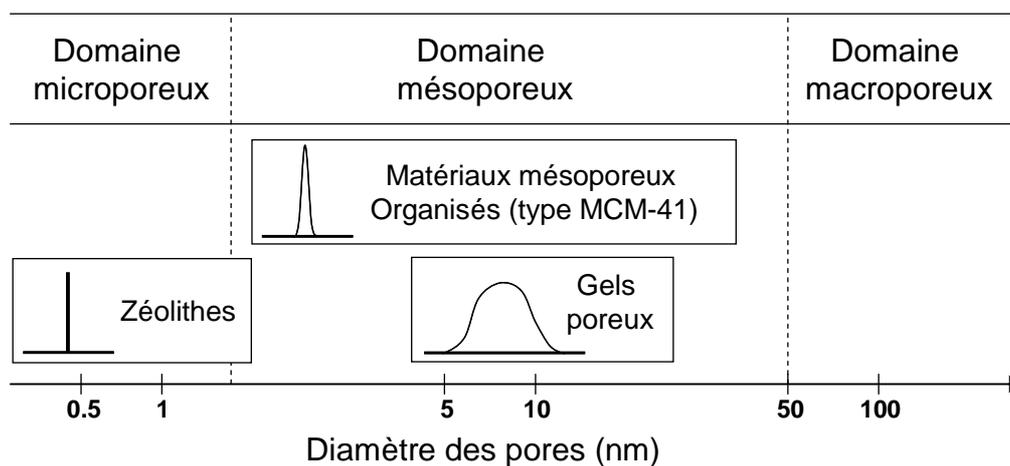


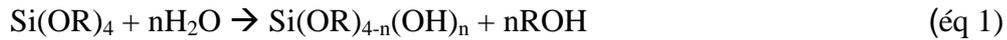
Figure I-8 : Matériaux poreux à base de silice et représentation de la distribution en taille de pores, adapté de²⁰.

Parmi ces matériaux, les composés à base de silice constituent une catégorie importante. Trois types de matériaux sont à distinguer, les gels mésoporeux à large porosité, les zéolithes microporeuses à porosité étroite et les matériaux mésoporeux organisés préparés à partir de systèmes moléculaires organisés à base de tensioactifs.

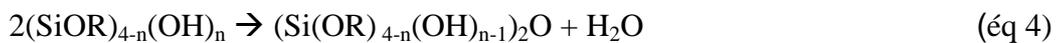
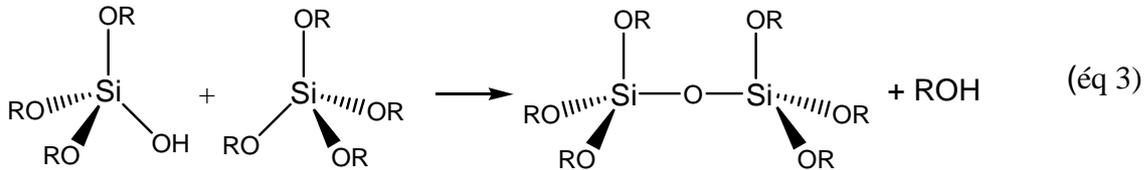
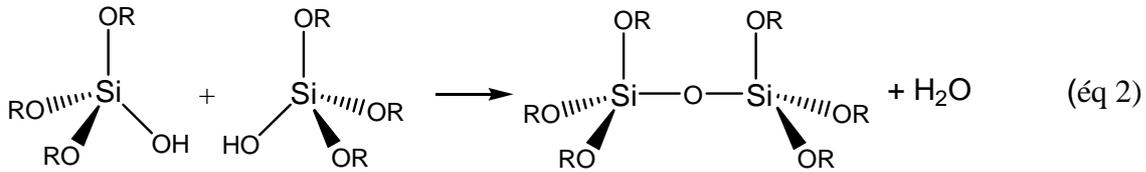
B.1. Gels de silice

Ces composés sont synthétisés selon le procédé sol-gel. Cette méthode, décrite en détail dans la revue présentée par Brinker et Scherer en 1990,²¹ permet la préparation de matériaux vitreux sans qu'il soit nécessaire d'atteindre des températures élevées (1330-1500°C) indispensables à la fabrication du verre classique issu de la fusion de silice en présence d'autres composés chimiques (chaux, soude, magnésie). Cette technique consiste en la (co-) polymérisation ou (co-)polycondensation d'un précurseur inorganique en solution à une température proche de la température ambiante (20-150°C).

La synthèse est effectuée à partir de précurseurs de type alcoxysilane de formule $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement organique alkyle de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Les tétraalkoxysilanes les plus couramment utilisés sont le tétraéthoxysilane (abrégié TEOS de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) et le tétraméthoxysilane (abrégié TMOS de formule $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$). Dans un premier temps ces composés réagissent avec l'eau conduisant à l'hydrolyse des groupements alkoxy (éq 1) en groupements silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) tout en produisant l'alcool correspondant ($\text{R}-\text{OH}$). Cette réaction d'initiation est catalysée en milieu basique ou en milieu acide.



Dans un deuxième temps, l'étape de condensation (éq 2 et 3) engendre la gélification du système. Lors de cette étape, le réseau se forme par création de ponts siloxanes $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, soit par condensation de deux groupements silanols en libérant une molécule d'eau (éq 2), soit par condensation entre un groupement silanol et un groupement alkoxy non-hydrolysé en libérant une molécule d'alcool (éq 3).



Cette étape de condensation intervient généralement avant la fin de l'étape d'hydrolyse. Le réseau ainsi formé est donc un enchaînement de tétraèdres (SiO_4^{4-}) au centre duquel se trouve l'atome de silicium. Ces réactions de polymérisation entraînent la formation de clusters de silice qui s'agrègent entre elles. Ces amas, de petite taille, constituent une suspension colloïdale appelée sol. Un gel est alors formé lorsque ces particules se lient entre elles pour donner un réseau tridimensionnel interconnecté rendant le milieu visqueux. La taille des particules ainsi que leur agrégation dépendent de la compétition entre les réactions d'hydrolyse et de condensation, laquelle détermine la morphologie du matériau final. Ces

propriétés structurales dépendent des vitesses des réactions, qui elles même sont fonction du pH et de la salinité de la solution. Un vieillissement du composé peut ensuite être effectué pendant lequel la polycondensation des particules colloïdales continue. Des réactions de solubilisation et reprecipitation ont alors lieu et conduisent à une augmentation de l'épaisseur des parois du matériau, lequel devient plus stable mais au dépend de sa porosité. Un traitement hydrothermal est ensuite généralement effectué permettant une condensation plus complète des silanols résiduels en augmentant la solidité du matériau.

Deux types de gel poreux peuvent être obtenus en fonction de la méthode de séchage utilisée. Lorsque que le liquide présent dans les pores est retiré dans des conditions supercritiques, le réseau n'est pas modifié et le gel conserve ses propriétés texturales. Les matériaux préparés par cette voie de séchage spécifique sont appelés aérogels. Ces composés ont la particularité de présenter une très faible densité (0,08), due à leur porosité importante pouvant dépasser 90%. La distribution des diamètres des pores est comprise entre 2 et 50 nm et leur surface spécifique est supérieure à $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

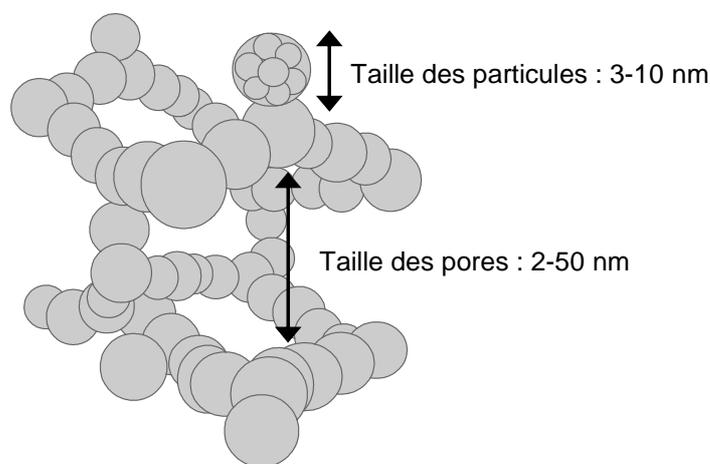


Figure I-9 : Représentation d'un aérogel à base de silice, adapté de²².

Si le séchage du gel est effectué à température ambiante et à pression atmosphérique, un rétrécissement des pores apparaît (phénomène de shrinkage) ayant pour conséquence une diminution du diamètre moyen des pores du matériau ($< 10 \text{ nm}$) ainsi qu'une surface spécifique plus faible. Ces composés sont appelés xérogels.

De nombreux oxydes tels que TiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 ont également été obtenus à l'état d'aérogels selon le même procédé.

B.2. Les zéolithes – matériaux microporeux cristallins

Découvert en 1756 par le minéraliste suédois A. F. Cronsted, les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallins qui connaissent un essor considérable depuis leur synthèse en laboratoire dans les années 1950, de par leur utilisation dans les procédés de craquage du pétrole dans les années 1960. Ces composés sont de nos jours utilisés dans de nombreux domaines allant de la chimie fine au traitement des eaux. Les zéolithes sont généralement des aluminosilicates cristallisés dont la structure consiste en un enchevêtrement de tétraèdres SiO_4^- et AlO_4^- liés entre eux par un atome d'oxygène commun. Cet arrangement tridimensionnel forme une structure microporeuse (taille des pores < 2 nm) parfaitement définie constituée de cages, de cavités et de canaux présentant une distribution en taille de pore très étroite.

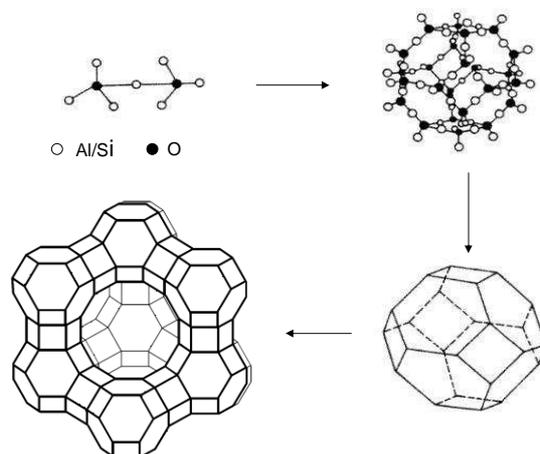


Figure I-10 : Schéma de principe de la formation de la zéolithe Y (Faujasite), les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 formant la structure en cage, adapté de²³.

Cette porosité peut être modulée par l'introduction dans les gels réactionnels aluminosilicatés d'espèces organiques (telles que des composés azotés ou des cations ammonium quaternaires) jouant le rôle d'empreinte moléculaire, autour de laquelle se forme la structure minérale. Depuis les années 80, la famille des zéolithes s'est étendue avec l'apparition des aluminophosphates microporeux (AIPO) développés par Union Carbide Corporation et d'autres matériaux dérivés obtenus par incorporation de différents atomes, tels que du silicium (SAPO).

Néanmoins, la porosité de ces composés étant inférieure à 2 nm, leurs applications sont limitées à des réactions catalytiques mettant en jeu de petites molécules. Par exemple, les zéolithes ne permettent pas le craquage des fractions lourdes du pétrole composées de

macromolécules trop volumineuses pour pénétrer la structure. Les aérogels, dont la taille des pores est supérieure à celle des zéolithes, ne présentent pas de structure particulière dans l'arrangement des canaux et la distribution de la taille des pores est large. Il était donc nécessaire de mettre au point des matériaux ayant une porosité équivalente aux aérogels et présentant les mêmes propriétés en termes de structure et d'uniformité de la taille des pores que les zéolithes.

B.3. Les matériaux mésoporeux nanostructurés

En 1992, des chercheurs de la Mobil Oil Company ont utilisé des micelles de tensioactif comme agent structurant pour préparer des silices poreuses, en remplacement des composés organiques servant à la préparation des zéolithes.^{24,25} Les matériaux obtenus, en plus d'une distribution de la taille des pores homogène (comprise entre 2 et 10 nm selon l'agent structurant utilisé) supérieure à celles des zéolithes, sont caractérisés par un arrangement très bien défini des canaux. La taille des pores peut être reliée à la taille des micelles et l'agencement des canaux est analogue à la structure des cristaux liquides. Ces matériaux ont été préparés en milieu basique en mettant en présence des espèces silicatées et aluminosilicatées anioniques avec un tensioactif comportant une tête polaire cationique de type ammonium quaternaire, le bromure de triméthylcetylammmonium ($C_{16}TMA^+Br^-$). Pour différentes quantités d'espèces inorganiques introduites, trois types de structures appelées **MCM** (Mobil Crystalline Materials) ont été obtenues formant ainsi la famille des matériaux **M41S**. Dans les **MCM-41**, les canaux sont arrangés selon une symétrie hexagonale. Dans les **MCM-48**, ils sont organisés selon une symétrie cubique Ia3d et enfin les **MCM-50** présentent une structure lamellaire. Cet arrangement lamellaire est possible grâce à l'existence de piliers entre les différents feuillets de silice supportant la structure.

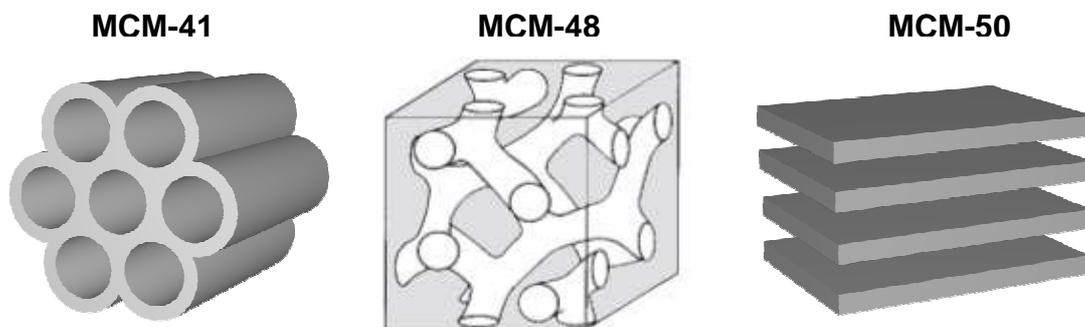


Figure I-11 : Représentation des matériaux de la famille des M41S.

En plus de leur structure organisée, ces matériaux présentent une surface spécifique élevée de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ainsi qu'un volume poreux important compris entre $0,7$ et $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Néanmoins, à la différence des zéolithes, les murs de silice composant le matériau sont amorphes. En utilisant le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+\text{Br}^-$ comme agent structurant, la taille des pores des MCM-41 est de $3,7 \text{ nm}$. En utilisant un tensioactif ayant 8 atomes de carbones, Beck *et al.* ont diminué la taille des pores jusqu'à $1,8 \text{ nm}$. La possibilité de solubiliser des composés organiques au coeur des micelles a été utilisée afin d'obtenir des canaux de plus grande taille. Ainsi, l'addition de mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène), par effet de gonflement des micelles de tensioactif, a permis l'obtention de matériaux présentant des pores allant jusqu'à 10 nm .

Cette première synthèse a dès lors servi de base à de nombreuses études en utilisant la même stratégie à partir de tensioactifs de structures moléculaires très variées et en diversifiant les sources inorganiques. En 1994, Huo *et al.*²⁶ rapportent la synthèse de matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs cationiques et anioniques ainsi que de sources inorganiques autres que la silice, telles que des oxydes de magnésium, d'aluminium, de manganèse, de fer, de plomb, et ce, dans des conditions basiques et acides. Ces synthèses ont conduit entre autre à la formation des matériaux qui font partie de la famille des **SBA** (Santa Barbara), le **SBA-1** (symétrie cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$), **SBA-2** (3D-hexagonale $\text{P6}_3/\text{mmc}$) et **SBA-3** (structure hexagonale préparée dans des conditions acides).

Dès 1995, le groupe de Pinnavaia a préparé des matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs non ioniques,²⁷ notamment polyoxyéthylés.²⁸ L'utilisation des ces tensioactifs fait l'objet d'une description particulière dans la suite de ce chapitre.

Bien que la première synthèse de matériaux mésoporeux organisés soit généralement attribuée aux chercheurs de la Mobil Oil Company, d'autres composés de même type ont été obtenus antérieurement notamment, par Chiola *et al.*²⁹ en 1971 et Yanagisawa *et al.*³⁰ en 1990. Ils ont synthétisés des matériaux de structure hexagonale par l'introduction d'ions cetyltriméthylammonium entre les feuillets d'une structure lamellaire existante, la kanémite.

3.1. Mécanisme de synthèse

Dès les premières études concernant les matériaux mésoporeux organisés, deux propositions de mécanisme de synthèse ont été avancées.²⁵ La première fait référence à un mécanisme transcriptif appelé Liquid Crystal Templating (LCT) (Figure I-12 voie 1) pour lequel le

précurseur silicaté se condense directement dans le milieu continu aqueux d'une phase cristalline formée par les molécules tensioactives. Le second mécanisme propose que l'ajout du précurseur de silice conduit, par interaction avec les agrégats formés par les tensioactifs, à la formation d'une phase organisée hybride organique/inorganique analogue aux phases cristallines (Figure I-12 voie 2). Ce mécanisme est donc fondé sur un auto-assemblage, entre les molécules tensioactives et les précurseurs inorganiques, qui conduit à une organisation du système. Il a été nommé Cooperative Templating Mechanism (CTM) ou **Mécanisme Coopératif d'Autoassemblage**.

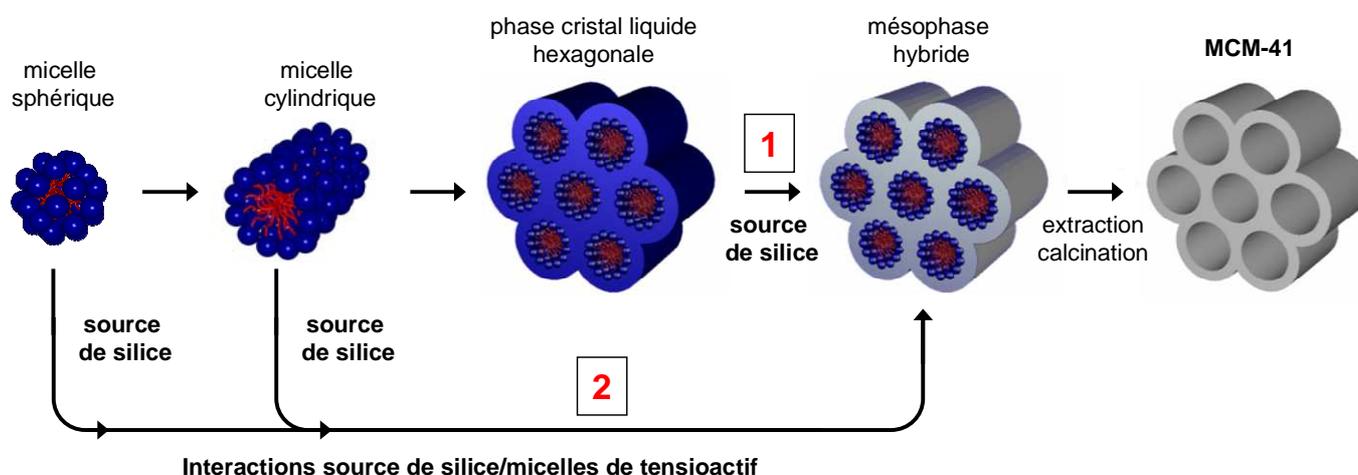


Figure I-12 : Mécanismes de formation des MCM-41, adapté de²⁵.

Le premier mécanisme a été rapidement invalidé par des études ultérieures. En effet, Vartuli *et al.*³¹ ont démontré que la concentration en tensioactif utilisée lors de la préparation des MCM-41 est inférieure à la concentration requise pour la formation d'une phase cristalline hexagonale. De plus, ce mécanisme n'explique pas l'obtention de matériaux présentant plusieurs structures pour une même concentration en tensioactif en ne faisant varier que la quantité de précurseur inorganique. Chen *et al.*³² ont confirmé par des analyses RMN du ¹⁴N l'absence de phase cristalline en début de synthèse. Ils ont donc proposé que les micelles de tensioactif interagissent avec les précurseurs de silice pour former des tubes de silice s'empilant ensuite selon une symétrie hexagonale. Cette hypothèse est confirmée par Regev³³ qui a observé par Cryo-TEM la formation de clusters de micelles allongées induite par l'ajout de la source inorganique. Lee *et al.*³⁴ ont également mis en évidence une transition dans la structure des micelles de tensioactif de sphérique à cylindrique par des mesures de rhéologie.

Des expériences in-situ de diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) confirment ce scénario.^{35,36} Les résultats montrent qu'après l'ajout de l'espèce silicaté, les micelles sphériques évoluent vers des particules allongées puis qu'une mésophase hexagonale est formée. Sur les spectres, la raie de diffusion des micelles est progressivement remplacée par les pics de diffraction correspondant à un réseau hexagonal. Il est à noter que la mésophase hybride se forme à des temps très courts puisque, pour ces études, les deux pics de Bragg (10) et (11) apparaissent après seulement trois minutes de réaction.

Le mécanisme CTM peut donc être décrit comme un mécanisme progressif comportant 3 étapes principales :

- L'introduction de la source inorganique entraîne un changement de la structure des micelles qui passent de sphérique à cylindrique.
- Les précurseurs inorganiques se condensent ensuite autour des micelles (**condensation intramicellaire**)
- Les micelles entourées de silice s'auto-organisent ensuite progressivement pour former une mésophase hybride de structure hexagonale (**condensation intermicellaire**)

Par ailleurs, Firouzi *et al.*³⁷ ont étudié l'effet des espèces silicatées sur la structure des micelles formées par le CTMABr dans des conditions empêchant la condensation étendue des silicates, c'est à dire à pH élevé (proche de 14) et à basse température. Ils ont ainsi démontré par RMN et diffusion des neutrons aux petits angles que l'ajout des espèces silicatées dans une solution micellaire de CTMABr conduit à la formation d'une mésophase hexagonale. Dans ce cas, les anions silicates interagissent avec les tensioactifs cationiques en prenant la place du contre-ion bromure pour former une phase cristal liquide appelée silicatrope. Cette théorie d'échange ionique entre le contre-ion du tensioactif et l'anion silicate est à la base de plusieurs propositions qui permettent de mieux comprendre la formation de la mésophase hybride.

Les travaux conduits par l'équipe de Patarin^{38,39} ont permis de suivre les modifications induites par les espèces minérales sur les micelles de CTMABr en ajoutant une sonde fluorescente dans la solution micellaire (pyrène et dipyrénylpropane). Leurs résultats concluent qu'en milieu très alcalin (pH 13,6) et avant polymérisation de la silice (pH 11,6), les échanges entre les anions silicates et les contre-ions bromure sont très faibles et ne peuvent donc pas conduire à la formation de la mésophase hybride, contredisant ainsi le mécanisme

CTM. Sur la base de cette étude, un nouveau modèle a été proposé dont l'étape primordiale est la formation de prépolymères de silice (Figure I-13). Ce modèle peut être décrit de la manière suivante.

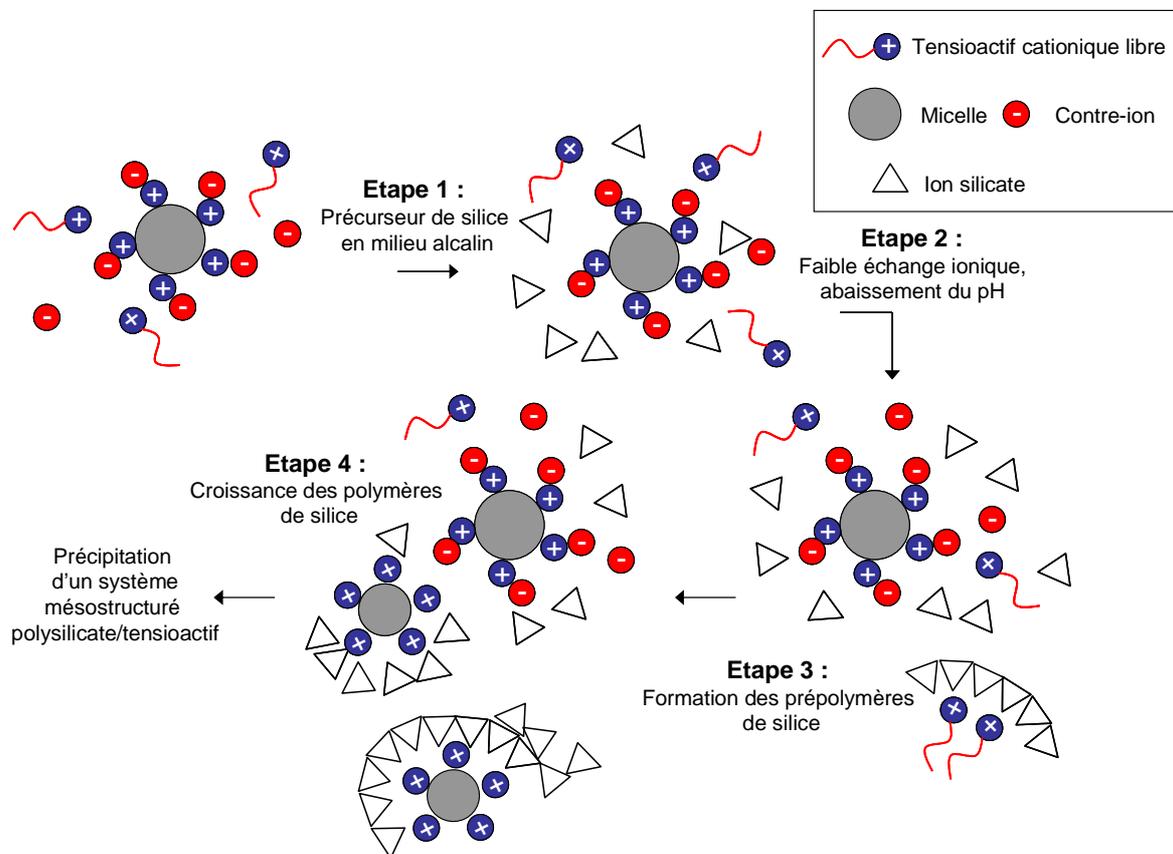


Figure I-13 : Mécanisme proposé pour la formation des MCM-41, adapté de³⁹.

L'addition du précipitéur de silice (étape 1) conduit à un échange d'une petite fraction des contre-ions bromures présents à la surface des micelles par des ions OH^- ou des anions silicates (étape 2), lequel entraîne un abaissement du pH du mélange réactionnel en initiant la formation de prépolymères de silice (étape 3). Ces prépolymères continuent de croître après abaissement du pH en interagissant avec le tensioactif libre en solution, formant ainsi les agrégats micellaires hybrides tensioactif-silicate (étape 4) mis en évidence par Firouzi *et al.*³⁷ Les micelles sont donc, dans ce cas, considérées comme des réservoirs de tensioactifs qui sont progressivement consommés lors de la croissance du matériau. La croissance des polymères de silice conduit ensuite à la précipitation d'un système mésostructuré polysilicate/tensioactif.

Il est donc désormais admis que la formation de la mésophase hybride résulte d'une interaction entre les espèces de silice et les têtes polaires des molécules tensioactives. Ces interactions peuvent être de différents types en fonction de la nature du tensioactif (noté S), de

la source de silice (notée I) et des espèces pouvant être solubilisées dans le milieu aqueux (notées X).⁴⁰

Type de tensioactif	Interaction	Conditions		Exemples	
		pH	TA utilisé		
Ioniques	Electrostatique directe	S^+I^-	basique	CTMABr	MCM-41 (hex), MCM-48 (cub), MCM-50 (lam) ^{24,25}
		S^-I^+	neutre basique	Sulfates Phosphates	Oxydes de Mg, Al, Fe, Pb (lam) ⁴⁰ , de Sn et Ti (hex) ⁴¹
	Electrostatique indirecte	$S^+X^-I^+$	acide	CTMABr	SBA-1 (cub), SBA-2 (hex), SBA-3 (hex) ⁴⁰
		$S^-M^+I^-$	basique	Phosphates	Oxyde de Zn (lam) Alumine (lam) ⁴⁰
Non ioniques	Liaisons hydrogène	$(S^{\circ}H^+)(X^-I^+)$	neutre	amine primaire	HMS ^{27,42}
			acide	$C_m(EO)_nOH$	MSU ^{28,43} , CMI ⁴⁴
			très acide	$C_m(EO)_nOH$	SBA-11 (cub), SBA-12 (hex) ⁴⁵
				Pluronic	SBA-15 (hex) SBA-16 (cub) ^{45,46}
				Esters de Sucres	Analogues des SBA-11 (cub) ⁴⁵

Tableau I-2 : Exemples de différentes voies de synthèse de matériaux mésoporeux, adapté de^{20,47,48}.

Pour les tensioactifs ioniques, cette interaction est de type électrostatique, soit directe si l'espèce silicatée est de charge opposée au tensioactif (S^+I^- , S^-I^+), soit indirecte si ils présentent la même charge. Dans ce dernier cas, l'interaction se fait par le biais d'une troisième espèce de charge opposée présente en solution ($S^+X^-I^+$, $S^-M^+I^-$). La voie $S^+X^-I^+$ fait généralement appel à des ions halogénures ($X^- = Cl^-, Br^-$), alors que les espèces compensant les charges dans la voie $S^-M^+I^-$ sont des cations alcalins ($M^+ = Na^+, K^+$).

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, la formation de la mésophase hybride est gouvernée par des interactions de type liaison hydrogène entre les têtes polaires et la source de silice à pH neutre (voie $S^{\circ}I^{\circ}$). Des synthèses en milieu superacide (HCl, pH<2) ont également été effectuées. Dans ce cas, la source de silice devient chargée positivement après son hydrolyse

en présence d'ions H^+ et interagit avec la tête polaire associée au contre ion chlorure (voie $(S^{\circ}H^+)(XI^+)$) par une combinaison d'interactions électrostatiques et de liaisons hydrogène).⁴⁵

Depuis la première synthèse réalisée à partir d'une solution micellaire, d'autres voies de préparation des matériaux mésoporeux ont été expérimentées. Tout d'abord, le mécanisme transcriptif LCT, bien qu'invalidé pour expliquer la formation des matériaux de la famille des MCM-41, a été utilisé par Attard *et al.*⁴⁹ en 1998. Des phases cristal liquide hexagonale, cubique et lamellaire formées par des tensioactifs non ioniques de type $C_m(EO)_n$ (avec $m = 12$ ou 16 et $n = 8$) ont servi de moule pour la préparation de silices organisées. Des matériaux de symétrie hexagonale ont été obtenus à partir de la phase hexagonale formée par le $C_{12}(EO)_8$ à 50% en poids dans l'eau. De même, des matériaux de structures cubique et lamellaire ont été préparés à partir des phases cristal liquide correspondantes formées par le $C_{16}(EO)_8$ dans l'eau. Cette voie de synthèse nécessite néanmoins l'élimination de l'alcool qui est libéré lors de l'hydrolyse de la source de silice et qui conduit à la déstructuration de la mésophase formée par le tensioactif.⁵⁰

La synthèse de films mésoporeux s'est aussi très largement développée depuis une étude de Lu *et al.* en 1998.⁵¹ De nombreuses techniques de préparation sont référencées dans la littérature.^{52,53} Parmi elles, la méthode d'auto-assemblage par évaporation de solvant ou Evaporation Induced Self Assembly (EISA) est la plus employée. Elle repose sur l'auto-assemblage des molécules tensioactives et de la silice lors de l'évaporation d'un solvant, généralement un alcool, à la surface d'un substrat. Cette évaporation peut-être induite par des techniques de spin-coating ou de dip-coating. Les méthodes d'électrogénération sont axées sur une modification locale du pH à la surface d'une électrode qui induit la polymérisation de la source inorganique en interaction avec les molécules tensioactives présentes en solution.

3.2. Matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs non ioniques

L'utilisation de tensioactifs non ioniques pour la préparation de matériaux mésoporeux présente plusieurs avantages. Contrairement aux tensioactifs ioniques, l'élimination du tensioactif est facilitée car les interactions entre les têtes polaires et le matériau (liaisons hydrogène) sont faibles et un simple lavage avec un solvant est suffisant pour libérer les pores de la quasi-totalité du tensioactif utilisé pour la synthèse. De plus, la taille des murs est

généralement plus importante, ce qui confère au matériau une meilleure stabilité. Cette propriété est d'un grand intérêt pour les applications potentielles.

Dès 1995, des matériaux appelés HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)^{27,42} ont été obtenus à pH neutre (voie S^oI^o) en utilisant des amines primaires comportant une chaîne hydrophobe variant entre 8 et 18 atomes de carbone. Cependant, l'organisation hexagonale des canaux ne s'étend pas à une aussi longue distance que pour les MCM-41. La taille des pores des matériaux obtenus est comprise entre 2,4 et 2,7 nm selon que le tensioactif a été éliminé par calcination ou par extraction à l'éthanol.

Des tensioactifs non ioniques éthoxylés de type C_mH_{2m+1}(EO)_nOH avec m et n variant respectivement entre 11 et 15 et de 9 à 30 ont également été utilisés par l'équipe de Pinnavaia. Les silices mésoporeuses obtenues en milieu neutre sont nommées MSU (Michigan State University)^{28,43} et présentent un arrangement irrégulier des canaux moins bien défini que dans les MCM-41. On parle alors de structure vermiforme.

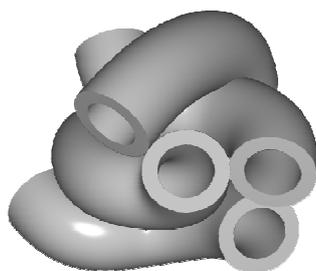


Figure I-14 : Représentation d'une silice mésoporeuse de la famille des MSU présentant un arrangement irrégulier des canaux (structure vermiforme).

Avec une série de tensioactifs ayant la même chaîne hydrophobe, la variation du nombre de motifs oxyéthyléniques de 9 à 30 conduit à des matériaux dont la taille des pores est comprise entre 2,5 et 4,5 nm. L'augmentation de la température de synthèse a pour effet un élargissement des canaux.⁴³

Zhao *et al.*⁴⁵ ont préparé, en milieu superacide par la voie (S^oH⁺)(X⁻I⁺) et à température ambiante, d'une part des matériaux de structure cubique avec une symétrie Pm3m (SBA-11) à partir du tensioactif C₁₆(EO)₁₀ et d'autre part des matériaux de structure hexagonale tridimensionnelle avec une symétrie P6₃/mmc (SBA-12) à partir du C₁₈(EO)₁₀. Dans les deux cas, une augmentation de la température de synthèse conduit à l'obtention de structures hexagonales analogues aux MCM-41. L'utilisation de tensioactifs à caractère hydrophobe à courtes chaînes éthoxylées (C₁₆(EO)₂ et C₁₂(EO)₄) qui ne forment pas de micelles directes dans l'eau a permis la préparation de structures lamellaires et éponges.⁴⁵

Le tensioactif C₁₆EO₁₀ a également été utilisé par Su *et al.* qui se sont notamment intéressés à l'influence des conditions de synthèse sur la structure, la texture et la morphologie des matériaux.^{44,54,55}

Des copolymères à blocs amphiphiles (CBAs) ont également été utilisés pour la préparation de matériaux mésoporeux.⁴⁶ Ces composés sont généralement constitués de deux ou trois blocs de type AB et ABA, où A et B sont respectivement des blocs hydrophile et hydrophobe. Ce caractère amphiphile leur confère les mêmes propriétés que les tensioactifs moléculaires, ils forment le même type de structure appelée SPOs (Systèmes Polymères Organisés) : micelles sphériques, structures lamellaire, hexagonale et cubique.⁵⁶

Les CBAs utilisés pour la synthèse de matériaux mésoporeux sont principalement constitués de deux blocs polyoxyéthylène (PEO) hydrophiles entourant un bloc polyoxypropylène (PPO) à caractère hydrophobe. Leur formule générale s'écrit usuellement $(EO)_m(PO)_n(EO)_m$.

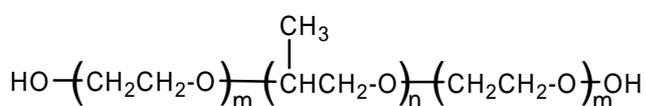


Figure I-15 : Représentation d'un copolymère de type $(EO)_m(PO)_n(EO)_m$.

Ces composés sont commercialisés sous le nom Pluronic. Les plus utilisés sont le P123 $((EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20})$ et le F127 $((EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106})$.

Le P123, en condition superacide, permet la préparation de matériaux dont les canaux sont organisés selon une symétrie hexagonale (SBA-15) qui présentent une taille de pores pouvant aller jusqu'à 9 nm, selon les conditions de synthèse.⁴⁵ L'addition de triméthylbenzène (TMB) utilisé comme agent gonflant permet d'élargir davantage la taille des pores jusqu'à 30 nm. Le F127 conduit, en revanche, à la formation de structures cubiques $Im\bar{3}m$ (SBA-16). L'utilisation de ces composés permet d'obtenir des matériaux présentant une bonne stabilité hydrothermale grâce à une épaisseur de la paroi de silice importante (3 à 7 nm). Alors que la structure d'un matériau de type MCM-41 est détruite seulement 6 heures après son immersion dans l'eau bouillante, celle d'un SBA-15 est maintenue plus de 24 heures. Néanmoins, la présence de micropores dans la paroi de silice⁵⁷ limite la résistance hydrothermale de ces matériaux. Une synthèse effectuée à 130°C permet de réduire la microporosité de ces composés, mais au dépend de la surface spécifique.⁵⁸

Des esters de sucre sont également utilisés pour la préparation de matériaux mésoporeux. Ce sont majoritairement des esters sorbitane, polyoxyéthylés (appellation commerciale Tween) ou non polyoxyéthylés (Span 40).⁴⁵

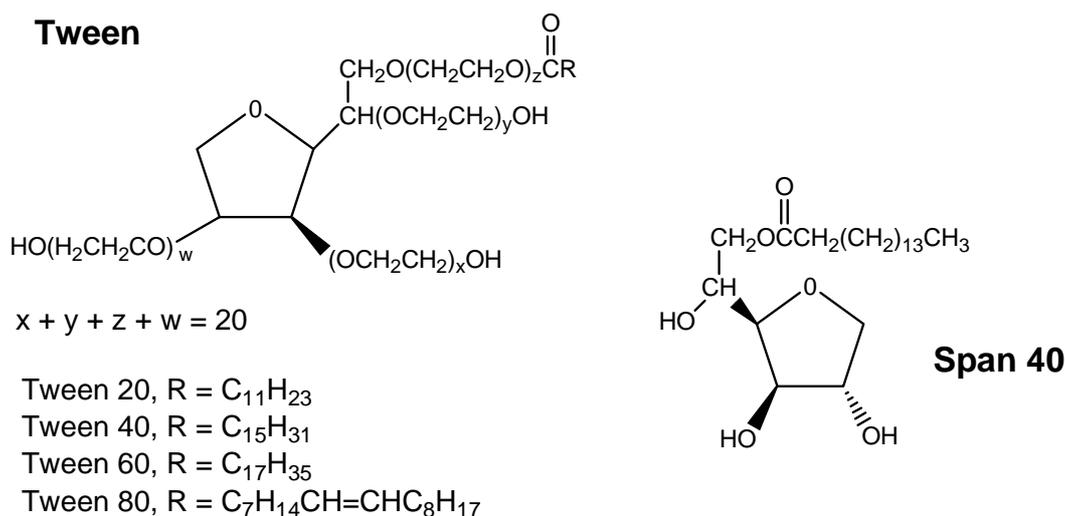


Figure I-16 : Représentation de la structure moléculaire des Tweens et du Span 40 d'après⁴⁵.

Les mésostuctures issues de ces Tween sont essentiellement des structures cubiques, à l'exception d'une structure lamellaire obtenue avec le Tween 60. Le Span 40 conduit uniquement à des structures lamellaires.

Il est à noter que d'autres composés non ioniques, tels que des polypeptides de synthèse peuvent être également utilisés.⁵⁹

3.3. Matériaux non-silicatés

Bien que les premières synthèses furent effectuées à partir de précurseurs inorganiques silicatés, le principe initié par les chercheurs de la Mobil Oil Company a vite été étendu à d'autres systèmes et notamment aux oxydes de métaux de transitions, tels que TiO₂,^{60,61} ZrO₂,⁶² Nb₂O₅.⁶³ Ces composés suscitent un réel intérêt de par leurs applications potentielles dans les domaines de la catalyse, de la photocatalyse, de l'optique ainsi que pour l'élaboration de revêtement fonctionnel dans le cas des films mésoporeux.

Des matériaux mésoporeux carbonés ont aussi été obtenus en utilisant des matériaux de type MCM-48⁶⁴ et SBA-15⁶⁵ comme moule. Ces matériaux silicatés sont imprégnés par une solution d'acide sulfurique et de sucrose qui est employée comme source de carbone. L'acide catalyse la réaction du sucrose en carbone à des températures supérieures à 1000°C. Le réseau de silice est ensuite éliminé à l'aide d'une solution d'éthanol et de soude.

1.C. Contexte de l'étude

Ce travail s'inscrit dans la thématique initiée de puis quelques années au laboratoire et qui concerne l'utilisation de tensioactifs non ioniques, et plus particulièrement fluorés, pour la préparation de matériaux mésoporeux. Ces tensioactifs, comme nous l'avons présenté au début de ce chapitre, présentent des propriétés différentes de leurs analogues hydrogénés, notamment une meilleure stabilité thermique. Cette spécificité leur confère un intérêt particulier pour leur utilisation en tant qu'agent structurant pour la préparation de silices mésoporeuses. En effet, cette bonne stabilité thermique devrait permettre d'effectuer le traitement hydrothermal à plus haute température afin d'obtenir une meilleure condensation de la silice conduisant à un matériau plus stable. En effet, la faible stabilité des matériaux mésoporeux organisés silicatés est un inconvénient majeur pour le développement d'une application potentielle.⁶⁶ En dépit de leur bonne résistance à l'air,⁶⁷ leur immersion dans l'eau bouillante conduit à une perte de la structuration du matériau,⁶⁸ tout comme leur stockage à l'ambiante pendant plusieurs mois.⁶⁹ Cette faible stabilité peut être reliée à une condensation incomplète de la source de silice conduisant à la présence de groupements silanols (SiOH) à la surface du composé. Ces groupements permettent l'adsorption de molécules d'eau qui peuvent ensuite hydrolyser des ponts siloxanes Si-O-Si voisins, détruisant ainsi le réseau de silice et l'organisation du matériau. Plusieurs méthodes existent afin d'augmenter la stabilité de ces structures. Il s'agit essentiellement de traitements intervenant après la synthèse du matériau, tels que la diminution de son hydrophilie par une silylation de la surface⁷⁰ ou le recours à des méthodes de greffage d'hétéro-atomes.^{71,72} Afin d'améliorer la résistance de ces matériaux, il est également possible d'augmenter le taux de condensation de la source de silice, réduisant ainsi le nombre de groupements silanols présents en surface. Pour cela, il suffit d'effectuer le traitement hydrothermal à une température plus élevée. Le problème réside dans le fait que le tensioactif doit résister à une telle température pour pouvoir jouer son rôle d'agent structurant. La faible stabilité thermique des tensioactifs non ioniques hydrogénés du type $C_m(EO)_n$ ne permet pas d'atteindre des températures suffisantes pour une condensation complète de la silice.

C.1. Utilisation de tensioactifs fluorés pour la préparation de silices mésoporeuses

La forte stabilité thermique des tensioactifs fluorés a été exploitée dès 2003 par l'équipe de Xiao pour augmenter la stabilité hydrothermale de matériaux de type SBA-15.⁷³ Les expériences ont été réalisées en ajoutant un tensioactif fluoré ionique $[\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{I}]$ à une solution micellaire de copolymère à blocs (P123). Ainsi, le traitement hydrothermal du gel de silice a pu être effectué à 220°C. Par conséquent, les matériaux obtenus présentent une meilleure stabilité hydrothermale que les SBA-15 préparés seulement à partir du composé hydrogéné. Le même tensioactif, ajouté à une solution micellaire de F127 a permis la synthèse de matériaux de structure cubique (symétrie $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, analogue aux SBA-16) également très stable.⁷⁴ L'addition de triméthylbenzène (TMB) dans ce mélange a conduit à des matériaux de symétrie $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.⁷⁵ De plus, lorsque ce copolymère à blocs a été utilisé en présence de tensioactifs fluorés $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$ et $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}]$, des matériaux de symétrie $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ont pu être obtenus et la morphologie des particules de silice est alors surprenante puisqu'elles sont facettées en forme de rhomboèdres et de dodécaèdres.⁷⁶

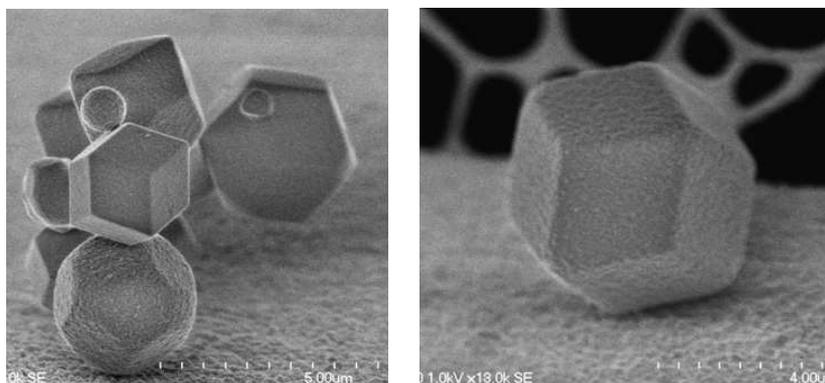


Figure I-17 : Photographies MEB de particules de silice préparées à partir du système F127/ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$, adapté de⁷⁶.

Les auteurs justifient l'emploi de ces composés fluorés seulement en tant qu'additif ajouté à la solution micellaire de tensioactif hydrogéné car, d'après eux, la rigidité et la forte hydrophobie des chaînes fluorocarbonées empêchent l'utilisation des tensioactifs fluorés seuls pour la préparation de matériaux structurés. Ce qui fut contredit par la suite aux vues des résultats obtenus au laboratoire.

En effet, la première synthèse d'un matériau mésoporeux organisé préparé uniquement à partir d'une solution micellaire de tensioactif fluoré a été effectuée au laboratoire en 2004.⁷⁷ Le tensioactif utilisé, de formule $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ [$R_8^F(EO)_9$], a permis l'obtention de matériaux silicatés de symétrie hexagonale analogue aux MCM-41. La modification des conditions de synthèse a permis de faire varier les propriétés structurales et texturales des matériaux. Par exemple, cette étude a montré que la taille des pores dépend de la quantité de tensioactif utilisée et de la température du mélange constitué par la source de silice et la solution micellaire. Une comparaison a été effectuée avec les matériaux préparés à partir de micelles du tensioactif hydrogéné analogue,⁴⁴ le $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{10}OH$ (en prenant en compte la différence d'hydrophobie des chaînes hydrogénées et fluorées, $1 CF_2 = 1,7 CH_2$ ¹⁵). Il ressort des analyses structurales que les matériaux synthétisés à partir de micelles fluorées présentent un plus haut degré de structuration. Cette différence peut-être attribuée à la plus grande rigidité des chaînes fluorocarbonées. L'effet de la solubilisation de perfluorodécane (PFD, $C_{10}F_{18}$) sur le comportement de phase du système $R_8^F(EO)_9$ /eau ainsi que sur les caractéristiques des matériaux a été étudié,^{78,79}

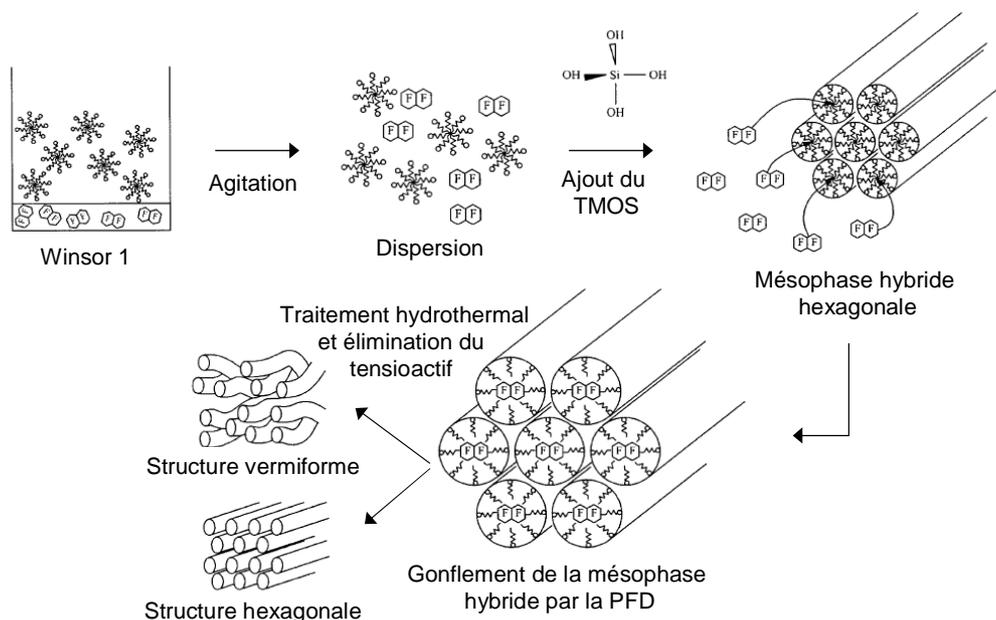


Figure I-18 : Schéma du mécanisme de gonflement de la mésophase hybride par la PFD, adapté de⁷⁸.

Les résultats montrent que l'huile fluorée permet d'agrandir les pores du matériau alors qu'elle ne s'incorpore que très peu au sein des micelles (~1% en poids), mais qu'elle se solubilise dans les phases cristal liquide et notamment dans la phase hexagonale. Il en a donc été déduit que l'augmentation de la taille des pores de 4 à 6 nm est possible grâce à l'incorporation de

plus de 3% d'huile dans la mésophase hybride organique/inorganique (Figure I-18). Un ajout supérieur d'huile conduit à matériau mal structuré (vermiforme).

L'utilisation d'un tensioactif légèrement plus hydrophobe de formule $C_7F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_7OH$ [$R_7^F(EO)_7$] n'a pas permis d'obtenir des matériaux structurés, seul un matériau de structure vermiforme ayant été obtenu.⁸⁰ L'ajout d'huile fluorée dans ce système conduit à une organisation hexagonale du matériau. Dans ce cas, la mise en évidence de la formation d'une microémulsion permet de comprendre l'augmentation de la taille des pores par gonflement des micelles.

Dès lors, d'autres groupes se sont intéressés à l'utilisation de tensioactifs fluorés pour la préparation de matériaux mésoporeux.

Des tensioactifs fluorés ioniques ont été utilisés par Rankin *et al.* Ainsi, un composé de type chlorure d'octylpyridinium à chaîne hydrophobe perfluorée a permis d'obtenir des matériaux de structure hexagonale avec une porosité comprise entre 2 et 2,6 nm.^{81,82} Contrairement aux études développées dans le groupe de Xiao, qui utilisent les composés fluorés en tant qu'additif pour leur stabilité thermique marquée, Rankin *et al.* mettent à profit l'hydrophobie élevée des tensioactifs fluorés qui conduit à la formation de micelles avec des composés de longueur de chaîne plus courte qu'avec les tensioactifs hydrogénés, permettant ainsi d'obtenir des pores de plus petites tailles. De plus, les tensioactifs fluorés forment des phases cristal liquide peu courantes avec les tensioactifs hydrogénés, telles que les phases "mesh", ce qui conduit à l'obtention de nouvelles structures.^{83,84} Plus récemment, ce groupe montre que lorsque la silice polymérise en présence d'un tensioactif fluoré et qu'elle est mise en contact, après précipitation, avec du CO_2 supercritique, le diamètre des pores des matériaux obtenus par cette voie est fonction de la pression en CO_2 utilisée.⁸⁵ Ce phénomène est expliqué par la bonne miscibilité du gaz dans les composés fluorés, lequel agit comme un agent gonflant, telle une huile se solubilisant au cœur de micelles. Ce phénomène avait déjà été mentionné dans le cas de films mésoporeux préparés à l'aide du même tensioactif.^{86,87}

Récemment, le groupe de Xiao, en plus d'utiliser les propriétés spécifiques des tensioactifs fluorés en les mélangeant avec des composés hydrogénés, décrit la synthèse à partir de tensioactifs non ioniques fluorés [$C_5F_{11}(OC_2H_4)_{10}OH$ et $C_6F_{13}(OC_2H_4)_{14}OH$] de matériaux mésoporeux à parois épaisses de 2,5 à 2,9 nm et avec une taille des pores comprise entre 1,6 et 4 nm.⁸⁸ Un plus haut degré de structuration des matériaux a été obtenu après l'addition de triméthylbenzène sans pour autant augmenter la taille des pores.⁸⁹ Ils ont également effectué des synthèses à très basses températures (entre -20 et 0°C) avec le tensioactif

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$; ce qui leur a permis de préparer des matériaux de structure hexagonale dont la porosité est de l'ordre de 1,3 nm.⁹⁰

Esquena *et al.* ont exploité la série de tensioactifs non ioniques fluorés $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (avec $n = 3, 10, 20$) pour préparer des silices mésoporeuses.⁹¹ Ils ont suivi l'évolution de la structuration des matériaux en fonction du nombre de motifs éthoxylés (n variant entre 6 et 20). Les analyses structurales montrent que des mésostructures hexagonales sont obtenues uniquement pour une valeur de n égale à 10, les autres composés conduisant à des structures vermiformes. L'ajout d'un polymère hydrophobe fluoré $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_n\text{COOH}$, $n \sim 21$) au système à base de $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ entraîne une diminution du degré de structuration des matériaux, mais conduit à une augmentation de la taille des pores de 3,5 à 7 nm.⁹²

Les tensioactifs fluorés ont également été mélangés avec des composés hydrogénés pour former des systèmes mixtes dans lesquels le tensioactif fluoré n'est plus seulement un additif ajouté au système mais participe à la formation de la structuration du matériau.

Au laboratoire, le système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{eau}$ a été exploité dans le cadre de l'utilisation de systèmes mixtes pour l'élaboration de matériaux mésoporeux. Malgré la faible solubilité mutuelle des chaînes fluorées et hydrogénées, la formation de solution micellaire mixte $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{EO})_8/\text{eau}$ a été mise à profit pour préparer des matériaux mésoporeux.⁹³ Les résultats montrent que le système hydrogéné seul ne permet pas d'obtenir des matériaux organisés. En revanche, l'ajout de micelles fluorées à la solution micellaire de C_{12}EO_8 dans l'eau permet de commencer à structurer le matériau qui devient organisé selon une symétrie hexagonale lorsque les proportions en tensioactif fluoré et hydrogéné sont équivalentes.

Groenewolt *et al.* ont tiré parti de la non miscibilité des tensioactifs hydrogénés et fluorés pour préparer des matériaux à deux tailles de pores distinctes. En effet, ils ont utilisé des mélanges de copolymères à blocs hydrogénés et de tensioactifs non ioniques fluorés [$\text{C}_{7-17}\text{F}_{15-35}\text{C}_2\text{H}_4(\text{EO})_{4-5}$ et $\text{C}_{7-17}\text{F}_{15-35}\text{C}_2\text{H}_4(\text{EO})_{7-8}$] qui forment en solution deux types de micelles de tailles différentes. Les matériaux issus de ce système présentent deux tailles de pores, l'une d'environ 2 nm correspond aux micelles de tensioactifs fluorés et l'autre centrée sur 10 nm est relative aux micelles de copolymères hydrogénés.⁹⁴

Des systèmes à base de tensioactifs fluorés ont également été utilisés pour la préparation de matériaux originaux de par leur porosité, leur composition et leurs applications potentielles. En effet au laboratoire, des matériaux à porosité hiérarchisée ont été obtenus à partir

d'émulsions directes fluorées formées avec le tensioactif $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_7OH$ [$R_7^F(EO)_7$].^{95,96} Pour préparer ces matériaux, la source de silice a été ajoutée dans une émulsion directe où les gouttelettes d'huile sont dispersées dans un milieu continu aqueux, lui-même étant constitué de micelles gonflées d'huile. La polymérisation de la silice autour des gouttelettes d'huile conduit à la formation du réseau macroporeux (1-2 μm) dont les murs sont composés de mésopores organisés selon une symétrie hexagonale du fait de la polymérisation de la silice autour des micelles gonflées (Figure I-19).

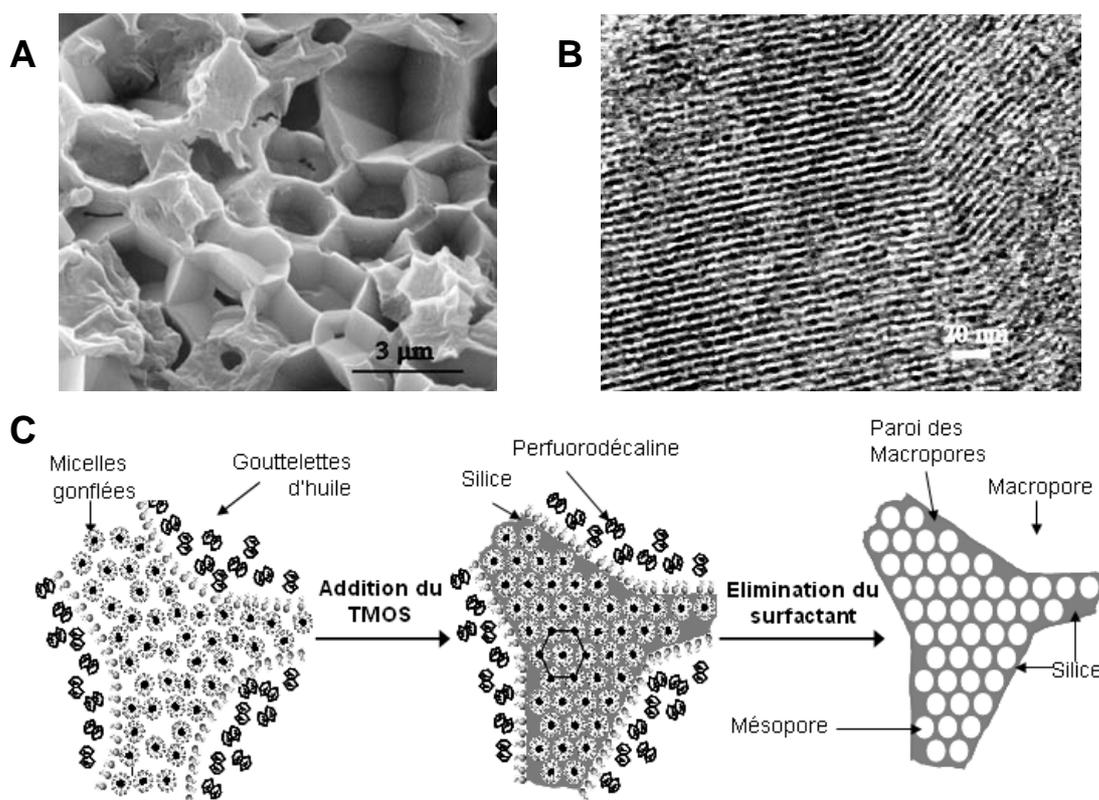


Figure I-19 : Photographies de microscopie électronique à balayage (MEB) (A) et à transmission (MET) (B) des matériaux macro-mésoporeux et mécanisme proposé pour la formation des ces matériaux (C), adapté de⁹⁵.

Dans le but d'immobiliser des biomolécules, des silices mésoporeuses préparées à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau ont été fonctionnalisées par des groupements alkyl peptidoamines par co-condensation d'organosilanes et de TMOS.⁹⁷ Ce type de matériaux présentant des groupements amines en surface est intéressant pour la fixation d'enzyme. L'immobilisation directe d'une enzyme, la glucose oxydase, dans des matériaux mésoporeux silicatés préparés à l'aide du même tensioactif a également été étudiée.⁹⁸ Dans ce cas, l'enzyme est piégée au sein

du matériau lors de la polymérisation de la silice et elle conserve son activité après le traitement hydrothermal et l'élimination du tensioactif à l'éthanol.

Enfin, dans le but de préparer des matériaux contenant des hétéro-atomes, Li *et al.* ont utilisé des systèmes mixtes de tensioactifs fluorés et hydrogénés. Ainsi, le $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$ en mélange avec le P123 ont permis de synthétiser des matériaux analogues aux SBA-15 contenant des atomes d'aluminium au sein du réseau de silice.⁹⁹ De la même façon, du fer a pu être incorporé mais les matériaux présentent alors un degré de structuration plus faible.¹⁰⁰ Pour finir, ce tensioactif a également servi à la synthèse de composés de type phosphate d'aluminium intéressants pour des applications dans le domaine de la catalyse.¹⁰¹ Les matériaux obtenus présentent une surface spécifique d'environ $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, deux fois supérieure à ceux préparés avec un copolymère à blocs.

C.2. Relations entre les propriétés des tensioactifs et les caractéristiques des matériaux mésoporeux

La nécessité de maîtriser la structure des matériaux mésoporeux est ressentie par bons nombres d'équipes de recherche à travers le monde. C'est ainsi que grâce aux multiples études réalisées, il est possible aujourd'hui de contrôler les propriétés des matériaux en fonction de plusieurs paramètres de synthèse (pH, température, conditions du traitement hydrothermal, temps de réaction). Toutefois, la prise en considération de l'agent structurant (tensioactif) et de ses propriétés dans l'eau comme paramètres pour prédire les caractéristiques du matériau n'a pas encore fait l'objet d'étude systématique.

Un des objectifs de l'équipe est d'établir des relations entre les propriétés des systèmes à base de tensioactif utilisés pour la préparation de matériaux poreux et les caractéristiques de ces matériaux. Le comportement de phase du tensioactif dans l'eau et éventuellement en présence d'additifs est en particulier à considérer. L'existence et la nature des mésophases sont notamment à prendre en compte. Par exemple, cette démarche a été mise à profit dans le système à base de $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ pour relier la taille des pores des matériaux à la dimension du cœur hydrophobe dans la phase cristal liquide hexagonale, qui peut être comparée à la mésophase hybride tensioactif/silice.⁷⁷ D'autre part, l'arrangement vermiforme des matériaux préparés avec le $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_7$ a été intuitivement mis en relation avec la présence d'une courbe

de solubilisation sur le diagramme de phase et effectivement l'ajout d'une huile fluorée conduit à un déplacement de cette courbe et à l'obtention de matériaux de structure hexagonale.⁸⁰

En résumé, il paraît évident que les caractéristiques des matériaux mésoporeux, telles que leur structure, sont intimement liées aux propriétés des molécules tensioactives utilisées pour leur synthèse. Les travaux portant sur les corrélations entre les propriétés des tensioactifs et les caractéristiques des matériaux mésoporeux présents dans la littérature restent parcellaires. Il paraît donc nécessaire de rationaliser ces relations afin de prévoir, à partir du comportement de phase ou de la structure moléculaire d'un tensioactif par exemple, le type de matériau potentiellement réalisable à partir d'un système donné.

Chapitre II – Partie expérimentale

II.A. Produits utilisés	40
II.B. Elaboration des diagrammes de phases	41
II.C. Synthèses des matériaux mésoporeux	42
C.1. Source de silice.....	42
C.2. Mode opératoire.....	43
II.D. Techniques utilisées.....	44
D.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique.....	44
D.2. Microscopie optique en lumière polarisée	46
D.3. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles - SAXS.....	47
D.4. Adsorption/désorption d'azote	52
D.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	54
D.6. Microscopies électroniques	55

Chapitre II. Partie expérimentale.

Pour conduire le travail reporté dans ce mémoire, plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser les systèmes à base de tensioactif (diagramme de phase, concentration micellaire critique, structure des cristaux liquides) ainsi que les matériaux mésoporeux (structure, texture et morphologie). Cette partie présente la description des produits utilisés, des méthodes de caractérisation des molécules tensioactives ainsi que le protocole employé pour la synthèse des matériaux mésoporeux. Pour finir, les techniques d'analyse mises en œuvre dans cette étude sont également décrites.

II.A. Produits utilisés

Ce travail est axé sur l'utilisation de tensioactifs non ioniques pour la synthèse de matériaux mésoporeux. Ces tensioactifs sont tous constitués d'une partie hydrophile composée de motifs oxyéthyléniques (OC_2H_4). La partie hydrophobe est constituée d'une chaîne alkyle linéaire hydrogénée ou fluorée. Dans ce dernier cas, un groupement espaceur formé par deux motifs CH_2 relie la tête polaire à la chaîne fluorocarbonée. La pureté des tensioactifs utilisés varie entre 95 et 97%. Les chaînes hydrophile et hydrophobe de ces tensioactifs ne sont pas exactement définies. Les chaînes hydrophiles présentent une distribution en taille gaussienne centrée sur les valeurs présentées dans le Tableau II-1 et la partie hydrophobe est constituée par des chaînes de longueurs différentes.

noms	formules	densité	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	V_{mol} ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	fournisseur
$\text{R}_6^{\text{F}}(\text{EO})_{11}$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{5,6}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11,5}\text{OH}$	1,24	902	727	DuPont
$\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_9\text{OH}$	1,39	870	626	DuPont
$\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7,5}\text{OH}$	1,35	744	551	DuPont
$\text{R}_6^{\text{F}}(\text{EO})_5$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{5,6}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{5,5}\text{OH}$	1,30	638	491	DuPont
$\text{R}_{18-1}^{\text{H}}(\text{EO})_{10}$ (Brij 97)	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$	0,9	708	787	Aldrich
$\text{R}_{12}^{\text{H}}(\text{EO})_8$	$\text{C}_{12(70\%)-14(30%)}\text{H}_{25-29}(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OH}$	1,0	546	546	Hunstmann
$\text{R}_{12}^{\text{H}}(\text{EO})_{12}$	$\text{C}_{12(70\%)-14(30%)}\text{H}_{25-29}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OH}$	1,0	722	722	Hunstmann

Tableau II-1 : Tensioactifs utilisés : formules, caractéristiques physico-chimiques et fournisseurs.

Tous ces tensioactifs ont été utilisés sans purification particulière, à l'exception des tensioactifs notés $\text{R}_6^{\text{F}}(\text{EO})_{11}$ et $\text{R}_6^{\text{F}}(\text{EO})_5$ dont le solvant dans lequel ils sont commercialisés a été éliminé. Nous avons choisi comme fluorocarbure la perfluorodécane (notée PFD) de formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$. Cette huile présente une structure à deux cycles (Figure II-1). Acheté chez Aldrich, ce mélange d'isomères cis et trans est de composition 45/55.

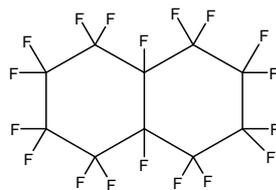


Figure II-1 : Structure moléculaire de la perfluorodécane.

La perfluorodécane a une densité élevée de 1,95 à 20°C.

II.B. Elaboration des diagrammes de phases

Les diagrammes de phases binaires tensioactif/eau permettent de délimiter les différents domaines à 1 et 2 phases en fonction de la composition du système et de la température.

Des échantillons sont préparés par pesée de façon à couvrir tout le domaine de composition tensioactif/eau. Homogénéisés à l'aide d'un vortex, ou si besoin, en s'aidant d'une centrifugeuse, ils sont ensuite placés dans un bain thermostaté pendant 45 minutes afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce temps peut néanmoins varier en fonction du système étudié et notamment de sa viscosité. Ils sont tout d'abord examinés à l'oeil pour déterminer l'aspect de l'échantillon et le nombre de phases en équilibre, et une éventuelle anisotropie est détectée sous lumière polarisée. Si l'échantillon est anisotrope, sa texture, caractéristique de la structure du cristal liquide, est observée au microscope polarisant. Les cristaux liquides sont étudiés par diffraction des rayons X aux petits angles à 20 et à 40°C dans le but, d'une part de confirmer l'observation faite au microscope grâce à l'indexation des raies du spectre obtenu et, d'autre part, de déterminer la distance de répétition de la structure. De plus, l'examen de la distance de répétition de la structure en fonction de la proportion en tensioactif dans le mélange permet de délimiter précisément les domaines. En effet, l'augmentation de la proportion en eau au sein de la phase cristal liquide conduit à un effet de gonflement augmentant ainsi la distance de répétition. Cette distance devient constante lorsque l'eau ne s'incorpore plus dans la structure et une deuxième phase alors apparaît.

Un diagramme de phase ternaire permet de connaître les différents domaines à une ou plusieurs phases en fonction de la proportion des différents constituants (tensioactif, eau et huile) à une température donnée. Ce type de diagramme est représenté sous forme d'un triangle dont chaque sommet correspond à un constituant du système. Expérimentalement, ces diagrammes sont généralement réalisés à partir de mélanges binaires tensioactif/eau dans lesquels l'huile est ajoutée progressivement. De la même façon que pour les systèmes

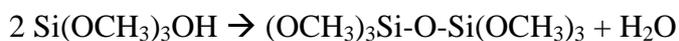
binaires, les échantillons présentant une phase cristal liquide sont étudiés par diffraction des rayons X afin de déterminer précisément les limites d'incorporation d'huile.

Les diagrammes des systèmes mixtes formés par deux tensioactifs dans l'eau sont élaborés de deux façons différentes en fonction de leurs diagrammes de phase binaires respectifs. Si pour une même proportion en eau, les deux systèmes binaires forment des domaines monophasiques, les observations se font à une concentration constante en eau en ajoutant progressivement un système binaire dans l'autre. Dans le cas où l'un ou les deux systèmes binaires présentent, pour une même proportion en eau, un domaine biphasique, les observations se font à partir d'un mélange binaire tensioactif/eau en ajoutant progressivement le second tensioactif ; ceci pour éviter de travailler en ajoutant un système non homogène (biphasique).

II.C. Synthèses des matériaux mésoporeux

C.1. Source de silice

La source de silice utilisée dans ce travail est le tétraméthoxysilane (noté TMOS) de formule $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Les réactions conduisant à la formation du réseau de silice décrites dans le premier chapitre peuvent donc s'écrire :



Selon les conditions de synthèse, les vitesses de ces réactions peuvent être lentes et la formation du gel peut prendre plusieurs jours. Néanmoins, il est possible de contrôler leurs cinétiques en jouant sur le pH de la solution aqueuse. En effet, le temps de gélification, qui est proportionnel à l'inverse du taux de condensation, est fortement dépendant du pH.¹⁰²

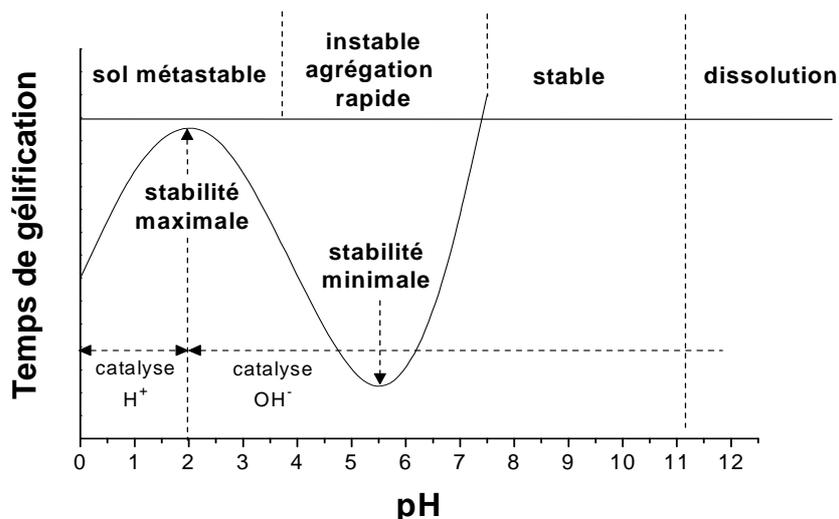


Figure II-2 : Variation du temps de gélification et de la stabilité des sols en fonction du pH.

D'après la Figure II-2, la vitesse de condensation est minimale pour une valeur de pH voisine de 2. Ce pH correspond au point isoélectrique de la silice car les silanols de surface sont protonés à des pH inférieurs. Cet état neutre conduit à des temps de gélification très long et à une polymérisation progressive. On peut donc en déduire que l'étape d'hydrolyse est la plus complète possible pour ce pH, permettant ainsi une condensation totale de la silice. Pour des pH compris entre 2 et 7, la vitesse de gélification est proportionnelle à la concentration en ions OH^- et des gels de silice hydratés amorphes $[\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O}]$ sont obtenus. Le temps de gélification diminue rapidement à partir de pH 3 pour atteindre un minimum à pH 6. Pour des pH inférieurs à 2, la vitesse de gélification est proportionnelle à la concentration en H^+ dans le milieu. Pour des pH élevés, bien que les réactions de condensation se produisent, la gélification du système ne se fait pas.

En résumé, une polymérisation progressive est possible pour des valeurs de pH faibles aux alentours de 2 et élevés au-delà de 8.

C.2. Mode opératoire

Dans ce travail, les matériaux sont exclusivement préparés *via* le mécanisme coopératif d'auto-assemblage (*cf.* chapitre I). La synthèse est réalisée à partir d'une solution micellaire de tensioactif dans l'eau dans laquelle est ajoutée goutte à goutte la source de silice (TMOS). La quantité de TMOS introduite est calculée à partir de la quantité de tensioactif utilisée selon un rapport molaire tensioactif/TMOS fixé généralement à 0,5. Le pH est ajusté à l'aide

d'acide sulfurique (H_2SO_4 98%). Le mélange obtenu est laissé sous agitation (300 rpm) pendant une heure à température contrôlée à l'aide d'un bain d'huile.

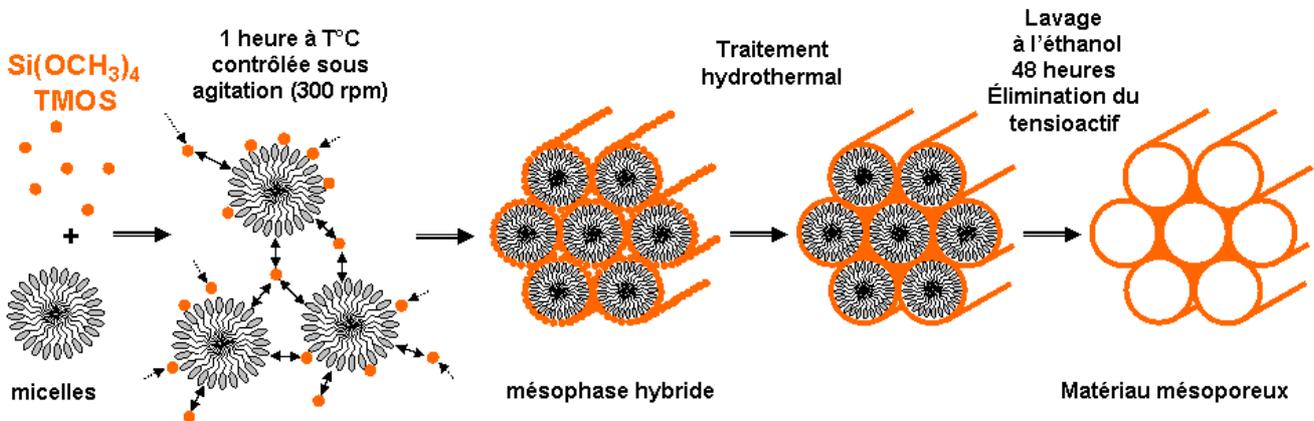


Figure II-3 : Représentation schématique des étapes de préparation d'un matériau mésoporeux de structure hexagonale

La solution est ensuite placée dans la gaine en téflon d'un autoclave afin de procéder à un traitement hydrothermal à une température fixée et pendant un temps donné (généralement 24 heures à 80°C). Après ce traitement, le gel, transféré dans une cartouche en cellulose, est lavé deux fois à l'éthanol pendant 48h à l'aide d'un Soxhlet, permettant ainsi l'élimination du tensioactif. La poudre récupérée après lavage est séchée à température ambiante puis broyée avant sa caractérisation.

II.D. Techniques utilisées

D.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique.

Les valeurs des CMC ont été déterminées en effectuant des mesures de tension superficielle. Cette technique met à profit les propriétés d'adsorption aux interfaces des molécules tensioactives afin de réduire le contact entre leur partie hydrophobe et le milieu aqueux. En s'adsorbant à une interface liquide/gaz (ou liquide/liquide), et en se solubilisant dans l'eau, la tension de surface (ou tension interfaciale) diminue. L'évolution de la tension superficielle γ en fonction de la concentration Γ_{TA} en tensioactif à l'interface eau-air est décrite par l'équation de Gibbs.¹⁰³

$$d\gamma = -\Gamma_{TA} d\mu_{TA} \quad (1) \quad \text{où } \mu_{TA} \text{ est le potentiel chimique.}$$

En solution diluée, on a :

$$d\mu_{TA} = RT d \ln c_{TA} \quad (2) \quad \text{où } c_{TA} \text{ est la concentration volumique en tensioactif.}$$

En combinant les équations (1) et (2) on obtient :

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA} RT \quad (3)$$

Expérimentalement, les valeurs de la tension superficielle sont représentées en fonction de la concentration en tensioactif (échelle logarithmique) (Figure II-4).

La partie 1 de la courbe, pour les plus faibles concentrations en tensioactif, correspond à l'adsorption des molécules amphiphiles sous forme de monocouche à la surface de l'eau. La décroissance linéaire de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif (partie 2) qui apparaît ensuite correspond à la solubilisation progressive des molécules tensioactives en solution. Lorsque la saturation de la solution est atteinte, les molécules s'autoassocient pour former les micelles et la tension superficielle reste constante (partie 3) malgré l'augmentation de la concentration en tensioactif.

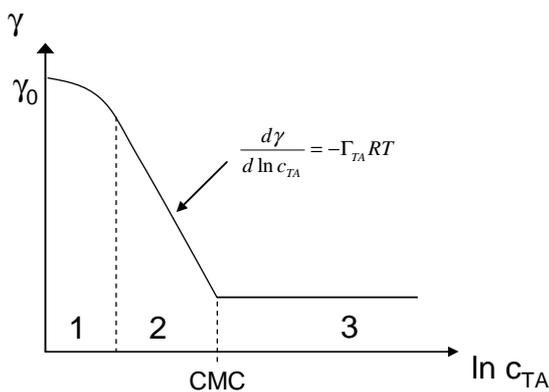


Figure II-4 : Représentation de la variation de la tension superficielle d'un tensioactif dans l'eau.

La concentration pour laquelle apparaît la rupture entre la décroissance linéaire et le plateau correspond à la concentration micellaire critique. Au-delà de cette concentration, le tensioactif ajouté est consommé pour former des micelles.

La droite obtenue pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC permet de déterminer la surface par tête polaire σ dans le film interfacial selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{N_A \Gamma_{TA}} \quad (4) \quad \text{où } N_A \text{ est le nombre d'Avogadro}$$

Les mesures de tension superficielle ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre Krüss K 100 équipé d'une lame de Wilhelmy en platine mise en contact avec la surface du liquide étudié et reliée à une balance de précision. Cette balance permet de mesurer la force F s'exerçant sur cette lame, force reliée à la tension superficielle par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{F}{L \cos \theta} \quad (5) \quad \text{où } L \text{ est le périmètre de mouillage de la lame et } \theta \text{ l'angle de contact.}$$

Cette méthode n'est valable que si l'angle θ est considéré comme nul ($\cos \theta = 1$). Cela est possible par l'utilisation d'une lame de platine qui permet un mouillage parfait du liquide conduisant à un angle de contact nul. Le périmètre L de la surface de la lame étant connu, la tension superficielle est directement déduite de la force exercée à l'interface et mesurée par la balance de précision.

Du point de vue expérimental, une solution mère est tout d'abord préparée (en général à une concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹) en solubilisant le tensioactif dans de l'eau bidistillée. Les différentes solutions utilisées sont préparées par dilution à partir de cette solution mère afin de réduire les erreurs expérimentales. Pour chaque solution, la tension superficielle est mesurée en fonction du temps jusqu'à ce que sa valeur se stabilise. En effet, la tension superficielle diminue en fonction du temps jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre. Ce temps dépend de la concentration en tensioactif de la solution. En effet, la cinétique d'adsorption des molécules tensioactives à la surface et leur réarrangement est très lente lorsque la quantité de tensioactif est faible. Dans le cas de nos tensioactifs, il est nécessaire d'attendre une dizaine d'heures pour les solutions les plus diluées (10^{-6} mol.L⁻¹) alors que deux heures suffisent pour la solution mère. Si le plateau n'est pas atteint, la courbe $\gamma = f(\text{temps})$ peut être ajustée selon une exponentielle décroissante du troisième ordre ($\gamma = A_1.e^{(-x/t1)} + A_2.e^{(-x/t2)} + A_3.e^{(-x/t3)} + \gamma_0$) où le coefficient γ_0 correspondant à γ au temps infini. Les valeurs de γ sont ensuite reportés sur un graphique $\gamma = f(c_{TA})$.

D.2. Microscopie optique en lumière polarisée

Un microscope polarisant est un microscope optique muni de deux filtres polarisant nommés polariseur et analyseur. Le polariseur permet la polarisation de la lumière selon une direction particulière. En effet, la lumière naturelle vibre dans toutes les directions dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation. Après son passage au travers un filtre polarisant, elle ne vibre que selon une direction spécifique. Le passage de cette lumière polarisée au travers d'un cristal anisotrope entraîne un dédoublement du rayon lumineux initial en deux rayons de polarisations différentes qui se propagent à deux vitesses différentes. Ce phénomène, appelé biréfringence, est dû à la différence d'indice de réfraction des composés anisotropes dont les propriétés optiques sont différentes selon la direction de

propagation du rayon lumineux. L'analyseur, placé après l'échantillon, est orienté perpendiculairement au polariseur, permet la fusion des deux rayons lumineux et l'image obtenue est le résultat des interférences entre ces deux rayons qui ont des vitesses de propagations différentes. L'observation des phases cristal liquide entre deux filtres polarisants permet alors de distinguer leurs textures caractéristiques biréfringentes. Ces textures sont observables à l'échelle du microscope car elles sont la conséquence de défauts existant dans les phases cristal liquides. En effet, les propriétés liquides de ces composés conduisent à des défauts d'empilement de périodicité régulière à l'échelle du micromètre.

D.3. Diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles - SAXS

La technique de diffusion-diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS - Small Angle X-ray Scattering) est une méthode de choix pour l'étude des systèmes colloïdaux tel que les systèmes moléculaires organisés à base de molécules tensioactives. Cette technique est basée sur les différences de densités électroniques entre les objets diffusants et le milieu continu. Les courbes de diffusion intensité = $f(q)$ de solutions micellaires permettent d'accéder à l'aide de modèles théoriques à la géométrie et à la taille des agrégats, mais également au nombre d'agrégation (nombre de tensioactifs par micelle), aux conformations des chaînes hydrophiles et hydrophobes ainsi qu'à d'autres paramètres décrivant le système. Pour des échantillons présentant une organisation périodique, telle que les phases cristal liquide, la diffraction du faisceau de photons X sur les différents plans de la structure conduit à l'observation de pics de Bragg caractéristiques de la géométrie du système. Les distances de répétition entre ces plans de diffraction sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$$

$d_{h,k,l}$: distance de répétition
 θ : demi-angle de diffraction
 n : ordre de réflexion (entier)
 λ : longueur d'onde des rayons X

Les rapports entre les distances de répétition déterminées à partir des raies de Bragg permettent de connaître la structure du système étudié.

D'après la loi de Bragg, plus la distance de répétition est grande, plus l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau direct est petit. Les systèmes étudiés présentant des distances de

répétition de l'ordre du nanomètre, les angles de diffraction sont petits et les montages utilisés nécessitent une distance importante entre l'échantillon et le détecteur afin de détecter le faisceau diffracté.

Le montage SAXS disponible au laboratoire est composé de quatre éléments principaux :

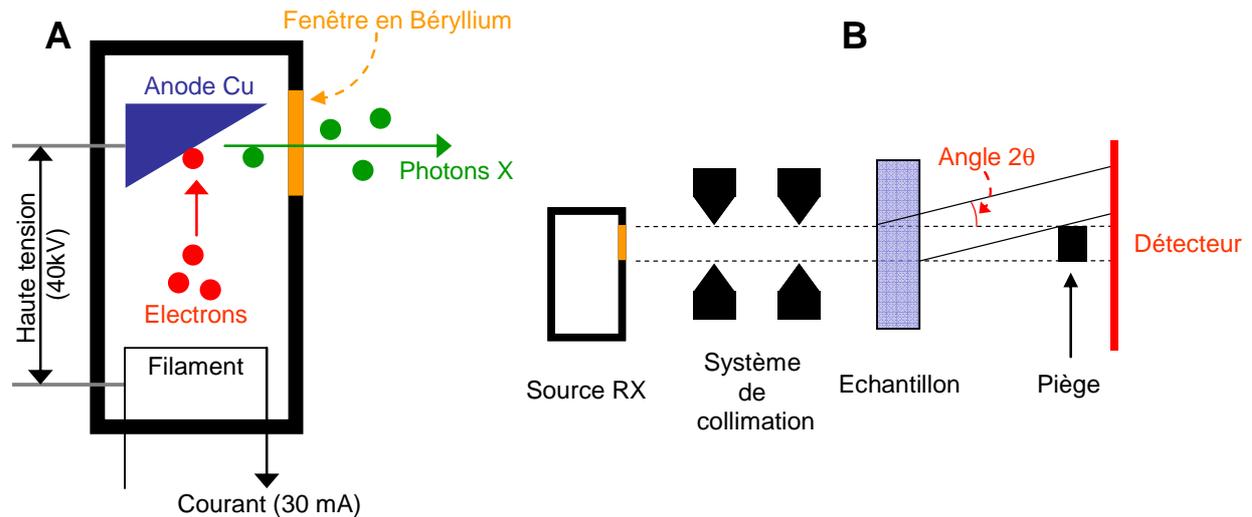


Figure II-5 : Schémas d'un tube RX (A) et d'un montage SAXS (B).

- Un tube produisant les rayons X par application d'une haute tension (40 kV) sous un courant élevé (30 mA) et une anode de cuivre fixe. Cette tension produit l'émission d'un faisceau électronique, qui vient bombarder l'anode de cuivre. Lorsque les électrons frappent l'anode, leur décélération brutale conduit à l'émission de photons X par désactivation des atomes de cuivre. Plusieurs raies de longueurs d'onde et d'intensité différentes sont produites. Dans le cas d'une anode de cuivre, seule la raie K_{α} , de longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$, est utilisée, les autres raies (K_{β}) d'intensités plus faibles sont adsorbées par un filtre de nickel.
- Un miroir courbe (lame de quartz recouvert d'or) qui réfléchit et focalise le faisceau.
- Un système de collimation composé de fentes permettant de nettoyer le faisceau.
- Un porte échantillon adapté à l'emploi d'un capillaire ou d'une cellule en laiton laquelle permettant de déposer l'échantillon en couche fine (0,5 mm) entre deux feuilles de mica. Un système de régulation de température de type Peltier est associé au porte échantillon.
- Placé après le piège arrêtant le faisceau direct et à 530 mm de l'échantillon, le système de détection est composé d'un détecteur linéaire constitué de 1024 canaux plongé dans

un mélange gazeux argon/éthane. La gamme de vecteur d'onde q accessible est de 0,04 à $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à des distances de répétition comprises entre 16 et 160 \AA .

Ce montage est majoritairement utilisé pour des expériences de diffraction de rayons X sur les phases cristal liquide ainsi que sur les poudres mésoporeuses.

- **phase lamellaire**

La diffraction des rayons X sur les bicouches planes parallèles d'une phase cristal liquide lamellaire conduit à l'apparition de raies de Bragg d'intensité décroissante dont les positions sont définies par $q_0, q_1 = 2 q_0, q_2 = 3 q_0 \dots$ où q_0 est la position de la première raie.

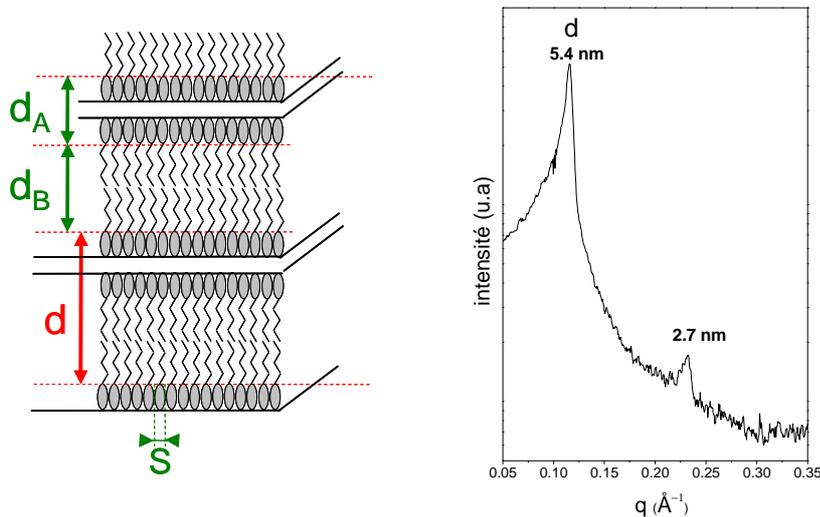


Figure II-6 : Représentation schématique et diffractogramme typique d'une phase cristal liquide lamellaire ($R_7^E(EO)_8$ à 80% dans l'eau).

La réflexion principale provient de la répétition de la distance entre deux bicouches successives. L'intensité et la largeur de cette raie sont fonction de la régularité de l'empilement. Les réflexions secondaires d'intensité moindre correspondent aux différents ordres de diffraction (n) de la loi de Bragg.

La distance de répétition d permet d'accéder aux paramètres structuraux décrivant la phase lamellaire étudiée, tels que la surface par tête polaire (S) et l'épaisseur hydrophile (d_A) ou hydrophobe (d_B) (Figure II-6) (Annexe 2).

- **phase hexagonale**

La diffraction du faisceau de rayons X par une phase cristal liquide hexagonale conduit à l'apparition de raies de Bragg d'intensités décroissantes dont les positions sont définies par q_0 ,

$$q_1 = \sqrt{3} q_0, q_2 = 2q_0, q_3 = \sqrt{7} q_0 \dots$$

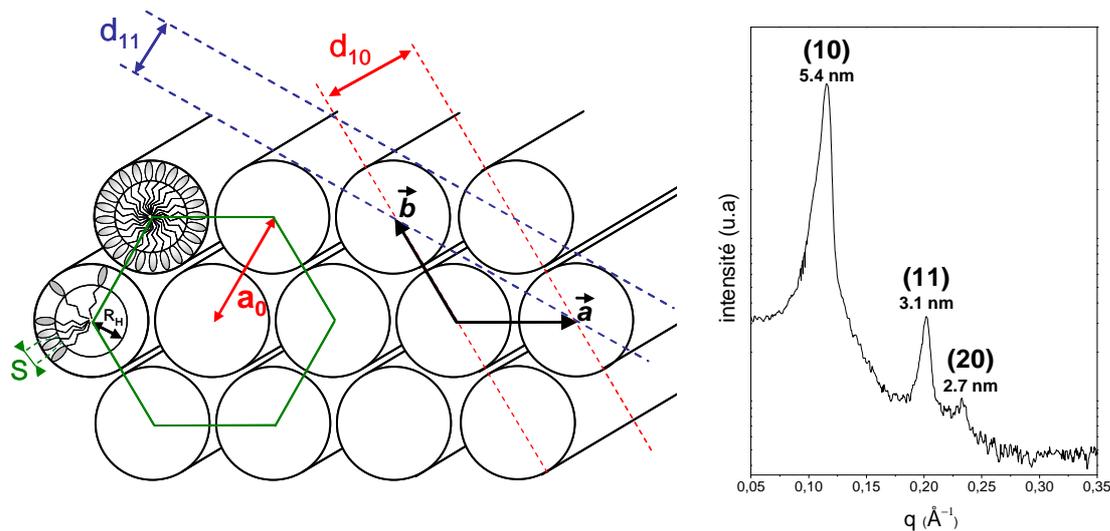


Figure II-7 : Représentation schématique et diffractogramme typique d'une phase cristal liquide hexagonale ($R_6^F(\text{EO})_{11}$ à 60% dans l'eau).

Ces réflexions principales et secondaires sont dues à la diffraction du faisceau incident sur les différents plans de la structure bidimensionnelle hexagonale définis sur la Figure II-7.

Par des considérations géométriques et connaissant les volumes partiels des parties hydrophobe et hydrophile du tensioactif, il est également possible de calculer à partir de la distance répétition les paramètres structuraux définissant la phase hexagonale tels que le rayon hydrophobe R_H ainsi que la surface par tête polaire S (Annexe 2).

- **phases cubiques**

Contrairement aux phases lamellaires et hexagonales dont la diffraction du faisceau de rayons X est due à la répétition de plans homogènes, les pics de Bragg d'une phase cubique correspondent à la diffraction du faisceau sur différentes coupes dans la maille cubique. Les clichés de diffraction sont donc plus complexes.

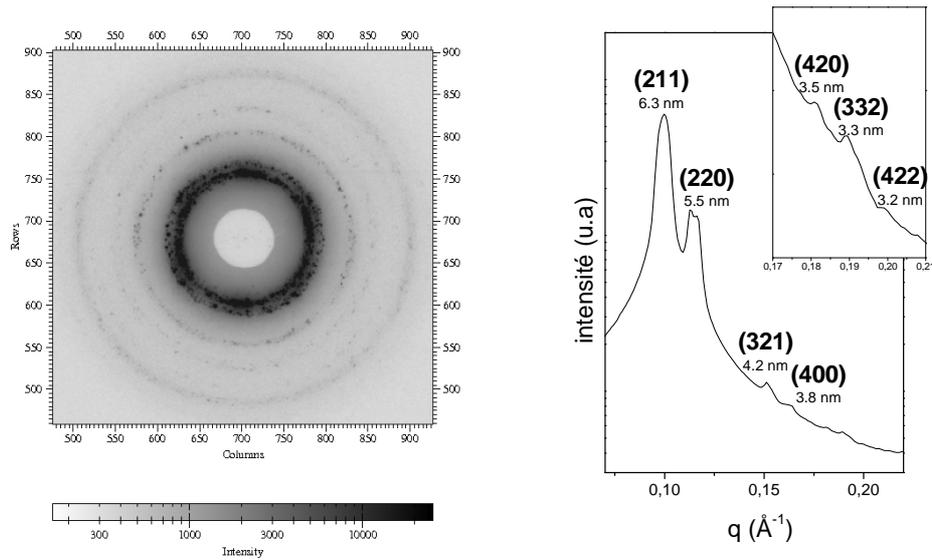


Figure II-8 : Image de diffraction 2D et diffractogramme d'une phase cubique Ia3d.

On note pour une phase cubique (Figure II-8) l'apparition sur les images bidimensionnelles de tâches de diffraction distribuées sur des anneaux concentriques, à la place de tâches réparties sur une seule ligne pour des phases hexagonales et lamellaires bien orientées. Les courbes $I=f(q)$ présentent un nombre de raies important dont l'indexation permet de résoudre la structure du système.

- **matériaux mésoporeux**

La diffraction des rayons X aux petits angles a également été utilisée pour identifier la structure des matériaux mésoporeux. Les matériaux organisés obtenus dans cette étude présentent tous une structure hexagonale analogue aux MCM-41. Le diffractogramme correspondant est donc identique à celui d'une phase cristal liquide hexagonale (Figure II-9A). Le paramètre de maille (a_0) de la structure correspond à la somme du diamètre interne d'un pore et de l'épaisseur de la paroi de silice. Il est calculé à partir de la distance de répétition donnée par le premier pic à partir de la relation : $a_0 = \frac{2d_{10}}{\sqrt{3}}$.

La détermination de la taille des pores par analyse d'adsorption/désorption d'azote permet par une simple soustraction de connaître l'épaisseur de la paroi du matériau, paramètre important dans la caractérisation du matériau car il a une influence importante sur sa stabilité. Des parois épaisses participent à une bonne stabilité du matériau.

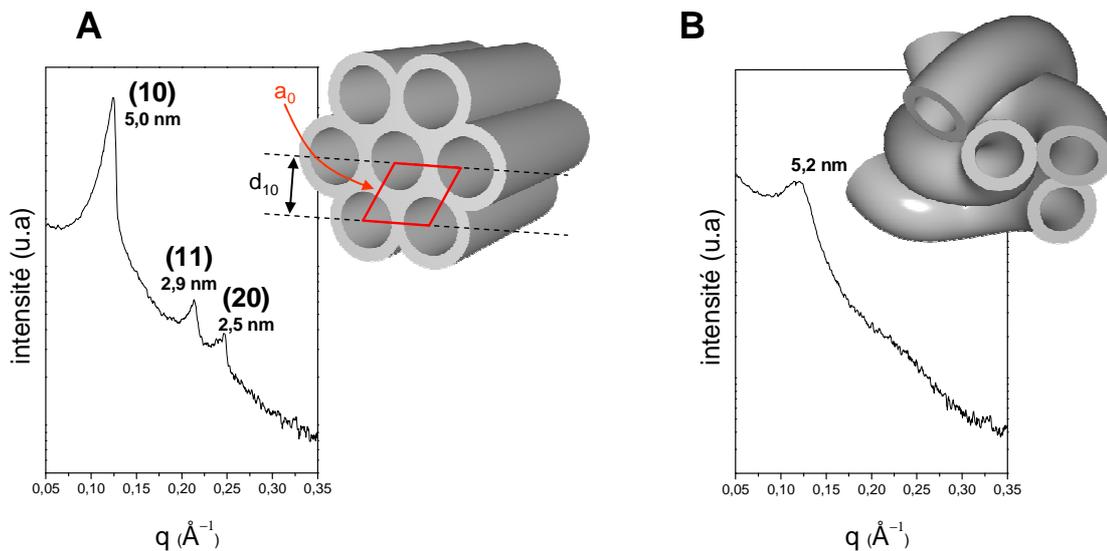


Figure II-9 : Représentation schématique et diffractogramme RX de matériaux mésoporeux de structure hexagonale (A) et vermiforme (B).

Les matériaux présentant un arrangement vermiforme des canaux sont caractérisés par des diffractogrammes constitués d'une seule raie large (Figure II-9B) et par l'absence de réflexion secondaire. La position de cette raie représente la distance moyenne entre les pores.

D.4. Adsorption/désorption d'azote

Les matériaux mésoporeux organisés sont caractérisés, en plus de leur structure, par une surface spécifique élevée et une distribution de la taille des pores étroite comprise entre 2 et 50 nm. Ces propriétés texturales sont mesurées par des méthodes d'adsorption/désorption de gaz et notamment d'azote.

L'adsorption correspond à la fixation de molécules (adsorbables) sous forme de gaz ou de liquide à la surface d'un solide (adsorbant) à ne pas confondre avec les phénomènes d'absorption impliquant une pénétration du composé en volume. La désorption correspond inversement à la libération du composé adsorbé. On distingue deux types d'adsorption selon les interactions entre l'adsorbable et l'adsorbant. La physisorption ou adsorption physique et la chimisorption ou adsorption chimique.

La caractérisation des matériaux poreux est effectuée par adsorption et désorption physique d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) à la surface du composé. La quantité de gaz adsorbé à la surface d'un solide dépend de l'étendue de la surface, de la pression du gaz ainsi que de la température. L'équilibre qui s'établit entre les états gazeux et adsorbé de la

substance adsorbable peut être comparé à l'équilibre existant entre un liquide et sa vapeur. A une température donnée, la quantité d'espèces adsorbées tracée en fonction de la pression d'équilibre (p/p_0) du gaz sur le domaine de pression compris entre 0 et la pression de vapeur saturante, forme l'isotherme d'adsorption. L'allure des isothermes d'adsorption permet dans un premier temps de déterminer qualitativement les propriétés texturales du composé étudié. Les différentes isothermes sont classées selon six types distincts. Seuls deux types particuliers ont été rencontrés dans ce travail : les isothermes de type I caractéristiques des matériaux microporeux et les isothermes de type IV correspondant aux matériaux mésoporeux.

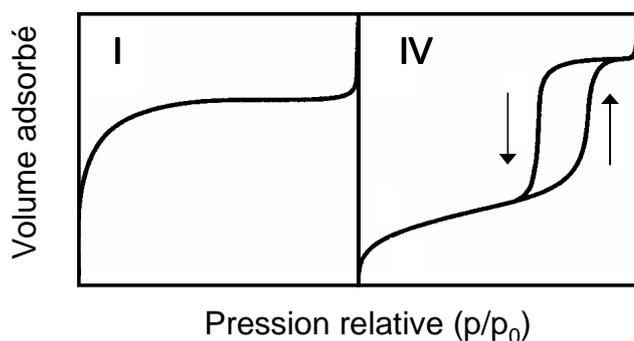


Figure II-10 : Isothermes d'adsorption/désorption de type I et IV.

L'isotherme de type I est caractérisée par une rapide augmentation du volume adsorbé pour de faibles pressions relatives suivie d'un palier de saturation. Cela traduit la présence de micropores dont le remplissage est effectué à des pressions d'autant plus basses que leur taille est faible. L'isotherme de type IV est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbée pour des pressions relatives très faibles correspondant à l'adsorption d'une monocouche. Pour des pressions relatives plus élevées, l'augmentation progressive du volume adsorbé correspond à une adsorption de type multimoléculaire, la couche adsorbée s'épaississant progressivement. A partir d'une certaine pression, l'augmentation plus rapide du volume adsorbé traduit un phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des mésopores qui est suivi par l'apparition d'un palier de saturation. Une boucle d'hystérésis lors de la désorption du gaz est observée sur l'isotherme due au fait que la désorption de l'azote condensée par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible.

L'exploitation de ces isothermes à l'aide d'algorithmes mathématiques permet d'accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et diamètre des pores caractérisant le matériau.

La surface spécifique est calculée à partir du volume de la monocouche (pour des pressions relative faibles) et de la surface occupée par une molécule adsorbée :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} N_a \sigma$$

σ : aire occupée par une molécule adsorbée ($\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ pour N_2 à 77 K)
 V_{mol} = volume molaire du gaz
 N_a = nombre d'Avogadro

Le volume de la monocouche V_m est obtenu à l'aide de l'équation BET (Brunauer, Emmett, Teller).¹⁰⁴

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0}$$

V : volume adsorbé à la pression p

V_m : volume de la monocouche

p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbât

C : constante

La distribution de la taille des pores est obtenue par la méthode BJH (Barett, Jayne et Halenda).¹⁰⁵ Cette théorie est basée sur le phénomène de condensation capillaire qui apparaît dans les mésopores et par l'application de la loi de Kelvin, loi reliant la pression p à laquelle a lieu la condensation au rayon de courbure du ménisque du liquide formé.

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{\gamma V_m}{(r_p - t) RT}$$

γ : tension superficielle à la température T

r_p : rayon du pore

t : épaisseur d'une couche adsorbée

Cette méthode est appliquée à la branche d'adsorption de l'isotherme. Basée sur un calcul itératif, elle permet le calcul de la quantité de gaz adsorbé dans un intervalle de pression défini. A partir de la valeur du rayon poreux en fonction de la pression relative, il est possible d'accéder au volume cumulé sur tous ces intervalles en fonction du rayon poreux qui donne par dérivation la distribution de la taille des pores. Néanmoins, cette méthode a tendance à sous-estimer la taille des pores du matériau d'environ 20%,¹⁰⁶ ce qui ne pose pas de problème majeur pour les études effectuées lors de ce travail qui sont essentiellement comparatives. L'appareillage utilisé est un Micromeritics Tristar 3000. Les échantillons sont préalablement dégazés pendant une nuit à 320°C afin d'éliminer l'eau et le CO_2 physisorbés dans les pores du matériau.

D.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La technique de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'identifier les groupements présents au sein de la matrice de silice, tels que les groupements silanols (liés ou isolés) et les ponts siloxanes Si-O-Si. Sous l'action du rayonnement infrarouge, les liaisons

inter-atomiques entrent en vibration à des longueurs d'onde propres à chaque groupement et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. La longueur d'onde d'absorption dépend en premier lieu de la liaison, mais aussi de l'environnement dans lequel elle se trouve. Ainsi, selon qu'un groupement silanol est lié ou isolé, la longueur d'onde d'absorption de la liaison Si-O est différente.

Les spectres infrarouges ont été collectés en utilisant un équipement Harrick DRA-2CI et une cellule Harrick HVC-DRP. Les poudres mésoporeuses ont été dispersées dans une matrice de KBr (10% en poids) utilisée comme référence. Les échantillons sont ensuite maintenus sous vide à des pressions inférieures à 10^{-4} mbar afin de retirer l'eau physisorbée. Les spectres sont enregistrés en mode réflexion diffuse avec une résolution spectrale fixée à 8 cm^{-1} , un nombre de scans de 50 et un temps d'acquisition de 5 minutes. Les spectres sont présentés en mode pseudo-absorbance $[-\log(R)]$ où R est la réflectance exprimée par le rapport entre la réflectance de l'échantillon (R_e) et celle du KBr (R_r) ($R=R_e/R_r$).

D.6. Microscopies électroniques

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment présentées qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des particules de silice mésoporeuse ainsi que leur état de surface sont obtenus par microscopie électronique à balayage alors que la microscopie électronique à transmission permet une observation en volume du matériau.

- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. Dans notre cas, la surface est préalablement rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche d'or. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont collectés et le signal électrique qui en résulte permet, après traitement, de restituer une image de la surface balayée.

Les appareils utilisés dans cette étude sont des microscopes de marque HITACHI, modèles S-2500 et S-4800 du service commun de microscopies électroniques et de microanalyses X de l'UHP Nancy 1.

- Microscopie électronique à transmission (MET)

L'image obtenue par microscopie électronique à transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmis au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image. Cette technique permet d'observer l'arrangement local des canaux des matériaux et ne peut donc pas se substituer à la diffraction des rayons X qui donne une vue globale de la structure des composés. Le microscope utilisé est un Philips CM20 utilisé à 200 keV.

Chapitre III. Etudes des propriétés de systèmes à base de tensioactifs fluorés et hydrogénés : Relation avec les caractéristiques des matériaux mésoporeux.

III.A. Etude des systèmes à base de $R_6^F(EO)_{11}$	58
A.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique	58
A.2. Système binaire $R_6^F(EO)_{11}$ /eau : Comparaison avec le système hydrogéné analogue $R_{12}^H(EO)_{12}$ /eau	60
A.3. Discussion.....	64
A.4. Système ternaire $R_6^F(EO)_{11}$ /eau/huile fluorée.....	67
III.B. Systèmes mixtes	72
B.1. Système mixte $R_6^F(EO)_{11}$ / $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau.....	72
B.2. Autres systèmes mixtes $R_m^F(EO)_n$ / $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau	82
III.C. Effet de la courbe de point de trouble	92
C.1. Ajouts de sels.....	94
C.2. Ajout d'un tensioactif	102
III.D. Conclusion.....	104
III.E. Etude structurale des micelles fluorées et suivi in situ de la formation de la mésophase hybride	108
E.1. Diffusion des neutrons aux petits angles - SANS	109
E.2. Suivi in-situ de la formation de la mésophase hybride par SAXS	120

Chapitre III. Etude des propriétés de systèmes à base de tensioactifs fluorés et hydrogénés : Relation avec les caractéristiques des matériaux mésoporeux.

Le mécanisme d'auto assemblage (CTM) a été exploité pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Dans le but de mieux comprendre ce mécanisme et d'identifier les paramètres clés qui induisent l'organisation du matériau, une étude systématique a été réalisée en utilisant des tensioactifs non ioniques de type $C_m(EO)_n$ à chaînes hydrophobes fluorées et hydrogénées. Dans ce chapitre est développé l'étude des relations entre les propriétés physico-chimiques de ces tensioactifs telles que comportement de phase, structure des SMO formés dans l'eau et les caractéristiques des matériaux mésoporeux, notamment en terme de structure et de texture. Différents systèmes à base de composés hydrogénés et fluorés ont été étudiés, éventuellement en présence d'additifs, afin de déterminer en particulier l'influence des longueurs des chaînes hydrophobes, hydrophiles, de la stabilité de la phase micellaire en température sur la nature des mésostructures synthétisées.

Cette étude a débuté par la caractérisation d'un tensioactif à chaîne fluorocarbonée noté $R_6^F(EO)_{11}$ et de son équivalent hydrogéné en terme d'hydrophobie $R_{12}^H(EO)_{12}$. L'étude de leur comportement de phase dans l'eau, en présence éventuelle d'additif, ainsi que de leur utilisation comme agent structurant pour la préparation de matériaux mésoporeux ont permis d'avancer certaines hypothèses quant à la relation entre leurs propriétés et les caractéristiques des matériaux mésoporeux. De nombreux autres systèmes ont ensuite été étudiés afin de confirmer ces corrélations. Cependant, les spécificités propres de chacun de ces nouveaux systèmes ont permis de mettre en évidence l'influence d'autres paramètres. Une proposition de hiérarchisation de ces paramètres sera présentée à la fin de ce chapitre. En complément, avec l'appui de deux systèmes fluorés, l'étude structurale des micelles, par des méthodes de diffusion des neutrons et des rayons X, a également été considérée, d'une part en absence de silice et d'autre part lorsqu'elles sont mises en contact avec le précurseur inorganique.

III.A. Etude des systèmes à base de $R_6^F(EO)_{11}$

Cette partie décrit la caractérisation physico-chimique des systèmes à base d'un tensioactif non ionique fluoré de formule $C_6F_{13}C_2H_4(OC_2H_4)_{11}OH$ noté $R_6^F(EO)_{11}$ utilisé pour la préparation de matériaux mésoporeux.

A.1. Détermination de la Concentration Micellaire Critique

La concentration micellaire critique est un paramètre important pour caractériser un tensioactif. En effet, la CMC permet d'évaluer le caractère plus ou moins hydrophile d'un amphiphile. De plus, la préparation des matériaux mésoporeux, par le mécanisme CTM, nécessite que le tensioactif forme des micelles directes dans l'eau. Il est donc nécessaire de déterminer la concentration de tensioactif à partir de laquelle les micelles sont formées. La concentration micellaire critique est obtenue à partir de l'intersection des deux droites caractérisant la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif (Figure III-1). La CMC mesurée pour ce système à 20°C est de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

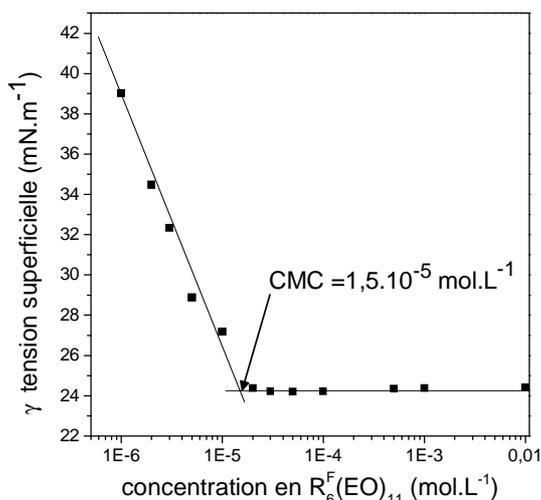


Figure III-1 : Evolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif pour le tensioactif $R_6^F(EO)_{11}$ à 20°C.

Cette valeur semble anormalement faible. Selon la relation (1), établie auparavant au laboratoire pour des composés de type $C_m(CF_2)_{m-1}(CH_2)_x(OC_2H_4)_nOH^{15}$ et qui prend en compte la contribution de chaque groupe constituant le tensioactif ainsi que l'interaction entre chacun de ces groupes, la CMC devrait être de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\ln \text{CMC} = -1,2 - 1,208 \cdot x - 2,18 \cdot (m-1) + 0,08 \cdot n + 0,015 \cdot n(m-1) \quad (1)$$

Nous pouvons noter que le $R_6^F(EO)_{11}$ fait partie d'une série de tensioactifs commercialisés par Dupont et que, quelles que soient les longueurs de chaînes, les valeurs de CMC sont comparables (Annexe 1). Cette différence entre les valeurs expérimentales et attendues peut être expliquée par la présence de longues chaînes dans chacun des composés et le phénomène de micellisation est alors avancé. La tension superficielle mesurée après la CMC est égale à 24 mN.m^{-1} , valeur sensiblement élevée pour des composés fluorés. L'équation de la droite permet d'estimer la concentration surfacique en tensioactif Γ_{TA} d'après la relation :

$$\Gamma_{TA} = \frac{1}{2,3 \cdot RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \log C_{TA}} \quad (2) \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ T = 293 \text{ K} \end{array}$$

Cette concentration est égale à $2,25 \cdot 10^{-10}$ moles de tensioactif par cm^2 . A partir de ce résultat, il est possible d'accéder à la surface par tête polaire des molécules tensioactives adsorbées à

$$\text{l'interface eau/air par la relation : } \sigma = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{TA}} = 74 \text{ \AA}^2 \quad (3)$$

Cette valeur relativement élevée est due à la taille importante de la partie hydrophile composée en moyenne de 11 motifs oxyéthyléniques. Une étude effectuée au laboratoire a permis d'établir une relation entre la surface par tête polaire à l'interface air/eau et la taille de la partie polaire du tensioactif pour une série de composés fluorés de type $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_n$:

$$\sigma = A_0 \cdot (n+1)^{(1/2)} \text{ avec } A_0 = 17,1 \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad (4)$$

D'après cette relation, la surface par tête polaire d'un tensioactif de formule $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_{11}$ est estimée à 59 \AA^2 . La différence entre les valeurs calculée et expérimentale peut s'expliquer cette fois en considérant la chaîne hydrophile qui est constituée de motifs oxyéthyléniques. Le nombre de motifs est centré sur 11, mais la présence de chaînes avec un nombre plus grand de motifs (OC_2H_4) participe sans doute à l'augmentation de la surface par tête polaire.

A.2. Système binaire $R_6^F(EO)_{11}$ /eau : Comparaison avec le système hydrogéné analogue $R_{12}^H(EO)_{12}$ /eau

2.1. Comportement de phase

Le diagramme de phase binaire du système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau est présenté sur la Figure III-2A. Les traits représentent les limites des différents domaines de phase. Ce diagramme a été établi entre 10 et 60°C dans toute la gamme de concentration en tensioactif.

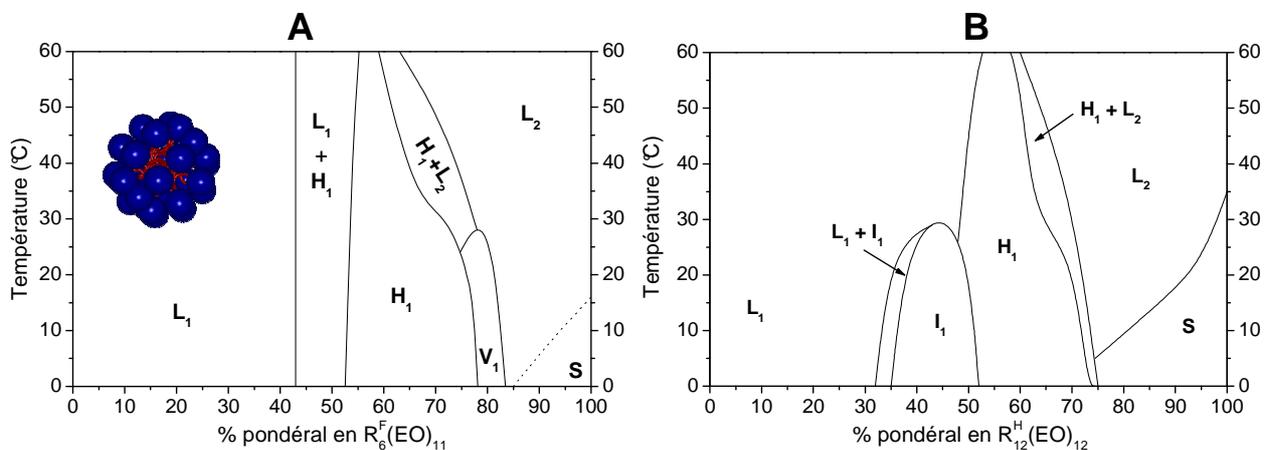


Figure III-2 : Diagrammes de phase des systèmes $R_6^F(EO)_{11}$ /eau et $R_{12}^H(EO)_{12}$ /eau.

Ce diagramme est caractéristique d'un tensioactif à caractère hydrophile. Il présente un large domaine micellaire très stable en température pour des concentrations en tensioactifs inférieures à 43%. Dans le domaine plus riche en tensioactif, une phase cristal liquide de structure hexagonale est formée. Cette phase est limitée par deux domaines biphasiques. L'augmentation de la teneur en tensioactif conduit à la formation d'un fin domaine de phase

cubique (entre 78 et 82% en tensioactif) fondant à 30°C. A très forte concentration en tensioactif, les cristaux liquides font place à une phase micellaire inverse.

En comparaison, le système à base du tensioactif hydrogéné $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$ noté $R_{12}^H(EO)_{12}$, qui peut-être considéré comme l'analogue du tensioactif fluoré $R_6^F(EO)_{11}$ en prenant en compte la différence d'hydrophobie des chaînes hydrocarbonée et fluorocarbonée ($1 CF_2 = 1,7 CH_2$)¹⁵ a été étudié. Son comportement de phase est très similaire à celui du $R_6^F(EO)_{11}$ (Figure III-2B). Un large domaine micellaire stable en température est présent pour des concentrations en tensioactif pouvant aller jusqu'à 50%. La phase cristal liquide majoritaire est également la phase hexagonale et une phase cubique existe à des plus faibles concentrations en tensioactif que la phase hexagonale, contrairement au système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau. Cette phase fond pour des températures proches de 30°C. La séquence de phase observée pour ce tensioactif est similaire à celle décrite dans la littérature pour le $C_{12}(EO)_{12}$ pur dont les longueurs de chaînes sont parfaitement définies.^{4,107}

Les structures des phases cubiques ont été déterminées par diffraction des rayons X. La position relative des raies de diffraction permet d'identifier leurs groupes d'espace.

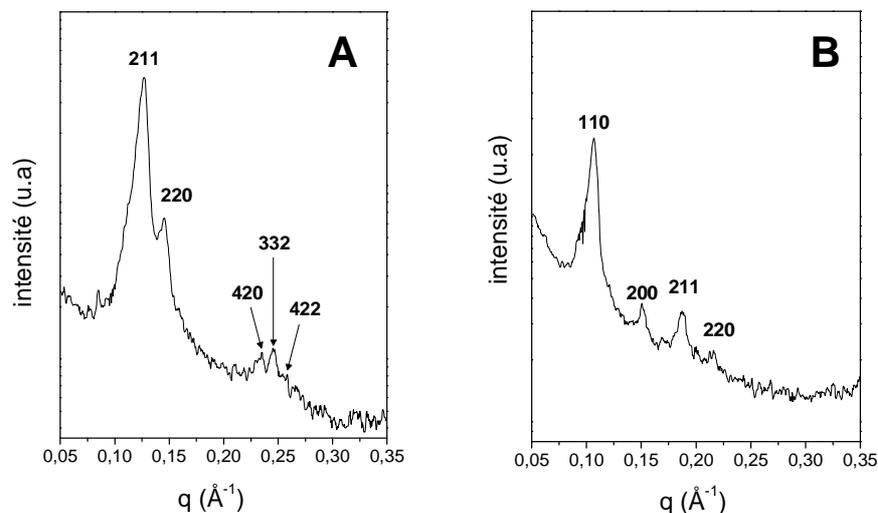


Figure III-3 : Diffractogrammes SAXS des phases cubiques des systèmes (A) $R_6^F(EO)_{11}$ /eau (80% en tensioactif, 4°C) et (B) $R_{12}^H(EO)_{12}$ /eau (45% en tensioactif, 20°C).

Les rapports des distances de répétition de la phase cubique formée par le système fluoré ($1, \sqrt{4/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}$ et $\sqrt{4}$) sont caractéristiques du groupe d'espace $Ia3d$ (phase cubique bicontinue), tandis que ceux correspondant à la phase cubique hydrogénée ($1, \sqrt{2}, \sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$) sont typiques du groupe d'espace $Im3m$ (phase cubique micellaire).²

La phase hexagonale du système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau et en particulier l'effet de son gonflement par l'eau a été caractérisé par SAXS. Sur tout le domaine, les spectres présentent les trois raies 10, 11 et 20 caractérisant la phase hexagonale et pour déterminer les paramètres structuraux, la distance de Bragg (d_{10}) est relevée sur les diffractogrammes. La distance de répétition de la phase cristal liquide a ensuite été reportée en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif (α) (Figure III-4A).

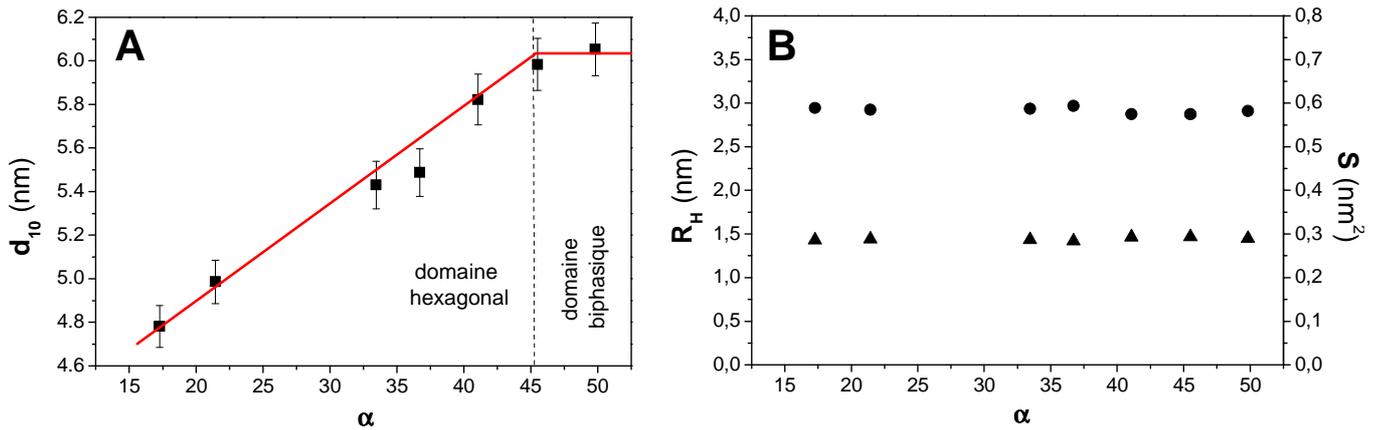


Figure III-4 : Paramètres structuraux de la phase hexagonale : (A) variation de la distance de répétition (d_{10}) et (B) rayon hydrophobe (R_H) (\blacktriangle) et surface par tête polaire (S) (\bullet) en fonction de α à 20°C.

On note tout d'abord que la distance de répétition augmente linéairement avec α jusqu'à une valeur égale à 45 (qui correspond à un pourcentage en tensioactif de 52,5%). Au-delà, la distance de répétition reste constante indiquant que l'eau ne s'incorpore plus dans la phase hexagonale, le système devient alors biphasique. Cette augmentation est due à l'hydratation des têtes polaires et à la formation du film d'eau entre les têtes polaires qui s'épaissit.

A l'aide de considérations géométriques, il est possible de déterminer les valeurs du rayon hydrophobe R_H ainsi que de la surface par tête polaire S (Figure III-4B) à partir de la distance de répétition grâce aux relations suivantes (cf. Annexe 2) :

$$\frac{V_B}{V_{TA} + \alpha V_e} = \frac{\pi\sqrt{3}R_H^2}{2d_{10}^2} \quad \text{et} \quad S = \frac{2V_B}{R_H N_A} \quad \text{avec}$$

V_{TA} : volume molaire du tensioactif = 727 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_E : volume molaire de l'eau = 18 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_B : volume molaire hydrophobe = 253 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 α : nombre de molécules d'eau par molécule de TA

Les valeurs expérimentales de d_{10} conduisent à un rayon hydrophobe constant dans tout le domaine de la phase hexagonale et égal à environ 1,45 nm \pm 0,02 nm. La valeur de R_H permet de déduire la conformation prise par les chaînes hydrophobes du tensioactif au sein de la mésophase. La longueur d'une chaîne carbonée en C_8 (6 carbones fluorés et 2 carbones

hydrogénés du groupement espaceur) totalement étendue étant de 1,2 nm, les chaînes hydrophobes sont donc étendues au maximum. La surface par tête polaire, quant à elle, demeure constante et égale à environ $0,58 \text{ nm}^2 \pm 0,01 \text{ nm}^2$.

Concernant la phase hexagonale formée par le tensioactif hydrogéné, les valeurs du rayon hydrophobe et de la surface par tête polaire sont évaluées à respectivement $1,13 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$ et $0,44 \text{ nm}^2 \pm 0,01 \text{ nm}^2$. La longueur d'une chaîne en C_{12} étant évaluée à 1,8 nm, nous pouvons en déduire que les chaînes hydrophobes sont en conformation semi-étendue au sein de la phase hexagonale hydrogénée.

2.2. Préparation de matériaux mésoporeux

Les deux tensioactifs étudiés forment chacun une phase micellaire directe dans le domaine riche en eau. Ils ont été utilisés pour la synthèse de matériaux poreux *via* le mécanisme CTM. Ces matériaux ont été préparés à partir de solutions micellaires à différentes concentrations en tensioactif et à pH 2. La température du mélange a été fixée à 40°C et la quantité de TMOS introduite correspond à un rapport molaire tensioactif/TMOS égal à 0,5. Le traitement hydrothermal est effectué pendant 24 heures à 80°C .

Pour les deux systèmes, quelle que soit la concentration en tensioactif, la présence d'une seule raie large sur les diffractogrammes indique un arrangement vermiforme des canaux du matériau (Figure III-5). La distance de répétition caractérisant une distance de corrélation est constante et vaut environ 4,8 nm et 5,1 nm pour les matériaux issus respectivement du système fluoré et du système hydrogéné.

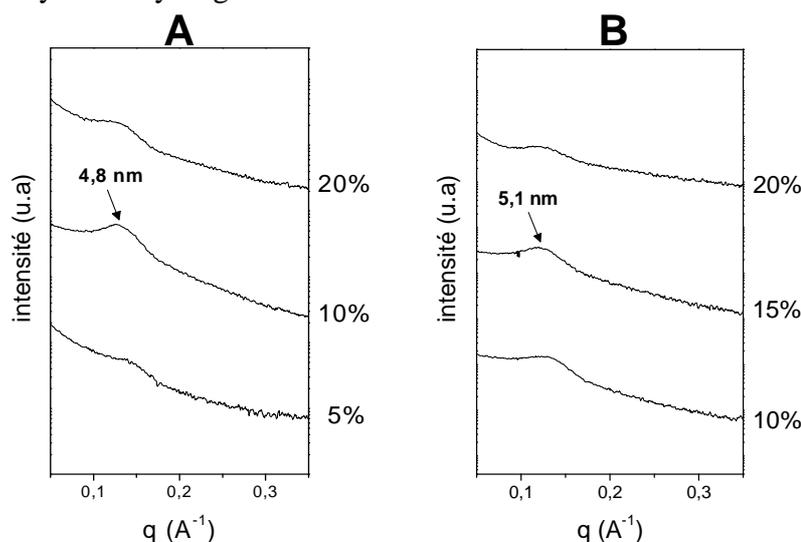


Figure III-5 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir de solutions micellaires de (A) $\text{R}_6^{\text{F}}(\text{EO})_{11}$ et (B) $\text{R}_{12}^{\text{H}}(\text{EO})_{12}$ à différentes concentrations en tensioactif.

L'isotherme d'adsorption du matériau préparé à partir d'une solution micellaire à 10% en tensioactif fluoré (Figure III-6Aa) ne présente pas de saut de condensation capillaire. Elle est caractéristique d'un matériau dont la porosité est à la limite des domaines micro- et mésoporeux. Ceci est confirmé par la distribution de la taille des pores (Figure III-6Ab) qui présente un maximum à 2,1 nm. La surface spécifique est quand à elle égale à $1020 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De plus, le volume poreux est faible et égal à $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Les propriétés texturales des matériaux issus du système hydrogéné sont similaires (Figure III-6B). L'isotherme est également intermédiaire entre les types I et IV et son analyse donne un diamètre de pores de 2,2 nm, une surface spécifique élevée supérieure à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume poreux faible d'environ $0,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

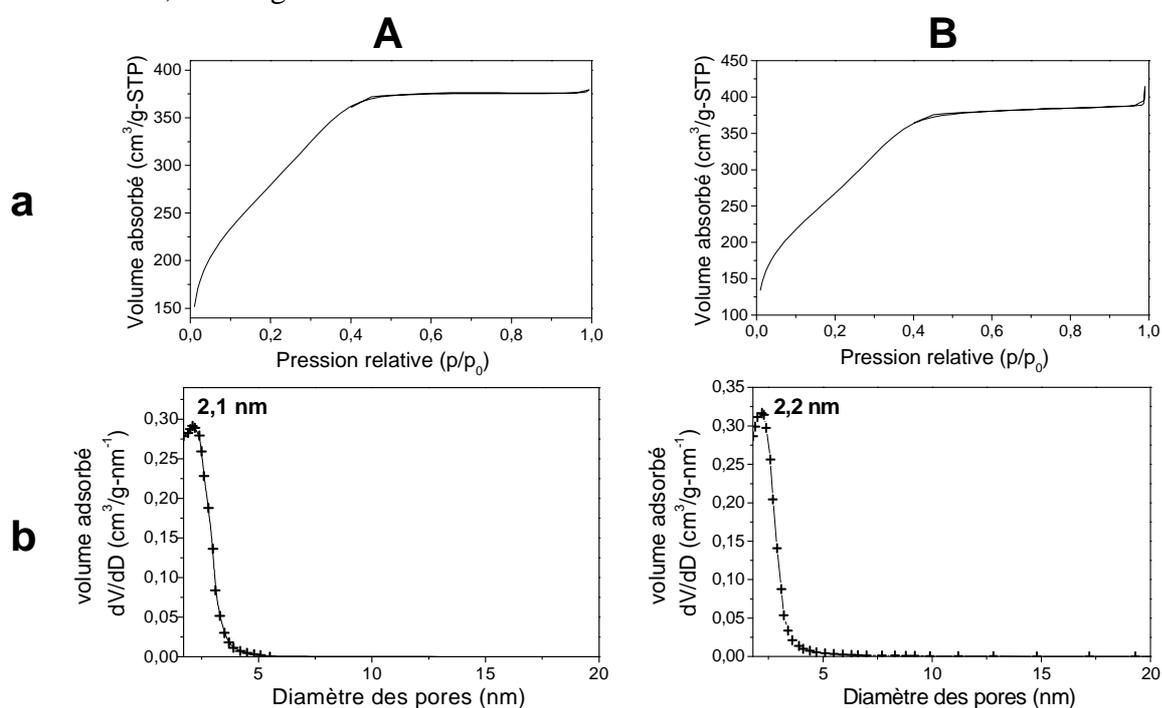


Figure III-6 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et distributions de la taille de pores (b) des matériaux obtenus à partir de solutions micellaires de (A) $R_6^F(EO)_{11}$ (10% en tensioactif) et (B) $R_{12}^H(EO)_{12}$ (15% en tensioactif).

A.3. Discussion

La caractérisation de ces deux tensioactifs confirme leur caractère hydrophile par la présence sur les diagrammes de phase d'un large domaine micellaire sans courbe de point de trouble et d'une phase cristal liquide hexagonale. Ces deux composés, formant des micelles directes dans l'eau, ont été utilisés pour préparer des matériaux mésoporeux par le biais du mécanisme

d'autoassemblage coopératif CTM. Dans les deux cas, les matériaux obtenus ne présentent pas un arrangement régulier des canaux de silice, mais plutôt une structure vermiforme analogue aux composés de la famille des MSU.²⁸ Néanmoins, malgré une porosité faible, les surfaces spécifiques sont élevées.

Selon les données de la littérature, des corrélations, notamment à partir des valeurs de CMC ou encore à partir de considérations volumiques, ont été proposées pour expliquer l'absence ou la présence d'organisation des matériaux mésoporeux. C'est ainsi que Yu *et al.*, d'après une étude basée sur l'utilisation de copolymères à blocs, avancent l'idée qu'un amphiphile présentant une CMC inférieure à 20 mg.mL^{-1} permet l'obtention de matériaux organisés, tandis qu'avec des tensioactifs présentant une CMC supérieure à cette valeur, seuls des matériaux désordonnés sont obtenus.¹⁰⁸ Concernant les composés étudiés dans ce travail, le tensioactif fluoré $\text{R}_6^{\text{F}}(\text{EO})_{11}$ présente une CMC égale à $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $13,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg.mL}^{-1}$ et conduit à la formation de matériaux désordonnés. L'échelle établie par les auteurs ne semble donc pas être appropriée pour ce type de tensioactif. De fait, le système à base de $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_9\text{OH}$ [$\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$] conduit à des mésosstructures hexagonales, alors que ce tensioactif a une CMC égale à $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($14,8 \cdot 10^{-3} \text{ mg.mL}^{-1}$).⁷⁷ Les valeurs de la concentration micellaire critique ne semblent donc pas être un paramètre universel pour relier les propriétés des tensioactifs à la structure des matériaux mésoporeux. Toutefois, puisque la relation est établie pour les copolymères à blocs du type polyoxyéthylène/polyoxybutylène ($\text{EO}_m\text{BO}_n\text{EO}_m$), il est peut être possible de trouver une échelle pour chaque série de tensioactifs.

D'un autre point de vue, Stucky *et al.* ont introduit le concept de contrôle de la structuration des matériaux par la variation du rapport entre les volumes de la partie hydrophile (V_A) et la partie hydrophobe (V_B) du tensioactif.¹⁰⁹ En utilisant des mélanges de tensioactifs non ioniques de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ ($n = 12, 16$ et 18 et x compris entre 2 et 23), ils ont établi une corrélation entre la valeur du rapport V_A/V_B du tensioactif et la mésosstructure obtenue. Les composés qui présentent une valeur de V_A/V_B comprise entre 0,5 et 1 conduisent à la formation de structures lamellaires. Des matériaux de symétrie hexagonale bi- et tri-dimensionnelle sont produits pour des rapports respectifs compris entre 1,0-1,7 et 1,2-2. Enfin, des structures cubiques sont obtenues pour des valeurs de V_A/V_B supérieures à 2 correspondant à des composés très hydrophiles. On peut remarquer que selon la Figure III-7 tirée des travaux de Stucky, l'échelle varie en fonction de la taille de la chaîne hydrophobe du tensioactif.

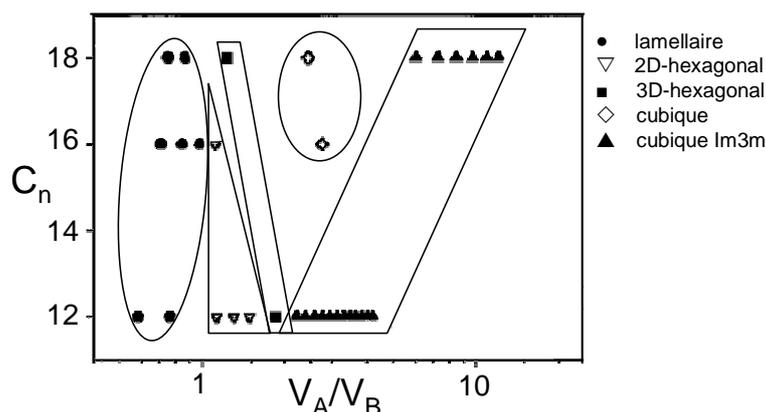


Figure III-7 : Relation entre le rapport V_A/V_B et les mésostructures obtenues, adapté de¹⁰⁹.

Sur la base de cette règle, on note que le système à base de $R_{12}^H(EO)_{12}$ ne permet pas d'obtenir un matériau organisé, le rapport V_A/V_B étant trop élevé. Ce rapport, évalué à 2,41, a été calculé à partir des densités et masses molaires des parties hydrophiles et hydrophobes du tensioactif (*cf.* annexe 1). Par ailleurs, dans le cas des travaux de Stucky, le matériau vermiforme préparé avec un composé qui a le même rapport V_A/V_B correspond à un mélange de tensioactifs et, de plus, les conditions de synthèses sont différentes des nôtres.

Le tensioactif fluoré $R_6^F(EO)_{11}$ conduit aussi à des matériaux désordonnés et dans ce cas la valeur du rapport V_A/V_B est égale à 1,89. En se rappelant que du point de vue de l'hydrophobie les composés $R_6^F(EO)_{11}$ et $R_{12}^H(EO)_{12}$ sont à peu près équivalents, nous pouvons donc considérer le rapport V_A/V_B de la série des tensioactifs hydrogénés qui ont une chaîne en C_{12} . Ce rapport doit être compris entre 1,0 et 1,7 pour obtenir des matériaux de structures hexagonales. La formation de matériaux vermiformes avec ces deux systèmes est donc en accord avec l'échelle établie par ces auteurs.

Ce concept a aussi permis à Zhao *et al.* d'expliquer l'obtention de matériaux mieux structurés lorsque le triméthylbenzène est additionné à des solutions de $CF_3(CF_2)_5(OC_2H_4)_{14}OH$.⁸⁹ En effet, l'augmentation du degré de structuration est due, selon les auteurs, à une diminution du rapport moyen V_A/V_B de 1,9 à 1,4 du fait de la présence des molécules de TMB entre les chaînes des tensioactifs. Toutefois, les auteurs rapportent que ces matériaux doivent être synthétisés à haute température pour obtenir une structure hexagonale. En effet, les analyses par diffraction des rayons X mettent en évidence que la même synthèse effectuée à température ambiante conduit à des matériaux moins bien structurés. A l'inverse de Stucky, il faut noter que dans ce cas, les auteurs ne prennent pas en considération la taille de la chaîne hydrophobe.

De plus, les expériences conduites auparavant au laboratoire avec le système mixte $R_8^F(EO)_9/R_{12}^H(EO)_8$ n'ont pas permis de valider la règle établie par Stucky *et al.*⁹³ En fonction de la proportion de tensioactif hydrogéné dans le mélange, le rapport V_A/V_B varie entre 1,4 et 1,7, et ce domaine selon Stucky doit correspondre à des matériaux de structure hexagonale. Or, des matériaux présentant un arrangement vermiforme des canaux ont été obtenus lorsque le tensioactif hydrogéné est majoritaire dans le mélange. L'échelle décrite par Stucky ne semble donc pas s'appliquer à tous les systèmes. Cette conclusion est appuyée par l'étude d'Esquena *et al.* décrite dans le chapitre I p.34.⁹¹ En effet, seul le tensioactif fluoré de la série étudiée qui comporte dix motifs oxyéthyléniques permet de préparer une mésosstructure hexagonale, les autres composés conduisant uniquement à des arrangements vermiformes des canaux, alors que selon Stucky, d'autres mésosstructures auraient dû être préparées.

A.4. Système ternaire $R_6^F(EO)_{11}$ /eau/huile fluorée

Des expériences réalisées au laboratoire ont mis en évidence que l'ajout d'une huile fluorée dans des micelles de tensioactif fluoré a pu conduire à la structuration de matériaux mésoporeux.⁸⁰ Par ailleurs l'équipe de Xiao a montré que l'ajout de TMB dans des micelles fluorées produit un plus haut degré de structuration des matériaux.⁸⁹ Toujours en référence à la règle de Stucky, les auteurs expliquent ce résultat par une diminution de la valeur du rapport V_A/V_B avec l'addition du composé apolaire. Dans notre cas, la solubilisation de la perfluorodécane ($C_{10}F_{18}$) dans le système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau a été étudiée pour examiner l'éventuel effet de structuration des matériaux. L'augmentation de la taille des pores par un effet de gonflement des micelles⁹⁶ ou de la mésophase hybride⁷⁸ sera également considéré.

4.1. Comportement de phase

Le diagramme de phase ternaire du système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau/PFD est présenté sur la Figure III-8. Seuls les domaines limités à 30% en huile ont été étudiés.

On remarque que la perfluorodécane (PFD) ne s'incorpore pas ou très peu (moins de 1% en poids) dans les micelles de $R_6^F(EO)_{11}$. Néanmoins, elle est solubilisée au sein de la phase hexagonale jusqu'à un pourcentage proche de 20% en poids. De plus, il apparaît une phase

cristal liquide de structure cubique entre 17 et 30% en PFD pour des rapports eau/ $R_6^F(EO)_{11}$ compris entre 0,6 et 1, mais sa symétrie n'a pas été déterminée. Ce diagramme a aussi été établi à 40°C et présente les mêmes séquences de phase, mais chacune de ces phases incorpore un peu moins d'huile.

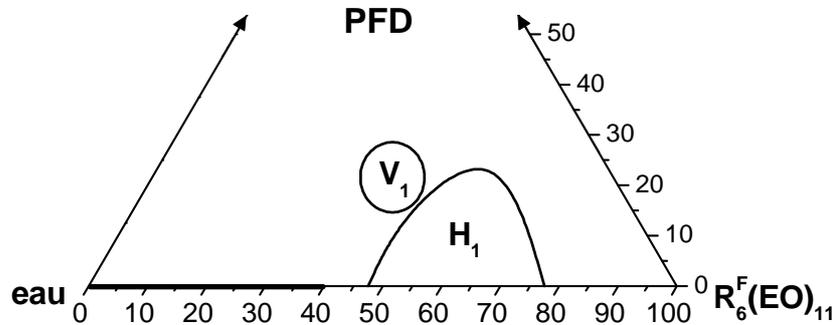


Figure III-8 : Diagramme de phase ternaire du système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau/PFD à 20°C.

Nous avons étudié l'évolution des paramètres structuraux de la phase hexagonale en fonction de l'incorporation de l'huile. Ainsi, la distance de Bragg, le rayon hydrophobe et la surface par tête polaire ont été déterminés en fonction de β , le nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif pour différents rapports eau/tensioactif (R) afin de couvrir tout le domaine de la phase hexagonale. La Figure III-9A montre les résultats obtenus pour le rapport 0,42. L'augmentation de la distance de répétition de la structure prouve que l'huile est solubilisée au sein de la phase cristal liquide. Au-delà de 20% en PFD, correspondant à une valeur de β égale à 0,7, cette distance demeure constante, ce qui signifie que l'huile ne s'incorpore plus dans la phase hexagonale

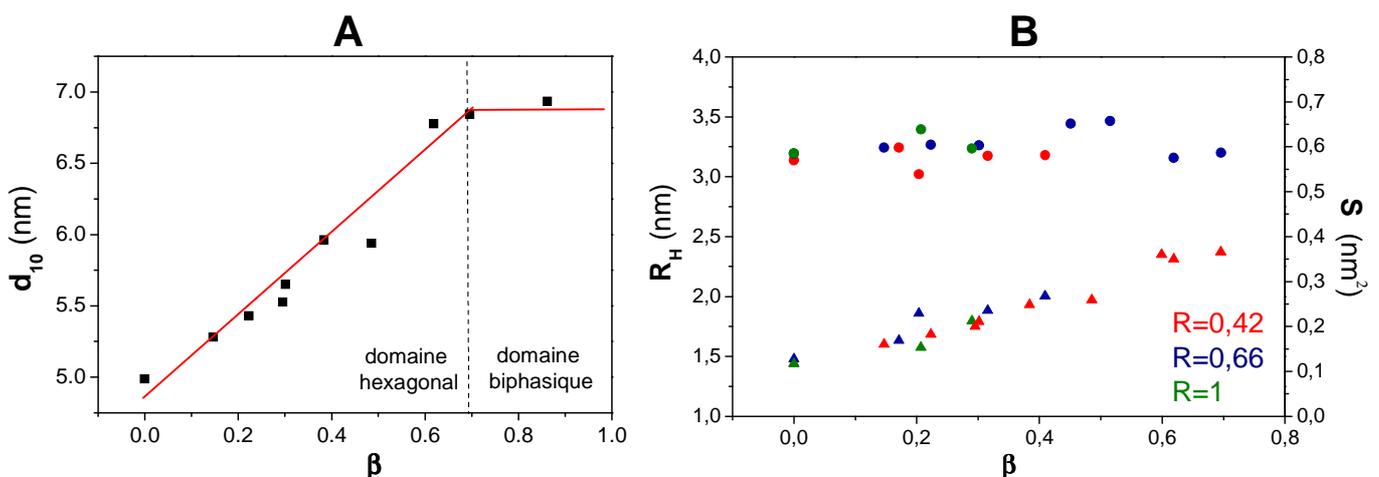


Figure III-9 : Paramètres structuraux de la phase hexagonale : (A) variation de la distance de répétition pour un rapport eau/ $R_6^F(EO)_{11}$ $R = 0,42$, (B) rayon hydrophobe R_H (\blacktriangle) et surface par tête polaire S (\bullet) pour trois rapports R en fonction de β à 20°C.

Le rayon hydrophobe ainsi que la surface par tête polaire sont calculés à partir des équations décrites p.62 en prenant en compte le nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif (β).

$$\frac{V_B + \beta V_H}{V_{TA} + \alpha V_e + \beta V_H} = \frac{\pi\sqrt{3}R_H^2}{2d_{10}^2} \quad \text{et} \quad S = 2 \frac{V_B + \beta V_H}{R_H N_A} \quad \text{avec} \quad V_H : \text{volume molaire de la PFD} = 237 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

La Figure III-9B met en évidence une augmentation linéaire du rayon hydrophobe R_H des cylindres par ajout de perfluorodécane dans le système et ceci pour les trois rapports eau/tensioactif étudiés. Par conséquent, la surface par tête polaire reste constante et égale à environ 0,60 nm², valeur proche de celle trouvée dans le système binaire. L'huile forme donc un cœur au sein de la structure et l'effet de pénétration des molécules de PFD entre les chaînes hydrophobes du tensioactif est très limité. Le rayon hydrophobe et le cœur d'huile augmente de 1,45 nm (en absence d'huile) à une valeur proche de 2,4 nm lorsque la phase est saturée en huile.

4.2. Matériaux mésoporeux

Après avoir établi le diagramme de phase du système ternaire et caractérisé la phase cristal liquide hexagonale, des matériaux mésoporeux ont été préparés avec ce système dans des conditions identiques à celles employées avec le système sans huile (*cf.* p.63 ; pH2, R = 0,5 et traitement hydrothermal effectué pendant 24 heures à 80°C). Le rapport eau/tensioactif a été fixé à 9 (ce qui correspond à un pourcentage de 10% en $R_6^F(\text{EO})_{11}$ en absence d'huile). La Figure III-10A montre les diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système ternaire $R_6^F(\text{EO})_{11}$ /eau/PFD pour différents pourcentages en PFD. On note qu'aucun matériau organisé n'a été obtenu, seul une raie large est présente sur les spectres, caractérisant un arrangement vermiforme des canaux.

L'ajout de l'huile fluorée n'a donc pas permis d'organiser les matériaux. Néanmoins, on note une augmentation de la distance de corrélation avec l'augmentation du pourcentage en PFD dans le système (Figure III-10B), preuve que l'huile fluorée agit comme un agent gonflant. Cette distance augmente de 4,8 nm en absence de PFD à 5,7 nm pour l'ajout de 10 % en poids d'huile dans le système $R_6^F(\text{EO})_{11}$ /eau.

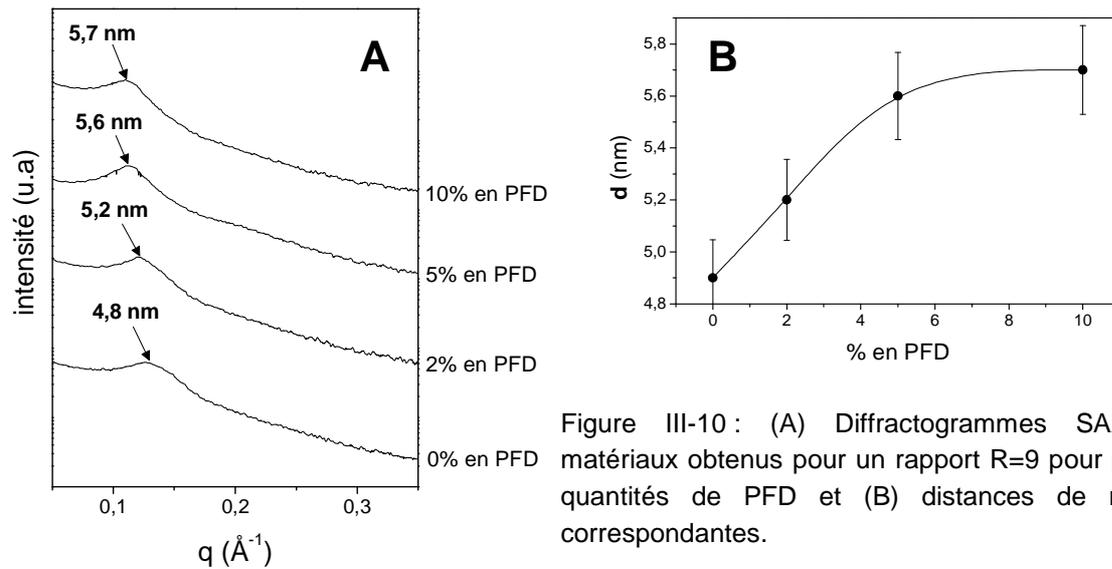


Figure III-10 : (A) Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus pour un rapport $R=9$ pour plusieurs quantités de PFD et (B) distances de répétition correspondantes.

La Figure III-11 présente les résultats obtenus par adsorption/désorption d'azote et confirme les mesures SAXS. En effet, les isothermes restent de type intermédiaire entre le type I (matériau microporeux) et le type IV (matériau mésoporeux), mais elles se rapprochent progressivement du type IV, révélant l'augmentation de la taille des pores du matériau.

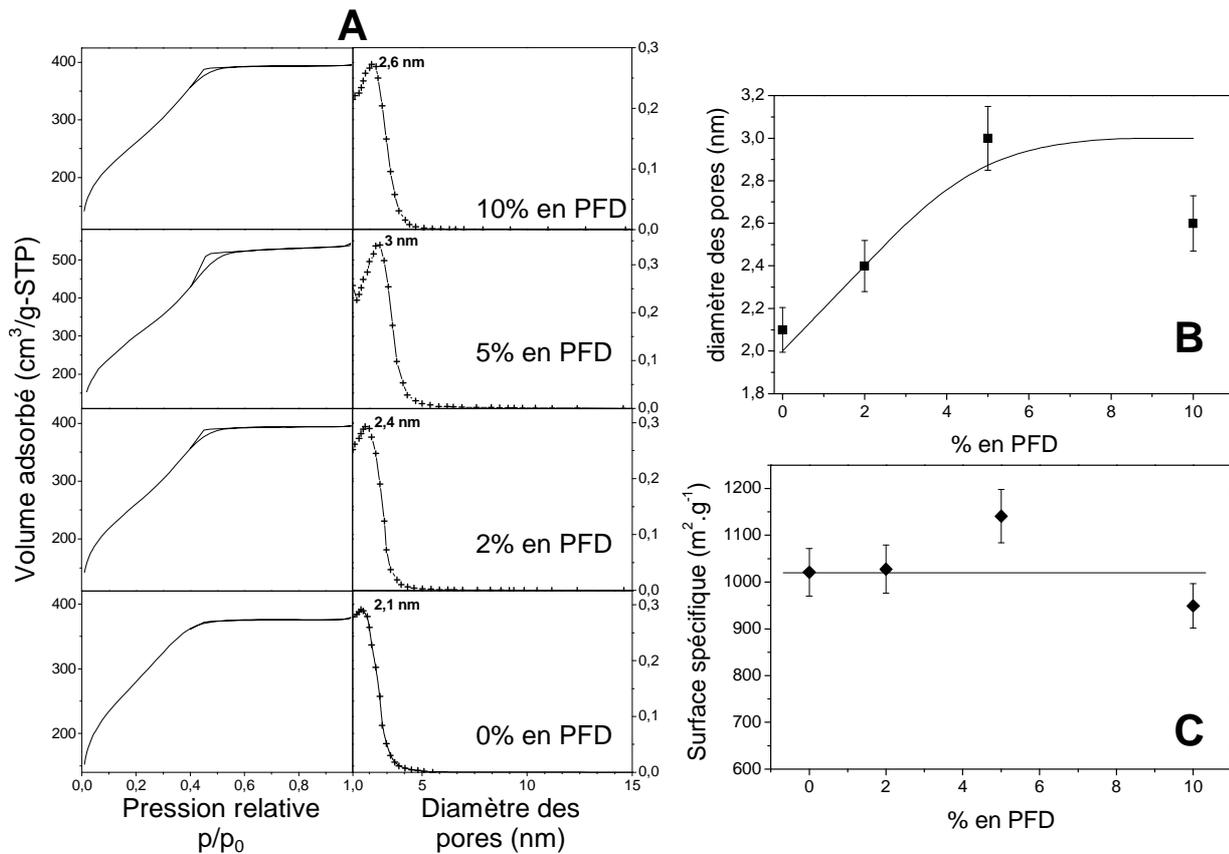


Figure III-11 : (A) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de la taille de pores pour différentes concentrations en PFD, évolution (B) du diamètre des pores et (C) de la surface spécifique en fonction du pourcentage en PFD.

Le diamètre des pores varie de 2,1 nm en absence de PFD à 3,0 nm pour un pourcentage en PFD égal à 5%.

D'après le diagramme ternaire du système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau/PFD (Figure III-8), on sait que l'huile ne s'incorpore pas dans les micelles de tensioactif mais dans la phase hexagonale voisine. L'augmentation de la distance de corrélation du matériau déterminée par SAXS et de la taille des pores en fonction de la teneur en perfluodécane ne peut donc pas être la conséquence d'un effet de gonflement des micelles. Il est fort probable que la perfluorodécane s'incorpore dans la mésophase hybride après la mise en présence du précurseur TMOS dans la solution micellaire (Figure III-12), tout comme la PFD gonfle la phase cristal liquide hexagonale. La distance de répétition ainsi que le diamètre de pores (Figure III-10B et Figure III-11B) restent constants à partir de 5% en PFD, suggérant que la saturation en huile dans la mésophase hybride est atteinte et que la PFD n'est plus incorporée au sein de la structure.

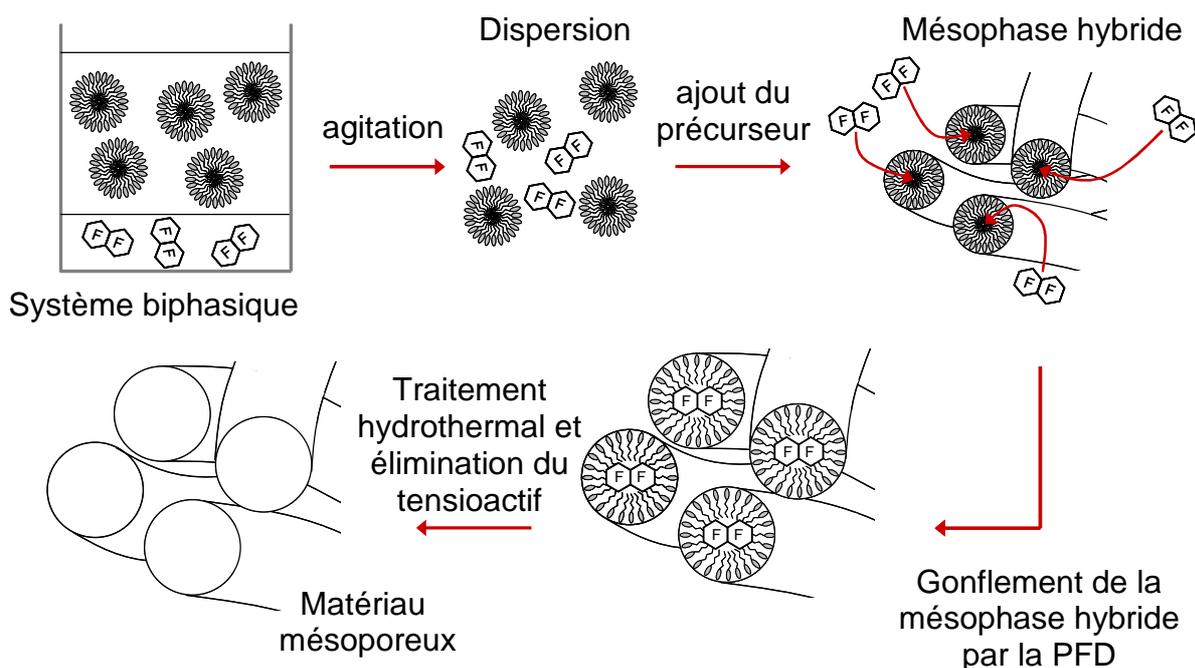


Figure III-12 : Schéma du mécanisme de gonflement de la mésophase hybride par la PFD.

D'après ces résultats et les paramètres structuraux de la phase cristal liquide hexagonale, il est fort probable que l'huile fluorée constitue un cœur au centre des cylindres formés par le tensioactif et la silice et que la pénétration de l'huile entre les chaînes hydrophobes soit limitée. L'incorporation de l'huile ne conduit pas à une diminution du rapport V_A/V_B du système, comme dans le cas de l'étude de Xiao (l'agent gonflant (TMB) est solubilisé entre les

chaînes du tensioactif).⁸⁹ L'ajout de perfluorodécane n'a donc pas d'influence sur l'organisation des matériaux mésoporeux préparés à partir du $R_6^F(EO)_{11}$.

La microscopie électronique à balayage permet d'examiner la morphologie des particules de silice obtenues avec ce tensioactif pour plusieurs concentrations en PFD introduites dans le système. La Figure III-13 montre que ces particules sont des sphéroïdes et des gyroïdes. Néanmoins, nous n'avons pas déterminé de relation directe entre la structure interne et la morphologie externe de ces particules

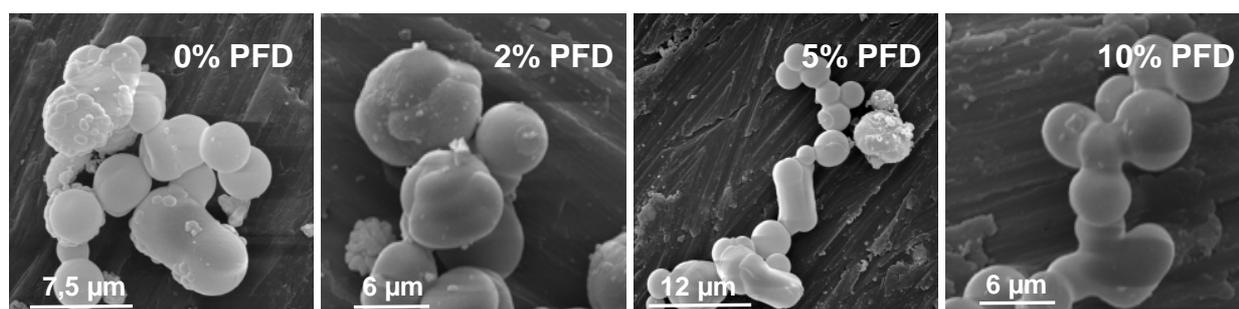


Figure III-13 : Photographies MEB des matériaux obtenus avec le système $R_6^F(EO)_{11}/eau/PFD$ $R=9$ pour différentes concentrations en PFD.

III.B. Systèmes mixtes

B.1. Système mixte $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/eau$

Comme nous l'avons décrit dans la première partie de ce chapitre, le tensioactif fluoré $R_6^F(EO)_{11}$ ne permet pas d'obtenir des matériaux mésoporeux organisés. L'hypothèse avancée est que ce tensioactif présente une valeur du rapport V_A/V_B trop élevée. Pour diminuer ce rapport, il est possible d'utiliser des systèmes mixtes dans lesquels un tensioactif hydrogéné est additionné au tensioactif fluoré. Dans ce cadre, nous avons utilisé un composé ayant une chaîne hydrophobe à 18 carbones avec une double liaison et une chaîne hydrophile à 10 motifs oxyéthyléniques [$C_{18}H_{35}(OC_2H_4)_{10}OH$ noté $R_{18-1}^H(EO)_{10}$]. D'après les données de la littérature, ce composé permet de préparer des matériaux avec une organisation hexagonale des canaux.¹¹⁰ Le rapport V_A/V_B de ce tensioactif étant égal à 1,16, l'obtention de matériaux de structure hexagonale est donc en accord avec l'échelle établie par Stucky. L'étude du comportement de phase du système mixte hydrogéné/fluoré a été engagée au préalable. En

effet, étant donné l'antagonisme des chaînes fluorées et hydrogénées, il est nécessaire de savoir si ces deux tensioactifs sont capables de former des systèmes mixtes.

1.1. Diagrammes de phase

Le diagramme de phase binaire du tensioactif hydrogéné est reporté dans la littérature.¹¹¹ Il est composé essentiellement d'un large domaine micellaire pour des concentrations en tensioactif inférieures à 30% et de domaines de phases cristal liquide (hexagonale et lamellaire) pour les concentrations plus riche en tensioactif (*cf.* annexe 3).

Concernant le système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$, seuls les domaines correspondant aux phases micellaire et cristal liquide hexagonale ont été étudiés. La Figure III-14 présente les deux diagrammes de phase obtenus à 20 et 40°C. Ce système mixte présente aux deux températures une phase micellaire directe L_1 pour des teneurs en eau élevées. A 20°C, pour des pourcentages en eau supérieurs à 85%, le système est micellaire quelles que soient les proportions en tensioactif fluoré et hydrogéné. Ce domaine s'étend jusqu'à une teneur en eau proche des 55%, mais pour des pourcentages en tensioactif hydrogéné ne dépassant pas 5%. En revanche, pour des proportions en eau inférieures à 84%, seules des quantités très faibles de $R_6^F(EO)_{11}$ peuvent être incorporées dans les micelles hydrogénées. Néanmoins, il y a formation de micelles pour des concentrations en eau allant jusqu'à 70% avec une teneur en tensioactif fluoré comprise entre 5 et 8%. A 40°C, le domaine micellaire est plus réduit (Figure III-14b). La zone biphasique est présente jusqu'à des concentrations en eau supérieures à 90%. Sur la base du diagramme de phase, on peut penser que de véritables micelles mixtes sont formées au sein desquelles se trouvent à la fois le tensioactif fluoré et le tensioactif hydrogéné. Malgré les propriétés antagonistes des composés fluorés et hydrogénés, la formation de micelles mixtes est possible grâce à la compatibilité des parties hydrophiles de ces deux tensioactifs.¹¹²

En plus de ce domaine micellaire, on note à 20°C l'existence d'une seule phase hexagonale. Ce domaine rejoint les phases hexagonales des deux systèmes binaires, lesquelles sont présentes entre 52,5% et 75% en tensioactif pour le $R_6^F(EO)_{11}$ et entre 37,5% et 50% en tensioactif pour le $R_{18-1}^H(EO)_{10}$. Ce domaine hexagonal continu est en adéquation avec la création de véritables cristaux liquides mixtes.^{14,113} A 40°C, cette phase hexagonale se divise en deux parties distinctes correspondant, d'une part, à une phase hexagonale riche en

tensioactif fluoré incorporant au maximum 15% de $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ et d'autre part, à une phase hexagonale riche en tensioactif hydrogéné ne dépassant pas une teneur en $R_6^F(EO)_{11}$ de 13%.

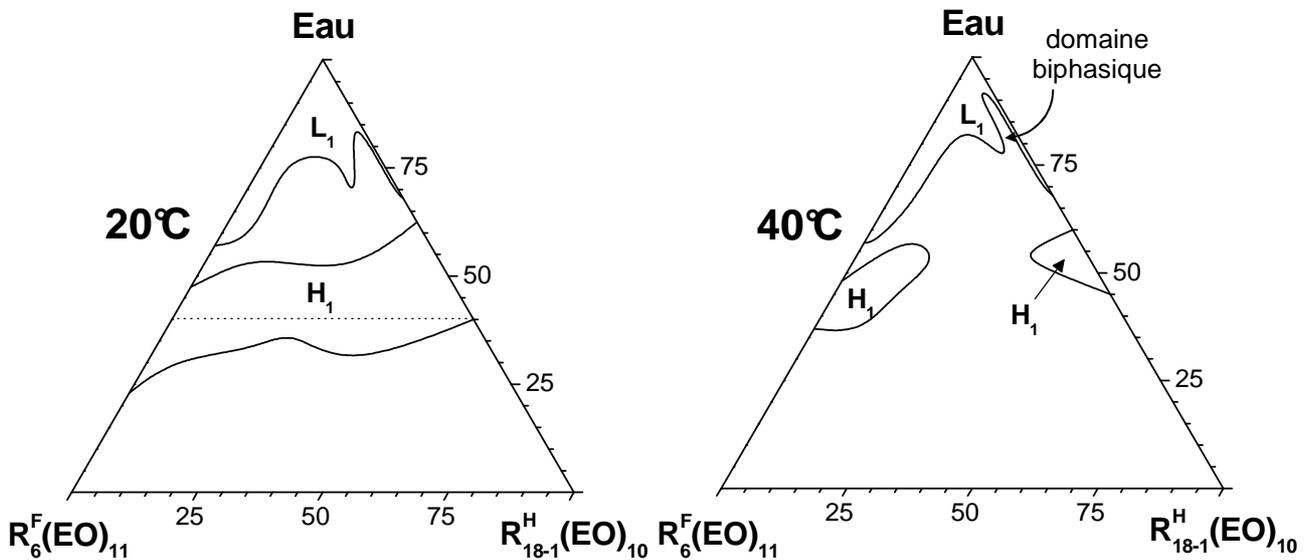


Figure III-14 : Diagrammes de phase du système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à 20 et 40°C.

Les paramètres structuraux de la phase cristal liquide hexagonale détectée à 20°C ont été déterminés par diffraction des rayons X. Pour l'exploitation des données, nous avons considéré que le mélange des deux tensioactifs forme des entités mixtes, le système ternaire est donc assimilé à un système binaire tensioactif/eau. La masse molaire, la densité ainsi que le volume molaire du tensioactif mixte sont calculés avec les relations suivantes :

$$M = \frac{n^F M^F + n^H M^H}{n^F + n^H} ; d = 1 / \left(\frac{x^F}{d^F} + \frac{1-x^F}{d^H} \right) \text{ avec } n^F = \frac{x^F}{M^F} \text{ et } n^H = \frac{1-x^F}{M^H}$$

Avec n^F et n^H respectivement, le nombre de mole de tensioactif fluoré et hydrogéné et x^F la fraction massique en tensioactif fluoré dans le mélange, la valeur 0 correspond au tensioactif hydrogéné seul et 1 au tensioactif fluoré seul [$x^F = m^F / (m^F + m^H)$]. M^F , M^H , d^F et d^H correspondent aux masses molaires et aux densités de chaque tensioactif.

Les paramètres structuraux de la phase hexagonale formée par le système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à 20°C sont reportés sur la Figure III-15. Ce système formant une seule phase hexagonale à 20°C, la distance de répétition, le rayon hydrophobe et la surface par tête polaire sont représentés en fonction de la fraction massique en tensioactif fluoré x^F pour une concentration en eau constante et égale à 40% en poids.

La phase hexagonale formée par le tensioactif hydrogéné seul ($x^F = 0$) présente des valeurs de d_{10} , R_H et S égalent à respectivement 6,4 nm, 2,0 nm et 0,6 nm². Ces valeurs correspondent à

celles reportées dans la littérature.^{114,115} Dans le système fluoré seul, comparés au système hydrogéné, la surface par tête polaire est du même ordre de grandeur ($0,58 \text{ nm}^2$), tandis que la distance de répétition et le rayon hydrophobe, respectivement égal à 5,4 et 1,4 nm, sont plus faibles. Pour les échantillons contenant les deux tensioactifs, la surface par tête polaire demeure constante et la distance de répétition et le rayon hydrophobe diminuent linéairement en fonction de x^F entre les valeurs correspondant aux deux systèmes binaires.

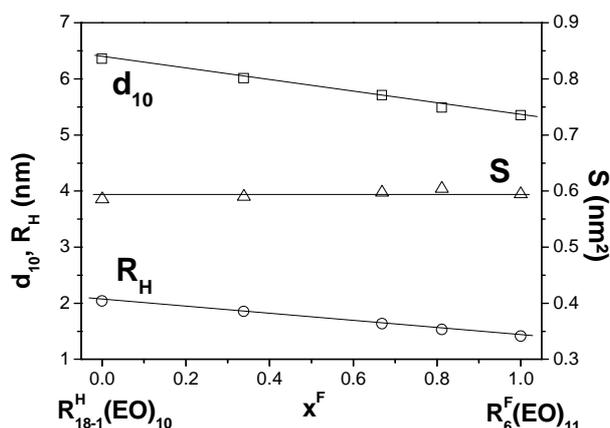


Figure III-15 : Evolution de la distance de répétition d_{10} (□), du rayon hydrophobe R_H (○) et de la surface par tête polaire S (△) dans la phase hexagonale formée par le système $R_6^F(\text{EO})_{11}/R_{18-1}^H(\text{EO})_{10}/\text{eau}$ à 20°C pour une proportion en eau constante égale à 40% en poids.

L'évolution linéaire des paramètres structuraux en fonction de la proportion de chaque tensioactif dans le mélange est encore un argument supplémentaire qui soutient l'idée de la formation d'une phase cristal liquide hexagonale mixte sans ségrégation des tensioactifs.

1.2. Matériaux mésoporeux

A partir des mélanges $R_6^F(\text{EO})_{11}/R_{18-1}^H(\text{EO})_{10}/\text{eau}$, des matériaux mésoporeux ont été préparés en faisant varier la proportion de chaque tensioactif dans le mélange et la concentration totale en tensioactif dans l'eau est égale à 10% en poids. En fonction de la composition du système, la valeur du rapport V_A/V_B évolue continûment entre 1,89 (pour le tensioactif fluoré) et 1,16 (pour le tensioactif hydrogéné). Dans le cas de ces mélanges, les parties hydrophiles des deux tensioactifs étant similaires, le rapport V_A/V_B ne dépend que de la variation du volume hydrophobe.

Les matériaux mésoporeux ont été synthétisés à partir de solutions micellaires mixtes à pH 7. Ce pH permet d'obtenir avec le tensioactif hydrogéné $R_{18-1}^H(\text{EO})_{10}$ seul un matériau ayant une structure hexagonale, un pH plus acide (pH 2), conduisant à des matériaux vermiformes. Cela confirme que les conditions de synthèse, en plus de la structure moléculaire du tensioactif,

sont également à prendre en compte. Cependant dans le cas du tensioactif fluoré $R_6^F(EO)_{11}$, le pH n'a pas d'influence sur la structure du matériau et un arrangement des canaux de type vermiforme est toujours obtenu. Le précurseur de silice (TMOS) a été ajouté aux solutions micellaires à 20 et à 40°C. La Figure III-16 présente les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés à partir des solutions micellaires contenant différentes proportions en $R_6^F(EO)_{11}$ et en $R_{18-1}^H(EO)_{10}$. Pour les deux températures de synthèse (20 et 40°C), si la proportion en tensioactif fluoré (x^F) est inférieure ou égale à 0,5, les réflexions secondaires d'indices (11) et (20) apparaissent sur le spectre, traduisant une organisation hexagonale des canaux du matériau. Au-delà de cette valeur, seuls des réseaux poreux désordonnés de type vermiforme ne présentant qu'une raie large sur les diffractogrammes ont été obtenus. Les distances de répétition des matériaux diminuent progressivement de 5,8 nm pour le $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ seul à environ 5 nm pour le $R_6^F(EO)_{11}$ seul, en fonction de la proportion des deux tensioactifs.

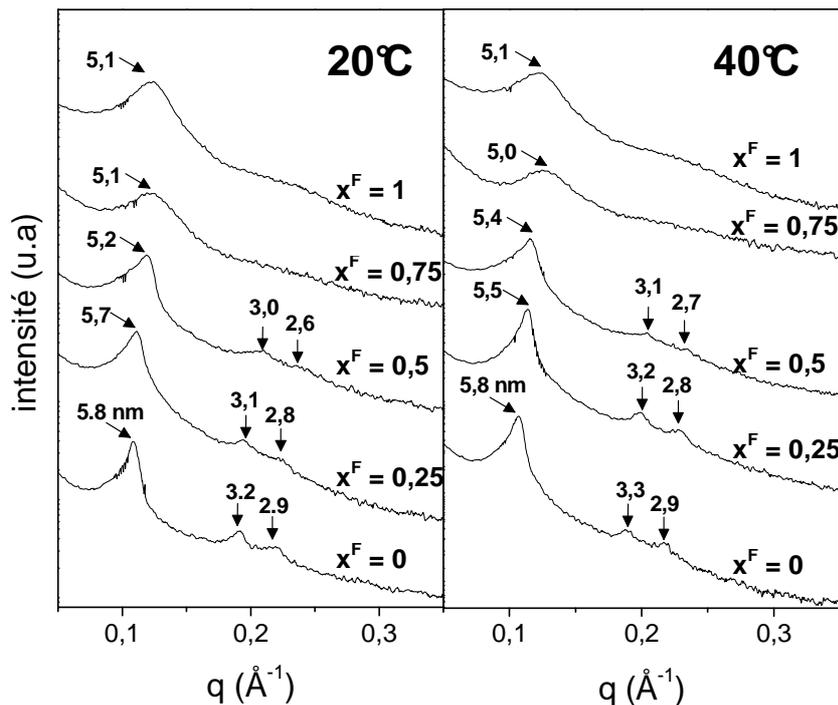


Figure III-16 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système mixte $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à 20 et 40°C pour différentes proportions en tensioactif fluoré x^F .

L'addition du composé hydrogéné dans le système $R_6^F(EO)_{11}/\text{eau}$ induit donc l'organisation des matériaux mésoporeux. L'arrangement hexagonal des canaux du matériau est confirmé par les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission (MET). Le réseau en nid

d'abeille est clairement mis en évidence sur la coupe transversale et le parallélisme des canaux est visible sur la coupe longitudinale (Figure III-17).

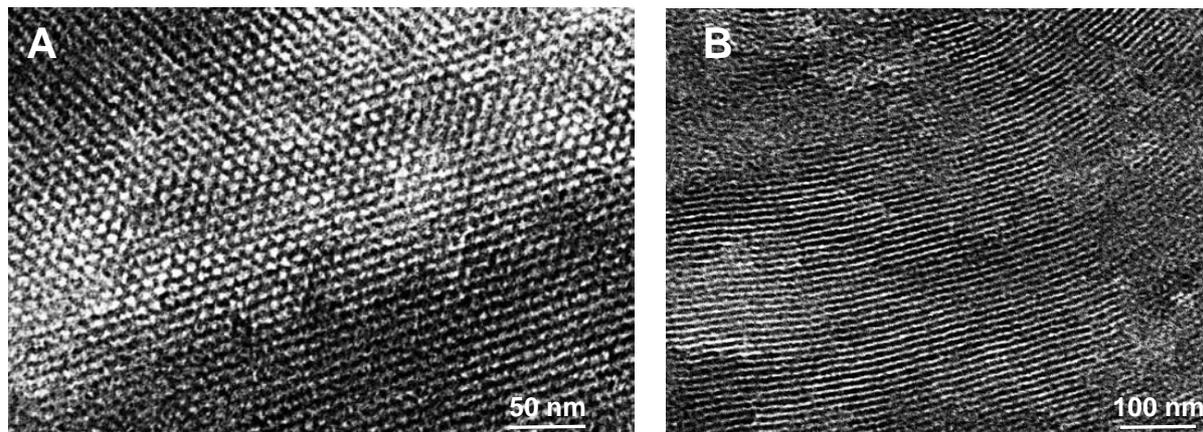


Figure III-17 : Clichés MET des matériaux obtenus avec le système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ pour une proportion en tensioactif fluoré $x^F = 0,25$ à 40°C , (A) vue transversale et (B) vue longitudinale.

Pour ce système mixte, en modifiant les proportions des tensioactifs hydrogéné et fluoré, le rapport V_A/V_B varie de 1,16 à 1,89. D'après les données du Tableau III-1, des matériaux organisés ont été obtenus pour des rapports compris entre 1,15 et 1,41 et une augmentation de ce rapport conduit à des matériaux de type vermiforme. L'addition de tensioactif hydrogéné à hauteur de 50% a donc permis d'organiser des matériaux synthésés à partir du tensioactif $R_6^F(EO)_{11}$. Si l'on considère le mélange des deux tensioactifs comme une entité mixte, l'ajout du tensioactif hydrogéné accroît l'hydrophobie de l'entité et ce faisant entraîne une diminution du rapport V_A/V_B . Une structure hexagonale du matériau est obtenue à partir d'une valeur de V_A/V_B égale à 1,41. Selon Stucky, cette structuration aurait pu être atteinte dès l'incorporation de 25 % de tensioactif hydrogéné ($x^F = 0,75$) puisque la valeur limite supérieure est donnée pour 1,7. Il est probable que la forte hydrophobie des chaînes fluorées conduit à un déplacement de l'échelle des V_A/V_B .

x^F	$V_A (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_B (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	V_A/V_B	structure
0	415	361	1,16	hexagonale
0,25	428	339	1,26	hexagonale
0,5	442	314	1,41	hexagonale
0,75	459	285	1,61	vermiforme
1	475	252	1,89	vermiforme

Tableau III-1 : Variation des volumes hydrophiles (V_A) et hydrophobes (V_B) et du rapport V_A/V_B et structure des matériaux mésoporeux obtenus à partir du système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ en fonction de la proportion en tensioactif fluoré x^F .

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote présentées sur la Figure III-18 sont toutes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux. On note de plus, que pour des pressions relatives élevées, le volume adsorbé augmente sensiblement au lieu d'atteindre un palier de saturation. Ce phénomène correspond à une porosité interparticulaire importante des matériaux et peut être relié aux conditions de synthèse de ces composés et notamment au pH. En effet, des expériences réalisées avec le tensioactif hydrogéné $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{10}OH$ ont montré que l'élévation du pH de 2 à 7 conduit à une augmentation de la porosité interparticulaire des matériaux.¹¹⁶ Dans notre cas, tous les matériaux ont été synthétisés à pH 7, ce qui est favorable à la présence de cette porosité secondaire.

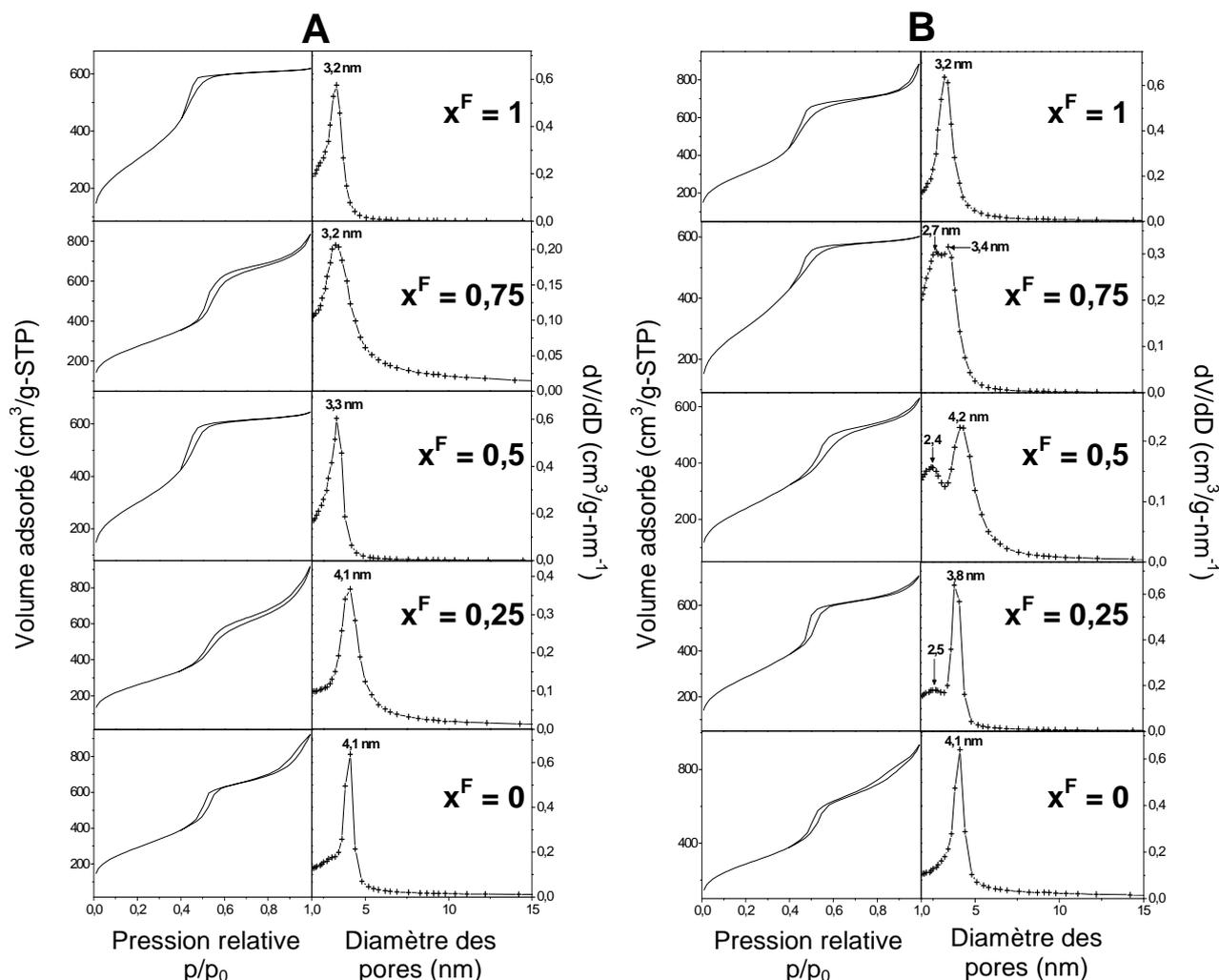


Figure III-18 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de la taille de pores des matériaux préparés à partir du système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à (A) 20 et (B) 40°C pour différentes proportions en tensioactif fluoré x^F .

Les matériaux préparés à 20°C présentent une taille de pores qui diminue progressivement de 4,1 nm à 3,2 nm avec l'augmentation de la fraction massique en tensioactif fluoré. Concernant les synthèses effectuées à 40°C, les distributions de taille de pores mettent en évidence la

présence de deux tailles de pores distinctes pour les systèmes mixtes. Pour les échantillons préparés à partir de $x^F = 0,25$ et $x^F = 0,5$ les deux tailles de pores sont 2,5 et 3,8 nm et pour l'échantillon à $x^F = 0,75$, les distributions sont plus resserrées (2,7 et 3,4 nm). Les diamètres des pores étant relativement proches, les isothermes d'adsorption des matériaux bimodaux ne présentent pas deux points d'inflexion, comme c'est généralement le cas pour les matériaux présentant une double porosité.¹¹⁷ Les tensioactifs hydrogéné et fluoré conduisent à des matériaux dont la taille des pores est respectivement égale à 4,1 et 3,2 nm, quelle que soit la température. Les valeurs de surface spécifique sont élevées de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, quelle que soient la proportion de chaque tensioactif et la température.

x^F	T (°C)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)
0	20	1069	1,16	4,1
	40	1047	1,2	4,1
0,25	20	949	1,14	4,1
	40	1048	0,92	2,5 - 3,8
0,5	20	1107	0,83	3,3
	40	877	0,78	2,5 - 4,2
0,75	20	1101	0,45	3,2
	40	1124	0,75	2,7 - 3,4
1	20	1125	0,8	3,2
	40	1124	1,09	3,2

Tableau III-2 : Surface spécifique (S_{BET}), volume poreux (V_p) et diamètre des pores des matériaux obtenus à partir du système mixte $R_6^F(\text{EO})_{11}/R_{18-1}^H(\text{EO})_{10}$ /eau à 20 et 40°C.

La formation de matériaux à deux tailles de pores peut s'expliquer par la présence de deux types de micelles mixtes de composition différente coexistant dans la solution micellaire utilisée pour préparer les matériaux mésoporeux. L'augmentation de la proportion des pores de plus petite taille avec la teneur en tensioactif fluoré indique la possibilité que les micelles mixtes de plus petite taille soient composées majoritairement de $R_6^F(\text{EO})_{11}$ et inversement, celle de grande taille seraient composées en majorité de tensioactif hydrogéné. Des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLL) confirment que les deux systèmes binaires forment des micelles de tailles différentes en solution. Le tensioactif hydrogéné forme des micelles de 9 nm de diamètre, ce qui est compatible avec la dimension de la molécule amphiphile. En revanche, la mesure effectuée avec le tensioactif fluoré donne des tailles d'objets de plus de 200 nm. Cette dimension n'est pas compatible avec la dimension de la molécule, ce qui signifie que les micelles ne sont pas sphériques mais probablement

allongées. En effet, les tensioactifs fluorés, de par la rigidité et la forte hydrophobie des chaînes fluorocarbonées, ont tendance à former des micelles cylindriques dans des conditions où leurs analogues hydrogénés forment des micelles sphériques¹¹⁸. Pour des valeurs de x^F inférieures à 0,5, le diamètre des micelles est de 9 nm, égale à la taille des micelles formées par le tensioactif hydrogéné. L'augmentation de la proportion en tensioactif fluoré conduit à une augmentation progressive de la taille des objets, ce qui peut être interprété comme une évolution de la structure des micelles de sphérique à cylindrique.

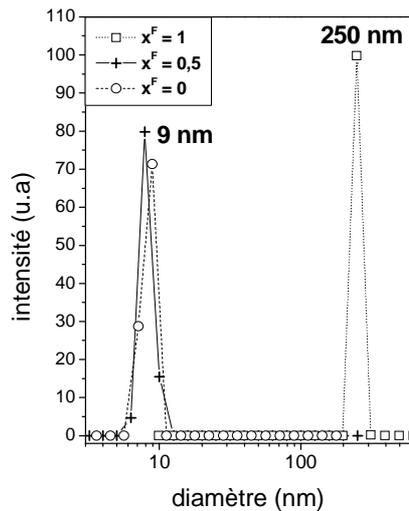


Figure III-19 : Distributions de la taille des micelles par diffusion dynamique de la lumière pour différentes proportions en tensioactif fluoré, $x^F = 1$ (\square), 0,5 (+) et 0 (\circ) pour une concentration totale en tensioactif de 1% en poids à 20°C.

La formation de matériaux à deux tailles de pores peut être expliquée en s'appuyant sur les diagrammes de phases établis à 20 et à 40°C. En effet, à 20°C, pour une concentration en tensioactif égale à 10% en poids, les tensioactifs hydrogéné et fluoré forment des micelles mixtes en toutes proportions (Figure III-20A). On peut donc en déduire que quelle que soit la proportion entre les deux tensioactifs, un seul type de micelle est formé. La polymérisation de la silice se produit donc autour de ces micelles et conduit à un matériau présentant une seule taille de pore.

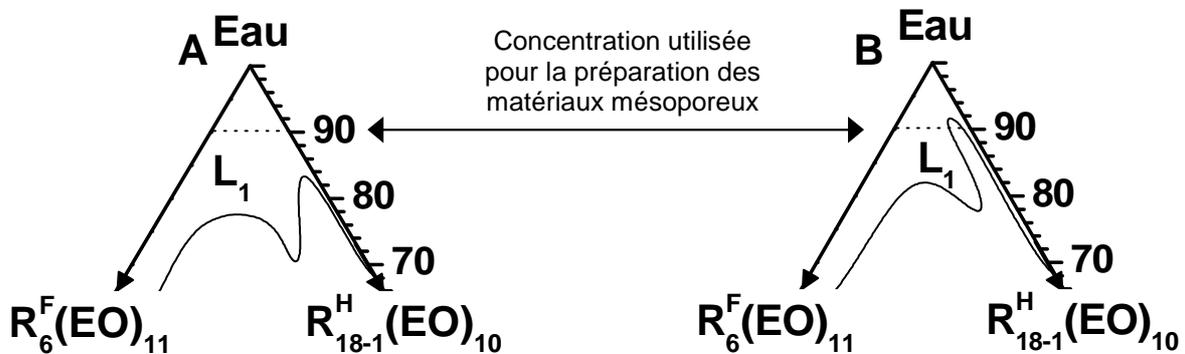


Figure III-20 : Domaine micellaire du système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à (A) 20 et (B) 40°C.

Au contraire, à 40°C, pour la même concentration globale en tensioactif (10%), le diagramme de phase met en évidence une zone biphasique lorsque le tensioactif hydrogéné est majoritaire dans le mélange (Figure III-20B). Il est possible que lorsque le TMOS est ajouté au système, cette zone biphasique soit présente sur un plus large domaine en concentration et notamment pour des proportions en tensioactif fluoré plus importantes. Le système serait donc constitué de deux types de micelles, les unes majoritairement "fluorées" et les autres majoritairement "hydrogénées" et la proportion entre ces deux types de micelles dépendrait de la teneur en tensioactif fluoré et hydrogéné.

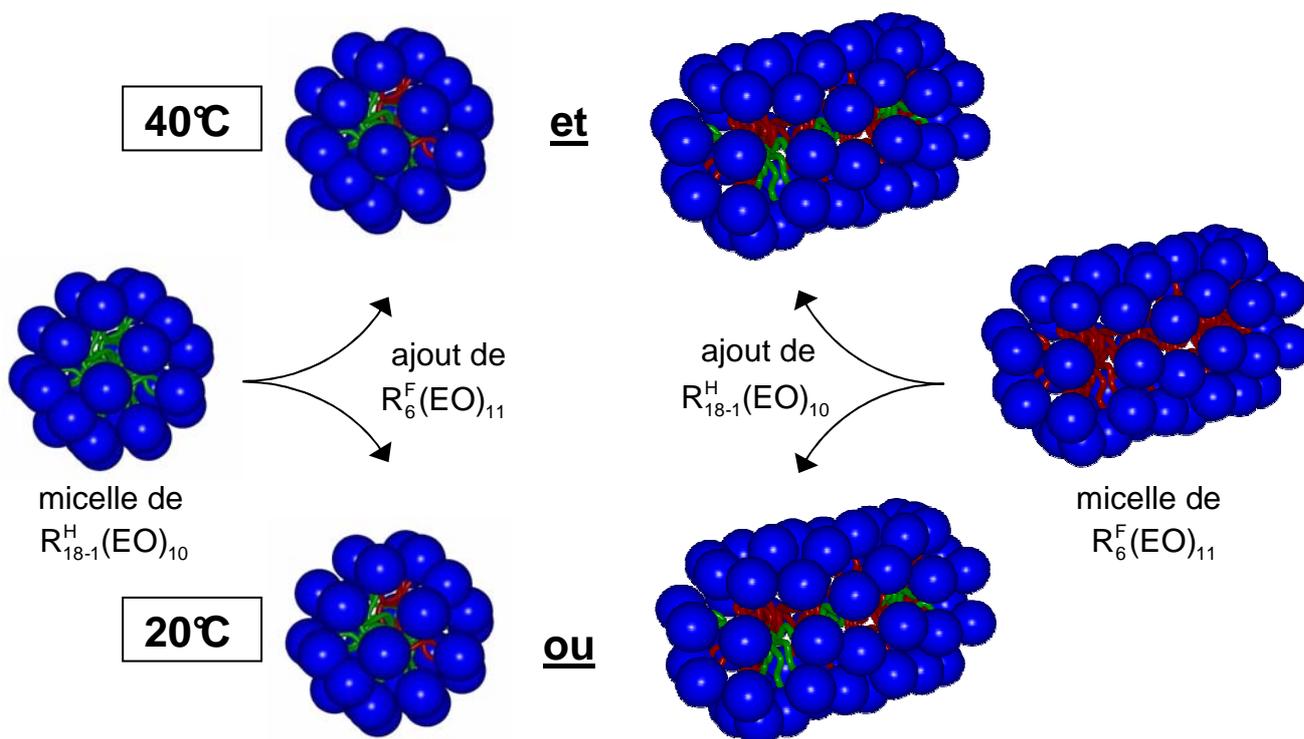


Figure III-21 : Schéma illustrant les types de micelles présentes en solution lors de l'addition de la source de silice en fonction de la température.

Cette hypothèse est en accord avec l'examen des domaines de phase cristal liquide hexagonale formés par le système mixte. En effet, à 20°C, il existe un seul domaine continu de phase hexagonale, quelle que soit la proportion en tensioactif fluoré ou hydrogéné. A l'opposé, à 40°C, deux phases hexagonales distinctes ont été mises en évidence, l'une riche en tensioactif fluoré et l'autre riche en tensioactif hydrogéné. On peut donc s'attendre à la formation de deux mésophases hybrides qui sont intimement ségréguées.

Les matériaux présentant une double porosité dans le domaine des mésopores sont intéressants pour des applications potentielles, notamment dans le domaine de la catalyse. Il est reporté dans la littérature que l'existence de mésopores de tailles différentes dans un

matériau permet de réduire les limitations de transport des espèces réactives conduisant à une activité accrue et à un meilleur contrôle de la sélectivité.¹¹⁹

B.2. Autres systèmes mixtes $R_m^F(EO)_n/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$

Le système mixte $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ a permis de déterminer que lorsque la proportion des deux tensioactifs est choisie de façon à obtenir une valeur du rapport V_A/V_B compris entre 1,16 et 1,41, des matériaux mésoporeux de structure hexagonale peuvent être préparés. Ce résultat préliminaire nous a amené à investir plusieurs autres systèmes mixtes. Pour cela, nous avons effectué des mélanges de composés fluoré/hydrogéné en conservant le même tensioactif hydrogéné [$R_{18-1}^H(EO)_{10}$]. Les tensioactifs fluorés choisis présentent la même structure moléculaire que celui précédemment décrit, mais les tailles des parties hydrophile et hydrophobe sont différentes.

Trois tensioactifs fluorés ont été mélangés avec le $R_{18-1}^H(EO)_{10}$. Le $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$, noté $R_8^F(EO)_9$, a été préalablement étudié au laboratoire.⁷⁷ Son diagramme de phase binaire (Figure III-22A) présente un large domaine micellaire sans courbe de point de trouble. Il forme également dans l'eau une phase cristal liquide hexagonale. Son utilisation en tant qu'agent structurant pour la préparation de matériaux mésoporeux conduit à des mésostructures hexagonales.

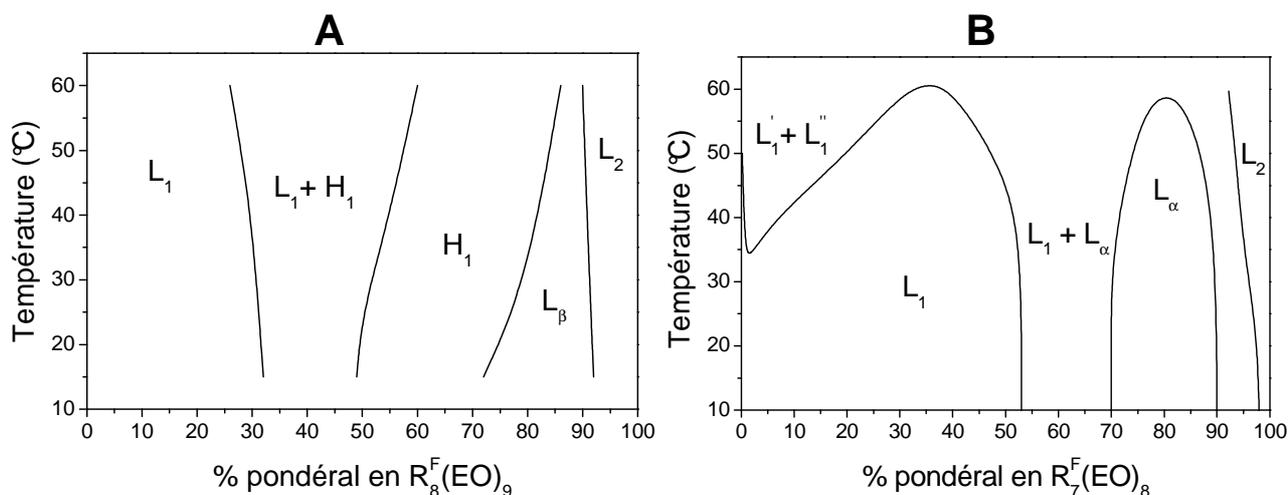


Figure III-22 : Diagramme de phase des systèmes (A) $R_8^F(EO)_9/\text{eau}$ ⁷⁷ et (B) $R_7^F(EO)_8/\text{eau}$ ⁹⁶.

Le $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$, noté $R_7^F(EO)_8$, présente un comportement de phase qui correspond à un tensioactif plus hydrophobe (Figure III-22B).⁹⁶ Son diagramme de phase est caractérisé par la présence d'une courbe de solubilisation avec un point de trouble à 34°C à 1% de tensioactif. Il forme également une phase lamellaire et conduit à des matériaux de type vermiforme.

Le troisième tensioactif fluoré étudié, de formule $C_6F_{13}C_2H_4(OC_2H_4)_5OH$, noté $R_6^F(EO)_5$, est encore plus hydrophobe puisque sa partie polaire est réduite. Son diagramme de phase binaire est représenté sur la Figure III-23.

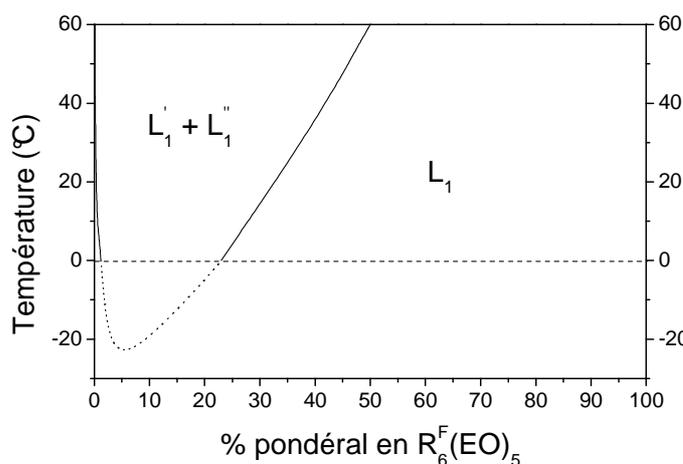


Figure III-23 : Diagramme de phase du système $R_6^F(EO)_5$ /eau.

Ce diagramme est caractérisé par un large domaine micellaire. Toutefois, quand l'eau est majoritaire, deux phases sont en équilibre. Une courbe de point de trouble, dont le point critique se situe en dessous de 0°C, délimite ces deux zones. Ce dernier est évalué d'après la courbe de solubilisation à environ -22°C à une concentration en tensioactif de 5% en poids. Aucune phase cristal liquide n'est mise en évidence, quelle que soit la composition du mélange tensioactif/eau.

2.1. Diagrammes de phase

Les diagrammes de phase de chacun des systèmes mixtes ont été établis à 20°C et 40°C (Figure III-24). Le système $R_8^F(EO)_9/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau présente un comportement de phase similaire à celui formé avec le $R_6^F(EO)_{11}$ (Figure III-14A). Les domaines micellaire et cristal liquide hexagonal sont continus, quelle que soit la proportion des deux tensioactifs. A 40°C, les mêmes phases sont identifiées et les limites sont pratiquement identiques.

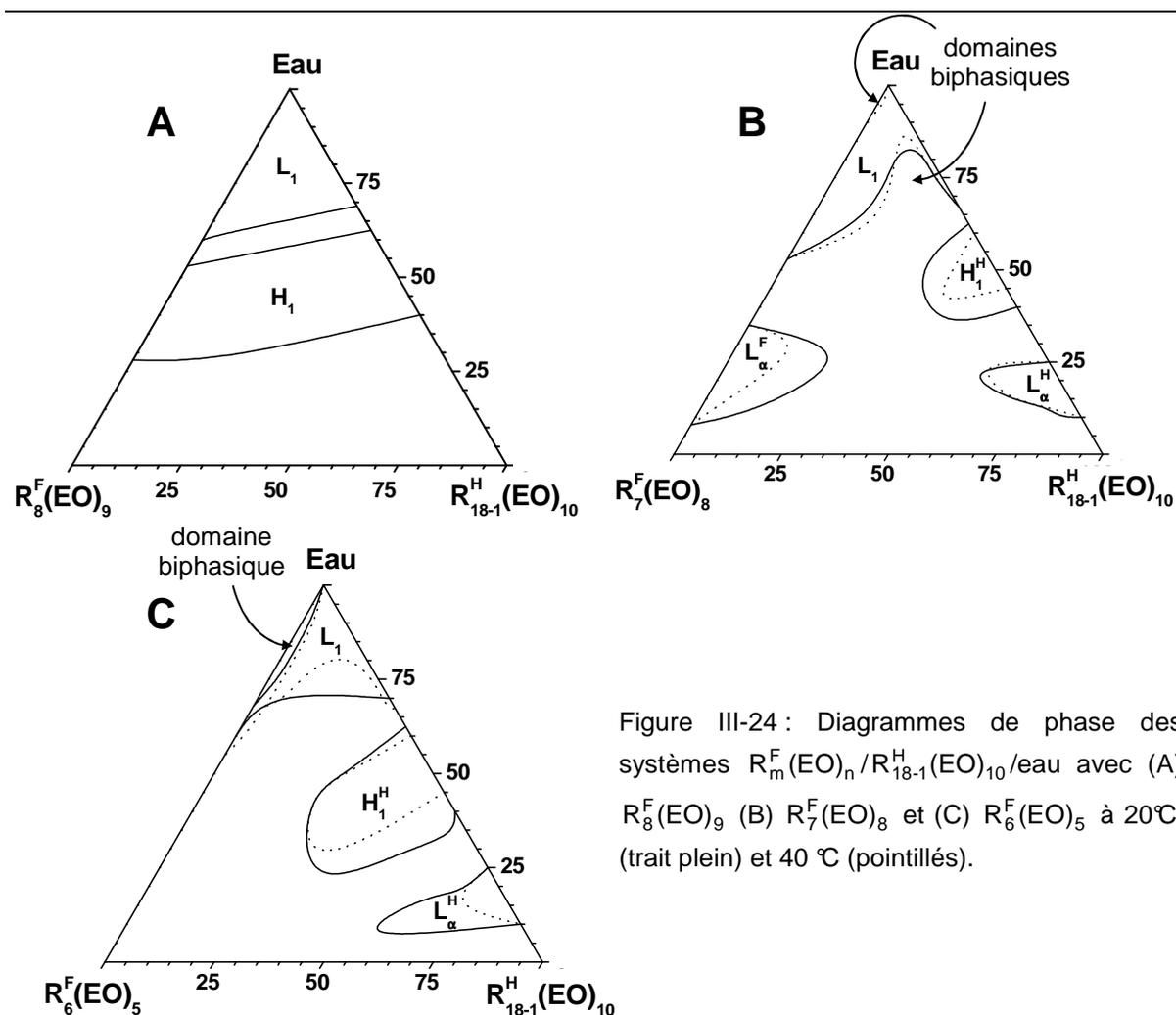


Figure III-24 : Diagrammes de phase des systèmes $R_m^F(EO)_n/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ avec (A) $R_8^F(EO)_9$ (B) $R_7^F(EO)_8$ et (C) $R_6^F(EO)_5$ à 20°C (trait plein) et 40 °C (pointillés).

La diminution du nombre de motifs oxyéthyléniques de 9 à 8 conduit pour le système $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à l'apparition d'une zone biphasique dans le domaine riche en tensioactif hydrogéné. En effet, la phase L_1 peut être divisée en trois parties. Pour une proportion en eau supérieure à 82% en poids, un seul domaine est mis en évidence, quelle que soit la proportion entre les deux tensioactifs. Néanmoins, pour des concentrations en tensioactif plus élevées, le composé fluoré ne s'incorpore pas ou très peu dans les micelles hydrogénées. A l'opposé, si la proportion en tensioactif hydrogéné n'excède pas 15%, le domaine micellaire est étendu jusqu'à 55% en eau. Trois domaines de phases cristal liquide sont présents sur le diagramme de phase de ce système. La phase cristal liquide lamellaire riche en tensioactif fluoré (L_α^F) peut incorporer 20% de tensioactif hydrogéné. A l'opposé, les phases cristal liquide riches en tensioactif hydrogéné (H_1^H et L_α^H) sont composées au maximum de 15% de $R_7^F(EO)_8$. Bien que les deux systèmes binaires forment chacun une phase cristal liquide lamellaire, ces deux domaines ne se rejoignent pas comme c'est le cas

pour la phase hexagonale du système à base de $R_8^F(EO)_9$. A 40°C, les mêmes phases sont mises en évidence, mais les domaines sont plus restreints. A cette température, un domaine biphasique apparaît en milieu riche en eau pour les fortes concentrations en tensioactif fluoré. Ce domaine est associé à la présence de la courbe de point de trouble dans le système binaire $R_7^F(EO)_8$ /eau. L'ajout du tensioactif hydrogéné déplace la courbe de solubilisation vers les plus hautes températures et le domaine est alors monophasique à partir de 1% en $R_{18-1}^H(EO)_{10}$. Le même phénomène est observé pour le système $R_6^F(EO)_5/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau à 20°C, puisque l'addition de seulement 1% de tensioactif hydrogéné décale la courbe de point de trouble au dessus de 20°C. A l'exception de ce petit domaine biphasique, le tensioactif fluoré est incorporé dans les micelles hydrogénées pour des proportions en eau supérieures à 70%. Pour des concentrations en eau inférieures à 70%, deux phases micellaires sont en équilibre. Seules les phases cristal liquide riche en tensioactif hydrogéné sont formées. La phase hexagonale (H_1^H) peut incorporer jusqu'à 40% de tensioactif fluoré, tandis que la phase lamellaire (L_α^H) en incorpore jusqu'à 30%.

A partir de ces diagrammes de phase, nous pouvons constater que la compatibilité des tensioactifs fluorés et hydrogénés dépend fortement de la taille de leur partie polaire. Si le nombre de motifs oxyéthyléniques est équivalent, comme dans le cas du système $R_8^F(EO)_9/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau, la miscibilité est possible et des agrégats mixtes sont formés. La diminution de la taille de la partie hydrophile du tensioactif fluoré conduit à une baisse de la miscibilité. Cette observation est en accord avec les résultats trouvés auparavant au laboratoire. En effet, il a été montré que le caractère oléophobe des chaînes fluorées est atténué lorsque les parties polaires sont de taille équivalente, rendant ainsi possible la formation d'agrégats mixtes.¹⁴

La détermination des paramètres structuraux des phases cristal liquide par diffraction des rayons X a été effectuée. La Figure III-25 présente l'évolution de la distance de répétition, du rayon hydrophobe et de la surface par tête polaire de la phase hexagonale formée par le système $R_8^F(EO)_9/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau en fonction de la proportion en tensioactif fluoré pour une concentration en eau de 45%. En effet, d'après le diagramme de phase, une seule phase hexagonale est détectée pour cette concentration en eau, quelle que soit la proportion des deux tensioactifs. La distance de répétition est constante et égale à 6,4 nm, quelle que soit la proportion des deux tensioactifs. Le rayon hydrophobe et la surface par tête polaire diminuent

linéairement en fonction de x^F de 2 à 1,7 nm et de 0,60 à 0,53 nm² respectivement. Comme pour le système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$, cette variation linéaire des paramètres structuraux en fonction de la composition en tensioactif est compatible avec la formation d'agrégats mixtes.

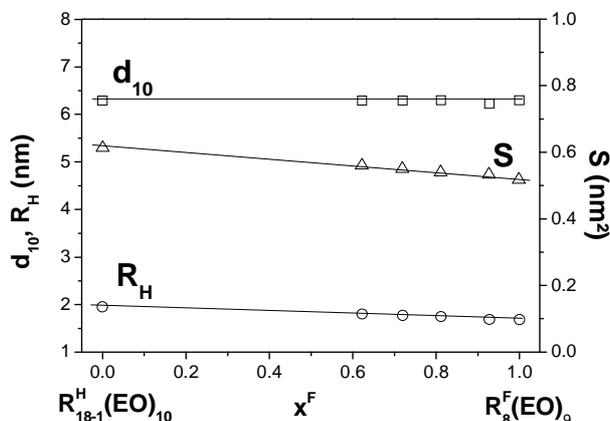


Figure III-25 : Evolution de la distance de répétition d_{10} (\square), du rayon hydrophobe R_H (\circ) et de la surface par tête polaire S (Δ) dans la phase hexagonale formée par le système $R_8^F(EO)_9/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à 20°C pour une proportion en eau constante égale à 45% en poids.

Les systèmes $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ et $R_6^F(EO)_5/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ présentent une seule phase hexagonale riche en tensioactif hydrogéné. Dans ce cas, l'incorporation du tensioactif fluoré a été étudiée à partir de plusieurs échantillons ayant des rapports tensioactif/eau différents de façon à couvrir le domaine de phase hexagonale. Les paramètres structuraux sont calculés en considérant une entité tensioactive mixte et sont reportés sur la Figure III-26 en fonction de α , le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif.

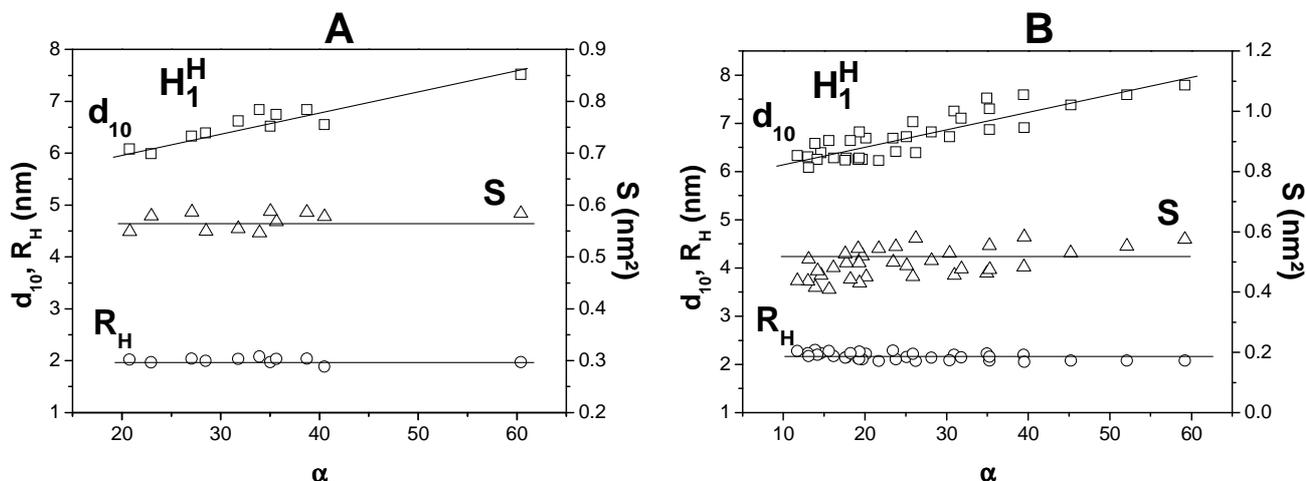


Figure III-26 : Distance de répétition d_{10} (\square), rayon hydrophobe R_H (\circ) et surface par tête polaire S (Δ) dans les phases hexagonales formées par les systèmes (A) $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ et (B) $R_6^F(EO)_5/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à 20°C en fonction de α .

Pour les deux systèmes, la distance de répétition augmente linéairement avec α alors que le rayon hydrophobe et la surface par tête polaire restent constants. Ainsi, les valeurs obtenues sont les mêmes que dans la phase hexagonale du système $R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$.

Les paramètres structuraux des phases lamellaires ont également été étudiés. Dans cette structure, la distance de répétition d correspond à la distance entre deux bicouches formées par les molécules tensioactives entre lesquelles se trouve le film d'eau. La surface par tête polaire peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{2(V_{TA} + \alpha V_E)}{N d}$$

Les résultats obtenus pour les deux phases lamellaires formées par le système $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ sont présentés sur la Figure III-27. Tout comme dans les phases hexagonales, les distances de répétition augmentent linéairement en fonction de α . Les valeurs des surfaces par tête polaire sont constantes dans les deux phases et égales à $0,50 \text{ nm}^2$ dans L_α^F et $0,55 \text{ nm}^2$ dans L_α^H . Par conséquent, il est possible de calculer l'épaisseur hydrophobe d_B à partir de la relation suivante :

$$d_B = \frac{2V_B}{N_A S}$$

Cette épaisseur est égale à $1,7 \text{ nm}$ dans la phase lamellaire riche en tensioactif fluoré L_α^F et à $2,1 \text{ nm}$ dans L_α^H . La même tendance est observée pour la phase lamellaire L_α^H formée par le système $R_6^F(EO)_5/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ et l'on trouve $S = 0,52 \text{ nm}^2$ et $d_B = 2,4 \text{ nm}$.

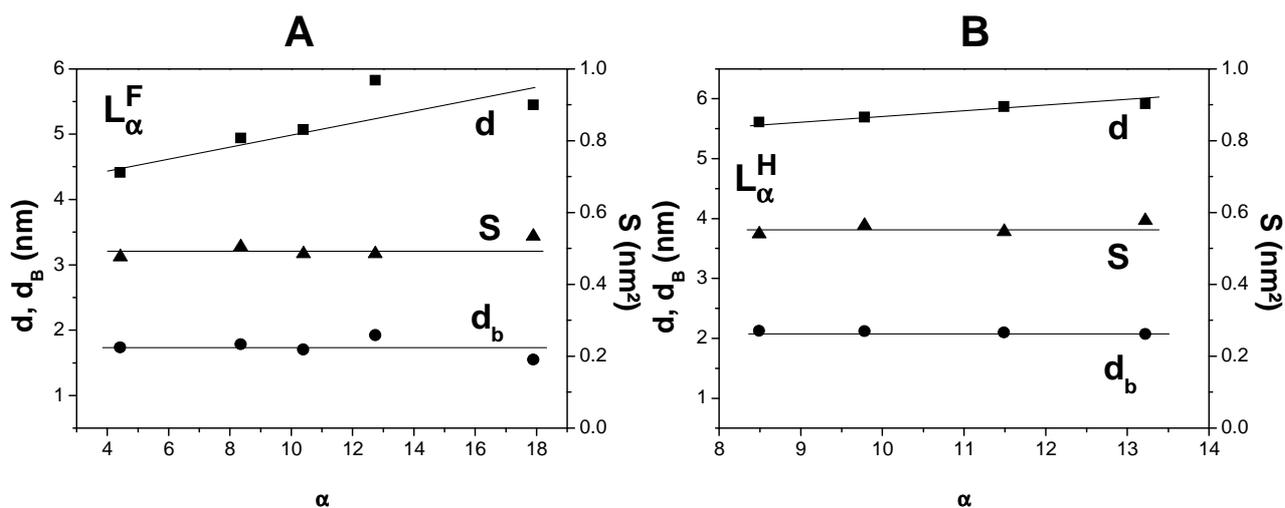


Figure III-27 : Distance de répétition d (■), épaisseur hydrophobe d_B (●) et surface par tête polaire S (▲) dans les phases lamellaires formées par le système $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ à 20°C en fonction de α , (A) L_α^F et (B) L_α^H .

L'examen des phases cristal liquide mixtes des systèmes $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ et $R_6^F(EO)_5/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ montre qu'en considérant des entités tensioactives mixtes, l'évolution des différents paramètres structuraux peut être reliée au gonflement des phases par l'eau. La formation de véritables systèmes mixtes est donc fortement probable.

2.2. Matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux ont été préparés à partir de solutions micellaires contenant 10% de tensioactif avec différentes proportions en tensioactif fluoré (x^F). La température de synthèse est fixée à 40°C, le pH est égal à 7 et le traitement hydrothermal est effectué pendant 24 heures à 80°C. La Figure III-28 présente les diffractogrammes des matériaux obtenus dans ces conditions. Pour les composés issus du système $R_8^F(EO)_9/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$, quelle que soit la proportion en tensioactif fluoré, trois raies d'intensité décroissante sont détectées, correspondant à une organisation hexagonale des canaux. Pour les systèmes à base de $R_7^F(EO)_8$ et de $R_6^F(EO)_5$, les matériaux sont de structure hexagonale si x^F est inférieur ou égale à 0,8. Pour des valeurs supérieures, les matériaux sont de type vermiforme [$x^F = 0,9$ et 1 pour $R_7^F(EO)_8$] ou totalement désordonné [$x^F = 1$ pour $R_6^F(EO)_5$].

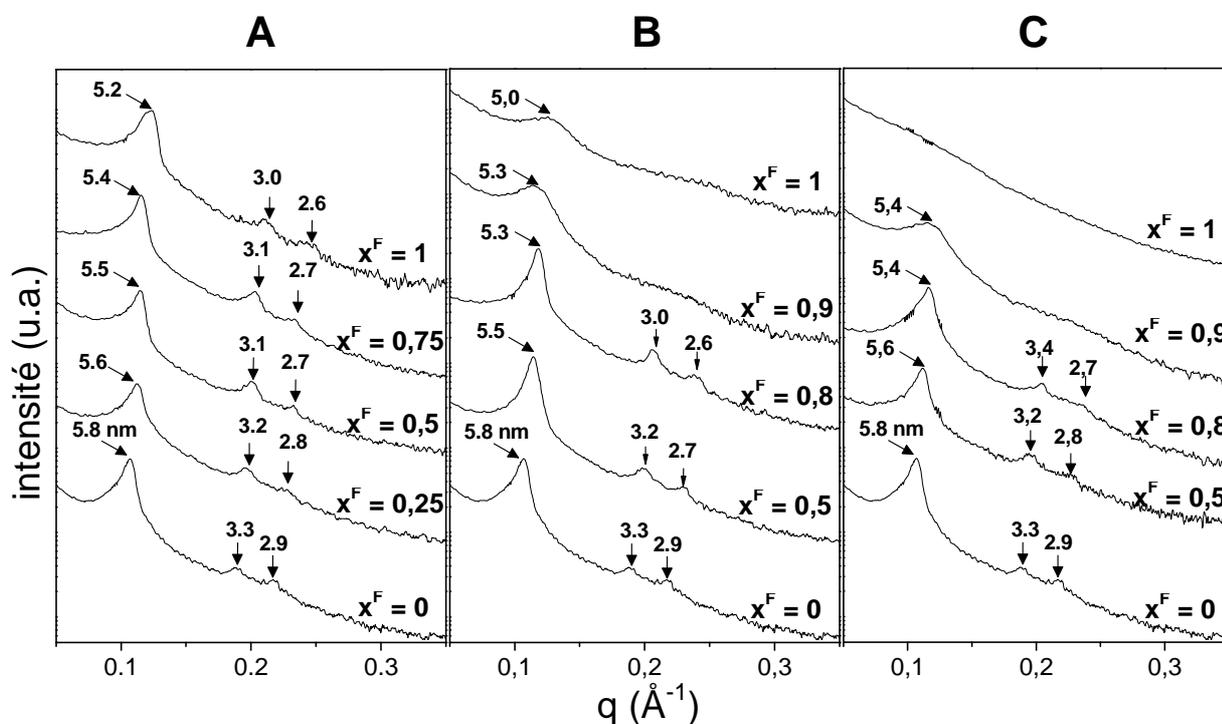


Figure III-28 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir des systèmes mixtes $R_m^F(EO)_n/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ avec (A) $R_8^F(EO)_9$ (B) $R_7^F(EO)_8$ et (C) $R_6^F(EO)_5$ à 40°C pour différentes proportions en tensioactif fluoré x^F .

La Figure III-29 présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux correspondant. Pour les matériaux issus du système $R_8^F(EO)_9/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$, toutes les isothermes sont de type IV (Figure III-29A). Les distributions de la taille des pores sont étroites avec un maximum compris entre 4 et 4,5 nm. Le même type d'isotherme est observé pour le système $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ et les valeurs des diamètres des pores sont équivalentes (Figure III-29B). Les échantillons issus du système $R_6^F(EO)_5/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ présentent un comportement différent (Figure III-29C). Des isothermes de type IV sont obtenues si la proportion en tensioactif fluoré est inférieure à 0,9. Dans ce cas, la distribution de la taille de pores est étroite et centrée sur 4 nm.

Pour $x^F = 0,9$, deux sauts de condensation capillaire sont clairement mis en évidence pour des pressions relatives p/p_0 d'environ 0,45 et 0,80. La partie de l'isotherme correspondant à la désorption du gaz présente également ces deux inflexions. Ce phénomène traduit la présence de deux tailles de pores distinctes au sein du matériau,^{120,121} qui n'est néanmoins pas clairement mis en évidence sur la distribution de la taille des pores. Pour cette proportion en tensioactif fluoré, la température de démixtion de la solution micellaire est de 41°C, la synthèse du matériau correspondant a été effectuée à 40°C soit 1°C en dessous de la courbe de solubilisation. La position de la courbe étant très sensible à l'ajout d'additif, l'introduction de la source de silice peut déplacer la température de démixtion du système vers de plus basses températures. En conséquence, il est possible que la synthèse ait été effectuée à partir d'un système composé de deux phases micellaires de compositions différentes, conduisant à un matériau à deux tailles de pores.

Pour le matériau issu du système binaire $R_6^F(EO)_5/\text{eau}$ (Figure III-29C, $x^F = 1$), l'isotherme ne présente pas de saut de condensation capillaire ce qui est caractéristique d'un matériau microporeux. Ce fait est confirmé par la distribution de la taille de pores qui ne présente pas de maximum pour une gamme de diamètre supérieure à 1,7 nm. Il est nécessaire de rappeler que le matériau correspondant ne présente aucune structure particulière.

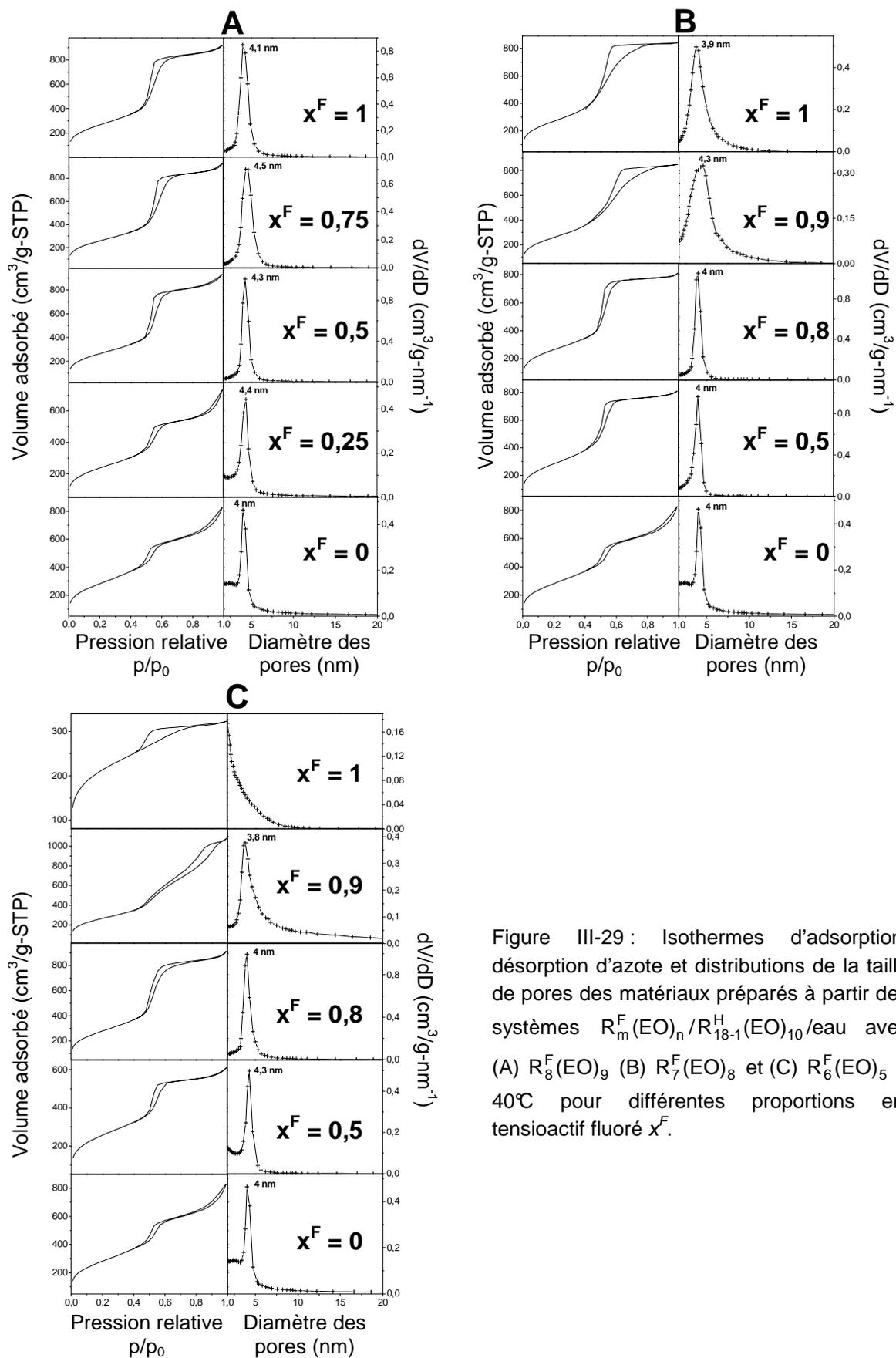


Figure III-29 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distributions de la taille de pores des matériaux préparés à partir des systèmes $R_m^F(EO)_n/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ avec (A) $R_8^F(EO)_9$ (B) $R_7^F(EO)_8$ et (C) $R_6^F(EO)_5$ à 40°C pour différentes proportions en tensioactif fluoré x^F .

Pour les trois systèmes mixtes étudiés et quelle que soit la proportion en tensioactif fluoré, les surfaces spécifiques sont élevées et comprises entre 740 et 1050 m².g⁻¹ (Tableau III-3).

		x^F	V_A/V_B	structure	d_{10} (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	\emptyset (nm)	a_0 (nm)	e (nm)
-	$R_{18-1}^H(EO)_{10}$	0	1,16	hexagonale	5,8	1047	1,20	4,0	6,7	2,7
$R_8^F(EO)_9$	$R_{18-1}^H(EO)_{10}$	0,25	1,20	hexagonale	5,6	858	0,87	4,4	6,5	2,1
		0,50	1,25	hexagonale	5,5	953	1,29	4,3	6,4	2,1
		0,75	1,31	hexagonale	5,4	934	1,30	4,5	6,2	1,7
		1	1,40	hexagonale	5,2	985	1,30	4,1	6,0	1,9
$R_7^F(EO)_8$	$R_{18-1}^H(EO)_{10}$	0,25	1,17	hexagonale	5,7	1044	1,28	4,0	6,6	2,6
		0,50	1,20	hexagonale	5,5	1043	1,12	4,0	6,4	2,4
		0,75	1,21	hexagonale	5,4	908	0,92	4,0	6,2	2,2
		0,80	1,22	hexagonale	5,3	967	1,15	4,0	6,1	2,1
		0,90	1,23	vermiforme	*	960	1,22	4,3	*	*
		1	1,24	vermiforme	*	989	1,22	3,9	*	*
$R_6^F(EO)_5$	$R_{18-1}^H(EO)_{10}$	0,25	1,11	hexagonale	5,7	1010	1,18	4,0	6,6	2,6
		0,50	1,05	hexagonale	5,6	925	0,75	4,3	6,5	2,2
		0,75	0,98	hexagonale	5,5	872	0,86	4,1	6,4	2,3
		0,80	0,96	hexagonale	5,4	1016	1,27	4,0	6,2	2,2
		0,90	0,93	vermiforme	*	966	1,51	3,8	*	*
		1	0,90	désordonnée	*	740	0,33	< 1,7	*	*

Tableau III-3 : Structure, distance de répétition (d_{10}), surface spécifique (S_{BET}), volume poreux (V_p), diamètre des pores (\emptyset), paramètre de maille (a_0) et épaisseur des parois (e) des matériaux préparés à partir des systèmes $R_m^F(EO)_n/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau en fonction de x^F . (* structure vermiforme ou désordonnée).

L'étude de ces trois systèmes mixtes démontre que la synthèse de matériaux mésoporeux à structure hexagonale est possible si le rapport des volumes hydrophile et hydrophobe (V_A/V_B) est compris entre 0,96 et 1,40. Cet intervalle encadre bien celui trouvé avec le système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau puisque des matériaux organisés ont été obtenus pour des rapports compris entre 1,16 et 1,40. Cependant, le tensioactif fluoré $R_7^F(EO)_8$, dont la valeur du rapport V_A/V_B est de 1,24, conduit à des matériaux de type vermiforme. L'examen du diagramme de phase de ce tensioactif dans l'eau met en évidence la présence d'une courbe de point de trouble avec un point critique à 34°C. La température de synthèse du matériau (40°C) étant proche de la température de démixtion de la solution micellaire (42,5°C pour 10% en tensioactif), nous avons de bonnes raisons de penser que la formation de la mésophase tensioactif-silice est perturbée et seuls des matériaux avec un arrangement irrégulier des canaux sont synthétisés. En effet, à l'approche du point de trouble, des phénomènes critiques (allongement et changement dans la structure des micelles)^{122,123} apparaissent au sein de la

solution micellaire pouvant perturber le mécanisme CTM. Cette raison a été évoquée dans un travail réalisé au laboratoire avec ce tensioactif [$R_7^F(EO)_8$],⁹⁶ car l'ajout d'une huile fluorée provoque une légère augmentation de la température de démixtion et les matériaux sont alors organisés. La valeur limite basse de V_A/V_B (0,96) établie avec le système $R_6^F(EO)_5$ est peut être également en relation avec la position de la courbe de point de trouble à très basse température. Pour valider ce résultat, nous avons engagé une étude complète et systématique portant sur l'effet de la position de la courbe de solubilisation sur la structuration des matériaux mésoporeux.

III.C. Effet de la courbe de point de trouble

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, les tensioactifs non ioniques présentent généralement une courbe de solubilisation comportant un point critique et limitant le domaine de micelles directes. Au dessus de cette courbe, le système est biphasique et composé de deux solutions micellaires de compositions différentes. La position de cette courbe de point de trouble peut être fortement influencée par la présence d'additifs tels que des alcools, des acides organiques, des sucres, des polymères, des huiles ou d'autres tensioactifs. Par exemple, il a été montré que l'addition de C_6H_6 dans une solution à 1% en poids de $C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{9,2}OH$ diminue la température du point critique de $56^\circ C$ à une valeur inférieure à $0^\circ C$ alors que l'ajout de $n-C_{16}H_{34}$ l'augmente jusqu'à $80^\circ C$.¹²⁴ Une solution micellaire à 1% en $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$ en présence de sucrose à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ présente une température de démixtion de $30^\circ C$ inférieure à la même solution sans additif.¹²⁵ Un effet similaire est obtenu avec des alcools. Le point critique du système à base de $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_5(OCH_2CHCH_3)_4OH$ est abaissé de près de $10^\circ C$ par du butanol à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ et augmenté de $3^\circ C$ en présence de méthanol à 1 mol.L^{-1} .⁹ Les effets de l'addition d'un autre tensioactif (anionique, cationique, zwitterionique ou non ionique) sont aussi reportés dans la littérature.^{9,125,126}

Il est également connu que les sels influencent significativement la solubilisation des tensioactifs non ioniques en modifiant la structure des molécules d'eau au niveau des têtes polaires. Ils ont donc une influence importante sur la concentration micellaire critique^{127,128} ainsi que sur la position de la courbe de point de trouble.^{7,8} Les sels dits à effet "salting out" (comportant un anion dit "cosmotrope" tel que Cl^- , F^- , Br^-) abaissent la température de

démixtion du système en diminuant la solubilité du tensioactif. En effet, les molécules d'eau solvatent préférentiellement les ions introduits, conduisant ainsi à une déshydratation des têtes polaires et à une diminution du point critique (CP pour "cloud point"). Les sels à effet "salting in" (comportant un anion "chaotrope" tel que I^- , ClO_4^- , SCN^-) déplacent la courbe de solubilisation vers des plus hautes températures. Dans ce cas, ces sels augmentent la concentration en molécules d'eau libres au profit de l'hydratation des molécules tensioactives en "cassant" la structure de l'eau en volume. Par exemple, l'effet de différents sels de sodium et de potassium sur le point de trouble de plusieurs tensioactifs hydrogénés a été étudié.¹²⁵ NaBr, NaCl et NaF conduisent à une diminution de la température de démixtion du mélange $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{10}OH$ /eau de respectivement 14, 31 et 33°C pour une concentration en sel de 2,5 mol.L⁻¹. A l'opposé, NaI permet d'augmenter cette température de près de 13°C pour la même concentration.

Une classification des anions, selon leur effet sur la solubilité, a été proposée par Hofmeister¹²⁹ (Figure III-30). Cette série est basée sur la structure, la taille, la densité de charge ainsi que la polarisabilité de l'ion. Les ions placés à gauche de cette série ont un effet "salting out" et ceux de droite un effet "salting in"

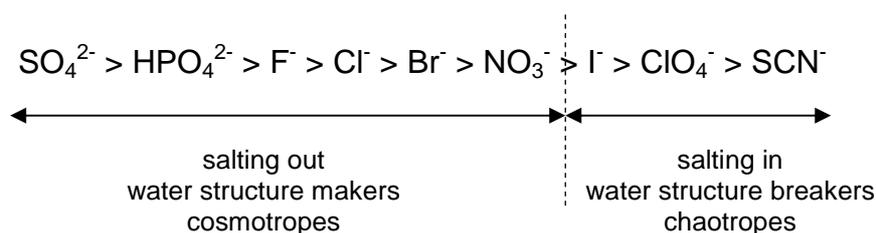


Figure III-30 : Série de Hofmeister pour les anions

L'effet de la position de la courbe de point de trouble sur la structuration des matériaux a été proposé par l'équipe de Pinnavaia dès 1997. Ils ont en effet remarqué la baisse en intensité ainsi que l'élargissement de la raie de diffraction de matériaux de type MSU préparés à partir de tensioactifs non ioniques lorsque la température de synthèse se rapproche de la température de démixtion de la solution micellaire.⁴³ Kipkemboi *et al.* ont également évoqué un effet de la courbe de point de trouble sur l'organisation des matériaux mésoporeux.¹³⁰ Les auteurs ont montré qu'avec le copolymère à blocs P105 [(EO)₃₇(PO)₅₆(EO)₃₇], lorsque la température du mélange réactionnel (85°C) est au voisinage de la température de démixtion (90°C), les matériaux perdent leur structure. La position de la courbe de point de trouble sur le diagramme de phase joue un rôle sur la structuration des matériaux. Néanmoins, aucune étude systématique n'a pour le moment été effectuée sur ce phénomène.

Nous avons dans un premier temps utilisé des sels à effet salting-in afin de déplacer la courbe de solubilisation des systèmes $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}$ et $R_6^F(\text{EO})_5/\text{eau}$ et ainsi, d'obtenir un plus grand écart entre la température de démixtion et la température à laquelle est ajoutée la source de silice. Nous avons également examiné plus en détail l'effet de l'ajout du tensioactif hydrogéné $R_{18-1}^H(\text{EO})_{10}$ sur la température de démixtion de ces deux systèmes. Enfin, nous avons ajouté au système $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}$ ainsi qu'à un autre système à base d'un tensioactif hydrogéné un sel à effet "salting out" afin de déplacer la courbe de point de trouble vers de plus basses températures pour examiner l'influence sur l'organisation des matériaux, qui sont structurés en absence d'additif.

C.1. Ajouts de sels

1.1. Système $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}$ en présence de NaI

Le système $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}$ présente une courbe de point de trouble à basse température ($CP = 34^\circ\text{C}$) et conduit à la formation de matériaux de type vermiforme. Pourtant, il présente une valeur du rapport V_A/V_B dans la gamme qui correspond à des matériaux de structure hexagonale. Afin de déplacer cette courbe de démixtion vers des températures plus élevées, un sel à effet "salting in" (l'iodure de sodium) a été ajouté. L'anion iodure Γ , grâce à sa faible électronégativité, sa polarisabilité élevée et sa taille importante, permet la rupture des associations entre les molécules d'eau qui entourent les micelles de tensioactifs. Il conduit donc à l'augmentation de la concentration en molécules d'eau libres qui sont capables de former des liaisons hydrogène avec les groupements oxyéthyléniques. Ainsi la solubilité des molécules tensioactives est augmentée et la courbe de solubilisation est déplacée vers de plus hautes températures.

La Figure III-31A présente les différentes courbes de point de trouble en fonction de la concentration en iodure de sodium ajouté dans le système tensioactif/eau. L'addition du sel conduit bien à un déplacement de la courbe de solubilisation vers des plus hautes températures. Par exemple, le point critique du système est déplacé de 34°C à 54°C avec une concentration en NaI égale à 3 mol.L^{-1} . Pour une solution micellaire à 10% en poids de tensioactif, concentration utilisée pour la préparation des matériaux mésoporeux, la

température de séparation de phase varie de façon quasi-linéaire de 42,5°C à 70°C en fonction de la concentration en sel (Figure III-31B).

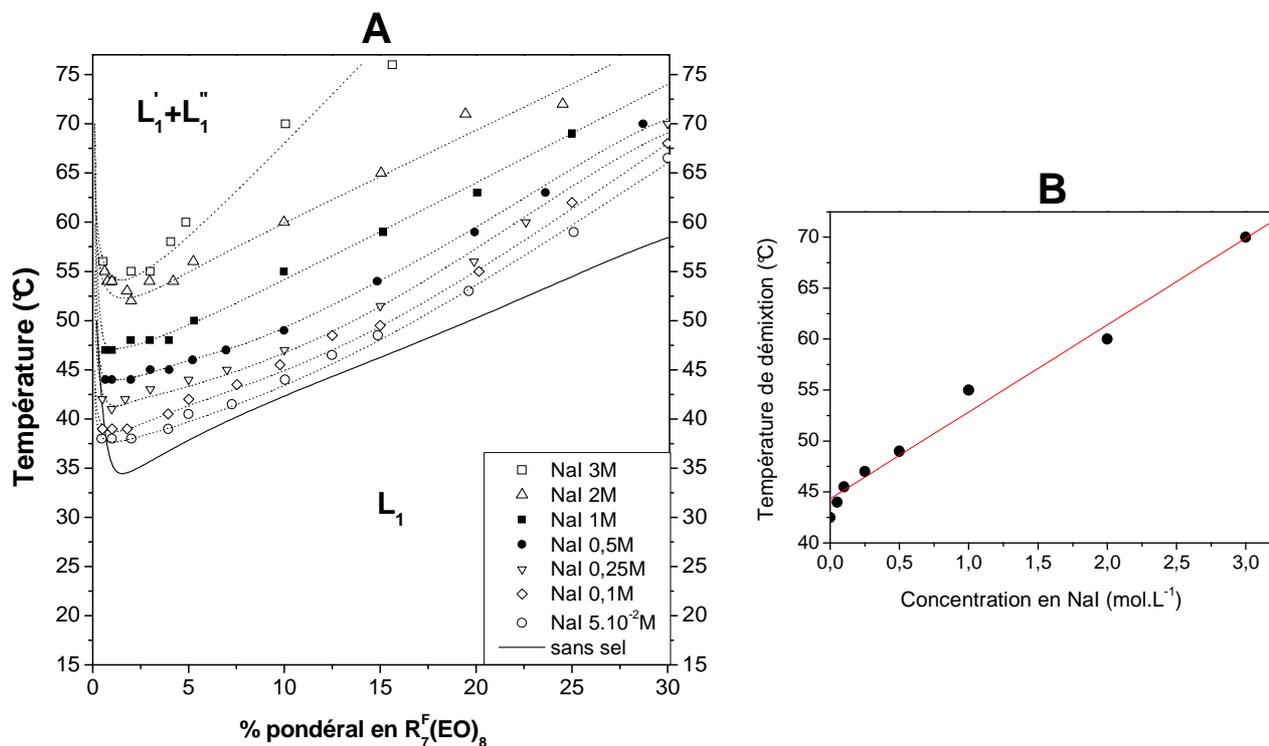


Figure III-31 : (A) Courbes de solubilisation du système $R_7^F(EO)_8$ /eau pour différentes concentrations en NaI et (B) évolution de la température de démixtion en fonction de la concentration en sel pour une solution à 10% en poids.

En relation avec l'effet du sel sur la position de la courbe de point de trouble, des matériaux mésoporeux ont été préparés à partir de solutions micellaires à 10% de tensioactif contenant différentes concentrations en NaI. Dans un premier temps, la source de silice a été ajoutée à 20°C. La Figure III-32A présente les diffractogrammes SAXS des matériaux correspondants. Lorsque la concentration en sel est inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$, une seule raie large est mise en évidence correspondant à un arrangement vermiciforme des pores du matériau. L'augmentation de la concentration en NaI conduit, dès $0,1 mol.L^{-1}$ (concentration pour laquelle la température de séparation de phase est de 45,5°C), à l'apparition des deux réflexions secondaires caractérisant une organisation hexagonale des canaux. L'ajout du sel, en déplaçant la courbe de point de trouble vers de plus hautes températures a donc permis de structurer les matériaux mésoporeux. De plus, nous avons effectué le même type de synthèse en augmentant la température à laquelle la source de silice est introduite, se rapprochant ainsi de la température de séparation de phase, et ce, pour une concentration en sel de $2 mol.L^{-1}$ (Figure III-32B). Lorsque le précurseur inorganique est ajouté à la solution micellaire à

30°C, soit respectivement à 30°C de la température de démixtion, les matériaux obtenus sont de structure hexagonale. En revanche, lorsque la silice est ajoutée à 40°C, soit à 20°C de la courbe de point de trouble, la présence d'une seule raie large sur le diffractogramme correspondant au matériau synthétisé traduit une perte de structuration du composé.

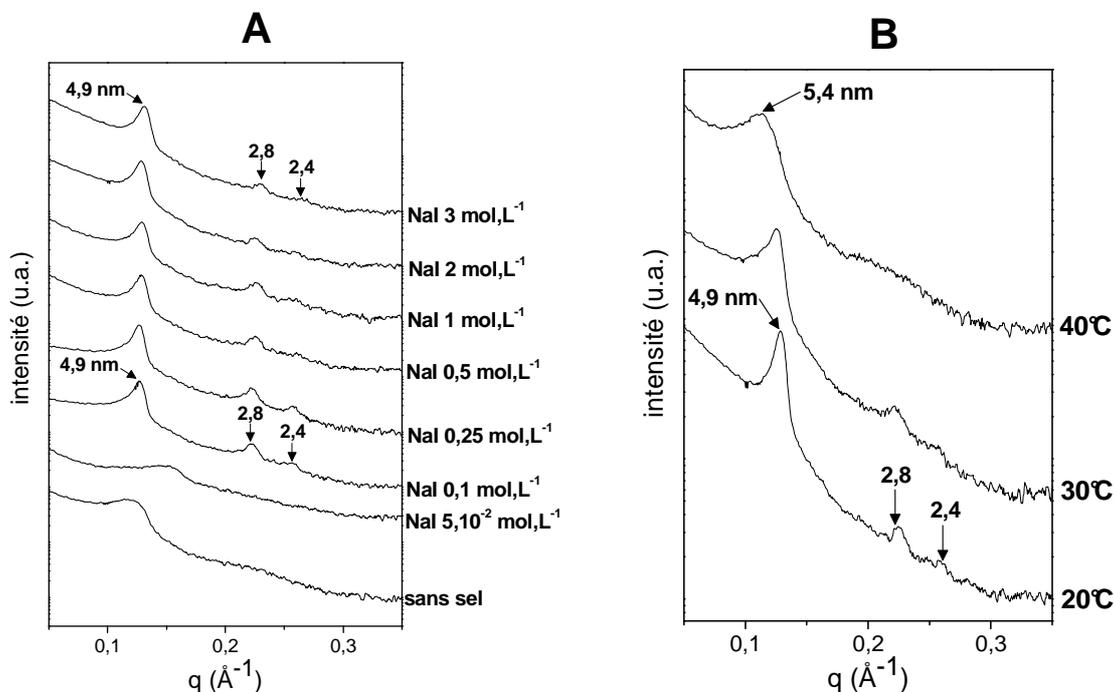


Figure III-32 : Diffractogrammes SAXS des matériaux synthétisés à partir du système $R_7^F(EO)_8$ /eau à 10% en tensioactif dans l'eau (A) à 20°C pour différentes concentrations en NaI et (B) pour une concentration en sel égale à 2 mol.L⁻¹ à différentes températures.

Quelles que soient les conditions de synthèse, les matériaux obtenus présentent des valeurs de surface spécifique élevées supérieures à 700 m².g⁻¹ et un diamètre de pores de 4 nm.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons donc conclure que lorsque la température à laquelle le TMOS est ajoutée à la solution micellaire est proche de la température de séparation de phase, le matériau obtenu ne présente pas d'organisation des pores. Il peut être supposé que les phénomènes apparaissant à l'approche de la courbe de point de trouble entravent le mécanisme d'autoassemblage des micelles avec la source de silice.

1.2. Système $R_6^F(EO)_5$ /eau en présence de NaI et de NaSCN

Le mélange $R_6^F(EO)_5$ /eau présente une courbe de point de trouble à plus basse température que le système $R_7^F(EO)_8$ /eau et conduit à des matériaux désordonnés. Rappelons aussi que le rapport V_A/V_B de ce tensioactif est de 0,90 et selon ce critère, il ne permet pas d'obtenir des

matériaux organisés. L'effet de l'addition d'iodure de sodium et de thiocyanate de sodium (NaSCN) sur le déplacement de la courbe de solubilisation est reporté sur la Figure III-33. Nous constatons ainsi que l'addition de NaSCN a plus d'influence que celles de NaI, même pour des concentrations élevées en NaI (3 mol.L⁻¹), sur le déplacement de la courbe de point de trouble vers les plus hautes températures. Ce résultat est en accord avec la série de Hofmeister (Figure III-30) qui positionne l'ion thiocyanate comme ayant un pouvoir "salting in" supérieur à celui de l'ion iodure. Pour la même concentration en sel, SCN⁻ permet de déplacer le point critique du système R₆^F(EO)₅/eau à 35°C contre 20°C pour I⁻. Cette observation a déjà été effectuée par Schott en étudiant l'effet des ions chaotropes sur le point de trouble du triton X-100.¹³¹

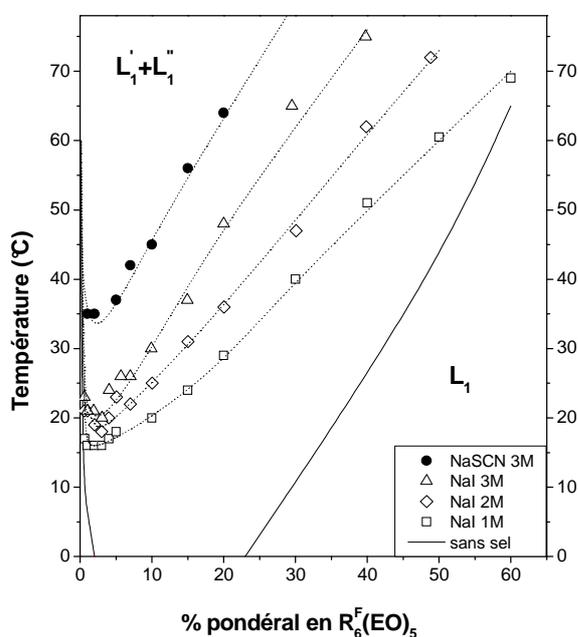


Figure III-33 : Courbes de point de trouble du système R₆^F(EO)₅/eau pour différentes concentrations en NaI et NaSCN.

En présence de NaI et même à une concentration élevée en sel de 3 mol.L⁻¹, la température de séparation de phase reste relativement basse (30°C) à la concentration en tensioactif généralement utilisée pour la préparation des matériaux mésoporeux (10%). Etant donné que la température de démixtion augmente avec la concentration en tensioactif dans l'eau, nous avons donc préparé les matériaux mésoporeux à partir d'une solution micellaire à 20 % de tensioactif. Ainsi, la température de démixtion du système (48°C) est bien éloignée de la température de synthèse (20°C). En présence de NaSCN à 3 mol.L⁻¹, la température de démixtion pour une solution micellaire à 10% en tensioactif est de 45°C. Dans ce cas, la séparation de phase étant située à suffisamment haute température, les matériaux ont été préparés à partir d'une solution micellaire à 10% en tensioactif. Les diffractogrammes SAXS

des matériaux correspondant sont présentés sur la Figure III-34. Tout d'abord, en absence de sel aucune raie n'est observée, indiquant que le matériau ne présente aucune organisation dans l'agencement des pores. En présence de sel, les diffractogrammes présentent une seule raie large, caractéristique d'un arrangement vermiforme des canaux. L'ajout des sels à effet "salting in" n'a donc pas permis l'obtention de matériaux mésoporeux organisés comme dans le cas du système $R_7^F(EO)_8$ /eau.

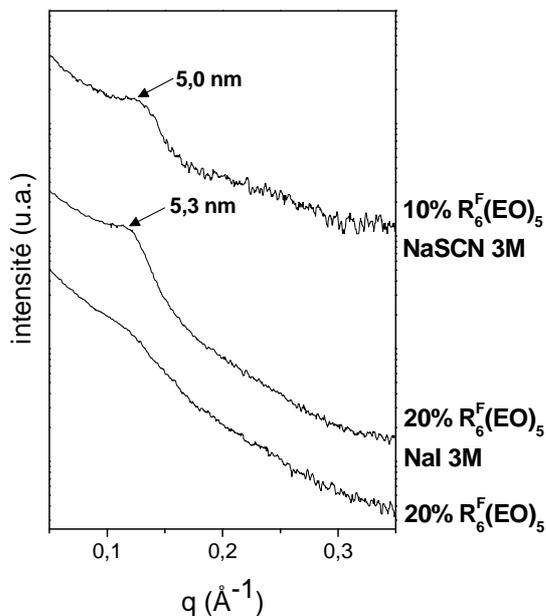


Figure III-34 : Diffractogrammes SAXS des matériaux synthétisés à partir du système $R_6^F(EO)_5$ /eau à 10% et 20% en tensioactif dans l'eau à 20°C avec ou sans sel.

Néanmoins, le déplacement de la position de la courbe de point de trouble vers des plus hautes températures a conduit à la formation de matériaux de type vermiforme, ce qui traduit une augmentation du degré de structuration. Nous démontrons donc qu'avec le système $R_6^F(EO)_5$ /eau, il n'est pas possible de produire des matériaux organisés. Etant donné la faible valeur du rapport V_A/V_B (0,90), le déplacement de la courbe de solubilisation ne permet pas d'obtenir des mésostructures hexagonales.

1.3. Systèmes $R_8^F(EO)_9$ et $R_{12}^H(EO)_8$ /eau en présence de NaCl

Nous avons étudié ensuite l'éventuel effet de désorganisation des canaux poreux en abaissant la température de démixtion d'un système qui présentent une courbe de point de trouble à haute température. Pour réaliser ces expériences, nous avons choisi le système $R_8^F(EO)_9$ /eau qui ne comporte pas de courbe de solubilisation dans le domaine des températures accessibles et qui permet d'obtenir des matériaux organisés avec un arrangement hexagonal des pores. L'effet de l'ajout de chlorure de sodium, l'anion Cl^- ayant un effet "salting out", sur la

position de la courbe de solubilisation a ainsi été étudié avec ce système. En parallèle, nous avons également investi un système hydrogéné dans le but d'établir une règle qui pourrait être appliquée aux systèmes à base tensioactifs non ioniques de la famille de $C_m(EO)_n$. Celui à base de $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$, noté $R_{12}^H(EO)_8$ correspond à tous les critères requis pour étudier l'effet recherché.

Concernant le tensioactif fluoré, en absence d'additif, seul un domaine de phase micellaire est présent pour des températures inférieures à 90°C . L'addition de chlorure de sodium à 3 mol.L^{-1} modifie le diagramme de phase et une courbe de solubilisation avec un point critique à 48°C est alors présente. Le même phénomène a été mis en évidence avec le tensioactif hydrogéné. Avec une solution micellaire à 10% en tensioactif, la température de démixtion diminue de 75°C à 56 , 44 et 36°C pour des concentrations en NaCl de respectivement, 1, 2 et 3 mol.L^{-1} .

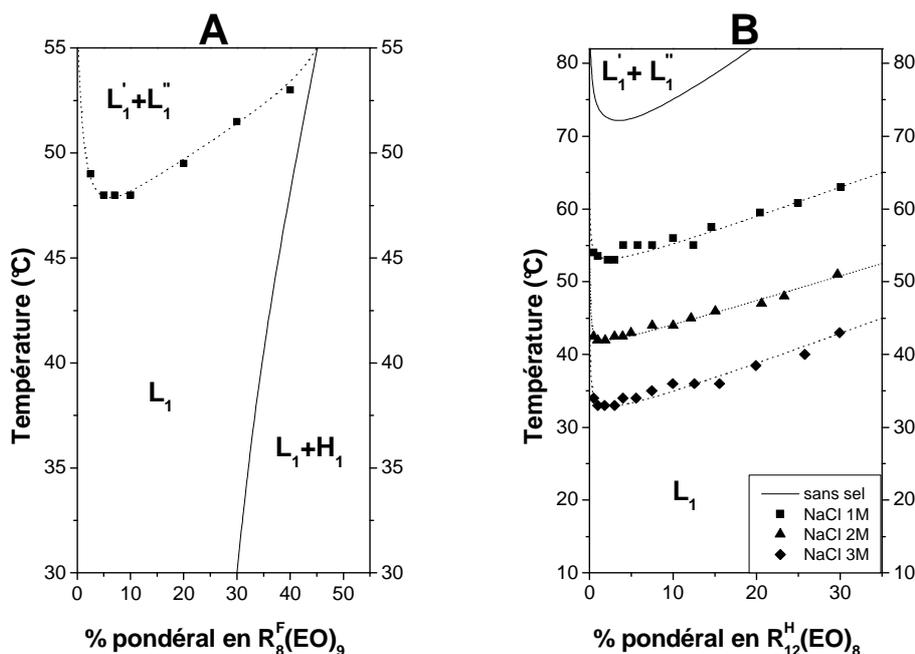


Figure III-35 : Courbes de point de trouble des systèmes (A) $R_8^F(EO)_9$ /eau NaCl 3 mol.L^{-1} et (B) $R_{12}^H(EO)_8$ /eau pour différentes concentrations en NaCl.

Pour les deux systèmes fluoré et hydrogéné, des matériaux mésoporeux ont été préparés à partir d'une solution micellaire à 10% en tensioactif contenant respectivement 3 et 1 mol.L^{-1} de NaCl. Ces concentrations conduisent à des températures de démixtion assez proches l'une de l'autre (48°C pour $R_8^F(EO)_9$ et 56°C pour $R_{12}^H(EO)_8$). L'effet de la température a aussi été

étudié avec le système hydrogéné, qui présente sans additif une courbe de solubilisation à haute température (75°C).

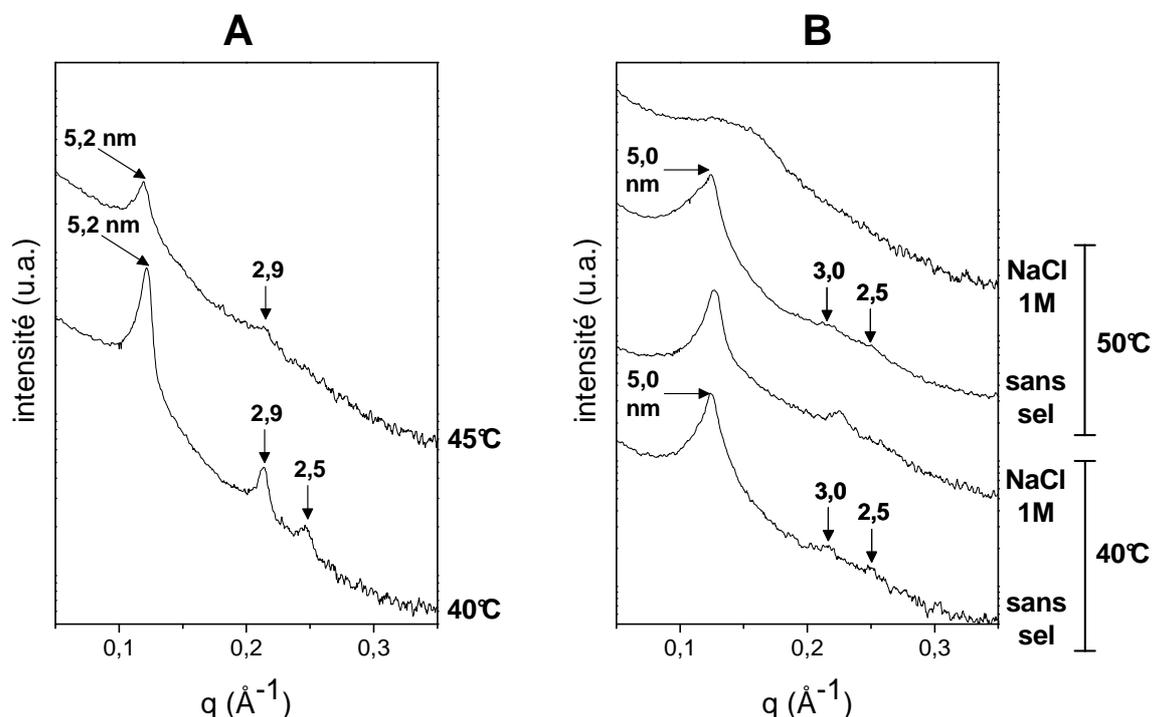


Figure III-36 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir des systèmes (A) $R_8^F(EO)_9$ /eau NaCl 3 mol.L⁻¹ à 40 et 45°C et (B) $R_{12}^H(EO)_8$ /eau avec et sans NaCl à 40 et 50°C.

Avec le système fluoré en présence de NaCl, lorsque le matériau est préparé à 40°C, les trois réflexions caractéristiques d'une organisation hexagonale sont présentes sur les diffractogrammes SAXS. Il n'y a donc pas d'effet de la présence du sel à cette température. En revanche, lorsque la source de silice est ajoutée à 45°C, soit 3°C en dessous de la température de démixtion, la disparition de la troisième réflexion ainsi que la baisse de l'intensité des raies (10) et (11) montrent une perte de structuration du matériau (Figure III-36A). De plus, l'isotherme d'adsorption d'azote (Figure III-37A) du composé correspondant présente un saut de condensation capillaire moins marqué et étalé sur un plus large domaine de pression relative. Ces observations traduisent une moins bonne homogénéité de la taille des pores, comparée au matériau synthétisé à 40°C. Cela est confirmé par la distribution de la taille des pores qui met en évidence la présence de micropores et des valeurs de dV/dD faibles dans le domaine des mésopores. Ces observations reflètent la désorganisation du réseau mésoporeux.

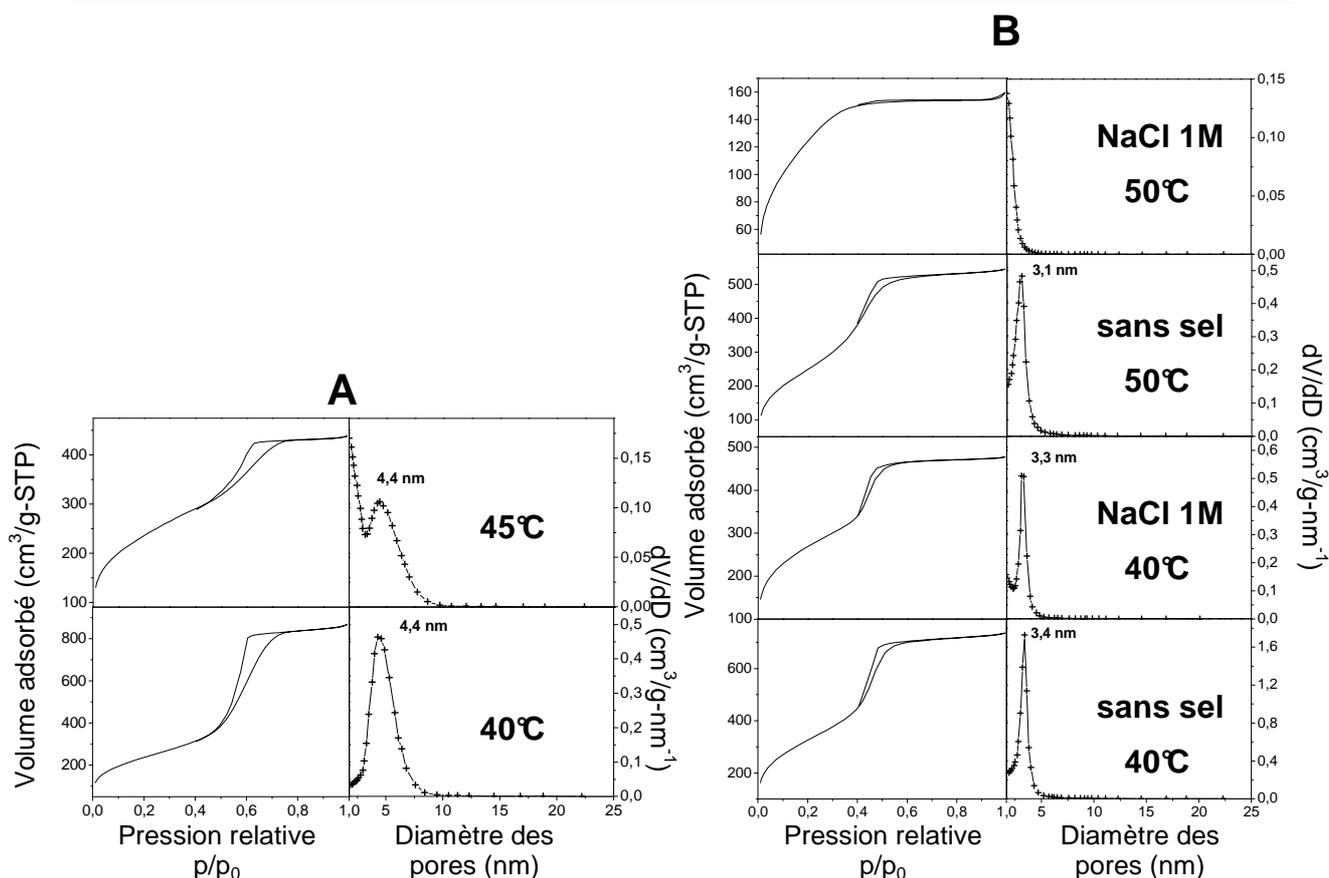


Figure III-37 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux obtenus à partir des systèmes (A) $R_8^F(EO)_9$ /eau NaCl 3 mol.L⁻¹ à 40 et 45°C et (B) $R_{12}^H(EO)_8$ /eau avec et sans NaCl à 40 et 50°C.

Concernant le système à base du tensioactif hydrogéné, si la synthèse est effectuée avec ou sans sel à 40°C, soit respectivement à 35 et 16°C de la température de démixtion, les matériaux obtenus sont de structure hexagonale. En revanche, à 50°C dans les mêmes conditions, soit à 25 et 6°C de la température de démixtion, le matériau préparé en absence de sel est de structure hexagonale, tandis que le diffractogramme SAXS de celui obtenu en présence de NaCl ne présente qu'une seule raie large indiquant un arrangement vermiforme des canaux. De plus, l'isotherme de ce matériau obtenu à 50°C en présence de sel est intermédiaire entre les types I et IV, alors que les isothermes des autres matériaux synthétisés à partir du même système sont de type IV (Figure III-37B). Une isotherme intermédiaire entre les types I et IV est caractéristique de matériaux supermicroporeux, dont la porosité est à la frontière des domaines micro et mésoporeux.¹³² Effectivement la taille des pores pour ce matériau est inférieure à 1,7 nm. Le matériau synthétisé à 50°C en absence de sel présente une distribution homogène de la taille de pores centrée sur 3,1 nm.

Ainsi, nous avons démontré que le déplacement de la courbe de solubilisation vers les basses températures entraîne une désorganisation du matériau, que ce soit avec un système fluoré ou un système hydrogéné.

C.2. Ajout d'un tensioactif

Une autre façon de déplacer la courbe de solubilisation d'un système consiste à ajouter un autre tensioactif. En effet, les propriétés physico-chimiques des mélanges sont généralement différentes de celles des composés seuls. Nous avons ainsi examiné l'ajout de $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ sur les systèmes $R_6^F(EO)_5$ /eau et $R_7^F(EO)_8$ /eau et en particulier sur l'évolution de la température de séparation de phase (Figure III-38). Rappelons que le système $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau présente une courbe de point de trouble à haute température avec un minimum à 75°C ¹¹¹ (annexe 3).

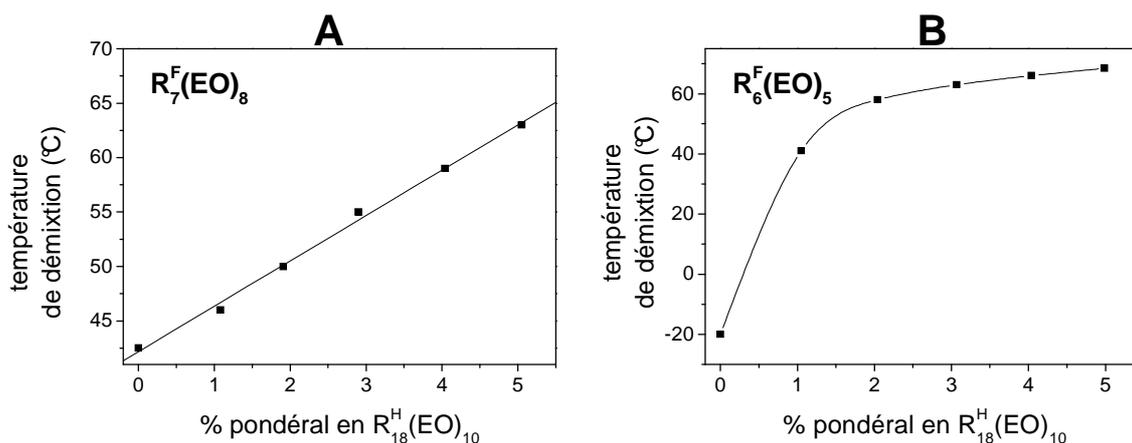


Figure III-38 : Evolution de la température de démixtion en fonction du pourcentage en tensioactif hydrogéné pour une solution micellaire de concentration totale en tensioactif égale à 10% : (A) système $R_7^F(EO)_8/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau et (B) $R_6^F(EO)_5/R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau.

Pour le système à base de $R_7^F(EO)_8$ avec une concentration totale en tensioactif égale à 10%, l'ajout du tensioactif $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ de 0 à 5% conduit à une augmentation linéaire de la température de démixtion de 42,5 à 63°C. De même, pour des concentrations identiques en tensioactif hydrogéné, la température de séparation de phase du système $R_6^F(EO)_5$ /eau augmente de -22 à 68,5°C. La Figure III-39 présente les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés avec les deux systèmes fluorés contenant des quantités variables de tensioactif hydrogéné (jusqu'à 2%). Les synthèses ont été effectuées à 40°C et à pH 7. Dans

les deux cas, l'organisation hexagonale des matériaux apparaît lorsque la différence entre la température de synthèse et la température de séparation de phase est notable (ΔT). A partir de 2% de tensioactif hydrogéné introduit, soit un ΔT de 8°C pour $R_7^F(EO)_8$ et de 18°C pour $R_6^F(EO)_5$, des matériaux mésoporeux organisés sont obtenus. A des concentrations inférieures à 2%, seules des structures désordonnées sont produites.

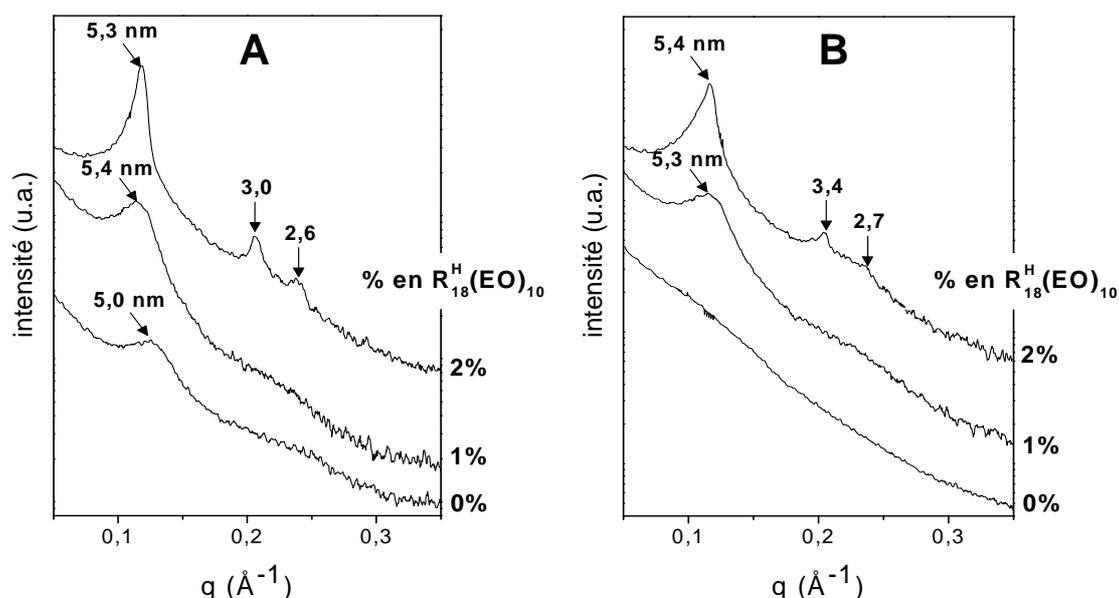


Figure III-39 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir des systèmes (A) $R_7^F(EO)_8$ /eau et (B) $R_6^F(EO)_5$ /eau en présence de $R_{18}^H(EO)_{10}$ (solution micellaire à 10% en tensioactif).

En résumé, il apparaît que la position de la courbe de solubilisation sur le diagramme de phase est un paramètre important qui influence l'organisation des matériaux mésoporeux. L'ajout de sel à effet "salting in" dans le système à base de $R_7^F(EO)_8$ a permis l'obtention de matériaux organisés en déplaçant la courbe de solubilisation vers de plus hautes températures. D'une autre façon, l'ajout du tensioactif hydrogéné dans le système $R_7^F(EO)_8$ /eau a conduit à des matériaux de structure hexagonale par l'augmentation de la température de démixtion. En revanche, avec le système $R_6^F(EO)_5$ /eau, malgré l'augmentation de la température de démixtion par l'ajout de NaI ou de NaSCN, aucun matériau organisé n'a pu être obtenu, même si un léger degré de structuration est décelable en déplaçant la courbe de solubilisation vers de plus hautes températures. L'impossibilité de structurer les matériaux avec ce système est due à la structure moléculaire du tensioactif et notamment à la valeur du rapport V_A/V_B qui est trop faible (0,90). Avec ce système, par ajout du tensioactif hydrogéné, c'est l'effet conjugué du déplacement de la courbe de point de solubilisation et de l'augmentation du rapport V_A/V_B qui

a permis d'obtenir un matériau organisé. De plus, l'influence de la position de la courbe de solubilisation sur l'organisation des matériaux a été confirmée en étudiant l'effet de la déstructuration des matériaux par l'ajout d'un sel à effet "salting out" dans les systèmes $R_8^F(EO)_9$ /eau et $R_{12}^H(EO)_8$ /eau.

tensioactif	$T_{dém}$ (°C)	structure des matériaux sans additif	additif	% en TA	$T_{dém}$ avec additif (°C)	température de synthèse (°C)	ΔT (°C)	structure des matériaux
$R_7^F(EO)_8$	42,5	vermiforme	NaI 0,05M	10%	44	20	24	vermiforme
			NaI 0,1M		45,5	20	25,5	hexagonale
			NaI 0,25M		47	20	27	hexagonale
			NaI 0,5M		49	20	29	hexagonale
			NaI 1M		55	20	35	hexagonale
			NaI 2M		60	30	30	hexagonale
				40	20	40	vermiforme	
			$R_{18-1}^H(EO)_{10}$ 1%	10%	46	40	6	vermiforme
			$R_{18-1}^H(EO)_{10}$ 2%		50		10	hexagonale
$R_6^F(EO)_5$	< 0	désordonné	NaI 3M	15%	37	20	17	vermiforme
				20%	48		28	vermiforme
				25%	54		34	vermiforme
			NaSCN 3M	10%	45	20	25	vermiforme
				20%	64		44	vermiforme
						$R_{18-1}^H(EO)_{10}$ 1%	10%	41
			$R_{18-1}^H(EO)_{10}$ 2%	58	18	hexagonale		
$R_8^F(EO)_9$	> 90	hexagonale	NaCl 3M	10%	48	40	8	hexagonale
								45
$R_{12}^H(EO)_8$	75	hexagonale	NaCl 1M	10%	56	40	16	hexagonale
								50

Tableau III-4 : Tableau récapitulatif de l'effet de la position de la courbe de point de trouble sur la structure des matériaux mésoporeux. $T_{dém}$: température de démixtion de la solution micellaire, ΔT : écart entre la température de synthèse et la température de démixtion.

III.D. Conclusion

Pour compléter le travail engagé sur les conditions d'obtention de matériaux organisés avec une symétrie hexagonale et en s'attachant en particulier à la comparaison de la gamme V_A/V_B entre composés fluorés et hydrogénés, nous avons considéré d'autres systèmes mixtes. L'utilisation de systèmes mixtes permet d'élargir la gamme de V_A/V_B et de la faire varier de façon continue. Nous avons ainsi étudié des systèmes fluoré/hydrogéné, fluoré/fluoré et

hydrogéné/hydrogéné et la gamme de V_A/V_B exploitée varie entre 0,90 et 2,41. Les diagrammes de phases de ces différents systèmes sont en accord avec l'hypothèse de la formation de véritables micelles mixtes. Les caractéristiques des matériaux issus de ces systèmes sont résumées dans le Tableau III-5. Les surfaces spécifiques des matériaux synthétisés sont élevées (supérieures à $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et les volumes poreux varient entre 0,27 et $1,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

		x	V_A/V_B	structure	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\emptyset (\text{nm})$
$R_6^F(\text{EO})_{11}$	$R_{12}^H(\text{EO})_8$	0	1,57	hexagonale	765	0,27	3,4
		0,25	1,64	hexagonale	836	1,20	4,3
		0,50	1,71	hexagonale	879	1,22	4,4
		0,75	1,79	hexagonale	836	1,20	4,3
		1	1,89	vermiforme	1124	1,09	3,2
$R_8^F(\text{EO})_9$	$R_{12}^H(\text{EO})_8$	0	1,57	hexagonale	768	0,27	3,4
		0,25	1,54	hexagonale	945	0,52	3,0
		0,50	1,50	hexagonale	1000	0,82	3,5
		0,75	1,45	hexagonale	970	0,92	3,8
		1	1,40	hexagonale	985	1,30	4,1
$R_7^F(\text{EO})_8$	$R_{12}^H(\text{EO})_8$	0	1,57	hexagonale	765	0,27	3,4
		0,25	1,50	hexagonale	1050	1,17	3,5
		0,50	1,42	hexagonale	1003	1,32	4,0
		0,75	1,33	hexagonale	1035	1,31	3,8
		0,80	1,31	vermiforme	997	1,39	4,2
		0,90	1,28	vermiforme	1010	1,33	4,3
		1	1,24	vermiforme	989	1,22	3,9
$R_6^F(\text{EO})_{11}$	$R_8^F(\text{EO})_9$	0	1,40	hexagonale	985	1,30	4,1
		0,25	1,52	hexagonale	905	0,79	4,1
		0,50	1,64	hexagonale	850	0,98	4,2
		0,75	1,76	vermiforme	870	0,80	3,8
		1	1,89	vermiforme	1124	1,09	3,2
$R_6^F(\text{EO})_{11}$	$R_7^F(\text{EO})_8$	0	1,24	vermiforme	989	1,22	3,9
		0,25	1,38	hexagonale	872	1,12	4,3
		0,50	1,54	hexagonale	1138	1,73	4,6
		0,75	1,70	hexagonale	872	1,12	4,3
		1	1,89	vermiforme	1124	1,09	3,2
$R_6^F(\text{EO})_{11}$	$R_6^F(\text{EO})_5$	0	0,90	désordonnée	740	0,33	< 1,7
		0,50	1,31	hexagonale	966	1,16	3,8
		0,80	1,63	hexagonale	750	1,16	4,3
		0,90	1,76	vermiforme	947	1,19	3,9
		1	1,89	vermiforme	1124	1,09	3,2
$R_{12}^H(\text{EO})_8$	$R_{12}^H(\text{EO})_{12}$	0	2,41	vermiforme	780	1,26	2,6
		0,50	1,97	vermiforme	876	0,41	3,0
		0,70	1,77	vermiforme	928	0,62	3,4
		0,80	1,70	hexagonale	907	0,63	3,2
		0,90	1,64	hexagonale	989	0,79	3,3
		1	1,57	hexagonale	765	0,27	3,4

Tableau III-5 : Structure, surface spécifique S_{BET} , volume poreux V_p et diamètre des pores \emptyset , des matériaux préparés à partir des systèmes mixtes et variation du rapport V_A/V_B en fonction de la fraction massique (x) du tensioactif noté dans la première colonne.

La Figure III-40 rassemble les différentes données et met en évidence que des matériaux mésoporeux de structure hexagonale sont obtenus à partir de systèmes dont la valeur du rapport V_A/V_B du tensioactif est comprise entre 0,96 et 1,78.

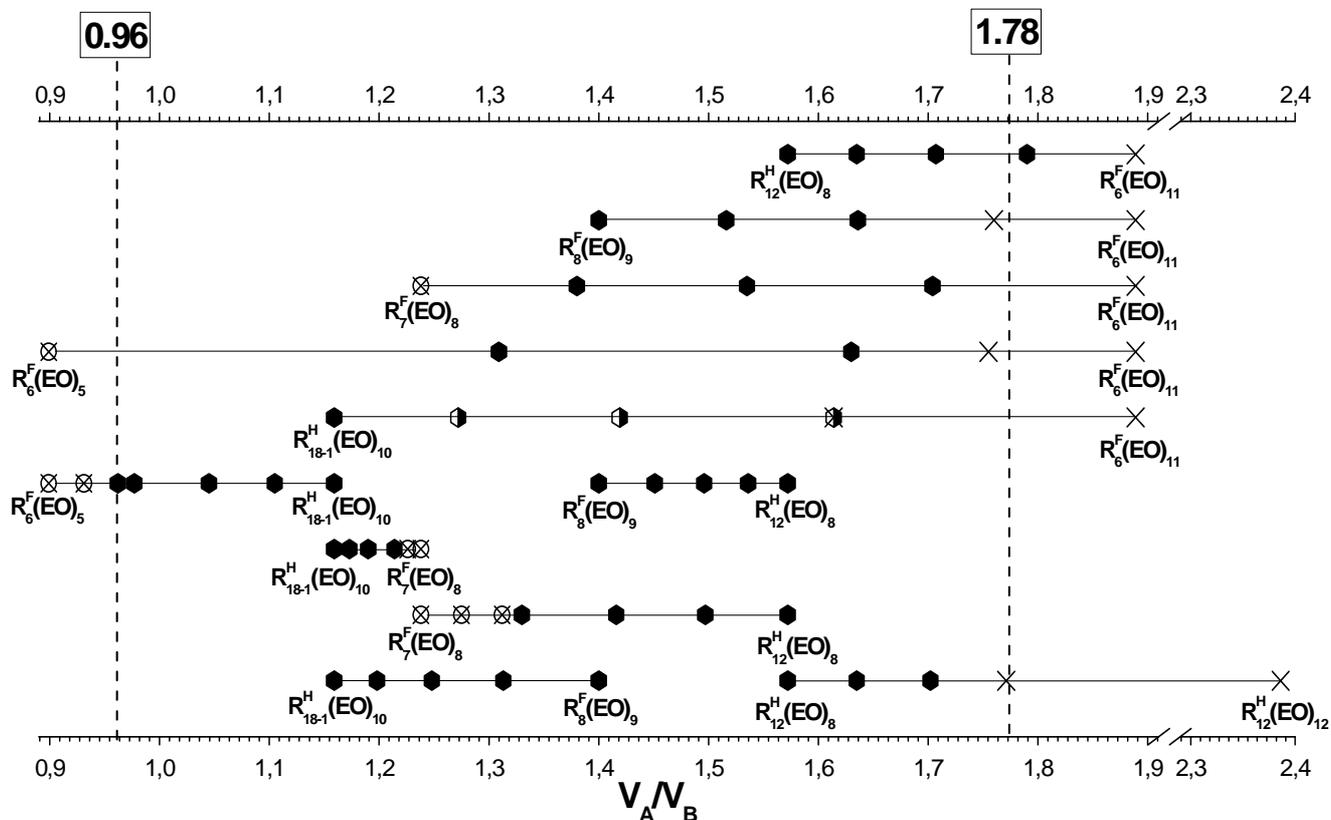


Figure III-40 : Relation entre le rapport V_A/V_B et la structure des matériaux mésoporeux. ● : hexagonale ; × : vermiculaire, ⊠ : vermiculaire du à l'effet de la courbe de point de trouble, ● : hexagonale et bimodal, ⊠ : vermiculaire et bimodal.

L'examen de la Figure III-40 appelle à plusieurs remarques. Tout d'abord il est à noter que le système mixte $R_6^F(EO)_{11}/R_6^F(EO)_5$ /eau présente un intérêt particulier. En effet, chaque tensioactif pris séparément ne permet pas d'obtenir des matériaux organisés, en revanche, le mélange de ces deux composés peut conduire à la formation de mésosstructures hexagonales. Les diffractogrammes SAXS des matériaux correspondant sont présentés sur la Figure III-41 et des composés bien structurés sont préparés lorsque la proportion en $R_6^F(EO)_{11}$ est comprise entre 0,50 et 0,80. Les longueurs des chaînes hydrophobes de ces deux tensioactifs étant identiques, la variation du rapport V_A/V_B est due uniquement à la contribution des têtes polaires. D'après la gamme établie (Figure III-40), pour obtenir des matériaux de structures hexagonales avec un tensioactif à chaîne hydrophobe constituée de 6 carbones fluorés, le

nombre de groupes oxyéthyléniques doit être compris entre 6 et 10, ce qui correspond à des valeurs de V_A/V_B comprises entre 1,05 et 1,72.

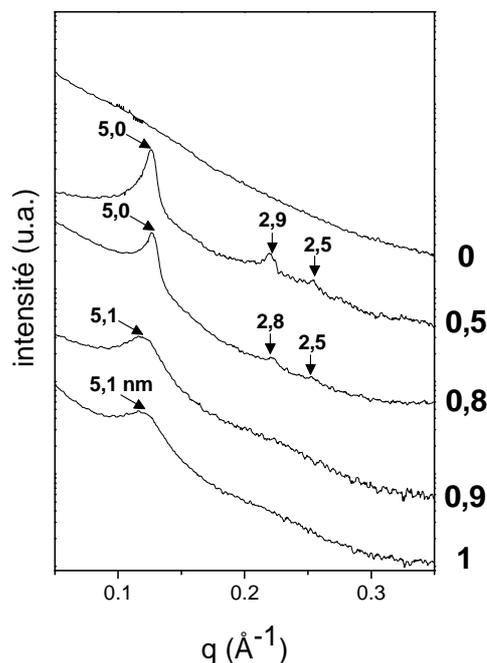


Figure III-41 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système mixte $R_6^F(EO)_{11}/R_6^F(EO)_5/\text{eau}$ à 40°C pour différentes proportions en tensioactif $R_6^F(EO)_{11}$.

Ces prédictions sont donc à nouveau en bon accord avec les résultats expérimentaux, puisque la structuration est atteinte lorsque l'amphiphile qui comporte 6 carbones fluorés a en moyenne d'une tête polaire constituée entre 7 et 10 motifs oxyéthyléniques.

Le système $R_6^F(EO)_{11}/R_{18-1}^H(EO)_{10}/\text{eau}$ est également intéressant à examiner. En effet, lorsque le mélange de ces tensioactifs correspond à des rapports V_A/V_B compris entre 1,61 et 1,89 des matériaux désordonnés sont obtenus alors que pour cette gamme (tout du moins pour des valeurs inférieures à 1,78) des structures hexagonales auraient dû être préparées. Cette contradiction est justifiée en considérant les caractéristiques spécifiques des matériaux qui présentent une bimodalité de la taille de pores. A 40°C (température de synthèse), l'existence de deux types de micelles mixtes est fortement soupçonnée. De ce fait, le calcul d'un seul rapport V_A/V_B n'a pas de sens et on ne peut pas trouver de corrélation.

Finalement, étant donné que la gamme de V_A/V_B , établie dans ce travail, qui donne des mésostructures hexagonales (0,96-1,78) est très proche de celle avancée par Stucky (1,0-1,7), nous pouvons conclure que les tensioactifs de type perfluoroalkyl éther de la série étudiée se comportent de la même façon que leurs analogues hydrogénés, en ce qui concerne leur utilisation pour la synthèse de matériaux mésoporeux.

Cette étude a permis d'établir les propriétés essentielles requises par le tensioactif pour obtenir un matériau mésoporeux de structure hexagonale. Tout d'abord, le tensioactif doit former des micelles dans l'eau, condition indispensable pour le mécanisme CTM. Deuxièmement, la température à laquelle est ajoutée la source de silice ne doit pas être proche de la température de séparation de phase du système. Finalement, le rapport entre les volumes hydrophile et hydrophobe du tensioactif doit être compris entre 0,96 et 1,78. Le système $R_8^F(EO)_9$ /eau présente toutes ses conditions et conduit à des matériaux organisés. Pour le système $R_7^F(EO)_8$ /eau, la proximité de la température de séparation de phase conduit seulement à des structures vermiformes, malgré une valeur de V_A/V_B adéquate. Dans ce cas, l'ajout de sel, qui déplace la courbe de point de trouble vers des plus hautes températures, permet de structurer les matériaux. A l'inverse, le système $R_6^F(EO)_{11}$ /eau ne présente pas de courbe de solubilisation à basse température, mais conduit pourtant à des matériaux de type vermiforme, car cette fois la valeur du rapport V_A/V_B (1,89) est trop élevée. Finalement, avec le système $R_6^F(EO)_5$ /eau, même en augmentant la température de démixtion par ajout d'un sel, la valeur trop faible de V_A/V_B de ce tensioactif ne permet pas d'obtenir des matériaux organisés.

III.E. Etude structurale des micelles fluorées et suivi in situ de la formation de la mésophase hybride

La préparation de matériaux mésoporeux *via* le mécanisme CTM nécessite la présence de micelles en solution. L'ajout de la source de silice à la solution micellaire induit des changements dans la structure des micelles qui aboutissent par des processus chimiques et physiques complexes à la formation de la mésophase hybride organique/inorganique. Cependant, l'existence de micelles directes dans l'eau n'est pas une condition suffisante pour obtenir des matériaux organisés par cette voie. Nous avons mis en évidence dans les paragraphes III.B et C que les caractéristiques moléculaires du tensioactif (rapport V_A/V_B) ou encore les propriétés de solubilisation du tensioactif dans l'eau (présence d'une courbe de point de trouble) influencent l'organisation des matériaux mésoporeux. Afin de compléter l'étude sur les relations entre le comportement du tensioactif et les caractéristiques du matériau mésoporeux, nous avons examiné les propriétés structurales des micelles.

E.1. Diffusion des neutrons aux petits angles - SANS

La technique de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS - Small Angle Neutron Scattering) est une méthode de choix pour l'étude de la structure des systèmes moléculaires organisés à base de tensioactif. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau de neutrons et les noyaux des atomes constituant l'échantillon, à la différence des rayons X qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. La diffusion du faisceau incident est due à la différence de densité de longueur de diffusion neutronique des atomes constituant les particules et de ceux présents dans le milieu continu.

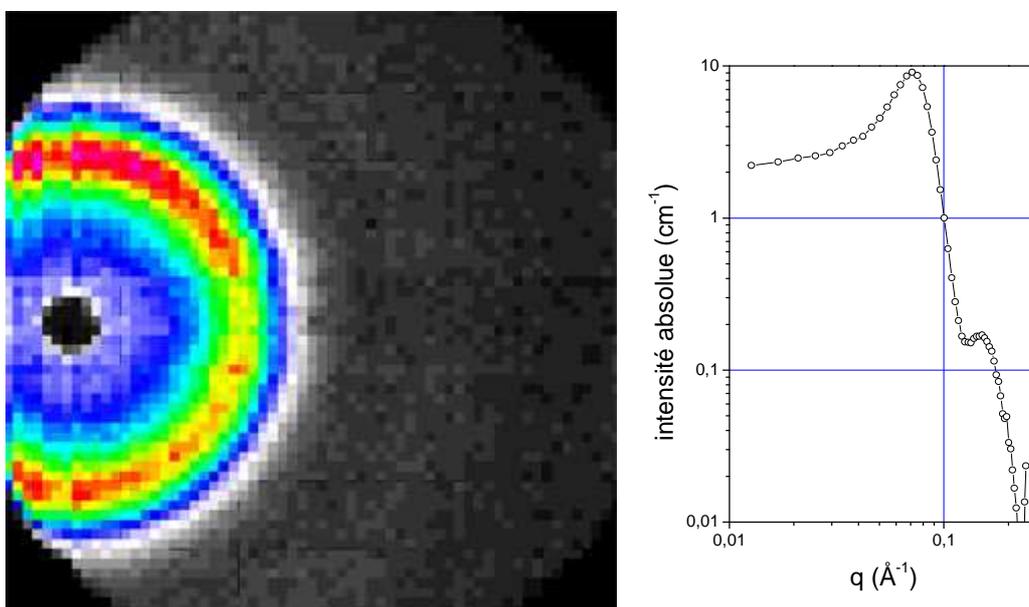


Figure III-42 : Exemple de spectre de diffusion neutronique d'une solution micellaire ($R_8^F(EO)_9$ 25% dans l'eau), image 2D et courbe $I = f(q)$ en échelle log-log.

Les courbes de diffusion expérimentales (Figure III-42) sont une combinaison entre une composante liée à la forme de la particule (facteur de forme) décrivant sa morphologie (taille et géométrie) et une composante d'interaction (facteur de structure) qui n'est pas négligeable lorsque la fraction volumique dispersée n'est plus faible. Le calcul de l'intensité diffusée pour des particules modèles permet, par ajustement des courbes théoriques et expérimentales, d'accéder aux différents paramètres structuraux. Selon les contrastes utilisés, il est possible d'obtenir les mêmes informations que par SAXS. L'avantage principal de la technique de diffusion des neutrons réside dans la possibilité de faire varier facilement le contraste entre le milieu continu et les particules. La grande différence de densité de longueur de diffusion entre l'eau lourde et l'eau légère permet de faire varier la densité de longueur de

diffusion du solvant de façon importante, dans le cas de systèmes directs. Cette méthode de variation des contrastes est donc souvent mise à profit. En modifiant la densité de longueur de diffusion du solvant, il est possible d'éclairer une partie des particules. Par exemple, en choisissant le solvant de façon à masquer la partie hydrophile d'une micelle dans l'eau, il est possible d'observer le cœur hydrophobe. Avec la technique de diffusion des neutrons aux petits angles, nous avons étudié la structure des micelles à base de tensioactifs fluorés qui ont été utilisées pour préparer des matériaux poreux.

1.1. Conditions expérimentales

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA Saclay sur la ligne PAXE reliée au réacteur nucléaire ORPHEE. Les mesures ont été effectuées à 20°C et l'échantillon est placé dans une cellule "Hellma" en quartz d'un millimètre d'épaisseur. La longueur d'onde du rayonnement et la distance échantillon détecteur ont été fixées respectivement à 5 Å et 3 mètres. Le détecteur (64 x 64 cm composé de 4000 cellules de 1 cm de côté) a été décentré par rapport au faisceau direct (Figure III-42), afin de couvrir une plus grande gamme de vecteur d'onde q , qui dans ces conditions est comprise entre 0,01 et 0,24 Å⁻¹. Les intensités recueillies par toutes les cellules du détecteur situées à un angle de diffusion identique sont regroupées avec le programme "REGISO" disponible au LLB et permet d'obtenir les spectres bruts $I = f(q)$. La méthode de traitement de ces spectres à l'échelle absolue est présentée en annexe 4.

Les spectres expérimentaux obtenus en intensité absolue sont comparés avec des spectres théoriques calculés pour des particules modèles grâce à un programme de modélisation conçu au laboratoire par Jean-Claude Ravey. L'intensité diffusée est calculée pour des particules à structure centrosymétrique constituées de 2 ou 3 couches selon la présence éventuelle d'huile (*cf.* annexe 4). Connaissant la composition du mélange (eau, tensioactif et éventuellement huile), les masses et volumes molaires ainsi que les longueurs de diffusion, les particules physiquement probables sont définies en tenant compte des seules contraintes géométriques. Pour cela, la forme de la particule, les conformations des chaînes hydrophiles et hydrophobes définies par les épaisseurs des chaînes hydrophiles (L_A) et hydrophobes (L_B) du tensioactif ainsi que le nombre d'agrégation (N_{ag}) sont fixés. Le calcul théorique de l'intensité diffusée par une telle particule permet alors de connaître la surface par tête polaire (S), la pénétration

de l'eau et de l'huile dans le film de tensioactif (α et β) et les dimensions de la particule (A et B) et du cœur hydrophobe (A_{phobe} et B_{phobe}) (Figure III-43).

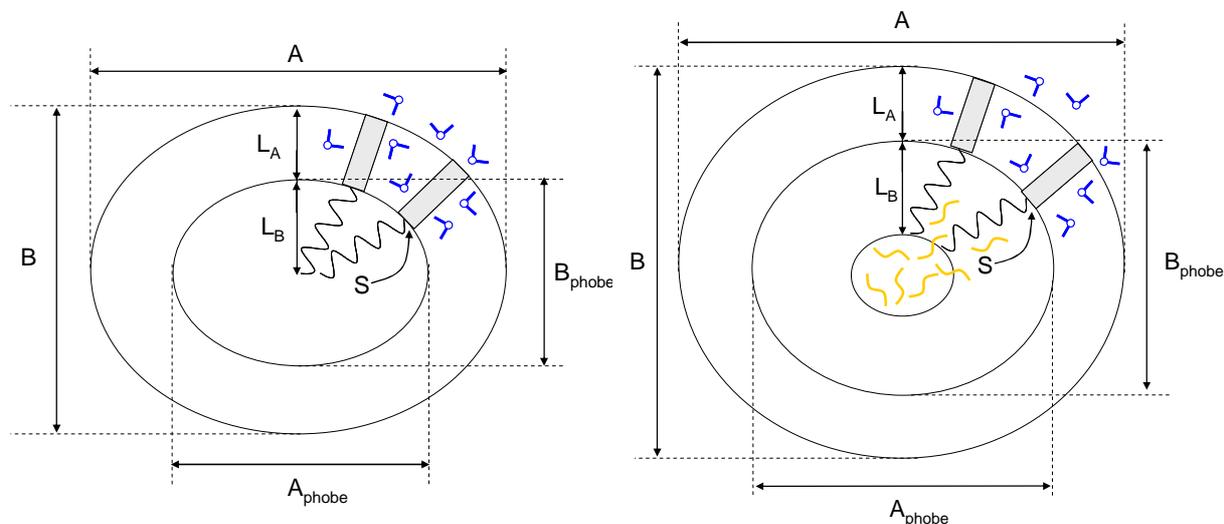


Figure III-43 : Schémas représentant les différents paramètres définissant la géométrie d'une micelle et d'une microémulsion avec A, B : dimensions de la particule, A_{phobe} , B_{phobe} : dimensions du cœur hydrophobe, L_A , L_B : épaisseurs hydrophile et hydrophobe des chaînes du tensioactif et S : surface par tête polaire à l'interface hydrophile/hydrophobe.

Les calculs de l'intensité diffusée considèrent que toutes les molécules de tensioactif sont impliquées dans les agrégats, la contribution des monomères à l'intensité totale diffusée étant alors négligeable. Les interactions répulsives sont prises en compte en utilisant un potentiel "de sphères dures" basé sur l'approximation de Percus Yevick. Les centres des masses des particules sphériques ne peuvent pas s'approcher les uns des autres à moins d'une distance $2R$, R étant le rayon dur. A ce potentiel est ajoutée une interaction attractive ayant pour origine les forces de Van der Waals et qui conduit à une légère interpénétration des zones interfaciales. Le terme attractif est déterminé à l'aide d'un très petit puits de potentiel large de 1 à 2 Angströms et dont la profondeur n'excède pas quelques kT .¹³³ L'ajustement des courbes théoriques et expérimentales est obtenu à l'aide de la méthode des moindres carrés. De plus, nous mettons à profit le fait que les courbes de diffusion présentent souvent une allure particulière pour des compositions isotopiques de l'eau proche de l'extinction à angle nul. Ainsi, pour déterminer la structure des particules, nous cherchons à ajuster une série de courbes expérimentales obtenues pour plusieurs contrastes de la phase aqueuse, dont celles déterminées au voisinage de l'extinction. L'ensemble des paramètres qui permet de simuler au mieux, pour toute la gamme de vecteur d'onde, toutes les courbes expérimentales correspondant à une même composition eau/huile/tensioactif est alors considéré comme le plus probable.

Les courbes théoriques ont été calculées pour des particules de type ellipsoïde allongé ou aplati (Figure III-44).

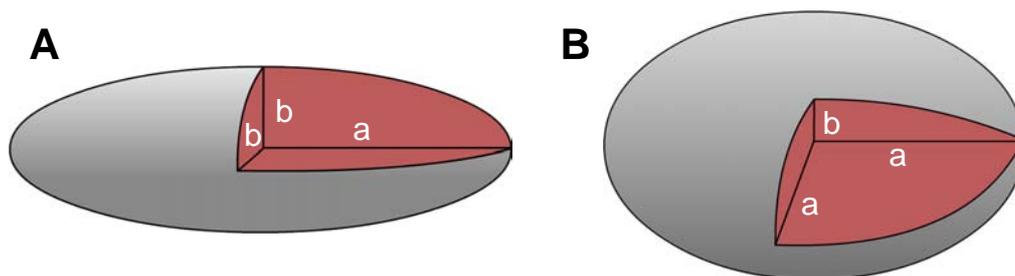
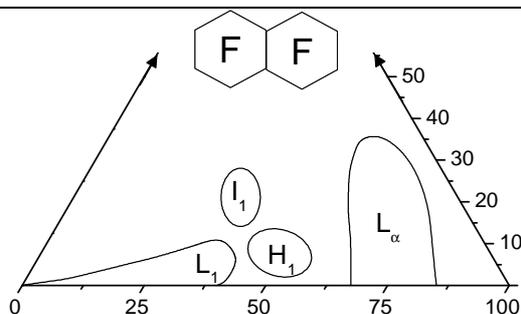


Figure III-44 : Représentation des ellipsoïdes (A) allongé et (B) aplati.

L'ellipsoïde allongé est généré par la rotation d'une ellipse autour de son grand axe a . Il présente une forme analogue à un ballon de rugby. L'ellipsoïde aplati correspond à une rotation d'une ellipse autour du petit axe b et est analogue à un disque. Dans chacun des cas, les valeurs de a et de b sont des variables, ainsi l'ellipsoïde allongé peut passer d'une sphère à un objet très long tandis que l'ellipsoïde aplati peut passer d'un disque à une sphère.

Deux systèmes ont été investis. Le premier concerne le système $R_8^F(EO)_9$ /eau. Il forme des micelles directes dans l'eau jusqu'à une proportion en tensioactif d'environ 30% (Figure III-22A). La taille des micelles (99% en tensioactif) a été mesurée par diffusion quasi-élastique de lumière, et un diamètre proche de 9 nm a été déterminé. Comme présenté dans le paragraphe III.B.2, ce système permet la synthèse de matériaux mésoporeux organisés selon une symétrie hexagonale. Le second système à base de $R_7^F(EO)_8$ /eau forme également des micelles dans l'eau mais présente une courbe de point de trouble à basse température, dont le point critique est situé à 34°C et 1 % de tensioactif. Le domaine micellaire s'étend jusqu'à une concentration en tensioactif dans l'eau égale à 50% (Figure III-22B). Les mesures de tailles de particule donnent une valeur centrée sur 40 nm. Cette taille n'est pas compatible avec la longueur des chaînes du tensioactif. Nous supposons donc que la géométrie des micelles est assez éloignée de la sphère. Les solutions micellaires de ce tensioactif conduisent à la formation de matériaux non organisés, seul est obtenu un arrangement vermiciforme des canaux. En revanche, lorsque les micelles sont gonflées de perfluorodécane (entre 3 et 10%, Figure III-45) des matériaux organisés selon une symétrie hexagonale sont préparés.⁹⁶ La mesure de la taille des micelles gonflées d'huile donne cette fois des valeurs compatibles avec les longueurs de chaînes et d'autant plus que le taux de perfluorodécane augmente.


 Figure III-45 : Diagramme de phase ternaire du système $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD, d'après⁹⁶.

Le Tableau III-6 regroupe les caractéristiques des molécules constituant les systèmes étudiés.

		densité	b (10^{-12} cm)	M ($g \cdot mol^{-1}$)	V ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	longueurs de chaînes (Å)
H_2O		1	-0,169	18	18	
D_2O		1,1	1,909	20	18	
$R_8^F(EO)_9$	tensioactif	1,39	18,876	870	625,9	
	partie hydrophile	1,13	3,956	413	365,5	31,5
	partie hydrophobe	1,75	14,920	457	261,1	14,0
$R_7^F(EO)_8$	tensioactif	1,35	16,438	744	551,1	
	partie hydrophile	1,13	3,331	347	307,1	28,0
	partie hydrophobe	1,6	13,107	397	248,1	12,6
PFD	$C_{10}F_{18}$	1,95	16,982	462	237,4	

Tableau III-6 : Densité, longueur de diffusion cohérente, masse molaire, volume molaire et longueur des chaînes hydrophiles et hydrophobes (étendues) des molécules composant les systèmes étudiés.

Avant de réaliser les expériences, nous avons déterminé pour chaque système étudié, en considérant des particules de type huile dans l'eau, la valeur de la longueur de diffusion de la phase aqueuse (b_e) qui donne une intensité diffusée nulle à $q = 0$. Pour chaque échantillon, les mesures de diffusion de neutrons ont été réalisées avec différentes compositions isotopiques de l'eau et en particulier des contrastes de part et d'autre de l'extinction.

systèmes	b_e (10^{-12} cm)	% D_2O
$R_8^F(EO)_9$ /eau	0,5428	36,7
$R_7^F(EO)_8$ /eau	0,5369	36,4
$R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD 1% PFD	0,5573	37,4
$R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD 3% PFD	0,5962	39,3
$R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD 5% PFD	0,6325	41,1
$R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD 7% PFD	0,6666	57,2

Tableau III-7 : Longueur de diffusion b_e et composition isotopique de l'eau à l'extinction à angle nul pour les différents systèmes étudiés.

1.2. Système $R_8^F(EO)_9$ /eau

Les expériences ont été réalisées avec des solutions micellaires à 5, 10 et 25% de $R_8^F(EO)_9$ dans l'eau lourde et l'eau légère et pour deux mélanges isotopiques de l'eau (32 et 40% en D_2O) au voisinage de l'extinction (36,7% en D_2O). Les courbes de diffusion $\log I = f(\log q)$ présentent des allures différentes en fonction de la composition de la phase aqueuse (Figure III-46).

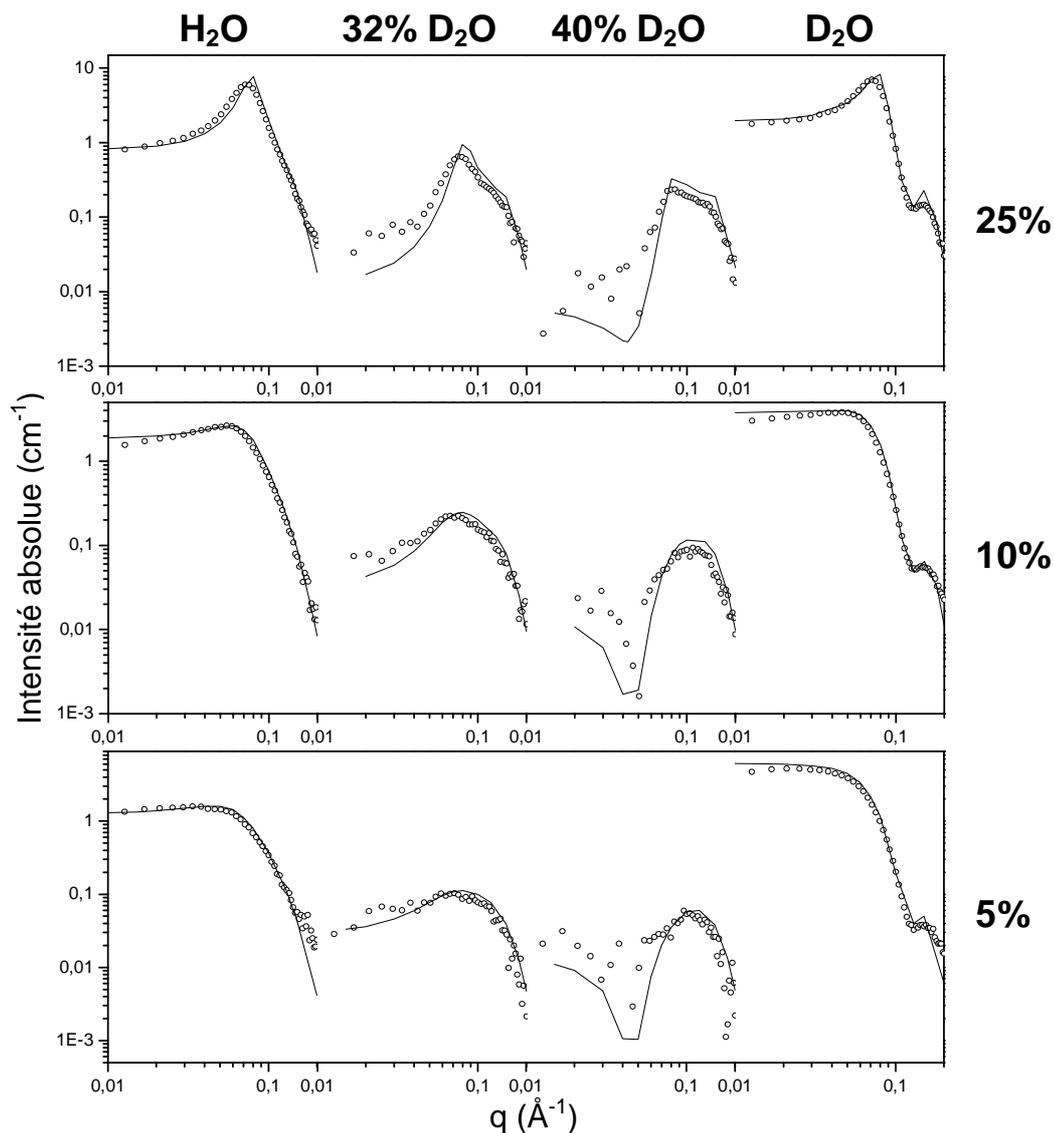


Figure III-46 : Meilleur accord entre courbes de diffusion expérimentales et théoriques des micelles de $R_8^F(EO)_9$ à 5, 10 et 25% de tensioactif pour différentes compositions isotopiques de l'eau. (o) : points expérimentaux ; (—) : courbes calculées ($N_{ag} = 130$, ellipticité $p = 1,8$).

Les intensités diffusées sont faibles pour les deux mélanges H_2O/D_2O . Dans l'eau légère et l'eau lourde, l'augmentation de la concentration en tensioactif conduit à l'apparition d'une

bosse qui est associée aux interactions inter-particulaires. Les paramètres structuraux ont été déterminés selon la procédure décrite dans le paragraphe précédent. Pour cela, les courbes théoriques sont calculées pour une série de paramètres ajustables qui sont le nombre d'agrégation, la conformation des chaînes hydrophile et hydrophobe ainsi que l'ellipticité de la particule (sphéroïde allongé ou aplati). La conformation des chaînes hydrophiles et hydrophobes peut varier entre des chaînes complètement étirées et des chaînes complètement repliées. La longueur des chaînes étirées est environ le double de celle des chaînes repliées. L'ajustement des différents paramètres permet d'obtenir le meilleur accord possible entre une courbe théorique et les quatre courbes expérimentales correspondant aux quatre contrastes. La géométrie de la particule la plus probable est alors complètement définie et le calcul donne la surface par tête polaire (S), le taux de pénétration de l'eau dans la partie hydrophile (α , le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif dans le film interfacial) et les dimensions de la particule.

Afin de montrer l'effet de quelques paramètres structuraux sur les courbes de diffusion théoriques, nous avons fait varier le nombre d'agrégation, la géométrie de la particule et la prise en compte des interactions inter-particulaires (Figure III-47).

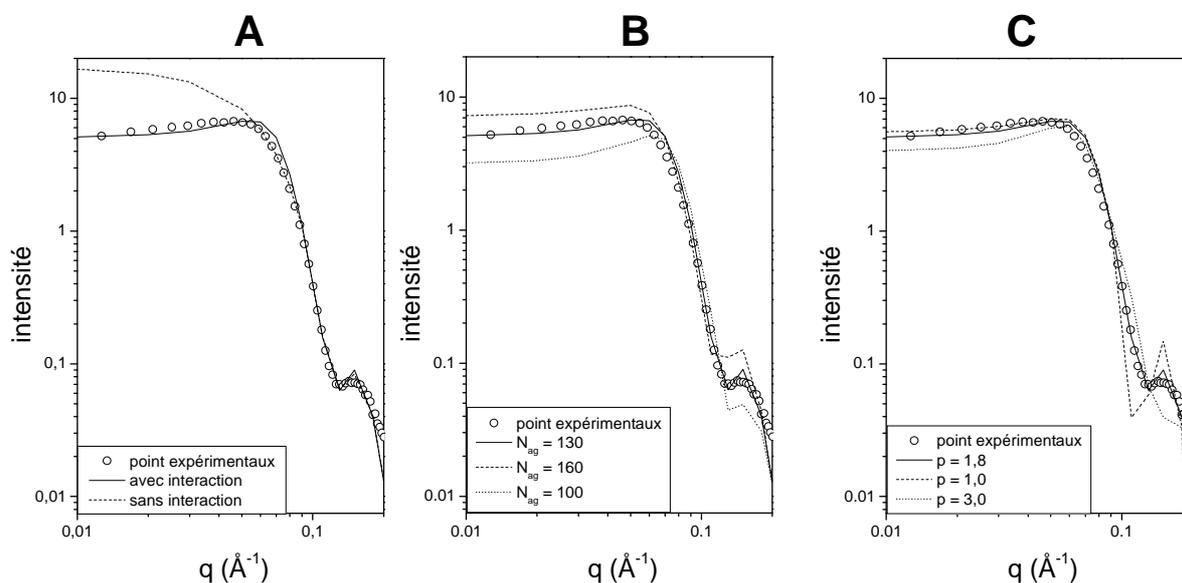


Figure III-47 : Effet (A) des interactions, (B) du nombre d'agrégation et (C) de l'ellipticité sur les courbes de diffusion théoriques ($R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}$, 10% en tensioactif dans D_2O).

Le graphe A de la Figure III-47 correspond aux calculs de l'intensité diffusée soit par des particules isolées, soit en tenant compte des interactions inter-particulaires. On constate que l'effet des interactions est important aux plus faibles valeurs de q , mais au delà de $q=0,15 \text{ \AA}^{-1}$,

les courbes se superposent. Un bon accord est obtenu en prenant en compte un rayon de sphère dure équivalent au rayon des micelles et un potentiel attractif faible de 0,2 kT. Le nombre d'agrégation (N_{ag}) modifie le niveau d'intensité des courbes de diffusion (Figure III-47B). Une augmentation de 30% de N_{ag} fait croître l'intensité diffusée aux plus petits q de 40%. En jouant sur l'ellipticité (p), de $p = 1,0$ à $3,0$, la particule passe de sphérique à allongée et l'on constate que l'aspect de la courbe de diffusion est influencé principalement aux plus fortes valeurs de q , et notamment au niveau de la bosse présente à $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure III-47C). Les paramètres décrivant les courbes de diffusion théoriques qui modélisent au mieux les courbes expérimentales pour chaque contraste (Figure III-43) sont résumés dans le Tableau III-8.

% en TA	N_{ag}	α	p	A_{phobe} (nm)	B_{phobe} (nm)	A (nm)	B (nm)	S (nm ²)
5%	130	33	1,8	7,0	3,9	10,2	7,0	0,57
10%	130	33	1,8	7,0	3,9	10,2	7,0	0,57
25%	140	31	1,8	7,2	4,0	10,3	7,1	0,56

Tableau III-8 : Paramètres des micelles modélisées pour les systèmes $R_8^F(EO)_9$ à 5, 10 et 25% en poids de tensioactif dans l'eau. N_{ag} : nombre d'agrégation, α : nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif dans le film interfacial, p : ellipticité, A et B : dimensions de la micelle, A_{phobe} , B_{phobe} : dimensions du cœur hydrophobe de la micelle et S : surface par tête polaire.

Quelle que soit la concentration en tensioactif, la particule est un sphéroïde légèrement allongé d'ellipticité (p) égale à 1,8. Dans les micelles, la dimension B_{phobe} , qui est de 3,9 nm caractérise la conformation des chaînes hydrophobes, lesquelles sont ici totalement étendues. La dimension transverse B de la particule permet par soustraction d'obtenir la conformation des chaînes hydrophiles. Elles sont complètement repliées puisque l'épaisseur hydrophile est de 1,6 nm (longueur maximale de la chaîne hydrophile = 3,1 nm). Le nombre d'agrégation (N_{ag}) augmente légèrement avec la concentration en tensioactif de 130 à 5 et 10% à 140 pour 25%. Le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif (α) est constant et égal à 32 ; ce qui correspond à une moyenne de 3,5 molécules d'eau par motif oxyéthylénique. La surface par tête polaire est égale à 0,57 nm². La taille des micelles est de 7 sur 10 nm, tandis que les dimensions du cœur hydrophobe sont de 4 sur 7 nm (Figure III-48). Les tailles déterminées par SANS sont en bon accord avec les mesures effectuées en diffusion de lumière qui donnent un diamètre hydrodynamique moyen de 9 nm.

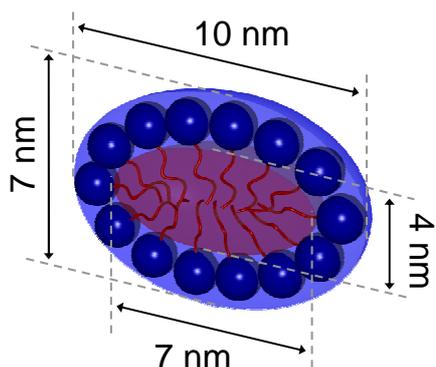


Figure III-48 : Schéma de la structure probable d'une micelle de $R_8^F(EO)_9$ (10% en tensioactif)

1.3. Systèmes à base de $R_7^F(EO)_8$

Des expériences analogues ont été réalisées avec le $R_7^F(EO)_8$ et les courbes de diffusions sont représentées sur la Figure III-49. Il n'a pas été possible d'obtenir un très bon accord entre les courbes expérimentales et calculées pour tous les contrastes. Toutefois, le meilleur accord possible a été obtenu pour des particules plus allongées qu'avec le système à base de $R_8^F(EO)_9$. L'ellipticité est de 5 et les dimensions des micelles sont approximativement de 6 sur 20 nm. Par comparaison avec les micelles de $R_8^F(EO)_9$, le nombre d'agrégation est deux fois plus important, la surface par tête polaire est identique et les chaînes hydrophiles et hydrophobes adoptent les mêmes conformations, soit respectivement repliées et étendues.

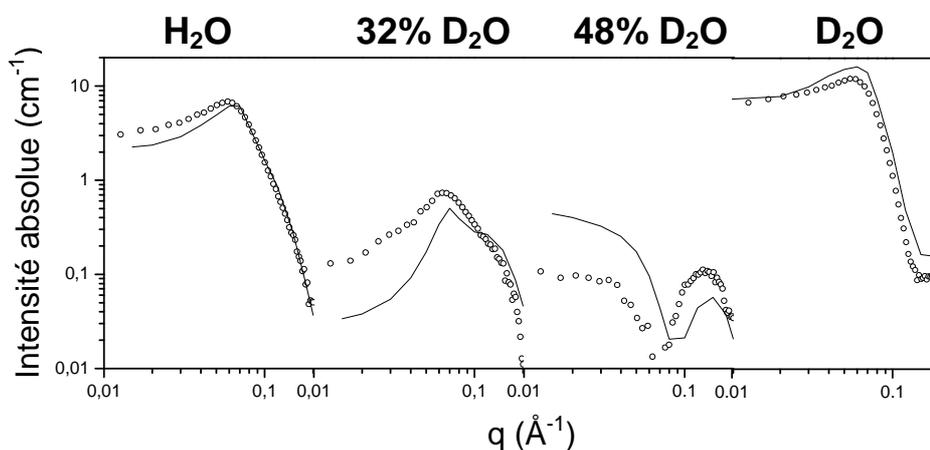


Figure III-49 : Meilleur accord en courbes de diffusion expérimentales et théoriques des micelles de $R_7^F(EO)_8$ à 25% de tensioactif pour différentes compositions isotopiques de l'eau. (o) : points expérimentaux ; (—) : courbes calculées. ($N_{ag} = 270$, ellipticité $p = 5,0$)

L'évolution du gonflement des micelles par la perfluorodécane a été étudiée dans tout le domaine de microémulsion pour le rapport eau/tensioactif ($R = 3$) pour lequel la quantité maximale d'huile incorporée au sein des micelles est de 7%.

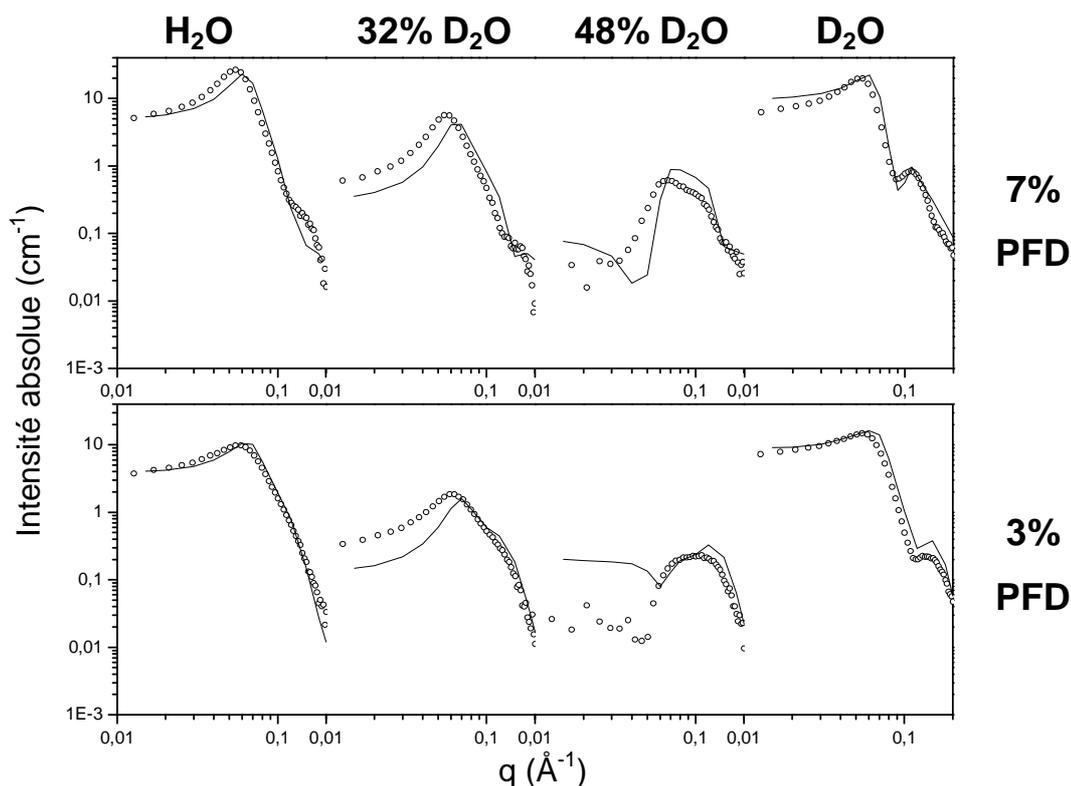


Figure III-50 : Meilleur accord entre courbes de diffusion expérimentales et théoriques des micelles à base de $R_7^F(EO)_8$ ($R=3$). Influence de l'addition de la perfluorodécane pour différentes compositions isotopiques de l'eau. (o) : points expérimentaux ; (—) : courbes calculées.

Les paramètres correspondant au meilleur accord entre les courbes calculées et les courbes expérimentales sont présentés dans le Tableau III-9.

% en PFD	N_{ag}	α	β	p	A_{phobe} (nm)	B_{phobe} (nm)	A (nm)	B (nm)	S (nm ²)
0	270	21	-	5,0	17,5	3,5	20,3	6,3	0,57
1	260	19	0	3,2	13,1	4,1	15,9	6,9	0,53
3	280	20	0	2,9	12,7	4,4	15,5	7,2	0,55
5	300	19	0	2,3	11,8	5,1	14,6	7,9	0,54
7	310	18	0	1,5	9,3	6,2	12,1	9,0	0,53

Tableau III-9 : Paramètres des micelles modélisées du système ternaire $R_7^F(EO)_8$ /eau/PFD pour $R = 3$ (25% en $R_7^F(EO)_8$ dans l'eau) avec 0, 1, 3, 5 et 7% en PFD.

L'addition de PFD conduit à une diminution progressive de l'ellipticité des micelles pour atteindre 1,5 lorsque la concentration en huile est égale à 7 %. Dans tous les cas, le nombre de

molécules d'huile par molécule de tensioactif dans le film interfacial (β) est égal à 0, ce qui signifie que l'huile fluorée forme un cœur et sa pénétration entre les chaînes alkyles fluorées est donc négligeable. La perfluorodécane étant une molécule volumineuse (deux cycles à six carbones), sa pénétration entre les chaînes hydrophobes du tensioactif n'est pas favorisée. Le nombre d'agrégation a tendance à augmenter avec la proportion en huile tandis que les chaînes hydrophobes et hydrophiles restent dans les mêmes conformations, soit respectivement étendue et repliée. Le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif dans le film a tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en huile. Pour 7% de PFD, il y a environ 2,3 molécules d'eau par groupement oxyéthylénique, contre 2,6 sans huile.

La solubilisation de la perfluorodécane au cœur des micelles de $R_7^F(EO)_8$ conduit donc à une évolution de la structure des micelles de particules allongées à des particules sphériques (Figure III-51)

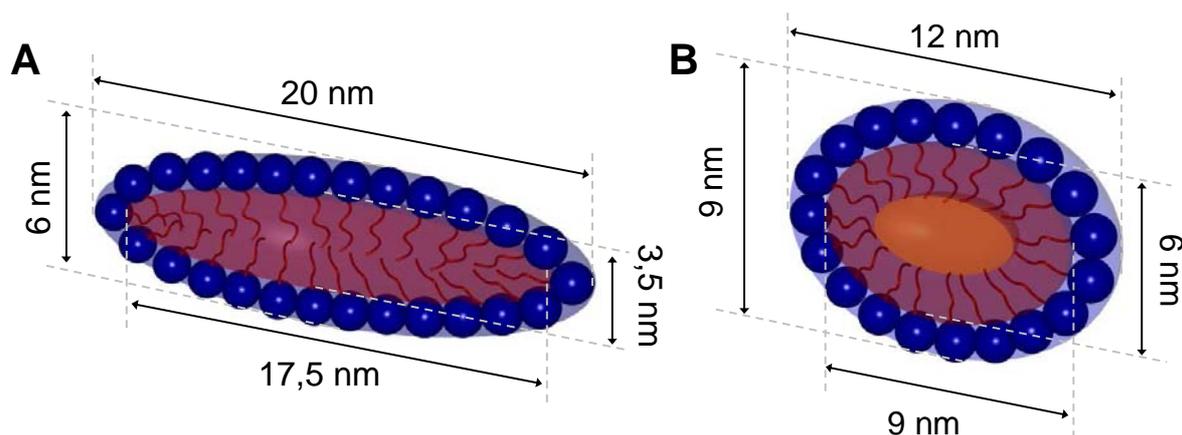


Figure III-51 : Schéma de la structure (A) d'une micelle de $R_7^F(EO)_8$ (25% en tensioactif) et (B) d'une micelle gonflée en perfluorodécane (R=3, 7% en PFD).

Cette transition dans la forme des micelles avec l'ajout d'huile a déjà été mise en évidence avec le système $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$ /eau/décane¹³⁴ et plus récemment par Sharma *et al.* avec le système $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(OC_2H_4)_{10}OH$ /eau/perfluorodécane.¹³⁵

1.4. Conclusion

Les expériences SANS ont permis de déterminer la structure des micelles des systèmes fluorés. Le système $R_8^F(EO)_9$ /eau forme des micelles plutôt sphériques, tandis que le tensioactif $R_7^F(EO)_8$ forme des micelles plus allongées. L'ajout de perfluorodécane se solubilisant au cœur des micelles a pour effet de rendre les micelles sphériques. Ces résultats

peuvent être mis en relation avec les caractéristiques des matériaux mésoporeux préparés avec chacun de ces systèmes, et notamment avec leur organisation. Les matériaux sont organisés selon une symétrie hexagonale dans le cas de micelles qui sont plutôt sphériques, tandis qu'avec le système à base de $R_7^F(EO)_8$, les micelles sont plus allongées et seuls des matériaux vermiformes sont obtenus. Nous serions donc tentés de conclure que lorsque des micelles sphériques sont mises en contact avec la source de silice, l'organisation des matériaux est favorisée, tandis que des micelles allongées perturbent le mécanisme CTM. Mais, il ne faut pas oublier que la présence d'une courbe de point de trouble a un effet prépondérant dans l'organisation des matériaux. Ce résultat a été démontré clairement dans le paragraphe III.C. Ainsi, nous pouvons nous demander si c'est la présence d'une courbe de point de trouble qui induit l'allongement des micelles. La présence de micelles allongées a effectivement été mise en évidence dans plusieurs systèmes comportant une courbe de point de trouble. En ce plaçant à 10°C en dessous du point critique (48°C),⁴ il a été montré que les micelles de $C_{12}(EO)_6$ sont allongées¹²² tout comme les micelles du système à base de $C_6F_{13}CH_2(EO)_6OH$ dont le point critique est situé à 10°C .¹²² Il semble donc que les micelles des systèmes qui présentent une courbe de point de trouble sont plutôt allongées. Toutefois, le système à base de $C_8F_{17}SO_2(C_3H_7)N(C_2H_4O)_{10}H$ qui présente bien une courbe de point de trouble et des micelles de forme allongée mises en évidence par SAXS¹¹⁸ permet de préparer des matériaux organisés.⁹¹ Ce contre exemple nous empêche de poursuivre plus avant notre analyse.

En résumé, la présence d'une courbe de point de trouble semble être associée à une structure allongée des micelles mais nous n'avons pas assez de données pour rationaliser les résultats en terme d'influence de la structure des micelles sur l'organisation des matériaux. Des expériences supplémentaires doivent être réalisées sur un plus grand nombre de systèmes.

E.2. Suivi in-situ de la formation de la mésophase hybride par SAXS

La formation des matériaux mésoporeux a fait l'objet de nombreuses études, notamment sur les composés de la famille des M41S par diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles^{35,136-138} ou par des techniques de spectroscopie.^{38,139} La formation des matériaux de la famille des SBA, en particulier les SBA-15, a également été étudiée par RMN et RPE,^{140,141}

par microscopie électronique à transmission¹⁴¹⁻¹⁴³ ainsi que par SAXS¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ et par SANS.^{147,148} Les méthodes de spectroscopies et de microscopies électroniques sont généralement effectuées *ex situ*, ce qui peut induire une modification du système, alors que les analyses par diffusion de rayonnement présentent l'avantage de pouvoir être effectuées *in situ* et d'observer directement les transformations du système.

Ainsi, le suivi *in situ* de la formation de la mésophase hybride est une méthode de choix pour mieux comprendre le mécanisme CTM. Concernant les SBA-15 préparés à partir du copolymère à blocs P123, ce type d'étude a participé à proposer deux scénarios différents pour la formation de la mésophase hybride. Le premier décrit la formation du réseau hexagonal en trois étapes.^{142,148} Dans les premières minutes suivant l'ajout de la source de silice, les micelles de P123 sont sphériques. La deuxième étape correspond à la formation de micelles hybrides organiques-inorganiques par pénétration des espèces silicatées entre les chaînes hydrophiles des tensioactifs et la forme des micelles évolue de sphérique à cylindrique. Le début de la troisième étape correspond à l'agrégation de ces micelles hybrides cylindriques selon un réseau hexagonal. La suite de la réaction consiste à la condensation des murs de silice formant ainsi le matériau mésoporeux. Cette hypothèse est basée sur des études effectuées par SAXS, SANS, microscopie électronique à transmission et RPE et correspond notamment au mécanisme décrit pour la formation des MCM-41 (*cf.* chapitre I). Le second scénario ne fait pas référence à une modification de la forme des micelles.^{141,145} Sur la base d'expériences effectuées par SAXS, RMN du proton et MET, les auteurs démontrent que l'ajout de la source de silice conduit à l'assemblage de micelles hybrides sphériques en agrégats qui coalescent ensuite pour former le réseau hexagonal bidimensionnel sans passer par une étape dans laquelle des micelles hybrides cylindriques isolées sont en solution.

L'étude *in situ* de la formation des matériaux mésoporeux préparés à partir de tensioactifs non ioniques fluoré de type $R_m^F(EO)_n$ n'a pas été étudiée. Elle devrait pouvoir apporter des informations complémentaires par rapport aux systèmes hydrogénés étant donné que les contrastes sont différents.

2.1. Conditions expérimentales

Les expériences ont été effectuées à l'ESRF de Grenoble sur la ligne D2AM en collaboration avec Marianne Impéror-Clerc du Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay. Une étude de

suivi *in situ* de la mésophase hybride par SAXS a donc été réalisée avec le système fluoré $R_8^F(EO)_9$ /eau. Pour cela, 40 grammes de solution micellaire à 10 % en poids de tensioactif à pH 2 a été préparée, la quantité de TMOS ajoutée correspond à un rapport molaire tensioactif/TMOS égal à 0,5 et la réaction a été effectuée à 40°C. Le montage expérimental mis au point par Khodakov *et al.*¹⁴⁶ est décrit sur la Figure III-52.

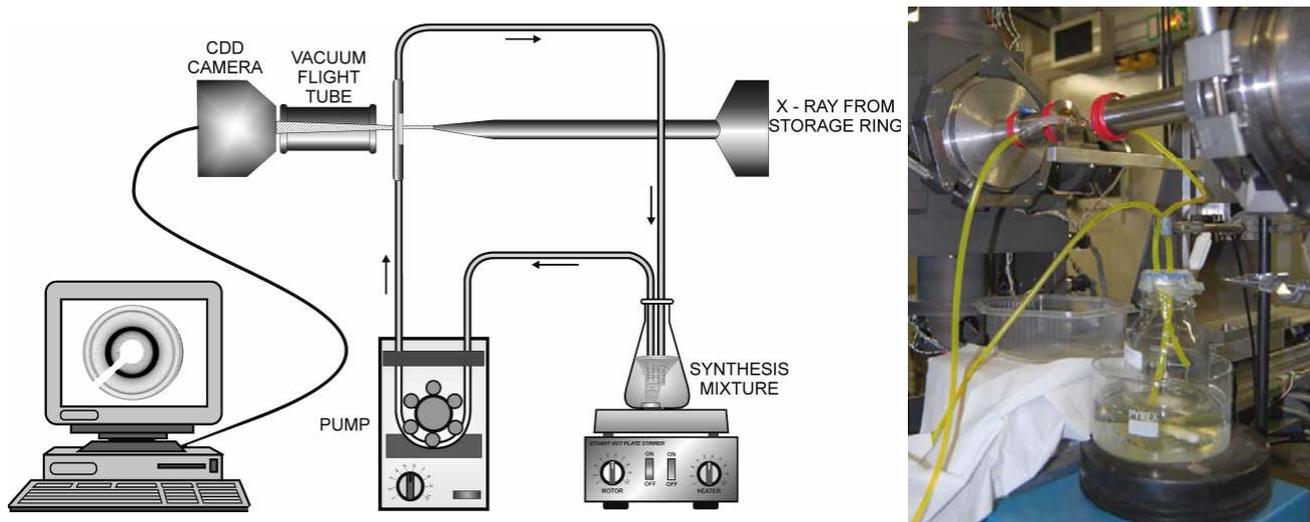


Figure III-52 : Dispositif expérimental, extrait de¹⁴⁶.

Le milieu réactionnel composé de la solution micellaire et de la source de silice circule en continu dans un capillaire placé dans le faisceau de rayons X grâce à une pompe péristaltique.

2.2. Résultats

Les micelles de tensioactif fluoré seules ont tout d'abord été examinées. Afin de déterminer la structure des micelles de $R_8^F(EO)_9$, nous avons utilisé le programme de calcul de J.C. Ravey. Les densités de longueur de diffusion électronique des différentes parties du tensioactif sont reportées en annexe 4.

Le meilleur accord entre les courbes théorique et expérimentale est obtenu pour des particules sphéroïdales d'ellipticité égale à 1,8 avec un nombre d'agrégation de 140 (Figure III-53). Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus par SANS (Tableau III-8).

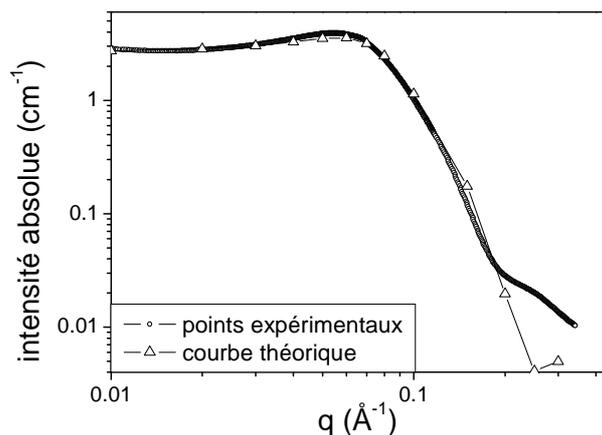


Figure III-53 : Meilleur accord entre courbes de diffusion RX expérimentale et théorique des micelles de $R_8^F(EO)_9$ à 10% dans l'eau.

Nous avons ensuite additionné la source de silice (TMOS) dans la solution micellaire et cet instant détermine le début de la réaction. Un spectre a été enregistré toutes les 30 secondes (temps d'acquisition = 10 secondes) et le temps de l'expérience a été de trois heures. L'ensemble des spectres est reporté sur la Figure III-54.

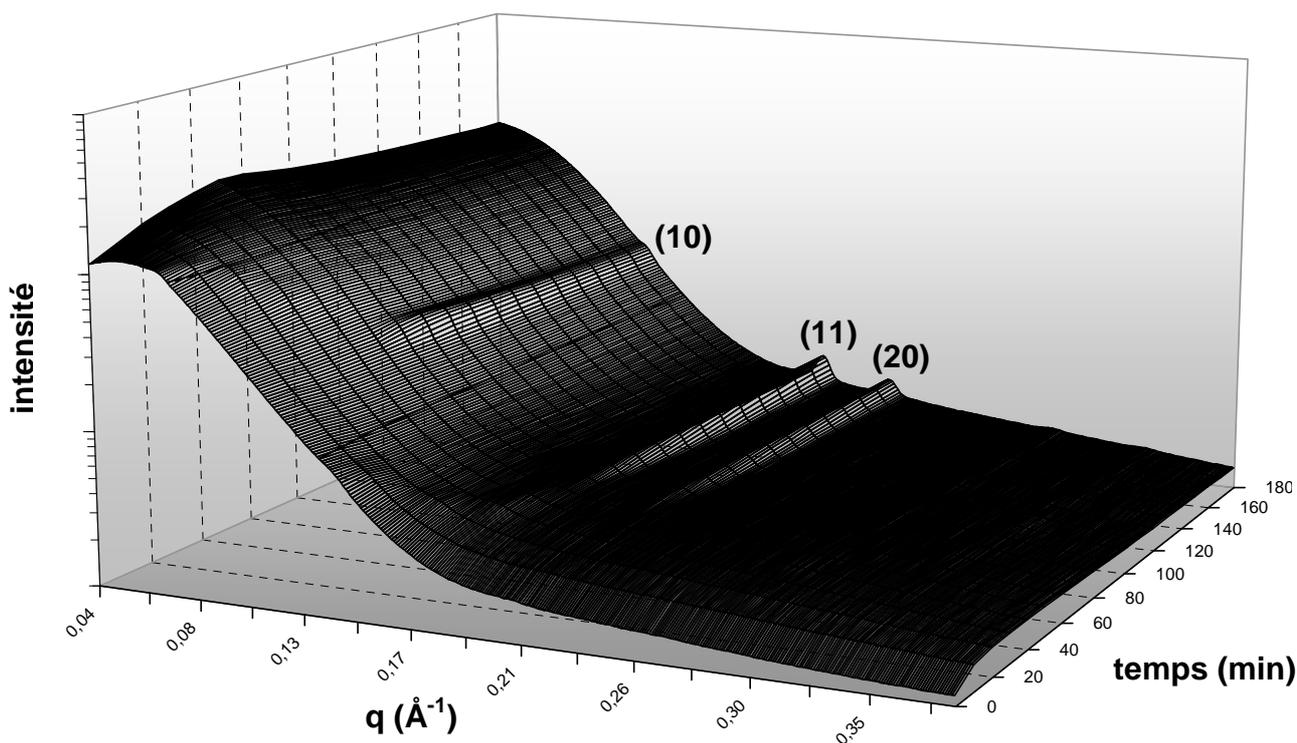


Figure III-54 : Cinétique de la formation de la mésophase hybride avec le système $R_8^F(EO)_9$ /eau (10% en tensioactif, pH 2, 40°C)

On observe pendant la première heure de réaction des spectres caractéristiques de la présence de micelles dont l'allure évolue sensiblement en fonction du temps. A partir de 60 minutes, les

raies de diffraction apparaissent et correspondent à un réseau hexagonal. Leur intensité augmente ensuite progressivement, témoignant de l'augmentation du degré de structuration de la mésophase. Par ailleurs, ces raies de diffraction se déplacent légèrement vers des valeurs de q plus élevées en fonction du temps caractérisant une tendance à l'amincissement de la paroi de silice ou au rétrécissement du diamètre des cylindres. La raie (10) apparaît néanmoins très peu intense en comparaison avec les réflexions (11) et (20). Ce résultat suggère l'influence du facteur de forme des cylindres fluorés sur l'intensité des raies de diffraction. L'intensité diffusée obtenue par diffraction des rayons X est le produit du facteur de forme des cylindres de tensioactif et des pics caractéristiques de la périodicité du système, dont la position est donnée par la loi de Bragg. Il est donc possible que le facteur de forme soit très faible pour la valeur de vecteur d'onde correspondant à la distance de répétition (10). Ainsi, pour cette valeur de q , l'intensité diffusée ne peut être que très faible. Ce phénomène a déjà été mis en évidence pour des phases cristal liquide lamellaires formées par des tensioactifs non ioniques fluorés. En effet, la raie (20) n'apparaît pas sur les diffractogrammes, due à l'annulation du facteur de forme des bicouches pour cette valeur de q .¹⁴⁹

Sur les spectres RX de la mésophase hybride hexagonale, la faible intensité de la raie (10) permet toutefois de constater que la "bosse" de diffusion des micelles aux petits q est toujours présente. Cela signifie *a priori* que toutes les micelles ne participent pas à la formation de la mésophase hybride. Les expériences analogues effectuées par SANS avec le P123, n'avaient pas permis de mettre en évidence ce résultat, car la raie de diffraction (10) est si intense dans ce cas qu'elle masque sans doute la "bosse" des micelles.¹⁴⁷ L'examen des longueurs de diffusion volumique de chacune des parties du tensioactif et des différents milieux impliqués lors de la formation de la mésophase hybride montre que le comportement du système fluoré est très différent du système hydrogéné à base de P123. En parallèle d'un contraste plutôt favorable pour observer les micelles fluorées, le contraste est faible avec les micelles hydrogénées. En revanche, lorsque les espèces silicatées apparaissent, le contraste devient favorable pour l'observation de la mésophase hybride hydrogénée tandis que la situation est beaucoup moins propice avec la mésophase fluorée (Figure III-55). L'ensemble des diffractogrammes SAXS corrobore bien ces valeurs d'excès de longueurs de diffusion volumiques.

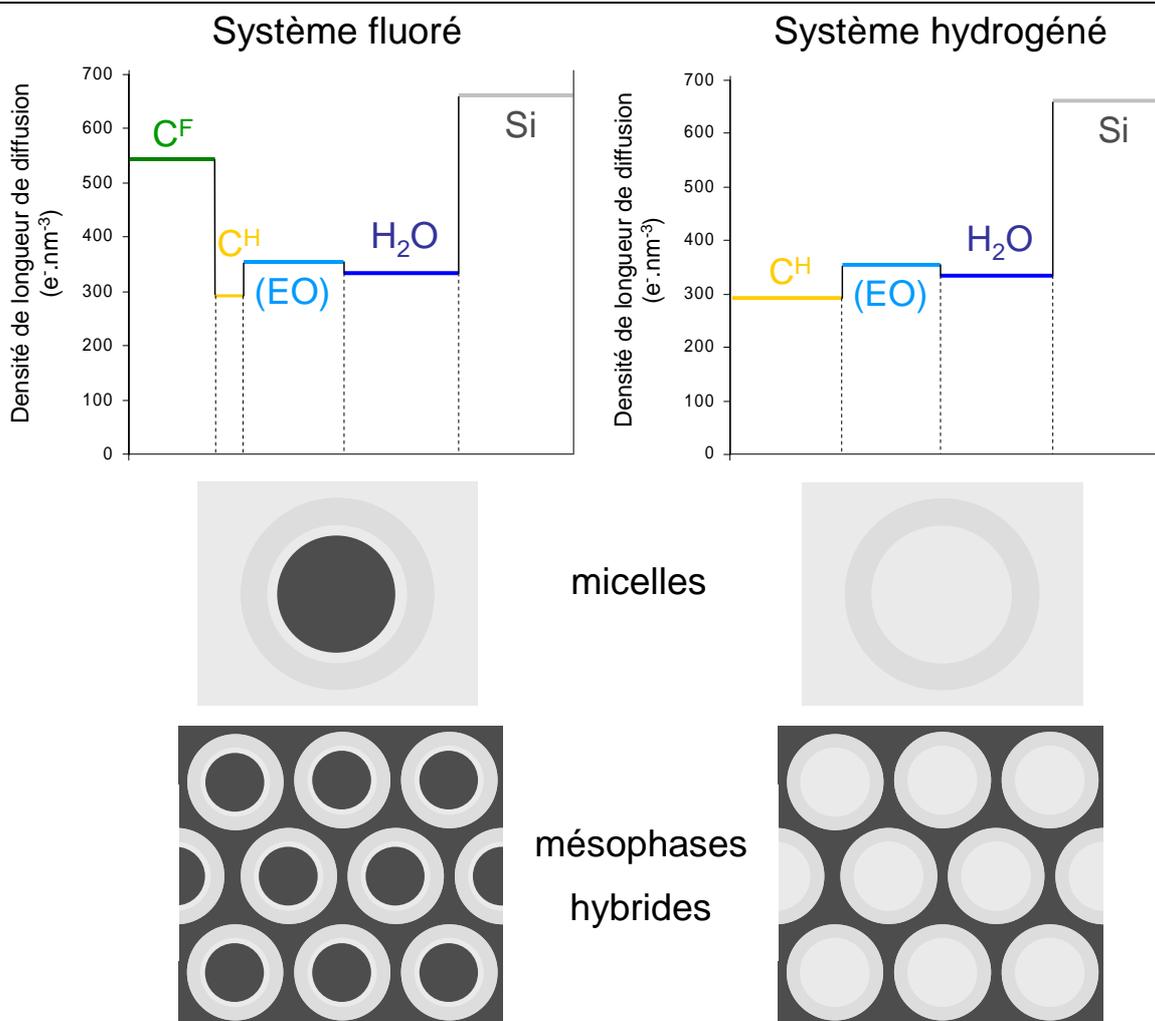


Figure III-55 : Contraste RX de systèmes fluoré [$R_m^F(EO)_n$] et hydrogéné [$R_m^H(EO)_n$].

Afin de confirmer la présence de micelles en excès après l'apparition des raies de diffraction, des mesures de tension superficielle ont été effectuées à partir du surnageant récupéré à la fin de l'expérience. La valeur mesurée est de 21 mN.m^{-1} et correspond à la valeur du plateau de la courbe $\gamma = \log(C_{TA})$. Des dilutions successives de cette solution, jusqu'à l'obtention d'une valeur de γ correspondant à une concentration en tensioactif inférieure à la CMC, ont permis de déterminer la proportion en tensioactif n'ayant pas été utilisée pour la formation de la mésophase hybride après 3 heures de réaction. Le résultat met en évidence que 25% du tensioactif reste dans le surnageant. Nous pouvons donc conclure qu'à cette étape de la synthèse, la formation de la mésophase hybride utilise environ 75% du tensioactif présent dans la solution micellaire de départ.

Cette expérience de suivi *in situ* met également en évidence une évolution de la forme de la courbe de diffusion ainsi qu'une augmentation de l'intensité aux plus petits vecteurs d'onde pendant la première heure de réaction (avant l'apparition des pics de diffraction) (Figure

III-56). La modélisation de ces courbes n'a pas été possible étant donné que les espèces présentes dans le milieu continu ne sont pas maîtrisées.

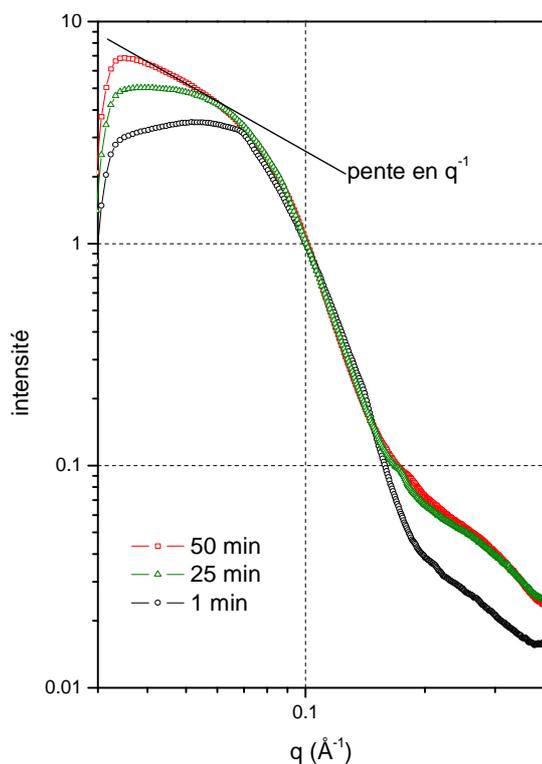


Figure III-56 : Courbes de diffusion RX après 1, 25 et 50 minutes de réaction (10% en $R_8^F(EO)_9$).

Cependant, la courbe de diffusion obtenue après 50 min de réaction présente une décroissance en q^{-1} aux faibles valeurs de q , ce qui est caractéristique d'objets allongés. Ainsi, avant la formation de la structure hexagonale, les micelles seraient donc cylindriques. Nous pouvons donc suggérer que l'addition du TMOS induit une transition dans la forme des micelles de sphérique à cylindrique. L'augmentation de l'intensité diffusée aux petits angles est également visible sur les représentations 2D (Figure III-57 A et B). La formation du réseau hexagonal est détectée par l'apparition des cercles de diffraction (Figure III-57 C).

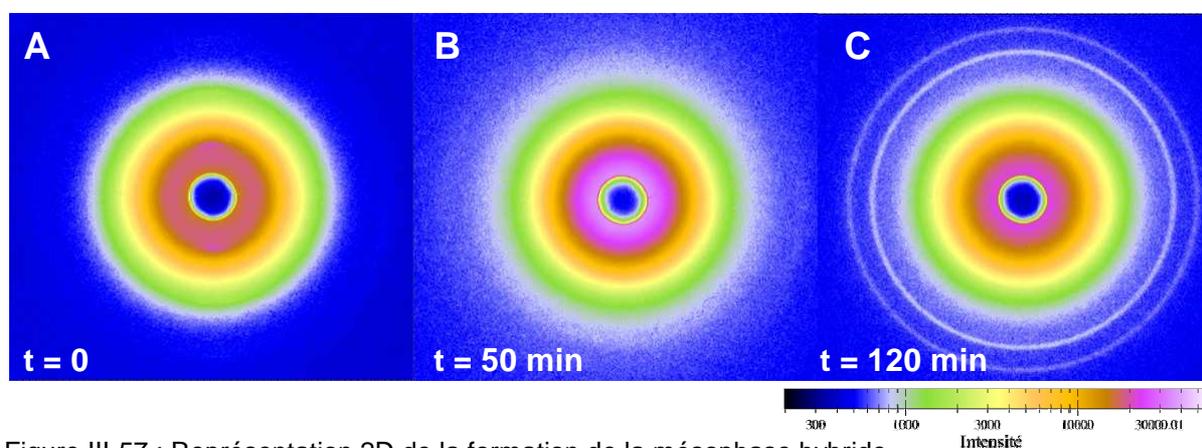


Figure III-57 : Représentation 2D de la formation de la mésophase hybride.

Par ailleurs, les raies de diffraction du réseau hexagonal apparaissent seulement après une heure de réaction à 40°C. Or, lorsque les synthèses sont effectuées au laboratoire, l'échantillon est placé dans l'étuve pour le traitement hydrothermal une heure après la mise en contact du TMOS avec la solution micellaire. Il semble donc que la formation de la mésophase hybride n'est pas terminée lorsque l'échantillon est transféré dans l'autoclave. Lorsque l'expérience de suivi *in situ* est effectuée à plus basse température (20°C), on constate que la formation de la mésophase est décalée dans le temps (Figure III-58). En effet, après une heure de réaction, les spectres SAXS ne présentent toujours pas les raies de diffraction de la structure hexagonale. Il a été nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à 40°C pour accélérer la réaction et faire apparaître les pics de Bragg.

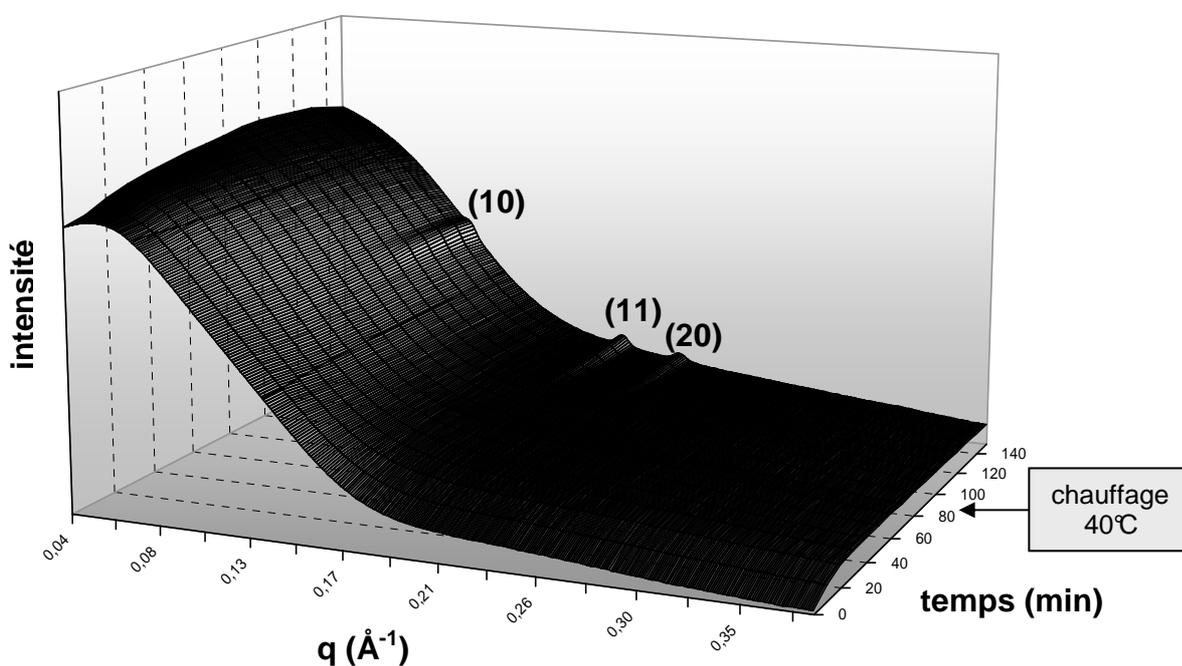


Figure III-58 : Cinétique de la formation de la mésophase hybride avec le système $R_8^F(EO)_9$ /eau (10% en tensioactif, pH 2, 20 puis 40°C).

Toutefois, nous avons montré qu'avec ce système, si la synthèse est effectuée au laboratoire en mettant en contact la source de silice avec la solution micellaire à 20°C, le matériau est de structure hexagonale. Nous pouvons donc avancer que l'organisation du matériau apparaît, dans ce cas, pendant l'étape de traitement hydrothermal et non pas pendant l'heure qui suit l'ajout de la source de silice. Ce résultat permet de suggérer que pour l'expérience *in situ* effectuée à 40°C, les micelles restant dans le milieu réactionnel après l'apparition des pics de diffraction sont utilisées pendant le traitement hydrothermal pour compléter la formation de la structure.

Ces résultats nous ont conduit à effectuer des synthèses au laboratoire à 20 et 40°C en faisant varier la durée entre l'ajout du TMOS et le transfert du milieu réactionnel dans l'autoclave pour le traitement hydrothermal. D'après la Figure III-59, on constate que des matériaux de structure hexagonale sont obtenus pour des temps inférieurs à une heure. Or, on sait d'après les expériences *in situ* que pour ces deux températures, la durée n'est pas suffisante pour que la mésophase hybride soit formée. Nous confirmons ainsi que l'organisation hexagonale apparaît donc pendant l'étape de traitement hydrothermal. Néanmoins, la largeur des raies de diffraction diminue légèrement avec l'augmentation du temps ou de la température, ce qui met en évidence une meilleure organisation des matériaux lorsque le milieu réactionnel est à plus haute température et lorsque le traitement hydrothermal est retardé.

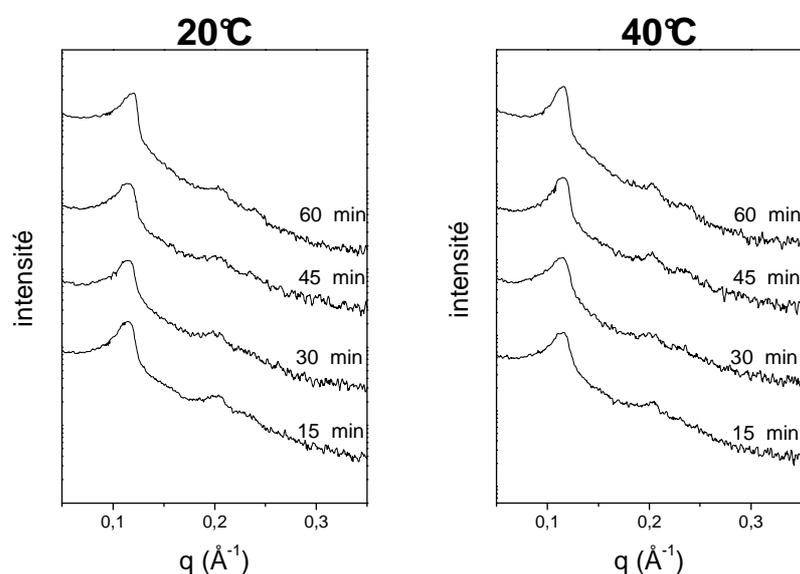


Figure III-59 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau (10% en tensioactif, pH 2, traitement hydrothermal 24 heures à 80°C) pour différentes durées entre l'ajout du TMOS et la mise à l'étuve à 20 et 40°C.

Pour résumer, l'étude du suivi *in situ* de la formation de la mésophase hybride formée avec le $R_8^F(EO)_9$ et le TMOS suggère que la forme des micelles évolue de sphérique à cylindrique après l'ajout de la source de silice. En effet, une pente en q^{-1} apparaît aux faibles valeurs de q sur les courbes de diffusion enregistrées après 50 minutes de réaction. Dès 60 minutes, l'apparition des pics de Bragg caractérise la formation du réseau hexagonal. Ces différentes étapes coïncident avec le scénario proposé par Zholobenko *et al.*¹⁴⁸ et Ruthstein *et al.*¹⁴² pour la formation des SBA-15. Grâce aux variations de contrastes spécifiques entre l'eau et les chaînes fluorées d'une part et entre la silice et les chaînes fluorées d'autre part, l'étude du système fluoré apporte des informations supplémentaires sur le mécanisme CTM qui n'ont pas

été mises en évidence avec le système à base du Pluronic P123. Effectivement, lorsque la réaction est effectuée à 40°C avec le système fluoré, la mésophase hybride commence à se former seulement après une heure de mise en contact du TMOS avec la solution micellaire. Ensuite, la mésophase continue à croître régulièrement. Après 2 heures (c'est-à-dire 3 heures d'expérience), temps à partir duquel l'expérience *in situ* a été stoppée, il reste toujours des micelles dans le milieu réactionnel. Par comparaison avec les synthèses effectuées au laboratoire, nous avons constaté que la mésophase hybride continuait à consommer des micelles de tensioactif pendant le traitement hydrothermal pour compléter la réaction de polymérisation.

Chapitre IV – Influence des conditions de synthèse sur les propriétés et la stabilité des matériaux mésoporeux préparés à l'aide d'un tensioactif non ionique fluoré.

IV.A. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés des matériaux mésoporeux	132
A.1. Temps et température de traitement hydrothermal.....	132
A.2. Quantité de la source de silice	144
A.3. pH de synthèse	149
A.4. Comparaison avec l'analogue hydrogéné.....	153
IV.B. Plan d'expériences	154
B.1. Conditions expérimentales.....	156
B.2. Résultats.....	159
B.3. Conclusion	168
IV.C. Influence de la température de traitement hydrothermal sur la stabilité hydrothermale des matériaux	170
C.1. Effet sur la structure	171
C.2. Effet sur la texture	172
C.3. Morphologie	176
C.4. Spectroscopie infrarouge	177
C.5. Discussion.....	179
IV.D. Conclusion.....	181

Chapitre IV. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés et la stabilité des matériaux mésoporeux préparés à l'aide d'un tensioactif non ionique fluoré.

Le chapitre précédent, axé sur les relations entre les propriétés des tensioactifs et les caractéristiques des matériaux mésoporeux, a permis de mettre en évidence que les caractéristiques des matériaux dépendent fortement de l'agent structurant utilisé. Ainsi, les conditions requises pour obtenir une mésostructure hexagonale, en ce qui concerne le choix du tensioactif, ont été établies. Ensuite, en sélectionnant un tensioactif selon les critères retenus, l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques des matériaux, telles que la structure, la porosité ainsi que la morphologie des particules de silice a été étudiée. De plus, dans le but de mettre en évidence et de rationaliser l'importance relative de chaque paramètre, un plan d'expériences a été élaboré. Par ailleurs, la stabilité hydrothermale des matériaux a également été examinée en fonction de la température du traitement hydrothermal.

IV.A. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés des matériaux mésoporeux

Comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, des matériaux mésoporeux de structure hexagonale peuvent être préparés à partir de solutions micellaires du tensioactif fluoré $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$, noté $R_8^F(EO)_9$, selon le mécanisme coopératif d'auto-assemblage. En effet, ce tensioactif présente toutes les propriétés nécessaires à l'obtention de ce type de mésostructure. Il forme des micelles directes dans l'eau, ne présente pas de courbe de point de trouble à basse température et possède une valeur du rapport V_A/V_B adéquate. Toutefois, les conditions de synthèse, telles que le temps et la température de traitement hydrothermal, la quantité de silice utilisée ainsi que le pH de la solution aqueuse sont des paramètres qui influencent fortement les propriétés du matériau. L'influence de ces différents paramètres sur les propriétés structurales et texturales des matériaux est présentée ci-après.

A.1. Temps et température de traitement hydrothermal

Les matériaux décrits dans le chapitre 3 ont été préparés en effectuant le traitement hydrothermal pendant 24 heures à 80°C. En effet, ces conditions ont été optimisées avec le système hydrogéné à base de $C_{16}(EO)_{10}$ ^{44,55} et se révèlent également adéquates aux systèmes fluorés. Toutefois, grâce à la bonne stabilité thermique des composés fluorés, la température hydrothermale devrait pouvoir être augmentée sans détruire l'agent structurant, ce qui permettrait d'améliorer la condensation de la silice et d'obtenir un matériau plus stable. La durée de ce traitement est également un facteur prépondérant pour la formation du réseau de silice. La courbe de cristallisation des zéolithes en est un exemple bien connu. La formation de ces zéolithes est décrite selon quatre étapes successives (Figure IV-1)¹⁵⁰ :

- la nucléation durant laquelle aucune phase cristalline n'est observable (**I**)
- la formation des cristaux (**II**) (augmentation de la cristallinité)
- la croissance des cristaux (**III**) (cristallinité constante)
- l'amorphisation du matériau (**IV**) (diminution de la cristallinité)

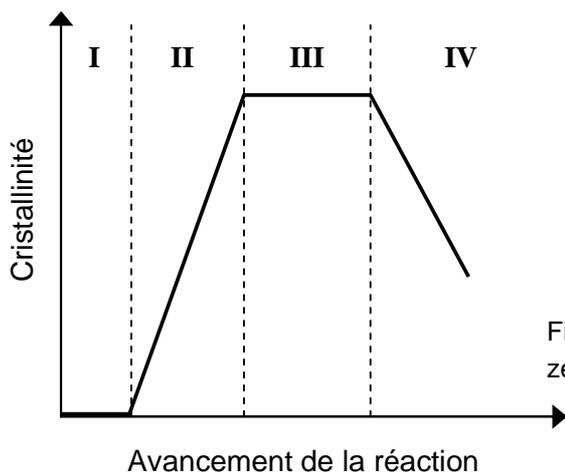


Figure IV-1 : Cinétique de la formation des zéolithes

La notion de cristallinité ne peut pas être utilisée pour les matériaux mésoporeux, les murs de silice étant amorphes. L'évolution de la surface spécifique en fonction du temps de réaction présente le même profil que celui observé pour les zéolithes.^{54,151} Dans ce cas, l'étape I est attribuée à l'hydrolyse de la source de silice durant laquelle aucun matériau ne peut être obtenu. Cette étape est généralement non observée car très rapide. L'étape II correspond à la condensation et à la polymérisation de la source inorganique autour des micelles de tensioactifs, formant la charpente du matériau. Cette étape est mise en évidence par une augmentation progressive de la surface spécifique et du volume poreux. Lors de la troisième étape, la polycondensation de la silice se poursuit et conduit à un épaississement de la paroi de silice, alors que la surface spécifique reste constante. Finalement, l'étape IV correspond à l'effondrement de la charpente inorganique dû à une durée de traitement hydrothermal trop longue à la température utilisée.

Nous avons donc synthétisé des matériaux à partir de solutions micellaires à 10% en poids en $R_8^F(EO)_9$ à pH 2 en faisant varier la température de traitement hydrothermal de 80 à 160°C pour différentes durées comprises entre 3 et 96 heures. La source de silice est ajoutée à la solution micellaire à 40°C et le rapport tensioactif/TMOS est fixé à 0,5.

1.1. Effet sur la structure des matériaux

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X confirment l'influence des conditions de synthèse hydrothermale sur la structuration des matériaux (Figure IV-2)

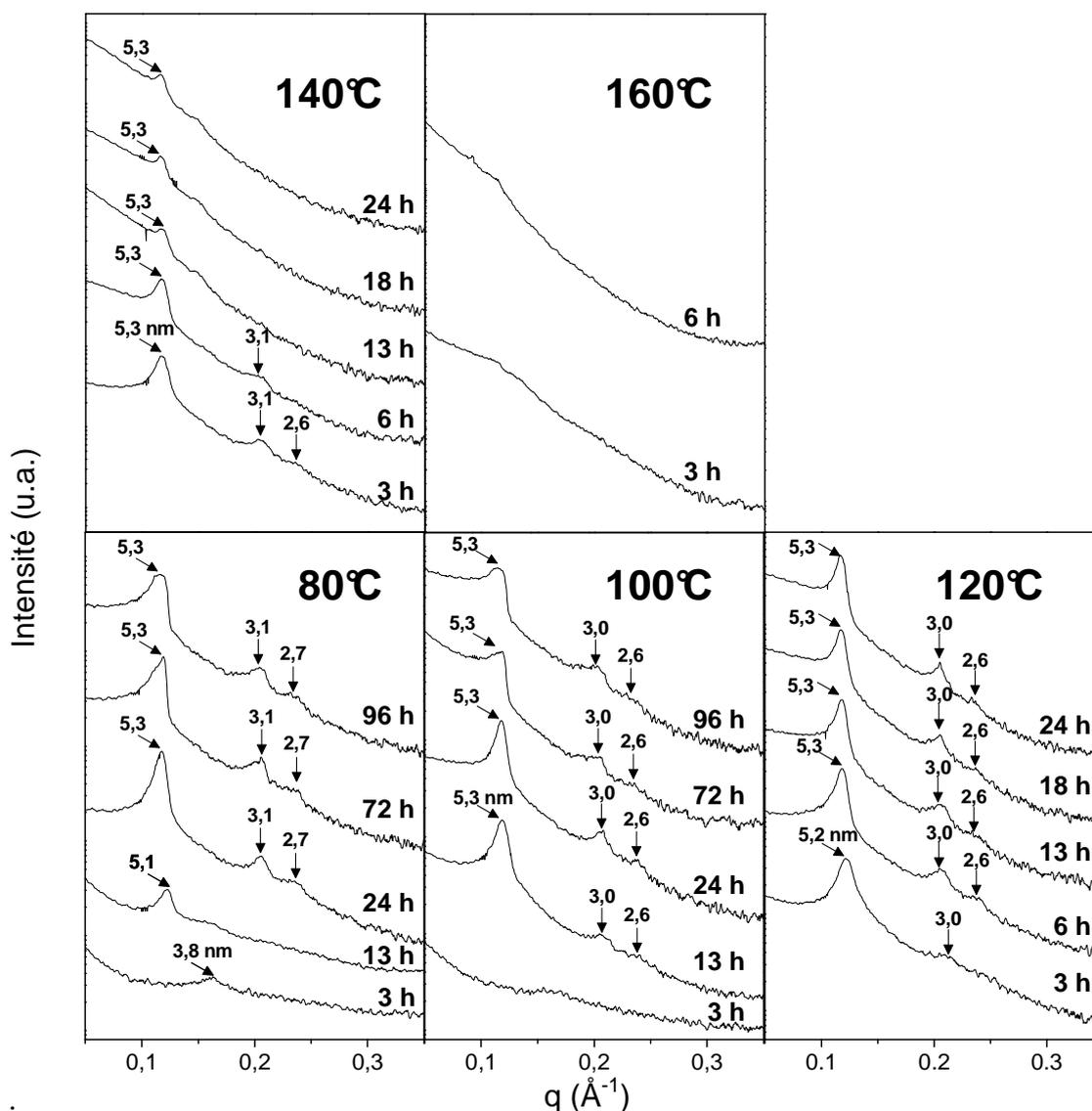


Figure IV-2 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau pour différentes températures et durées de traitement hydrothermal.

Lorsque le traitement hydrothermal est effectué à 80°C, sa durée doit être au minimum de 24 heures pour obtenir des matériaux de structure hexagonale. En effet, les diffractogrammes correspondant à des temps plus courts ne présentent qu'une seule raie ; ce qui met en évidence une faible organisation du réseau de silice à grande distance. L'augmentation de la durée de traitement conduit à l'apparition de deux réflexions secondaires qui sont encore présentes pour une durée de traitement de 96 heures. Néanmoins, la raie (10) s'élargit lorsque le temps de traitement augmente ; ce qui témoigne de la diminution du degré de structuration. A 100°C, 13 heures suffisent pour obtenir un matériau organisé. De même, l'augmentation de la durée conduit à une diminution de l'organisation des matériaux. A 120 et 140°C, des mésostructures hexagonales sont obtenues respectivement après seulement 6 et 3 heures de traitement

hydrothermal. Enfin, à 160°C, seuls des matériaux désordonnés ont été synthétisés. En comparant les diffractogrammes SAXS des matériaux présentant une structure hexagonale, nous pouvons remarquer que quels que soient le temps et la température de traitement hydrothermal, la distance de Bragg est constante (5,3 nm). Le paramètre de maille ($a_0 = 6,1$ nm) est donc indépendant des conditions de préparation des matériaux.

1.2. Effet sur la texture des matériaux

Tout comme pour la structure, les propriétés texturales des matériaux sont fortement influencées par les conditions utilisées lors du traitement hydrothermal. La Figure IV-3 présente les isothermes d'adsorption d'azote ainsi que les distributions de taille de pores des matériaux ayant subi un traitement hydrothermal à 100°C pendant des durées comprises entre 3 et 96 heures. Pour des temps courts (3 heures) l'isotherme est de type I, caractéristique des matériaux microporeux. En effet, l'absence de saut de condensation capillaire témoigne d'une absence de mésopores ; ce qui est confirmé par la distribution de taille de pores dont le maximum est inférieur à 1,7 nm. Au bout de 6 heures de traitement, le matériau présente une isotherme intermédiaire entre les types I et IV correspondant à un matériau supermicroporeux qui se trouve à la frontière des domaines micro- et mésoporeux. Le faible saut de condensation apparaissant à des pressions relatives proches de 0,45 se traduit sur la distribution de la taille de pores par un maximum centré sur 3,2 nm, mais pour une faible valeur de dV/dD ($\sim 0,06 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}^{-1}$). Il est nécessaire de rappeler ici que ce composé ne présente aucune organisation. A partir de 13 heures de traitement hydrothermal à 100°C, le saut de condensation capillaire devient plus marqué traduisant l'augmentation de la mésoporosité du matériau. De plus, la distribution de la taille de pores présente deux tailles de mésopores centrées sur 2,7 et 4,0 nm ; ce qui met en évidence l'apparition de la mésoporosité due à l'empreinte des micelles. Pour des temps plus longs, les isothermes sont toutes de type IV et le domaine de pressions relatives correspondant au saut de condensation capillaire se déplace vers de plus hautes valeurs traduisant une augmentation de la taille des canaux des matériaux. Ainsi, le diamètre des pores varie de 4,3 nm pour 18 heures de traitement à 5,8 nm pour 96 heures. Le paramètre de maille déterminé par SAXS étant constant, l'augmentation du diamètre des pores en fonction du temps de traitement se fait au détriment de l'épaisseur des parois de silice séparant les canaux. Ce phénomène apparaît à toutes les températures bien qu'il soit d'autant plus marqué que la température est importante (Tableau IV-1).

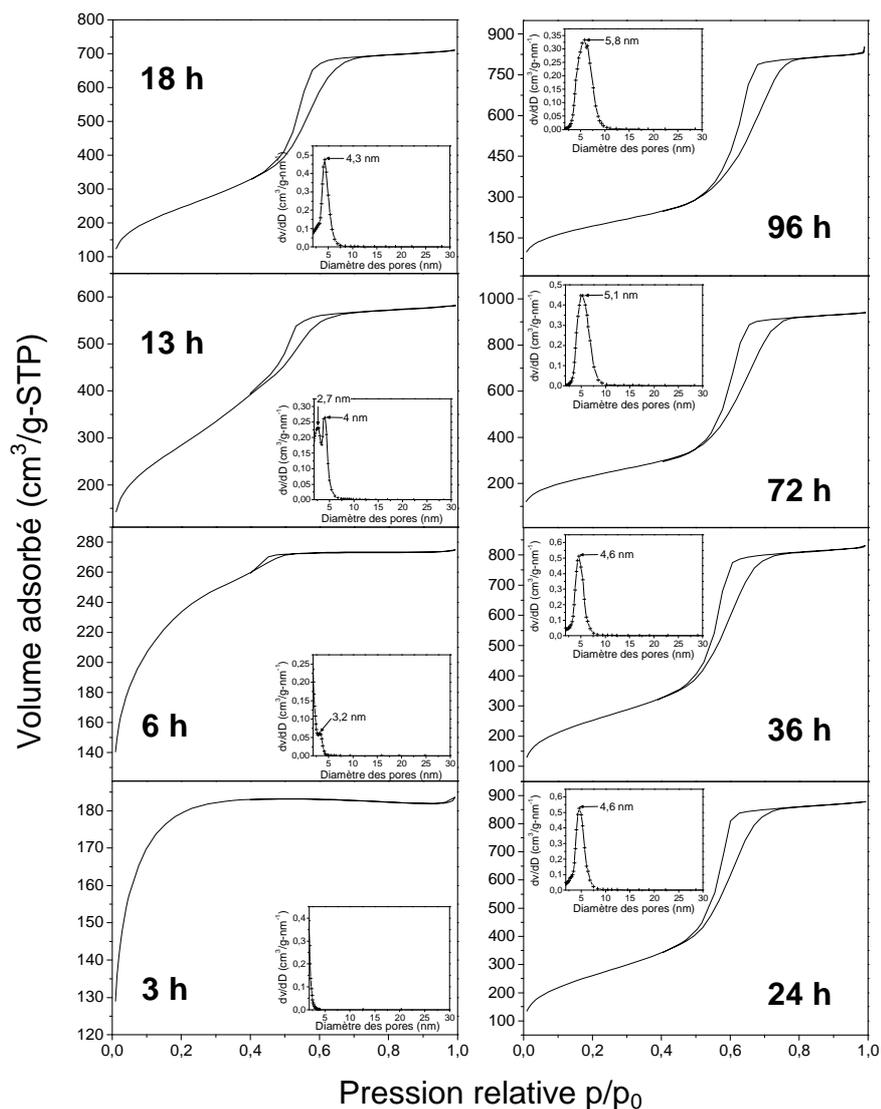


Figure IV-3 : Isothermes d'adsorption et distributions de la taille de pores des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau pour différentes durées de traitement hydrothermal à 100°C.

Les caractéristiques texturales évoluent également en fonction de la température utilisée pour un temps de traitement hydrothermal constant. Le saut de condensation capillaire des matériaux préparés pendant 24 heures à 80, 100 et 120°C est déplacé vers de plus hautes valeurs de pression relatives lorsque la température augmente (Figure IV-4A). Cela traduit une augmentation de la taille des pores qui évolue linéairement en fonction de la température (Figure IV-4B) de 4,0 à 5,3 nm. Le paramètre de maille déterminé par SAXS étant constant, cette augmentation du diamètre poreux conduit à une diminution de l'épaisseur des parois de silice de 2,1 à 0,8 nm lorsque la température varie de 80 à 120°C. De plus, la surface spécifique diminue également de 1110 à 780 $m^2 \cdot g^{-1}$.

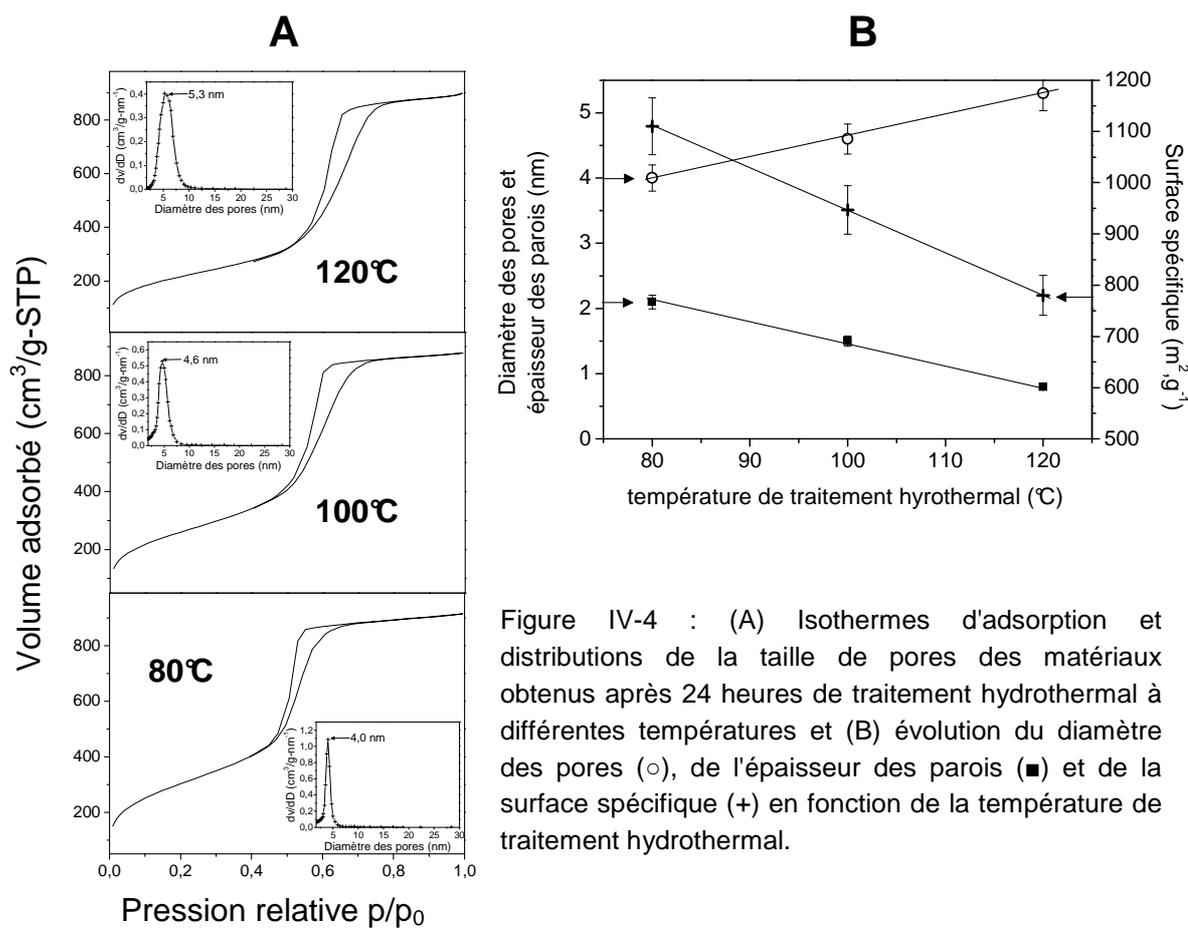


Figure IV-4 : (A) Isothermes d'adsorption et distributions de la taille de pores des matériaux obtenus après 24 heures de traitement hydrothermal à différentes températures et (B) évolution du diamètre des pores (○), de l'épaisseur des parois (■) et de la surface spécifique (+) en fonction de la température de traitement hydrothermal.

1.3. Effet sur la morphologie

La morphologie des particules de silice mésoporeuse a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure IV-5). Les photographies MEB mettent en évidence des sphéroïdes, toroïdes, gyroïdes ainsi que des particules en forme de corde ou de tube. Ces différentes morphologies ont été décrites par Ozin *et al.* en 1997.^{152,153} Selon les auteurs, ces formes dépendent essentiellement des concentrations en tensioactif et en précurseur de silice et de la vitesse de polymérisation du réseau inorganique.

D'après la Figure IV-5, la morphologie des particules de silice ne varie pas spécialement en fonction des conditions hydrothermales. Des particules en forme de tubes facettés sont observées pour tous les échantillons.

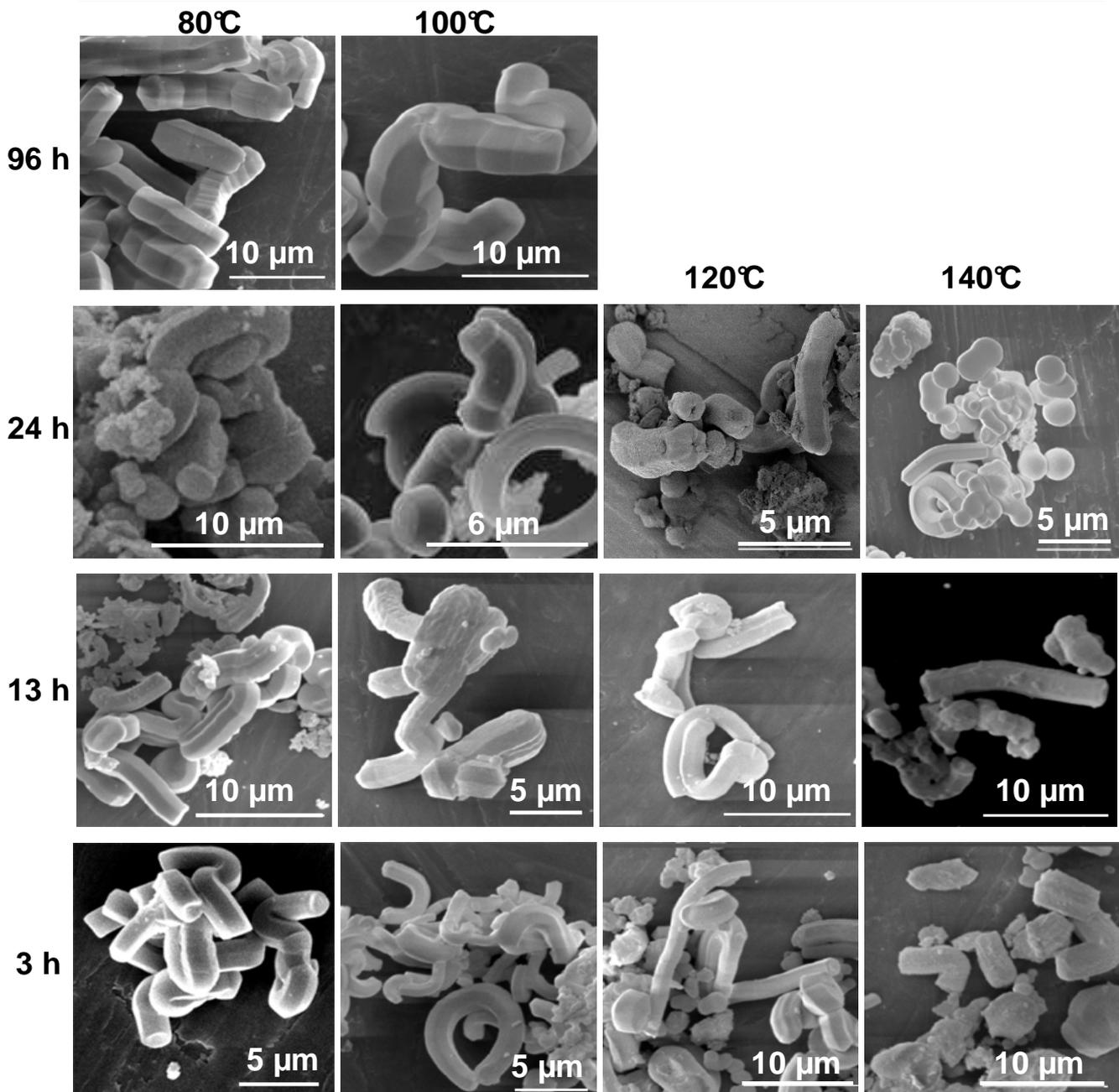


Figure IV-5 : Morphologie des particules de silices mésoporeuses en fonction de la durée et de la température de traitement hydrothermal.

1.4. Discussion

Il tout d'abord important de noter que pour toutes les synthèses décrites, l'ajout du précurseur inorganique dans la solution micellaire de $R_8^F(EO)_9$, induit la formation d'une mésophase hybride de structure hexagonale qui a été mise en évidence avec les expériences de cinétique *in situ* par SAXS. Pour ce qui concerne cette étude, les différences structurales et texturales des matériaux dépendent donc seulement des conditions utilisées lors du traitement hydrothermal.

Pour une température donnée, les analyses de diffraction des rayons X ont mis en évidence que la structure des matériaux dépend de la durée du traitement hydrothermal (Figure IV-2). Par exemple, afin d'obtenir un matériau structuré à 80°C, cette durée doit être au minimum de 24 heures. Il est possible que pour des durées de traitement hydrothermal trop courtes, la condensation de la silice ne soit pas suffisante et ainsi les murs séparant les pores du matériau ne sont pas assez résistants pour préserver la structure poreuse lors de l'extraction du tensioactif. La vitesse de condensation de la silice augmentant avec la température, il paraît donc logique que cette durée minimale de traitement hydrothermal diminue lorsque la température augmente. Assurément, 13 heures sont nécessaires à 100°C pour obtenir un matériau structuré, alors que 3 heures suffisent à 120 et à 140°C. En ce qui concerne les analyses d'adsorption/désorption d'azote (Figure IV-3), l'effondrement du réseau de silice est confirmé pour les courtes durées de traitement. En effet, les isothermes correspondantes sont de type I ou intermédiaires entre le type I et le type IV ; ce qui met en évidence l'absence de mésopores dans le matériau. L'augmentation du taux de condensation de la silice en fonction du temps permet d'accroître progressivement la résistance du réseau inorganique en conservant la mésoporosité, laquelle est relative à l'empreinte du tensioactif.

Nous pouvons également noter que lorsque les conditions hydrothermales permettent d'obtenir un matériau organisé, l'augmentation du temps à une température donnée (Figure IV-3) ou de la température pour un temps de traitement constant (Figure IV-4), conduisent dans les deux cas à un élargissement des pores, ainsi qu'à une diminution de l'épaisseur des parois et de la surface spécifique. Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature pour des matériaux de type SBA-15.^{46,154,155} D'après les auteurs, ce phénomène est gouverné par les interactions entre les têtes polaires des tensioactifs non ioniques et la silice à l'interface organique/inorganique. Tout comme dans le cas des micelles dans l'eau,¹³⁶ la conformation des chaînes hydrophiles en présence de la source de silice est modifiée avec la température.¹³⁴ A basse température, les chaînes hydrophiles adoptent plutôt une conformation méandre et les interactions répulsives contribuent à l'éloignement des objets en conservant une distance intermicellaire importante, chaque objet ayant sa propre sphère d'hydratation. Cela explique donc que lorsque la température de traitement hydrothermal est la plus basse, le diamètre des pores est le plus faible et l'épaisseur des parois est la plus importante. En revanche, lorsque la température augmente, le dépliage des chaînes hydrophiles entraîne une déstructuration des sphères d'hydratation entourant les objets diminuant ainsi la distance intermicellaire. Il est également reporté dans la littérature que le caractère hydrophile des groupements

oxyéthyléniques proches de l'interface hydrophile/hydrophobe des micelles diminue avec la température.^{156,157} De ce fait, ces motifs sont peu hydratés et ne sont donc pas en contact avec la silice.⁵⁷ Au final, le matériau présente des pores plus larges et des parois plus fines.

Ces phénomènes peuvent être fonction du temps de traitement hydrothermal pour une température donnée lorsque le milieu continu est un réseau de silice ; ce qui permettrait d'expliquer l'évolution du diamètre des pores relativement à ces paramètres. Toutefois, à haute température (160°C), une absence totale de structure est observée. Par analogie avec le phénomène de fusion des micelles ou d'augmentation très importante de leur taille au voisinage du point de trouble, on peut penser que l'interaction de la silice avec des micelles qui fusionnent viennent perturber l'organisation de la mésophase hybride organique/inorganique et les matériaux ne présentent plus d'organisation lorsque la température de traitement hydrothermal devient élevée.

Dans ce sens, il a été montré que la diminution de l'épaisseur des parois avec l'augmentation de la température conduit à la formation de "ponts" entre canaux voisins lorsque le traitement hydrothermal de matériaux de type SBA-15 est effectué à 130°C.¹⁵⁴ La formation de cette nouvelle porosité participe sans doute à un effondrement de la structure du composé.

Il a été reporté dans la littérature que la dissolution du réseau de silice due à l'attaque des parois par l'eau pouvait contribuer à l'augmentation de la taille des pores. Ce phénomène a été rapporté par Leboda *et al.* en étudiant l'effet de la température de traitement hydrothermal sur la porosité de xérogels de silice.¹⁵⁸ Les auteurs expliquent que l'élargissement des pores avec l'augmentation de la température est généré par la dissolution du réseau inorganique entraînant des réarrangements à la surface interne des pores, qui sont d'autant plus importants que la température est élevée. Néanmoins, dans le cas des matériaux mésoporeux, ce phénomène ne semble pas être aussi marqué. En effet, l'étude de la formation de matériaux de type MCM-41 par Su *et al.* a montré que le diamètre des pores n'est pas influencé par les conditions hydrothermales.¹⁵⁹ Un effet d'attaque des parois par l'eau est donc exclu et vient soutenir l'hypothèse que dans le cas de notre système, l'élargissement des pores peut être associé à un dépliage des chaînes hydrophiles du tensioactif.

L'augmentation de la taille des pores est également reliée à la densification de la charpente inorganique due à une diminution de la microporosité présente dans les parois silicatées^{57,154}. Cette microporosité est générée par la polymérisation du réseau inorganique autour des chaînes hydrophiles des tensioactifs lorsque les groupements oxyéthyléniques sont fortement

hydratés. Il en résulte une couronne microporeuse à la surface des pores après l'extraction du tensioactif. A partir des valeurs du paramètre de maille, du diamètre des pores ainsi que du volume poreux, Galarneau *et al.* ont établi une relation qui permet d'accéder au volume des mésopores (V_{mes}) ainsi qu'au volume correspondant à la porosité secondaire (V_s) (micropores et porosité interparticulaire)¹⁶⁰ :

$$V_{mes} = \left(\frac{D}{1,05 a_0} \right)^2 * \left(V_P + \frac{1}{\rho_{Si}} \right) \text{ avec } \begin{array}{l} D = \text{diamètre des pores (nm)} \\ a_0 = \text{paramètre de maille (nm)} \\ V_P = \text{volume poreux (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \\ \rho_{Si} = \text{masse volumique de la silice amorphe (2,2 g.cm}^{-3}) \end{array}$$

et $V_S = V_P - V_{mes}$

Cette relation a été appliquée à notre système. Pour les quatre températures de traitement étudiées, le volume des mésopores augmente en fonction du temps et de la température de traitement hydrothermal.

température (°C)	durée (heures)	d_{10} (nm)	a_0 (nm)	\emptyset (nm)	e (nm)	V_P ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{mes} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_s ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	% V_{mes}	% V_s
80	24	5,3	6,1	4,0	2,1	1,32	0,69	0,63	52,4	47,6
	37	5,3	6,1	4,0	2,1	1,32	0,69	0,63	52,4	47,6
	72	5,3	6,1	4,3	1,8	1,34	0,81	0,53	60,4	39,6
	96	5,3	6,1	4,3	1,8	1,34	0,81	0,53	60,4	39,6
100	13	5,3	6,1	4,0	2,1	0,73	0,46	0,27	63,3	39,7
	18	5,3	6,1	4,3	1,8	1	0,66	0,34	65,6	34,4
	24	5,3	6,1	4,6	1,5	1,28	0,82	0,46	64	36
	36	5,3	6,1	4,6	1,5	1,19	0,85	0,34	71,3	28,7
	72	5,3	6,1	5,1	1,0	1,4	1,18	0,22	84	16
	96	5,3	6,1	5,8	0,3	1,23	-	-	-	-
120	3	5,3	6,1	3,4	2,7	0,73	0,33	0,4	45,7	54,3
	6	5,3	6,1	4,3	1,8	1,2	0,75	0,45	62,1	37,9
	12	5,3	6,1	4,6	1,5	1,23	0,87	0,36	70,6	29,4
	18	5,3	6,1	5,3	0,8	1,3	1,2	0,1	92,4	7,6
	24	5,3	6,1	5,3	0,8	1,32	1,22	0,1	92	8
140	3	5,3	6,1	4,0	2,1	0,99	0,56	0,43	56,9	43,1
	6	5,3	6,1	5,8	0,3	1,25	-	-	-	-

Tableau IV-1 : Distance de répétition (d_{10}), paramètre de maille (a_0), diamètre des pores (\emptyset), épaisseur des parois (e), volume poreux (V_P), volume des mésopores (V_{mes}) et volume poreux secondaire (V_s) des matériaux de structure hexagonale obtenus à partir du système $R_8^F(\text{EO})_9$ /eau pour différentes températures et durées de traitement hydrothermal.

Par exemple, pour une durée de 24 heures, le volume des mésopores augmente de 0,69 à 1,22 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ lorsque la température varie entre 80 et 120°C. De même, à 100°C, le taux

correspondant au volume des mésopores varie de 63 à 84% si la durée de traitement augmente de 13 à 72 heures. Cette augmentation est d'autant plus rapide que la température est élevée. Le volume des micropores et de la porosité interparticulaire suivent alors une évolution inverse. Le plus fort taux de mésoporosité est obtenu à haute température. Néanmoins, la même proportion de mésopores devrait pouvoir être obtenue à des températures inférieures, mais pour des temps plus longs que ceux utilisés lors de cette étude. Ces résultats confirment la densification du réseau silicaté et la diminution des interactions entre les groupements oxyéthyléniques et la silice avec la température ou le temps de traitement du gel de silice.

L'effet de la température du traitement hydrothermal est résumé sur la Figure IV-6. Le même phénomène apparaît avec l'augmentation du temps de traitement à une température donnée.

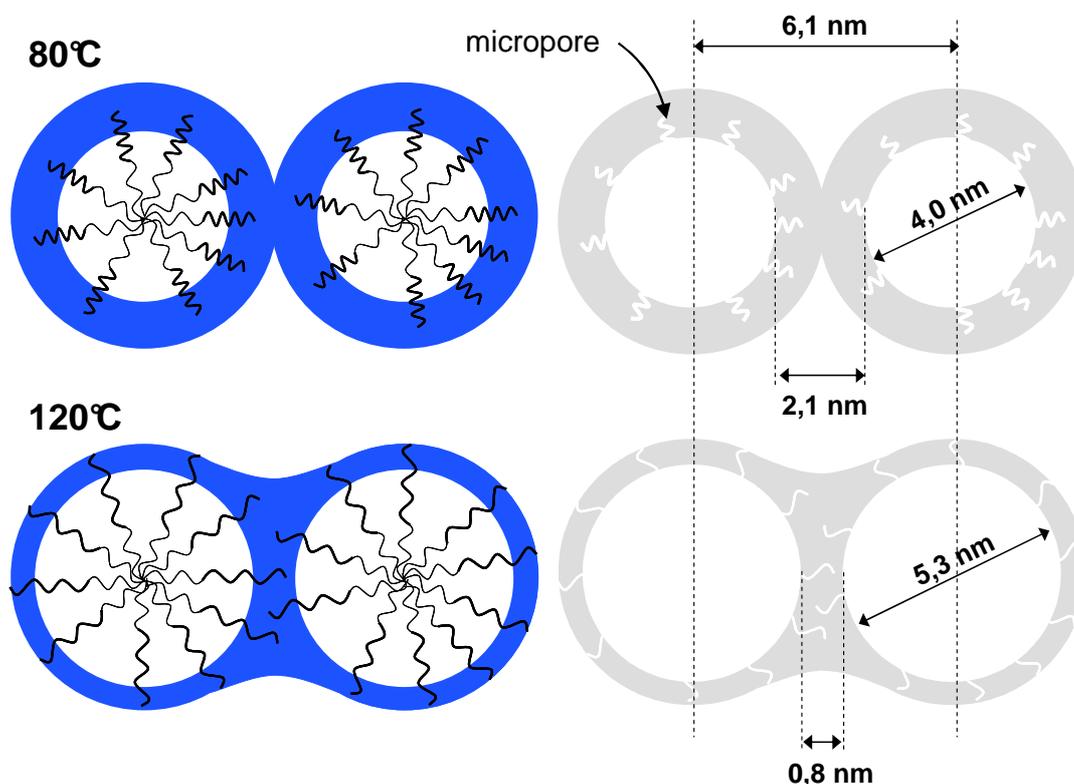


Figure IV-6 : Influence de la température de traitement hydrothermal (24 heures) sur la porosité des matériaux.

L'évolution de la surface spécifique en fonction du temps de traitement hydrothermal (Figure IV-7) permet de montrer l'existence de différentes étapes analogues à celles décrites pour les zéolithes (Figure IV-1) ou pour les matériaux MCM-41 et MSU.^{54,159} Quelle que soit la durée ou la température utilisées pour le traitement hydrothermal, les surfaces spécifiques sont élevées (supérieures à $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

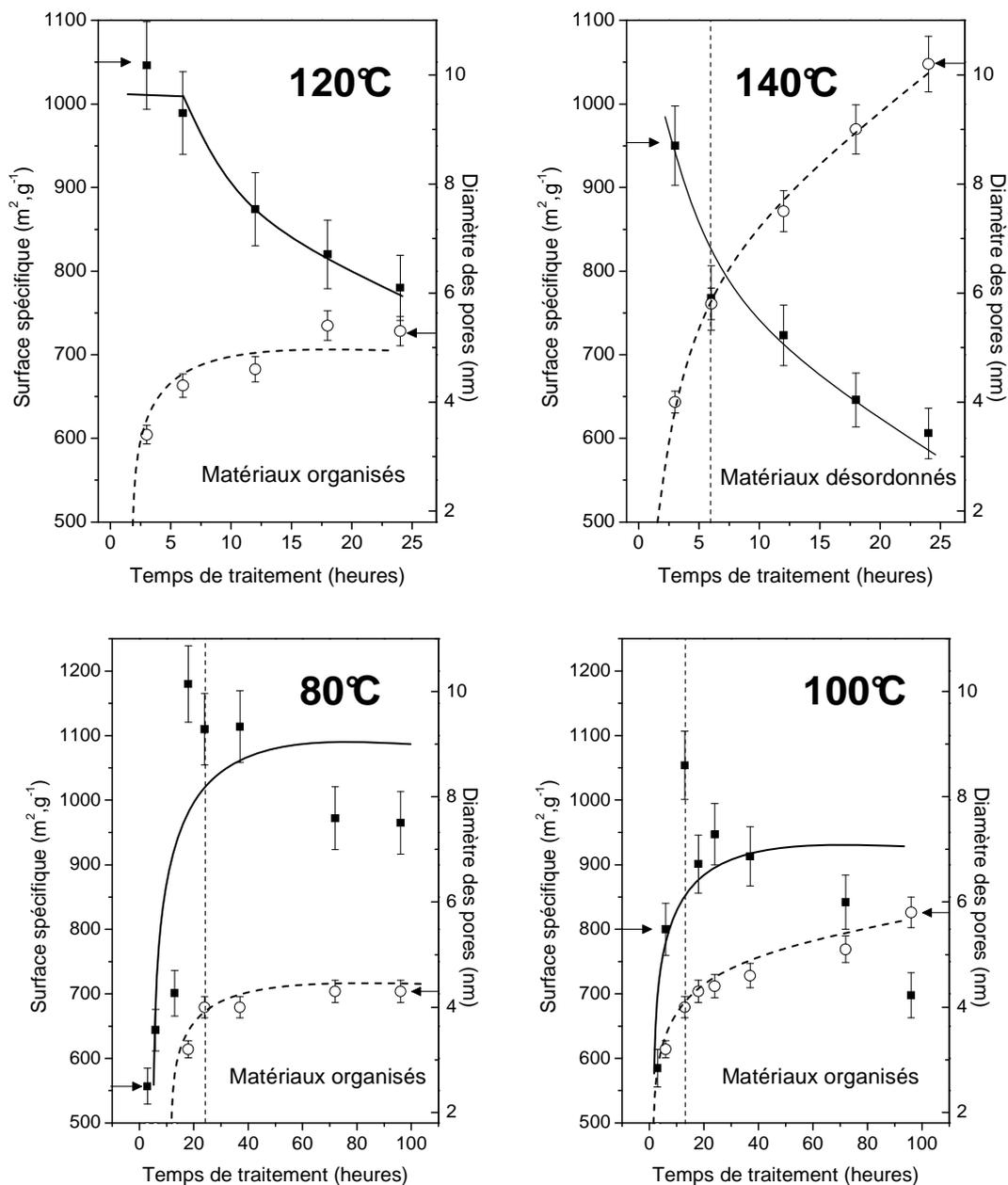


Figure IV-7 : Evolution de la surface spécifique (■) et du diamètre des pores (○) en fonction de la durée de traitement hydrothermal pour différentes températures.

Les étapes II (formation des cristaux) et III (croissance des cristaux) sont observées pour des traitements à 80 et 100°C, alors que pour des températures plus élevées, seul le début de la phase d'effondrement de la structure (étape IV) est visible ; ce qui n'empêche pas le réseau hexagonal d'être maintenu lorsque le traitement est effectué à 120°C (quelle que soit la durée du traitement hydrothermal). Le plateau correspondant à l'étape III apparaît à partir d'un traitement de 20 heures à 80°C, bien que 10 heures suffisent à 100°C. L'apparition de cette étape est liée au temps nécessaire pour obtenir des matériaux de structure hexagonale.

Néanmoins, ce plateau ne correspond pas, pour les deux températures, à une augmentation de l'épaisseur des parois comme dans le cas des matériaux de type MCM-41,¹⁵⁹ mais à une augmentation du diamètre poreux. De plus, le taux du volume des mésopores augmente également pendant cette étape. A 120 et 140°C, le début de l'effondrement de la structure, caractérisé par une diminution de la surface spécifique et une augmentation du diamètre des pores, apparaît avant, respectivement 6 et 3 heures de synthèse hydrothermale. La valeur de la surface spécifique peut être utilisée pour déterminer la qualité des matériaux mésoporeux par analogie avec la cristallinité pour les zéolithes. Il apparaît, d'après ces résultats, qu'un traitement hydrothermal effectué pendant 24 heures à 80°C permet d'obtenir des matériaux organisés présentant une surface spécifique la plus élevée d'environ 1100 m².g⁻¹, due à une microporosité importante.

Ces résultats sont en accord avec l'étude effectuée précédemment au laboratoire avec le même tensioactif, sur l'influence de la température de traitement hydrothermal par rapport à l'état de surface des matériaux.¹⁶¹ Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et Raman ainsi que par RMN du silicium ²⁹Si, ont montré que l'élévation de la température de traitement conduit à une diminution du taux de groupements silanols présents en surface. De plus, l'augmentation du rapport Q⁴/Q³ (Q³ représentant les groupements Si(OSi)₃OH et Q⁴ les Si(OSi)₄) indique que la condensation de silice est plus complète quand le matériau a été préparé à haute température.

A.2. Quantité de la source de silice

L'expérience de suivi *in situ* de la formation de la mésophase hybride formée par le R₈^F(EO)₉ (10 % dans l'eau) et le TMOS par diffraction des rayons X aux petits angles décrite dans le chapitre III a mis en évidence que des micelles étaient toujours présentes après l'apparition des raies de diffraction du réseau hexagonal. Il semblerait donc que l'ensemble des micelles ne participe pas à l'étape initiale de la formation de la mésophase. On peut se poser la question si la quantité de précurseur de silice introduite n'est pas trop faible par rapport à la quantité de micelles et ainsi, ces dernières ne seraient pas toutes "consommées". Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de la quantité de précurseur inorganique ajoutée à la solution micellaire de tensioactif sur les caractéristiques des matériaux mésoporeux et notamment sur la structuration des composés. Par ailleurs, la variation de la quantité de précurseur inorganique peut conduire à l'obtention d'autres structures, comme lors des premières

synthèses effectuées par les chercheurs de la Mobil Oil Company, qui en plus des MCM-41 de symétrie hexagonale, des matériaux ayant des structures cubique (MCM-48) et lamellaire (MCM-50) ont été obtenus en variant la quantité de source de silice utilisée.¹⁶²

2.1. Effet sur la structure des matériaux

L'influence du rapport molaire tensioactif/source de silice a été étudiée sur les matériaux préparés à partir d'une solution micellaire à 10% en tensioactif fluoré $R_8^F(EO)_9$. Les synthèses ont été effectuées à pH 2 et la source de silice a été ajoutée à 40°C. D'autre part, le traitement hydrothermal a été effectué à 80°C pendant 24 heures. Finalement, la gamme d'investigation du rapport R (tensioactif/TMOS) a été entre 0,25 et 4,50. D'après la Figure IV-8, on constate que la quantité de silice ajoutée à la solution micellaire de tensioactif joue un rôle important dans la structuration des matériaux.

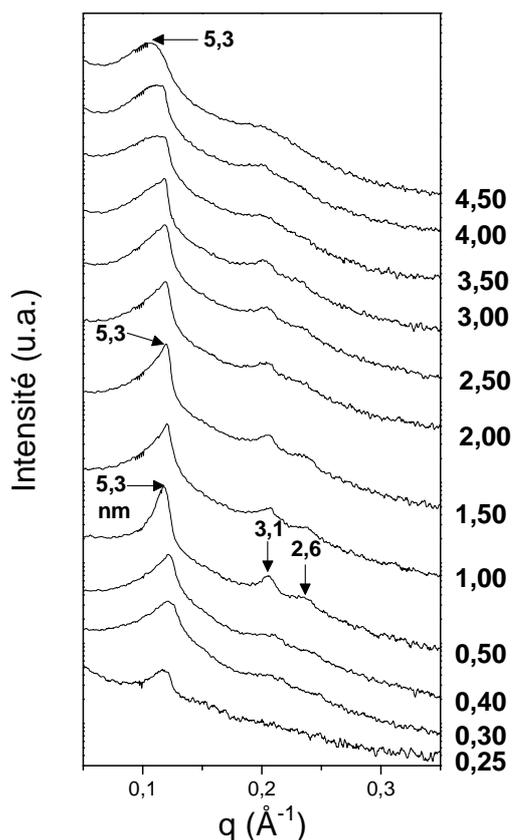


Figure IV-8 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau pour différents rapports molaires R (tensioactif/TMOS).

L'introduction d'une trop grande quantité de TMOS ($R = 0,25$) ne permet pas d'obtenir un arrangement régulier des canaux ; ce qui se traduit par la présence d'une seule raie sur le diffractogramme du matériau correspondant. A partir d'un rapport R égal à 0,30, les deux réflexions secondaires (11) et (20) sont présentes, mais leurs intensités sont très faibles. La diminution de la quantité de silice utilisée conduit à une meilleure structuration à partir d'un

rapport R égal à 0,50. Dans ce cas, la première raie est la plus fine, ce qui traduit une bonne organisation des canaux. Néanmoins, pour des rapports R plus élevés, une diminution du degré de structuration du matériau est mise en évidence sur les diffractogrammes. Bien que les réflexions secondaires soient encore visibles pour une valeur de R égale à 4,00, la largeur de la raie (10) augmente progressivement lorsque la quantité de TMOS utilisée diminue. Enfin, pour $R = 4,50$, une seule raie large est présente sur les diffractogrammes caractérisant la désorganisation du réseau poreux.

2.2. Effet sur la texture des matériaux

A l'exception de la synthèse effectuée avec un rapport R égal à 0,25, la quantité de silice influence très peu le diamètre des pores et le volume poreux des matériaux synthétisés avec le système $R_8^F(EO)_9$ /eau. En effet, pour le composé préparé avec la quantité de silice la plus importante ($R = 0,25$), le maximum de la distribution de la taille des pores est inférieure à 1,7 nm et le volume poreux est très faible ($0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

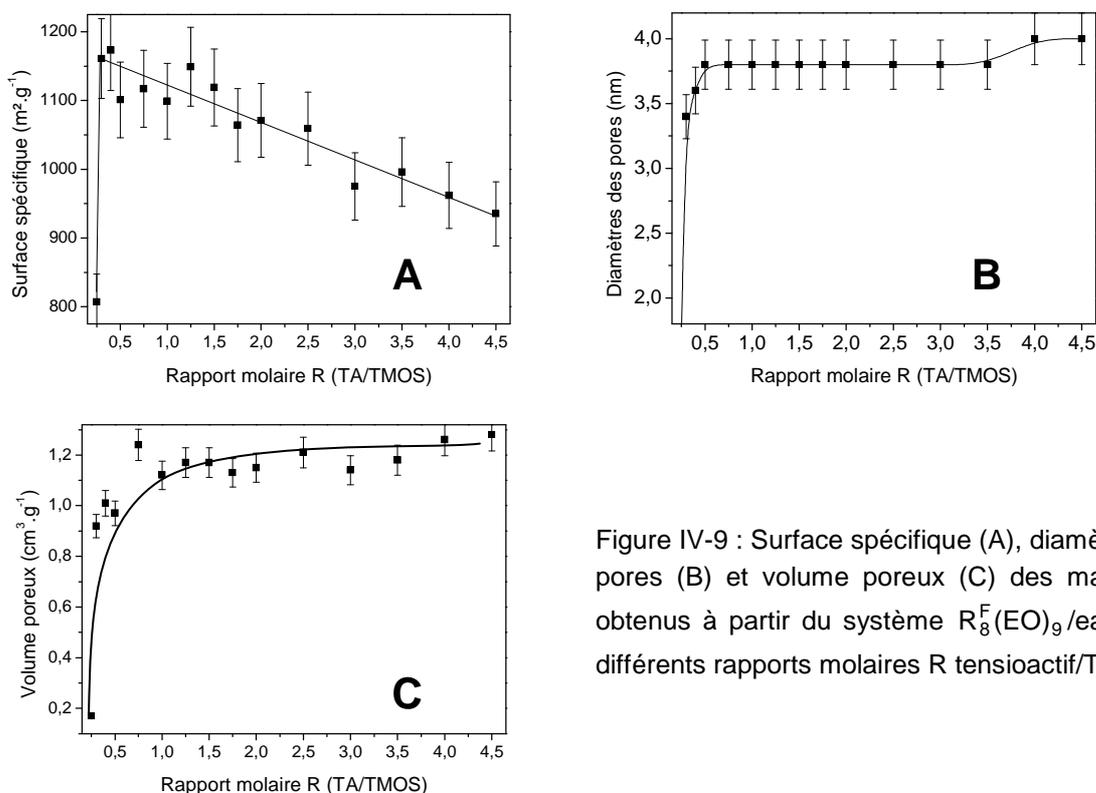


Figure IV-9 : Surface spécifique (A), diamètre des pores (B) et volume poreux (C) des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau pour différents rapports molaires R tensioactif/TMOS

La surface spécifique, bien que supérieure à $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, est la plus faible de cette série d'expériences. Pour les autres rapports, le diamètre des pores et le volume poreux sont

pratiquement constants et égaux à, respectivement 3,8 nm et $1,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La surface spécifique diminue linéairement en fonction de R de 1161 jusqu'à $935 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette baisse de la surface spécifique traduit une diminution du degré de structuration des matériaux qui a été mise en évidence sur les spectres RX.

2.3. Effet sur la morphologie des particules

La variation de la quantité de silice ajoutée à la solution micellaire de $R_8^F(\text{EO})_9$ influence la morphologie des particules de silices (Figure IV-10). En effet, l'augmentation du rapport R, qui équivaut à une diminution de la quantité de TMOS utilisé, conduit à partir de $R = 3,00$, à la formation de grains de silice sphéroïdaux de petite taille (1-2 μm) agrégés sous forme de grappes. L'augmentation de la quantité de silice conduit à la formation de particules de géométrie mieux définie (sphéroïdes, gyroïdes et cordes) et de taille plus importante.

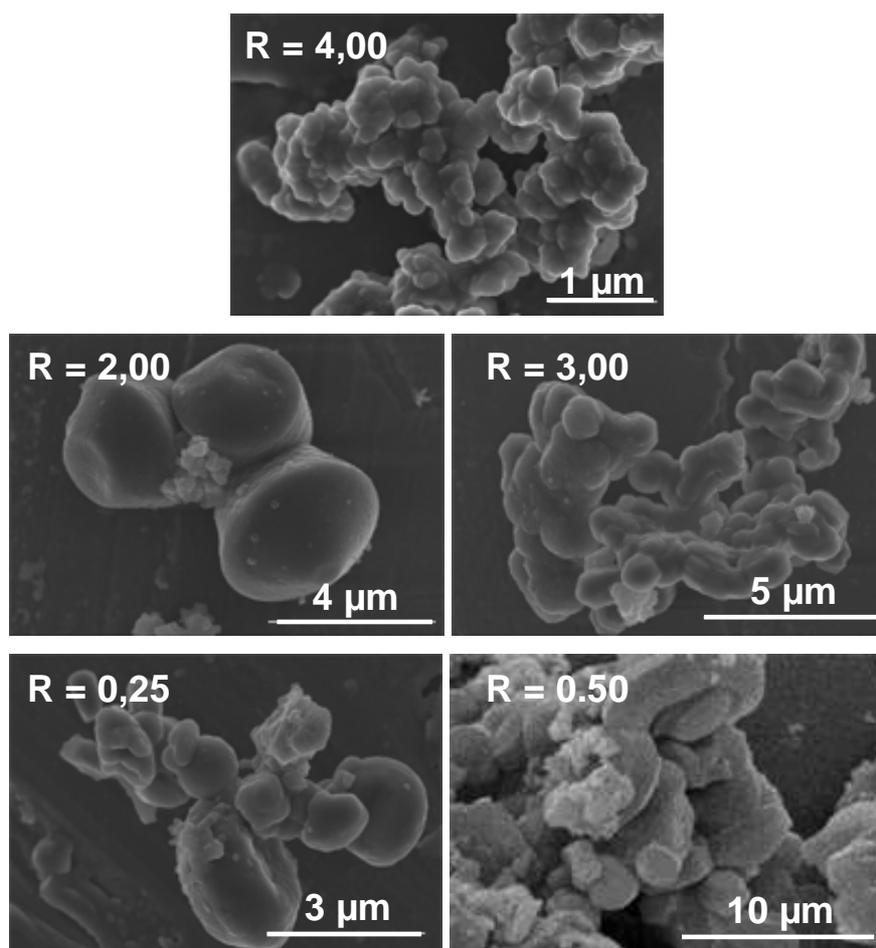


Figure IV-10 : Morphologie des particules de silices mésoporeuses en fonction du rapport molaire R (tensioactif/TMOS).

2.4. Discussion

D'après les analyses structurales, l'organisation des matériaux mésoporeux préparés à partir du tensioactif fluoré semble optimale pour un rapport molaire tensioactif/TMOS égal à 0,50 (Figure IV-8). Pourtant, l'expérience de suivi *in situ* de la formation de la mésophase hybride, décrite dans le chapitre III, effectuée avec ce rapport, met en évidence que des micelles sont toujours présentes en solution après l'apparition des raies de diffraction du réseau hexagonal. Néanmoins, l'ajout d'une plus grande quantité de silice entraîne une diminution du degré de structuration des matériaux ($R = 0,40$ et $0,30$) jusqu'à l'obtention de composés désordonnés ($R = 0,25$). Dans ce cas, la précipitation d'un excès de TMOS peut conduire à la formation d'une phase de silice amorphe comparable à un matériau synthétisé sans tensioactif. Le réseau mésoporeux hexagonal se retrouve ainsi dilué au sein d'une matrice de silice non structurée, entraînant une diminution de l'intensité des raies de diffraction. Ce phénomène a déjà été observé pour des matériaux de type MCM-41.^{163,164} La quantité de silice introduite avec un rapport $R = 0,50$ semble donc la plus adaptée à l'obtention d'un matériau organisé. Toutefois, la présence de micelles en solution après trois heures de réaction, mise en évidence avec l'expérience de cinétique, peut être reliée à la condensation intermicellaire qui est progressive et qui continue pendant l'étape de traitement hydrothermal. En effet, les résultats décrits précédemment tendent à montrer que toutes les micelles participent à la formation de la mésosstructure pour cette valeur de R . La détermination de la quantité de tensioactif restant en solution après l'étape de traitement hydrothermal devrait permettre de confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, il est difficile d'envisager qu'une partie seulement des micelles interagisse avec la source de silice pour former la mésophase hybride, alors que d'autres restent en solution et ne participent pas à la formation du matériau. En effet, lorsque le rapport R est supérieur à 0,50, la baisse en intensité et l'élargissement des raies de diffraction du réseau hexagonal mettent en évidence une déstructuration progressive de l'arrangement des pores avec la diminution de la quantité de TMOS utilisée. Cette désorganisation des matériaux n'est pas reliée à une diminution de l'épaisseur des parois lorsque la quantité de silice est plus faible, puisque le paramètre de maille ($a_0 = 6,1$ nm) ainsi que le diamètre des pores (3,8 nm) sont constants. En revanche, on peut penser que le recouvrement des micelles de tensioactif par la silice est partiel lorsque le rapport R est élevé. En effet, la condensation intermicellaire conduisant au réseau hexagonal peut être perturbée, si les interactions entre les cylindres de tensioactif partiellement recouverts de silice sont affaiblies. Ces observations nous conduisent

à penser que l'ensemble des micelles participe à la formation de la structure, même lorsque la quantité de TMOS est trop faible.

L'étude rapportée par Léonard *et al.* de l'influence du rapport R sur la structure et la morphologie des matériaux préparés à partir du C₁₆(EO)₁₀ est en accord avec nos résultats.⁵⁵ En effet, les auteurs mettent en évidence que la diminution de la quantité de précurseur inorganique introduite conduit aussi à une baisse de la structuration des matériaux. De plus, le rapport tensioactif/TMOS influence la morphologie des particules de silice. En effet, l'augmentation de R conduit, tout comme avec notre système fluoré, à une modification de la forme des particules. Des particules analogues à des cordes évoluent vers des géométries dont la courbure est plus importante, telles que des sphéroïdes et des gyroïdes. Au-delà de R = 1,00, seules des sphères agrégées en grappes irrégulières sont obtenues. Une observation identique est reportée par Zukal *et al.* pour les MCM-41.¹⁶⁵ Ces auteurs relient l'obtention d'agrégats de silice de forme plus irrégulière, lorsque la quantité d'espèces inorganiques diminue, à la présence d'un excès de tensioactif qui perturbe la croissance des particules de silice selon une géométrie régulière.

A.3. pH de synthèse

Comme nous l'avons présenté au chapitre II, le pH est un facteur important qui influence la cinétique de polymérisation de la source de silice. En effet, les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique sont très sensibles à l'acidité/basicité du milieu. De plus, pour des valeurs de pH élevées, les réactions de dissolution et reprécipitation de la silice ne sont plus négligeables et peuvent entraîner un réarrangement du réseau de silice. L'influence du pH sur l'organisation des matériaux mésoporeux est donc à prendre en compte. Par exemple, l'organisation hexagonale des matériaux de type MCM-41^{166,167} ou SBA-15¹⁶⁸ peut être améliorée par un ajustement du pH du gel de silice durant le traitement hydrothermal ou par des procédés intervenant après la synthèse. La variation du pH modifie également la charge portée par les particules de silice, son point isoélectrique étant égal à 2.

Le pH initial de la solution micellaire est modifié par l'ajout du précurseur de silice. En effet, la production d'acide silicique et la libération de méthanol lors de l'hydrolyse du TMOS entraînent une diminution du pH.¹¹⁶

pH de la solution micellaire	0,5	2,0	5,0	7,0	8,5	10,0	12,0
pH du gel de synthèse	0,5	2,0	4,5	5,5	6,5	7,0	8,5

Tableau IV-2 : Variation du pH du gel de synthèse après l'addition du TMOS en fonction du pH initial de la solution micellaire, d'après¹¹⁶.

Ainsi, nous avons étudié l'influence du pH sur l'organisation des matériaux. Pour cette étude, les matériaux ont été préparés à partir de solutions micellaires de $R_8^F(EO)_9$ (10 % dans l'eau) à des pH compris entre 0,025 et 11 en utilisant de l'acide sulfurique ou de la soude. Le rapport molaire tensioactif/TMOS est fixé à 0,50 et le traitement hydrothermal est effectué pendant 24 heures à 80°C.

Quelle que soit la valeur du pH, les trois réflexions correspondant à un organisation hexagonale des canaux des matériaux sont présentes sur les diffractogrammes (Figure IV-11). Un élargissement ainsi qu'une baisse d'intensité des raies apparaissent néanmoins avec l'augmentation du pH de la solution micellaire ; ce qui traduit une diminution du degré de structuration du matériau. En effet, la meilleure organisation des matériaux est obtenue en milieu superacide (pH = 0,025)

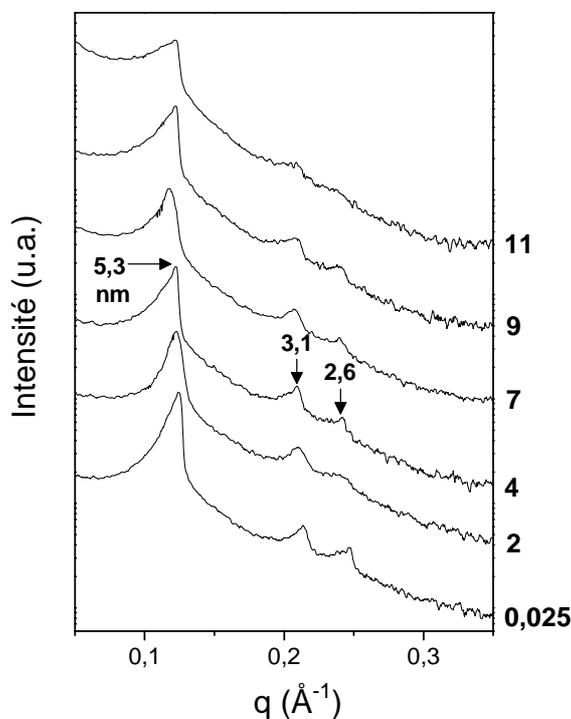


Figure IV-11 : Diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau pour différents pH de la solution micellaire.

Les propriétés texturales des matériaux ne sont pas non plus fortement influencées par la variation du pH de la solution micellaire. Toutefois, à partir de pH 4, le volume adsorbé

continue d'augmenter aux pressions relatives élevées au lieu d'atteindre un plateau comme pour les isothermes correspondant aux matériaux préparés à pH 0,025 et 2.

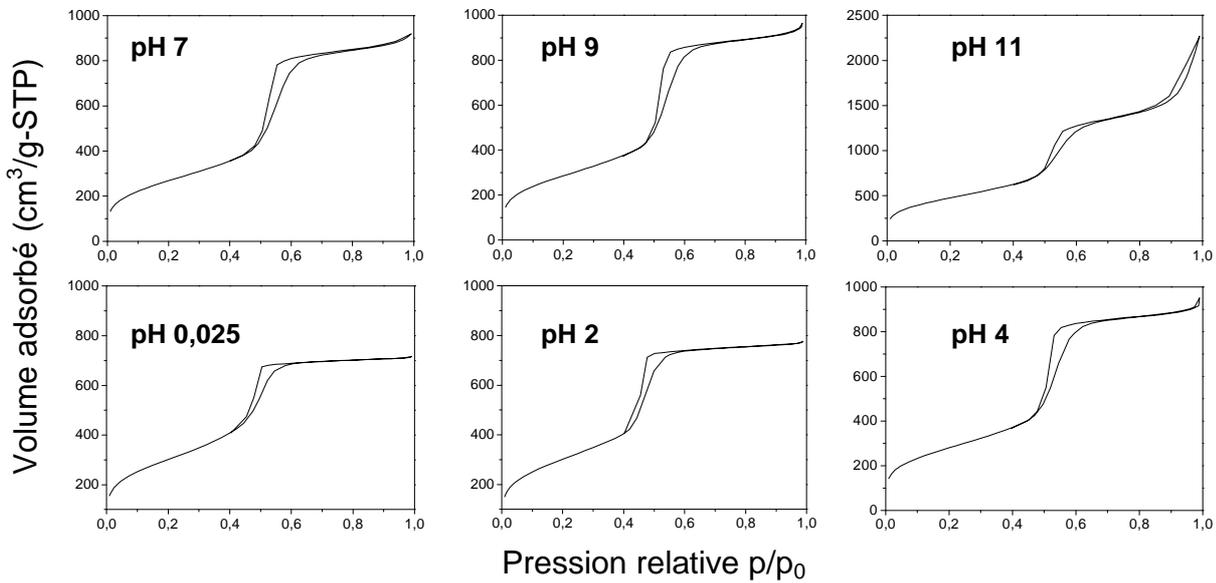


Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau pour différents pH de la solution micellaire.

Cette allure est caractéristique de matériaux présentant une porosité secondaire, laquelle étant de plus en plus importante à mesure que le pH augmente.

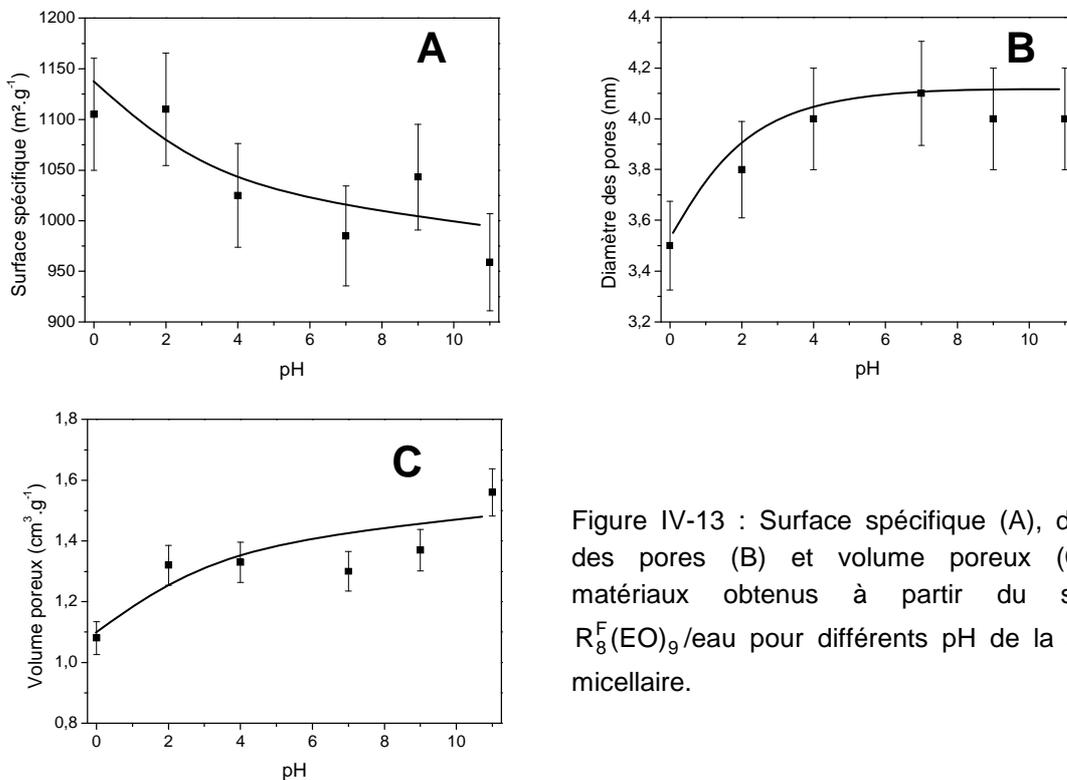


Figure IV-13 : Surface spécifique (A), diamètre des pores (B) et volume poreux (C) des matériaux obtenus à partir du système $R_8^F(EO)_9$ /eau pour différents pH de la solution micellaire.

L'augmentation du pH conduit à une légère diminution de la surface spécifique de 1000 à 950 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, ainsi qu'à une faible augmentation du diamètre des pores et du volume poreux de respectivement, 3,4 à 4,0 nm et 1,1 à 1,6 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Les valeurs élevées des surfaces spécifiques des matériaux préparés en milieu très acide confirment la meilleure qualité de ces matériaux.

Par ailleurs, la variation du pH de la solution micellaire de $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ influence notablement la morphologie des particules (Figure IV-14). En effet, l'augmentation du pH de la solution micellaire entraîne une diminution de la taille des particules, lesquelles ont tendance à s'agréger entre elles plus le pH est élevé.

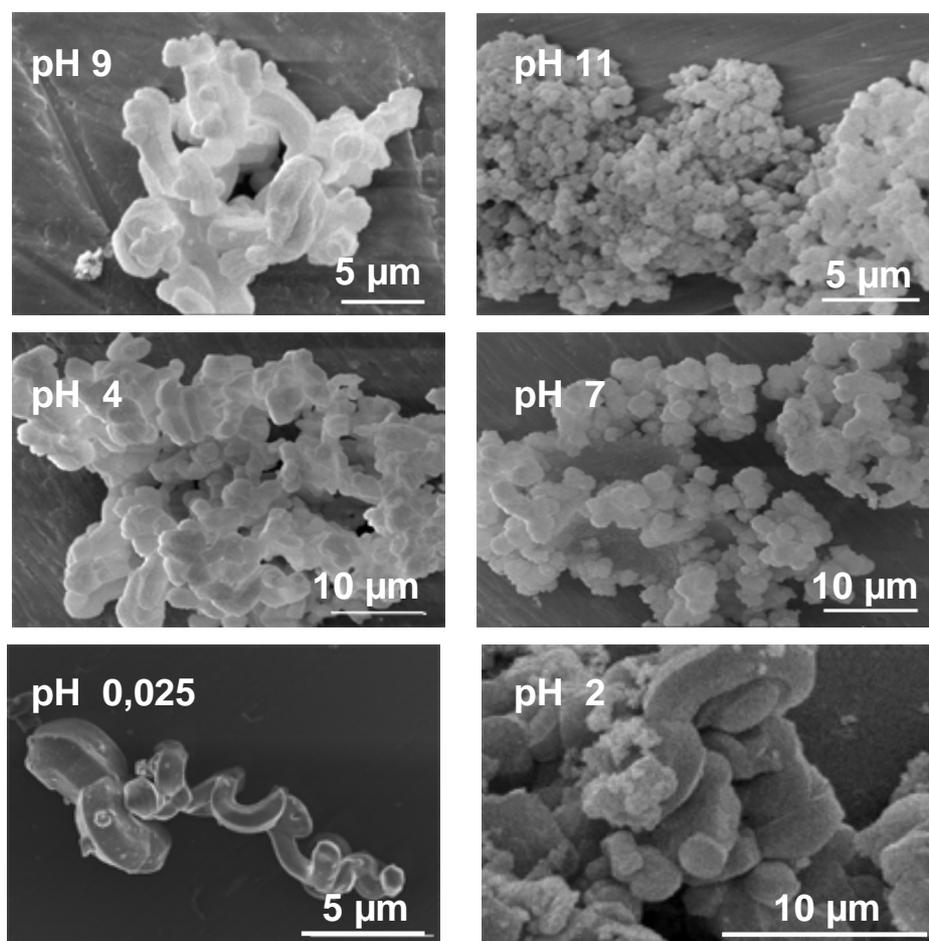


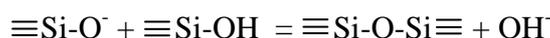
Figure IV-14 : Morphologie des particules de silices mésoporeuses en fonction du pH de la solution micellaire.

D'après les résultats obtenus, la structure des matériaux n'est pas fortement affectée par le pH de la solution micellaire. La formation de la mésophase hybride est donc effective quelles que soient les vitesses d'hydrolyse et de condensation de la source de silice. De plus, étant donné que la gamme de pH utilisé correspond à la présence de différentes espèces silicées en solution (forme acide, neutre ou basique), le mécanisme d'auto-assemblage s'effectue donc à

la fois par les voies neutre ($S^{\circ}I^{\circ}$) ou ioniques ($S^{\circ}SO_4^{2-T^+}$ et $S^{\circ}Na^+T$). La légère diminution des intensités des raies de diffraction pour le matériau préparé à partir d'une solution micellaire à pH 11 peut être expliquée par des phénomènes de dissolution et de re-précipitation de la silice réduisant l'homogénéité de la structure. D'après Brinker *et al.*,¹⁶⁹ la forte concentration en ions OH^- (ou sous sa forme hydratée $H_3O_2^-$) à des pH élevés conduit à la dissolution de la paroi de silice du matériau selon la réaction suivante :



La re-précipitation de la silice peut ensuite s'effectuer selon la réaction :



Ces réactions peuvent conduire à l'apparition d'une deuxième porosité, généralement peu homogène (la première correspondant à l'empreinte des micelles). Ces phénomènes apparaissent avec le $C_{16}(EO)_{10}$ lorsque les matériaux sont préparés à partir d'un mélange à 50% en poids de tensioactif.¹¹⁶ Si la synthèse est effectuée à partir d'une solution micellaire, les résultats obtenus avec le $C_{16}(EO)_{10}$ sont similaires à ceux présentés dans cette étude avec le $R_8^F(EO)_9$. En effet, pour des pH compris entre 2 (espèces oligomères silicées neutres ou chargées positivement) et 7 (espèces chargées négativement), des mésosstructures hexagonales peuvent être obtenues. Néanmoins, à la différence du système fluoré, seuls des matériaux désordonnés ont été obtenus en milieu très acide (pH 0,5). Les auteurs expliquent ces résultats par la présence de faibles interactions entre les molécules de tensioactif et la source de silice pour des pH très faibles. Les micelles ne peuvent donc pas jouer leur rôle d'agent structurant.¹⁷⁰

A.4. Comparaison avec l'analogue hydrogéné

Tout comme pour les matériaux préparés à partir du système à base de $C_{16}(EO)_{10}$,^{44,54,55,159} la structure des composés préparés à partir de solutions micellaires de $R_8^F(EO)_9$ dépend fortement de la température et de la durée du traitement hydrothermal. Dans les deux cas, au-delà du temps nécessaire à l'obtention des mésosstructures hexagonales, l'augmentation de la durée de synthèse conduit à une diminution du degré de structuration. De plus, le paramètre de maille ne dépend pas des conditions hydrothermales. Pour les deux systèmes, l'élévation de la température entraîne une augmentation du diamètre des pores ainsi qu'une diminution de la porosité secondaire. Toutefois, la différence majeure entre les systèmes fluoré et hydrogéné

concerne la gamme de température de traitement. En effet, il est possible, grâce à la bonne stabilité thermique des tensioactifs fluorés, de préparer des mésostructures hexagonales jusqu'à 140°C alors que lorsque le traitement hydrothermal est effectué à des températures supérieures à 80°C avec le tensioactif hydrogéné, aucun matériau mésoporeux organisé ne peut être obtenu.

La variation de la quantité de silice ajoutée à la solution micellaire ne conduit pas, dans les deux cas, à une modification de la distance de répétition d_{10} de la structure hexagonale, ni du diamètre des pores et par conséquent l'épaisseur des parois reste inchangée. Néanmoins, les réflexions secondaires baissent en intensité avec l'augmentation de R. Pour les deux systèmes, la structuration du matériau est meilleure lorsque la quantité de précurseur inorganique est importante ($R_{\text{optimal}} = 0,50$).

Pour le système fluoré, la meilleure structuration des matériaux est obtenue avec une valeur de pH très faible. Bien que, d'après Guth *et al.*,¹⁷⁰ les interactions entre les molécules tensioactives et la source de silice soient faibles, c'est dans ces conditions très acides que sont obtenus les matériaux les mieux organisés. L'hydrolyse rapide de la source de silice catalysée par les ions H^+ présents en solution favorise la structuration du matériau. En revanche, à partir du système hydrogéné, des mésostructures hexagonales sont obtenues pour une gamme de pH variant de 2 à 10, tandis qu'un milieu trop acide ($pH = 0,5$) est défavorable à une structuration des matériaux.

IV.B. Plan d'expériences

Comme nous l'avons démontré, les conditions de synthèse utilisées pour la préparation des matériaux mésoporeux affectent de façon importante leurs caractéristiques. La variation systématique et successive des paramètres a ses limites, car bien souvent les paramètres ne sont pas indépendants. Il est possible que les effets de la variation d'un seul paramètre dépendent des valeurs fixées pour les autres paramètres. Afin de mettre en évidence les interactions éventuelles entre les différents paramètres de synthèse, nous avons effectué un plan d'expériences.

Les méthodes utilisant des plans d'expériences sont des outils intéressants pour étudier les effets de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques finales d'un système, tout en limitant le nombre d'expériences à effectuer. Grâce à des outils statistiques, il est possible en choisissant judicieusement une série d'essais limitée, d'avoir une vision globale de

l'influence des variables expérimentales sur les propriétés d'un système sans pour autant faire varier un à un chaque paramètre. Il est ainsi possible de rationaliser l'effet de chacune de ces variables et de mettre en évidence d'éventuels effets d'interaction entre celles-ci, qui n'apparaissent pas forcément avec une méthode systématique. Le terme "facteur" correspond au paramètre utilisé et le terme "niveaux" fait référence aux différentes valeurs prises par les facteurs. Ainsi, les avantages de l'utilisation d'un plan d'expériences comparé à une méthode classique tient au fait que la variation des niveaux de tous les facteurs à la fois pour chaque expérience (et non pas un par un, en maintenant les autres constants) permet, si ils sont judicieusement choisis, de diminuer le nombre d'essais, d'étudier un nombre important de facteurs, de détecter les interactions entre ces facteurs et enfin d'optimiser et de modéliser les résultats¹⁷¹.

Ces méthodes ont été développées par Fisher¹⁷² dans le domaine de l'agronomie où le nombre élevé de facteurs rendait les études systématiques très longues à effectuer. Ces techniques sont désormais utilisées dans de nombreux autres secteurs. Par exemple, dans le domaine de la formulation, les plans de mélanges qui permettent de couvrir une gamme de compositions en un minimum d'échantillons sont largement utilisés dans la cosmétique.^{173,174}

Les méthodes de plan d'expériences ont été peu utilisées dans le domaine des matériaux mésoporeux. L'équipe de Stöcker en 2000 est la première à employer cette technique pour étudier l'effet d'un grand nombre de paramètres sur les caractéristiques des MCM-41.¹⁶³ Il ressort de ce travail que l'influence du pH est prépondérante pour la formation de ce type de composé. La quantité de silice introduite ainsi que la proportion en eau sont aussi des paramètres importants. En revanche, les auteurs assurent que la température de traitement hydrothermal n'a aucun effet sur la structuration des matériaux, mais que l'organisation est toutefois améliorée pour des temps de traitement longs. Cette conclusion semble discutable au regard des résultats que nous avons obtenus étant donné que les gammes de temps et de température utilisées sont comparables (de 25 à 100°C et de 24 à 96 heures pour Stöcker *et al.*). Ce travail est axé essentiellement sur les propriétés structurales des matériaux et sur leur caractère poreux ou non poreux. L'influence des conditions de préparation sur la surface spécifique et sur le diamètre des pores des matériaux n'est pas clairement donnée. Une autre étude de Mendonza *et al.* sur les MCM-41 réalisée à partir d'un plan d'expériences confirme l'influence du pH et de la proportion en eau sur l'organisation des matériaux.¹⁷⁵ Dans ce cas, l'augmentation du temps de réaction provoque une diminution du degré de structuration des matériaux. Là encore, l'évolution des propriétés texturales des MCM-41 n'est pas développée. Klimova *et al.* ont également tenté de rationaliser l'influence de la température à laquelle est

ajoutée la source de silice (température de synthèse) et des conditions du traitement hydrothermal sur la surface spécifique, la surface des micropores, le volume poreux, le diamètre des pores ainsi que sur l'épaisseur des murs de silice de matériaux de type SBA-15.¹⁷⁶ Ils ont noté que la surface spécifique dépend fortement de la température de synthèse, mais très peu des conditions hydrothermales. L'interaction entre la température et la durée de traitement est clairement mise en évidence pour le diamètre des pores ainsi que pour la surface des micropores. De plus, il semble que chaque facteur pris seul n'influence pas significativement l'épaisseur des parois, alors que le terme croisé temps et température joue un rôle important pour cette propriété. De même, une étude sur les xérogels de silice confirme que l'utilisation d'un plan d'expériences est intéressante pour la compréhension des relations entre les conditions de synthèse et les propriétés des matériaux poreux.¹⁷⁷

B.1. Conditions expérimentales

Le plan d'expériences a été développé en collaboration avec Cédric Carteret du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME, UMR 7564 Nancy Université-CNRS). L'élaboration du plan ainsi que la représentation et la modélisation des résultats ont été effectuées à l'aide du logiciel Minitab. Un plan d'expériences a donc été réalisé avec le système $R_8^F(EO)_9$ /eau en se basant sur les résultats obtenus de façon systématique. Les variables étudiées sont le pourcentage en tensioactif dans l'eau, le pH de la solution micellaire ainsi que les paramètres de traitement hydrothermal (temps et température). Le plan choisi est un plan Box-Behnken¹⁷⁸ qui permet la modélisation du système en considérant trois niveaux pour chaque facteur. Ce type de plan rend possible la représentation des résultats obtenus sous forme de "surfaces de réponse" ou de "graphiques de contours" en prenant en compte les interactions entre les paramètres étudiés. La mise en œuvre de ce type de plan est relativement aisée et il présente l'avantage de pouvoir ajouter des variables en cours d'étude sans perdre les résultats des expériences déjà réalisées. Pour un plan de type Box-Behnken à trois facteurs et trois niveaux par facteur, le domaine expérimental peut être schématisé par un cube pour lequel tous les points expérimentaux se trouvent au milieu des arêtes de chacun des côtés et non sur les sommets (Figure IV-15). Ainsi, tous les points expérimentaux sont à égale distance du centre du domaine d'étude. Un ou plusieurs points au centre (niveaux moyens) sont effectués afin de réduire l'erreur de prévision (essai n°13). Si le nombre de facteurs est supérieur à trois, le plan peut être assimilé

à un hypercube (n-cube) à n dimensions. Par exemple, l'hypercube à 4 dimensions sera un 4-cube sur lequel les points expérimentaux sont placés au centre des faces.

n° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	0	-1	-1
2	+1	0	-1
3	0	+1	-1
4	-1	0	-1
5	-1	-1	0
6	+1	-1	0
7	+1	+1	0
8	-1	+1	0
9	0	-1	+1
10	+1	0	+1
11	0	+1	+1
12	-1	0	+1
13	0	0	0

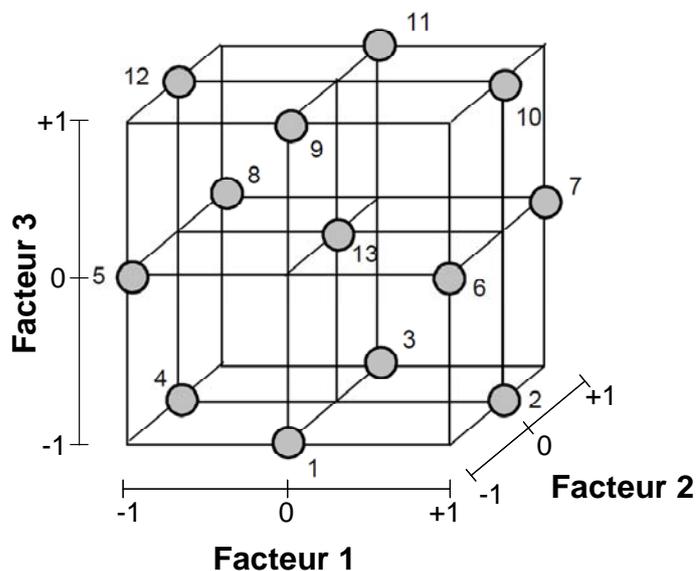


Figure IV-15 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs, adapté de¹⁷⁹.

Dans notre cas, nous avons utilisé quatre facteurs pouvant influencer les propriétés des matériaux mésoporeux, la quantité de tensioactif, le pH de la solution micellaire ainsi que le temps et la température de traitement hydrothermal. Les niveaux -1, 0 et +1 correspondent respectivement à :

- 5, 10 et 15 % pour le pourcentage pondéral en tensioactif utilisé
- 0, 3 et 6 pour le pH de la solution micellaire
- 6, 24 et 42 heures pour le temps de traitement hydrothermal
- 60, 100 et 140°C pour la température de traitement hydrothermal

D'après les expériences systématiques, nous avons mis en évidence que la quantité de silice n'a pas une influence prépondérante sur la structure et la texture des matériaux. Afin de réduire le nombre de facteurs, nous avons effectué toutes les synthèses en fixant le rapport molaire tensioactif/TMOS à 0,5. La température à laquelle est ajoutée la source de silice à la solution micellaire de tensioactif n'a pas été identifiée comme une variable importante pour le système fluoré étudié ici, contrairement à l'étude effectuée sur les matériaux de type SBA-15¹⁷⁶. En effet, des synthèses effectuées à 20, 40 et 60°C n'ont pas entraîné une modification des caractéristiques des matériaux. Pour réaliser le plan d'expériences, la température à laquelle le TMOS a été mis en contact avec la solution micellaire a donc été fixée pour toutes les expériences à 40°C. La gamme de composition en tensioactif choisie est située dans le

domaine micellaire formé par le $R_8^F(EO)_9$ dans l'eau.⁷⁷ La formation du matériau est donc décrite suivant le mécanisme CTM. Le choix de la gamme de pH correspond à des conditions dans lesquelles les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation de la source de silice sont les plus adaptées à l'obtention d'un matériau présentant un degré de structuration élevé. Le nombre d'essais est de 24 expériences auxquelles s'ajoutent trois points au centre (niveaux 0 0 0) afin de réduire les erreurs de prévision. Elles sont résumées dans le Tableau IV-3. Cette première série d'expériences a été effectuée dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles des matériaux de structure hexagonale peuvent être obtenus.

N° expérience	% tensioactif	pH	traitement hydrothermal	
			temps (h)	température (°C)
1	10	0	6	100
2	10	6	6	100
3	10	0	42	100
4	10	6	42	100
5	5	3	24	60
6	5	3	24	140
7	15	3	24	60
8	15	3	24	140
9	10	0	24	60
10	10	6	24	60
11	10	0	24	140
12	10	6	24	140
13	5	3	6	100
14	5	3	42	100
15	15	3	6	100
16	15	3	42	100
17	5	0	24	100
18	5	6	24	100
19	15	0	24	100
20	15	6	24	100
21	10	3	6	60
22	10	3	42	60
23	10	3	6	140
24	10	3	42	140
25	10	3	24	100
26	10	3	24	100
27	10	3	24	100

Tableau IV-3 : Conditions expérimentales de synthèse des matériaux mésoporeux pour la première série d'expériences.

B.2. Résultats

Le résultat de chaque essai est examiné uniquement en terme de structure, mais il n'est pas limité à une réponse binaire matériau organisé ou non-organisé. Nous avons décidé d'attribuer une valeur à chaque niveau d'organisation : matériaux désordonnés (aucun signal en diffraction des rayons X), vermiformes (une seule raie large sur les diffractogrammes) et obtention d'une structure hexagonale (deux ou trois raies de diffraction). Les valeurs affectées à chaque niveau doivent être judicieusement choisies afin de refléter au mieux la réalité. Pour cela, nous avons utilisé deux séries différentes. La première utilise les valeurs 0, 1 et 2 attribuées respectivement aux matériaux désordonnés, vermiformes, et organisés. La deuxième prend en compte le fait que le degré d'organisation d'un matériau totalement désordonné, pour lequel on affecte une valeur 0, est très différent d'un matériau de type vermiforme. En revanche, un arrangement vermiforme se rapproche d'une structure complètement organisée. Pour ces deux types de matériaux, on affecte respectivement les valeurs 2 et 3.

N° expérience	structure		N° expérience	structure	
	niveaux 012	niveaux 023		niveaux 012	niveaux 023
1	2	3	15	2	3
2	2	3	16	1	2
3	2	3	17	2	3
4	1	2	18	2	3
5	0	0	19	2	3
6	0	0	20	1	2
7	0	0	21	0	0
8	0	0	22	1	2
9	0	0	23	1	2
10	0	0	24	0	0
11	1	2	Points au centre		
12	0	0	25	2	3
13	2	3	26	2	3
14	2	3	27	2	3

Tableau IV-4 : Résultats obtenus pour la première partie du plan d'expériences.

Les graphiques de contours représentant l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température de traitement hydrothermal mettent en évidence que, l'étendue et la position

des trois zones décrivant la structure des composés, différent selon la série de niveaux choisie (Figure IV-16).

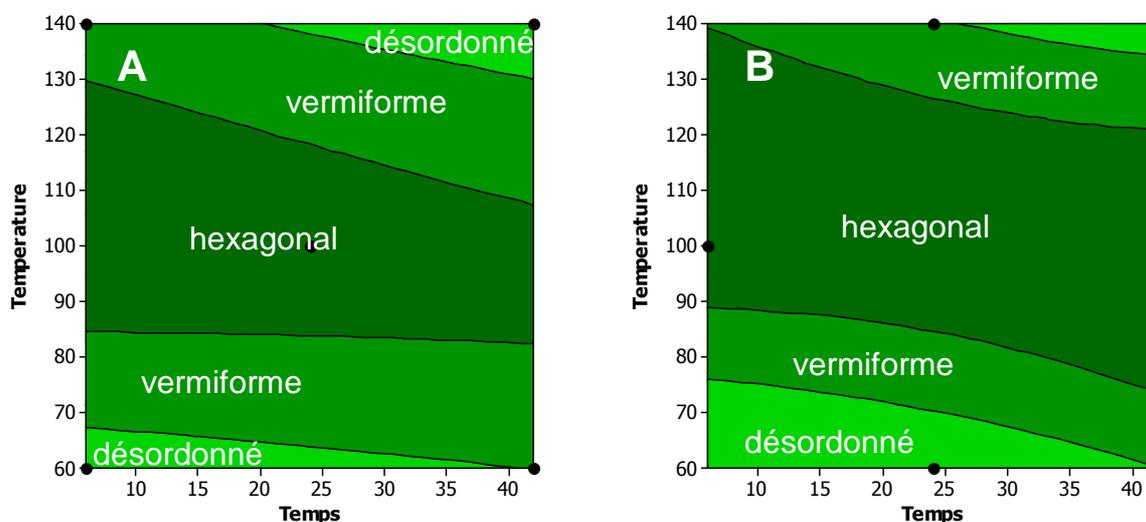


Figure IV-16 Graphiques de contours représentant la structure en fonction des conditions de traitement hydrothermal pour les deux séries de quantification de la structure, A : 0, 1, 2 et B : 0, 2, 3, (valeurs du pH et du pourcentage en tensioactif égales à 3 et 10%).

L'utilisation des trois niveaux 0, 2 et 3 semble en meilleure adéquation avec les expériences systématiques présentées au début de ce chapitre. En effet, nous avons montré que le temps de traitement hydrothermal influence de façon importante l'organisation des matériaux mésoporeux. Ce résultat n'est pas clairement mis en évidence avec l'utilisation des niveaux 0, 1 et 2. La limite inférieure correspondant à la zone de structuration ne dépend effectivement pas du temps utilisé. En revanche, d'après la Figure IV-16B, il est nécessaire d'effectuer le traitement hydrothermal plus de 24 heures à 80 °C pour obtenir des composés de structure hexagonale, ce qui est en meilleure adéquation avec l'étude systématique. La limite supérieure en température correspond aussi, mieux à la réalité, avec les valeurs 0, 2 et 3, notamment à 140°C. Ces trois niveaux ont donc été retenus pour la suite de l'étude.

Il est important de noter que les zones définies par ces graphiques de contours correspondent à des moyennes obtenues à partir des 24 expériences. Elles correspondent donc à des domaines dont la probabilité d'obtenir une structure donnée est la plus élevée. Par exemple, il n'est pas impossible d'obtenir expérimentalement un matériau organisé dans une zone correspondant à un composé vermiforme. Cependant, il est plus probable, d'obtenir un matériau correspondant à la zone identifiée comme telle.

D'après la Figure IV-16B, la probabilité d'obtenir un matériau mésoporeux organisé est la plus élevée lorsque le traitement hydrothermal est effectué à 100°C. En effet, quel que soit le temps de préparation (dans la gamme de temps étudiée), seules des mésostructures hexagonales sont révélées. La diminution de la température nécessite une augmentation du temps de synthèse pour obtenir un matériau structuré. A l'opposé, lorsque la température est plus élevée, il y a une durée maximale pour obtenir un composé organisé. Ces observations sont donc en bonne adéquation avec les résultats obtenus à partir de l'étude systématique.

Le pH de la solution micellaire influence l'étendue du domaine correspondant aux matériaux organisés (Figure IV-17). En milieu acide (pH 0 et 3) les graphiques de contours sont similaires, alors que l'augmentation du pH à 6 conduit à une diminution de la zone de structuration. En effet, la probabilité d'obtenir des matériaux organisés est fortement réduite pour cette valeur de pH. Toutefois, d'après les résultats obtenus à partir de l'étude systématique, la structure des matériaux n'est pas fortement influencée par la valeur du pH de la solution micellaire lorsque le traitement hydrothermal est effectué pendant 24 heures à 80°C ; ce qui est confirmé par les graphiques de contours. En effet, pour les trois valeurs de pH, ce temps et cette température correspondent à la même zone de structuration. D'après les graphiques de contours, il paraît donc plus facile d'obtenir des matériaux mésoporeux organisés par la voie $S^{\circ}H^+XT^+$ lorsque la concentration en ions H^+ est importante.

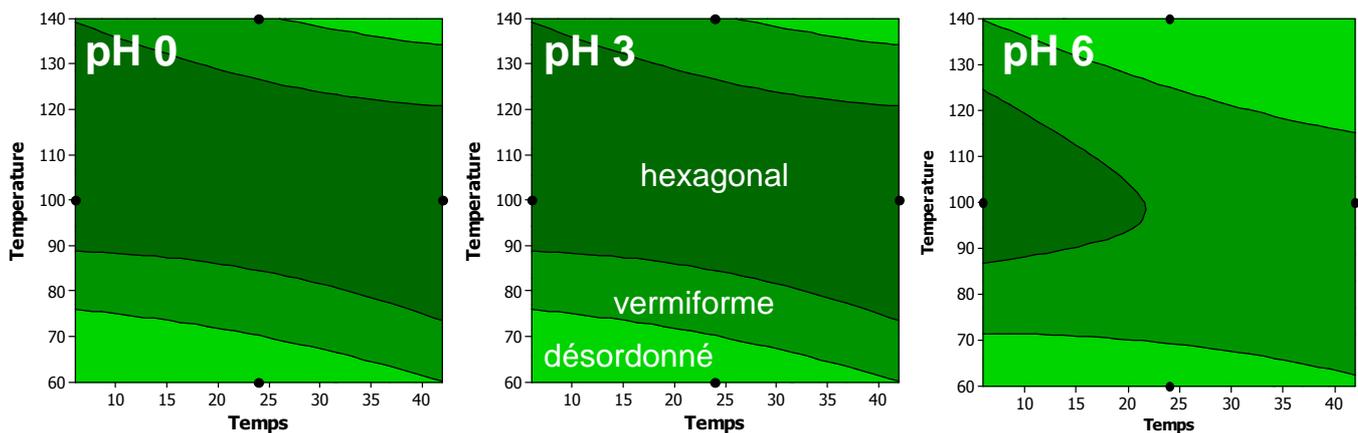


Figure IV-17 : Zones correspondant aux matériaux désordonnés, vermiformes ou organisés en fonction du temps et de la température de traitement hydrothermal pour les trois valeurs de pH utilisées (% en tensioactif fixé à 10%).

Comparée aux conditions hydrothermales et au pH, la concentration en tensioactif de la solution micellaire n'apparaît pas comme un facteur prépondérant influençant la structure des

matériaux. En effet, d'après la Figure IV-18A, les limites des zones ne varient pas de façon importante en fonction du pourcentage de $R_8^F(EO)_9$, dans le domaine de concentrations étudié (5-15%).

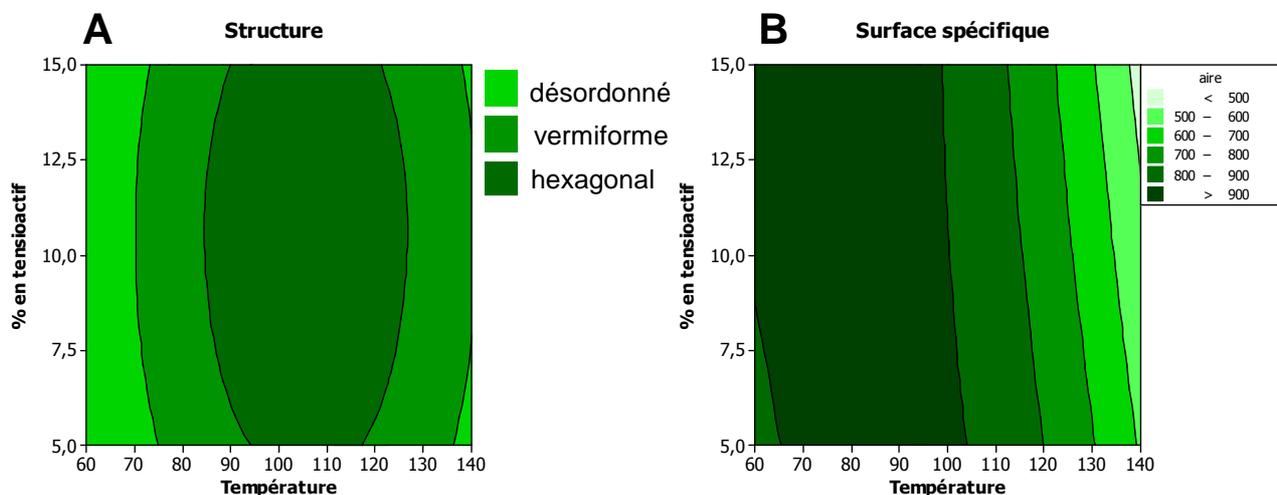


Figure IV-18 : Evolution de la structure et de la surface spécifiques des matériaux en fonction du pourcentage pondéral en tensioactif et de la température (temps = 24 heures et pH = 0).

De plus, les propriétés texturales ne sont pas fortement influencées par la concentration en tensioactif. Par exemple, la variation du pourcentage en $R_8^F(EO)_9$ ne modifie pas la surface spécifique des matériaux qui est, par exemple, comprise entre 800 et 900 m².g⁻¹ lorsque la synthèse est effectuée à 110°C (Figure IV-18B). Cette première série d'expériences a permis de délimiter les zones de structuration en fonction des conditions de synthèse. Aux vues des résultats, nous avons écarté le facteur correspondant à la quantité de tensioactif qui ne semble pas être un paramètre pertinent. Une deuxième série d'expériences a ensuite été réalisée afin de compléter l'étude. L'influence des trois autres variables (pH, temps et température de traitement hydrothermal) a donc été prise compte pour déterminer les caractéristiques texturales des matériaux de structure hexagonale. Pour cela, la gamme de temps et de température de synthèse hydrothermale a été réduite afin d'être ajustée aux zones définies sur la Figure IV-16B. Les nouveaux niveaux -1, 0 et 1 correspondent respectivement à :

- 12, 18 et 24 heures pour le temps de traitement hydrothermal
- 80, 100 et 120°C pour la température de traitement hydrothermal

Les trois valeurs de pH (0, 3 et 6), associées aux niveaux -1, 0 et 1, ont été conservées. Le plan de Box-Behnken correspondant est donc composé de 12 expériences auxquelles s'ajoutent trois points au centre (Tableau IV-5).

N° expérience	% tensioactif	pH	traitement hydrothermal	
			temps (h)	température (°C)
28	10	3	12	80
29	10	3	12	120
30	10	3	24	80
31	10	3	24	120
32	10	0	18	80
33	10	0	18	120
34	10	6	18	80
35	10	6	18	120
36	10	0	12	100
37	10	0	24	100
38	10	6	12	100
39	10	6	24	100
Points au centre				
40	10	3	18	100
41	10	3	18	100
42	10	3	18	100

Tableau IV-5 : Conditions expérimentales de synthèse des matériaux mésoporeux organisés (deuxième série d'expériences).

Tous les matériaux préparés présentent, comme attendu, des canaux de silice arrangés selon une symétrie hexagonale.

N° expérience	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Ø (nm)	V_{P} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
28	1091	3,8	1,21
29	868	4,9	1,34
30	1023	4	1,3
31	683	6,9	1,33
32	1072	3,2	0,92
33	818	4,4	1,13
34	980	4	1,27
35	728	6,8	1,37
36	1198	3,8	1,42
37	857	3,7	0,82
38	856	4,6	1,25
39	836	5,4	1,31
40	917	4,4	1,21
41	932	4,3	1,21
42	917	4,4	1,23

Tableau IV-6 : Surface spécifique, diamètre des pores et volume poreux des matériaux organisés (deuxième série d'expériences).

Les gammes des valeurs de surface spécifique ($683-1198 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), de diamètre de pores (3,8-6,9 nm) et de volume poreux ($0,82-1,42 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) obtenues sont relativement larges (Tableau IV-6).

Les graphiques de contours (Figure IV-19) confirment l'influence des paramètres de synthèse sur la surface spécifique, le diamètre des pores ainsi que sur le volume poreux. Les représentations données sur la Figure IV-19 correspondent à l'évolution des propriétés texturales en fonction de deux paramètres concomitants, le troisième prenant la valeur correspondant au niveau 0 (valeur fixée de référence).

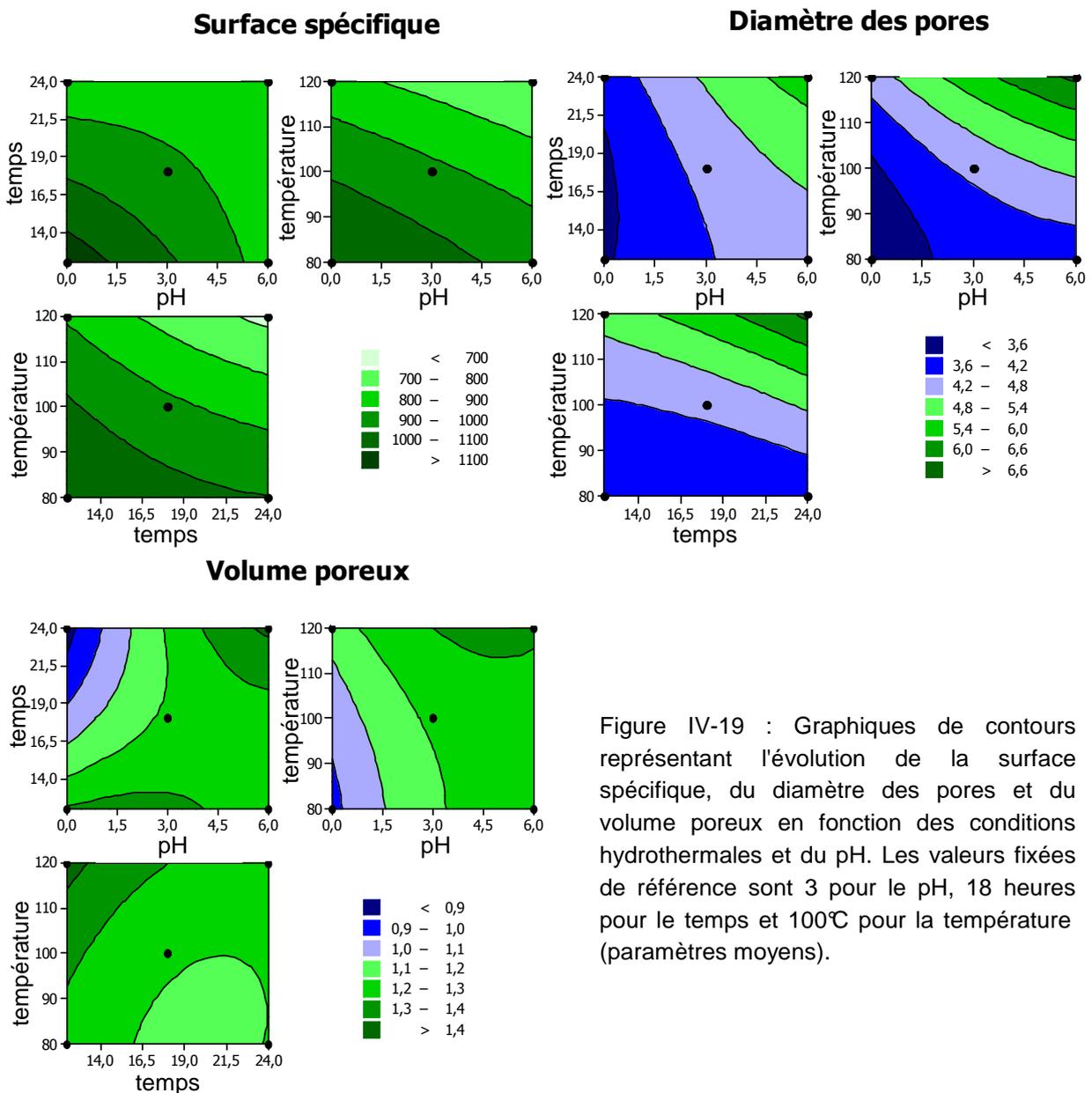


Figure IV-19 : Graphiques de contours représentant l'évolution de la surface spécifique, du diamètre des pores et du volume poreux en fonction des conditions hydrothermales et du pH. Les valeurs fixées de référence sont 3 pour le pH, 18 heures pour le temps et 100°C pour la température (paramètres moyens).

Les matériaux présentant les surfaces spécifiques les plus élevées sont obtenus en milieu très acide pour de faibles températures et de courtes durées de traitement hydrothermal.

L'augmentation de ces trois paramètres entraîne une baisse de l'aire spécifique. Par ailleurs, l'influence de chaque variable apparaît équivalente pour l'ensemble du domaine d'étude. En effet, les courbes de niveaux sont symétriques à la diagonale reliant les deux valeurs extrêmes. Une évolution inverse est mise en évidence pour le diamètre des pores qui augmente en fonction du temps, de la température et du pH. Cependant, pour une température de 100°C (valeur fixée de référence), le pH semble avoir une influence plus importante que le temps de traitement hydrothermal. De même, à pH 3, la température paraît prépondérante sur le temps. Pour une durée de traitement constante et égale à 18 heures, l'augmentation du pH de 0 à 6 a les mêmes conséquences qu'une augmentation de la température de 80 à 120°C. Par exemple, pour un pH égal à 3, une telle augmentation de la température conduit à un accroissement du diamètre des pores qui passe de 3,6-4,2 nm à 5,4-6,0 nm. A 110°C, l'augmentation du pH de 0 à 6 donne la même évolution de la taille des pores. Les volumes poreux les plus faibles ($\leq 1,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) sont obtenus en milieu très acide pour des courtes durées et de faibles températures de traitement hydrothermal. A pH 3, la diminution de la température ainsi que l'augmentation du temps entraînent une augmentation du volume poreux.

L'influence de l'acidité de la solution micellaire est représentée sur la Figure IV-20. L'augmentation du pH provoque, de façon générale, une diminution de la surface spécifique et une augmentation du diamètre des pores et du volume poreux.

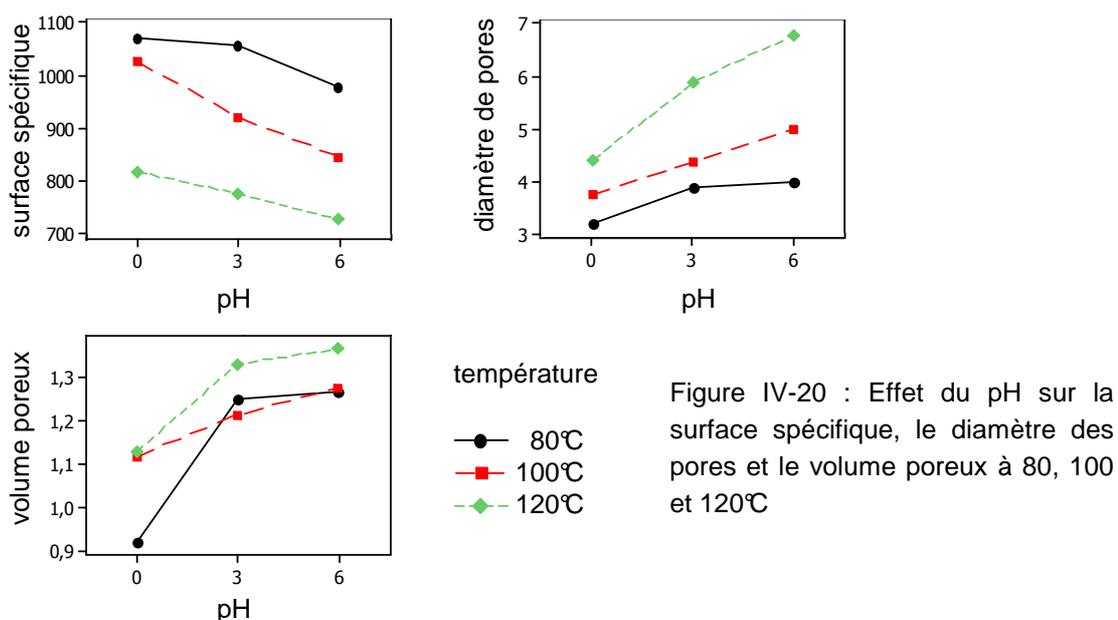


Figure IV-20 : Effet du pH sur la surface spécifique, le diamètre des pores et le volume poreux à 80, 100 et 120°C

Ces graphiques confirment également l'influence de la température de traitement hydrothermal. Les surfaces spécifiques sont les plus importantes à 80°C, tandis que les

diamètres des pores et les volumes poreux sont les plus élevés lorsque le traitement hydrothermal a été effectué à 120°C.

L'utilisation du plan d'expériences permet également de modéliser le système en utilisant des équations qui prennent en compte les différents paramètres de synthèse ainsi que les effets associés à l'interaction entre ces paramètres. Les équations sont de la forme :

Valeur calculée = constante + C_1 .pH + C_2 .temps + C_3 .température + C_4 .pH² + C_5 .temps² + C_6 .température² + C_7 .pH.temps + C_8 .pH.température + C_9 .temps.température
avec $C_1, C_2 \dots C_n$ les coefficients associés à chaque terme présentés ci-après.

Afin de mettre en évidence l'importance de chaque variable ou de chaque couple de variables sur les propriétés des matériaux, les différents termes des équations de modélisation sont présentés en unités dites "codées" qui correspondent aux coefficients lorsque les différents niveaux pris par les variables sont -1, 0 et 1. Les unités non codées font références aux coefficients décrivant l'équation avec les valeurs réelles de pH (0, 3, 6) de temps (12, 18, 24) et de température (80, 100, 120). Il n'est pas possible de rendre compte de l'importance de chaque terme en comparant des coefficients reliés à des variables expérimentales qui seraient définies par des valeurs très différentes.

	Coefficients					
	Surface spécifique		Diamètre des pores		Volume poreux	
	Unités codées	Unités non codées	Unités codées	Unités non codées	Unités codées	Unités non codées
Constante	922,00	1296,25	4,37	17,713	1,22	2,006
pH	-68,12	-103,13	0,71	-0,557	0,11	-0,035
Temps	-76,75	-17,54	0,36	-0,506	-0,06	-0,069
Température	-133,63	8,43	1,00	-0,227	0,07	-0,005
pH ²	-1,00	-0,11	-0,15	-0,016	-0,070	-0,008
Temps ²	15,75	0,44	0,15	0,004	0,05	0,001
Température ²	-21,50	-0,05	0,38	0,001	0,03	6,3E-05
pH.Temps	80,25	4,46	0,23	0,013	0,17	0,009
pH.Température	0,50	0,01	0,40	0,007	-0,03	-4,6E-04
Temps.Température	0,25	-0,24	0,45	0,004	-0,03	-2,1E-04

Tableau IV-7 : Coefficients de la modélisation de la surface spécifique, du diamètre des pores et du volume poreux en unités codées et non codées.

Les valeurs des coefficients relatifs à la modélisation de la surface spécifique en unité codées montrent l'importance des termes du premier degré et de la contribution du terme croisé pH.temps. Nous pouvons également noter que la conjugaison des effets du temps et de la température de traitement hydrothermal n'influence pas fortement la surface spécifique. Le facteur qui joue toutefois un rôle important sur cette propriété est la température, qui est aussi le terme prépondérant dans l'équation décrivant le diamètre des pores, alors que le volume poreux dépend majoritairement de la valeur du pH.

La validité du modèle établi a été vérifiée en représentant les valeurs estimées des trois réponses étudiées en fonction des valeurs mesurées (Figure IV-21). A l'exception des volumes poreux élevés, pour lesquels un écart entre valeurs théoriques et expérimentales est constaté, un très bon accord est obtenu.

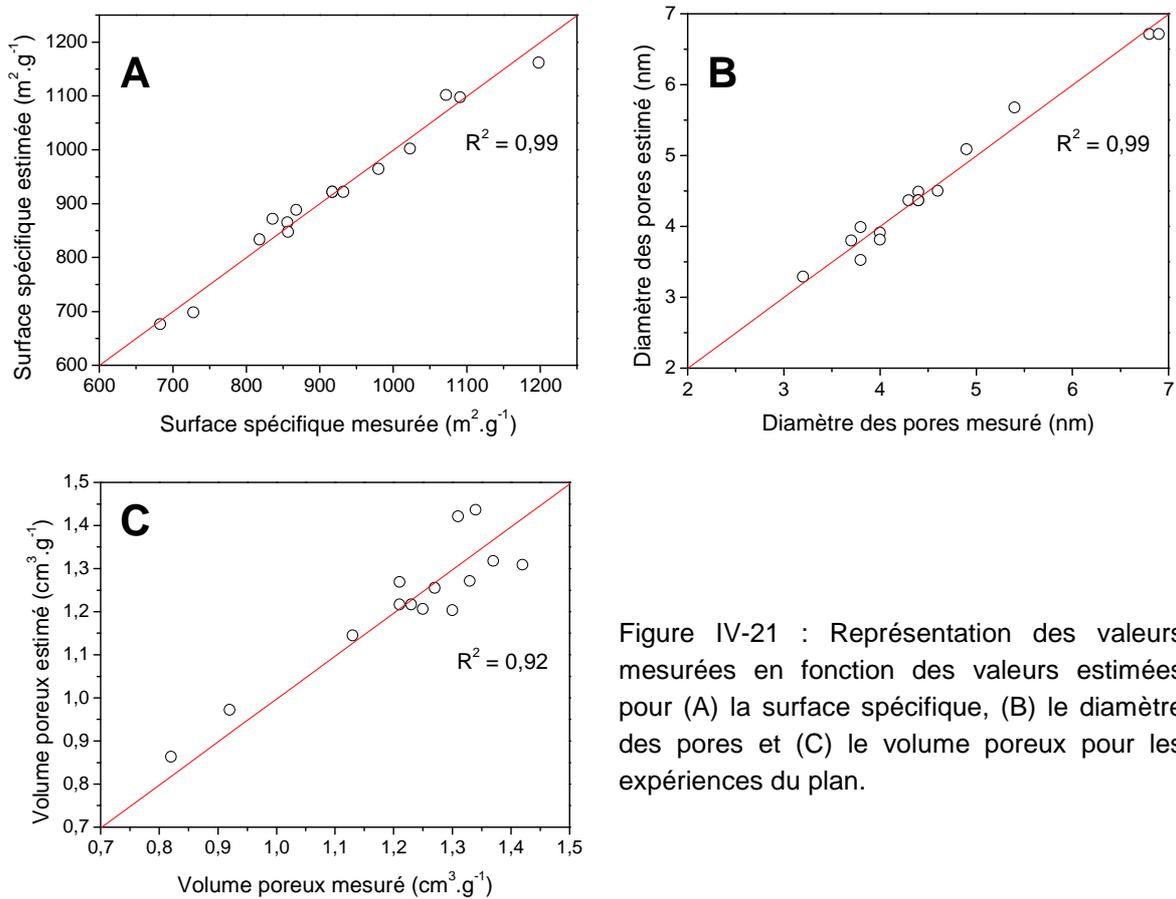


Figure IV-21 : Représentation des valeurs mesurées en fonction des valeurs estimées pour (A) la surface spécifique, (B) le diamètre des pores et (C) le volume poreux pour les expériences du plan.

Ces graphiques montrent que le modèle retenu s'ajuste bien aux expériences. Afin de valider la modélisation, une troisième série de six expériences a été effectuée dans les conditions

retenues pour le plan d'expériences (Tableau IV-8). Le pourcentage d'erreur relative a été calculé pour chacune des grandeurs considérées selon la formule :

$$\% \text{ d'erreur relative} = \left| 100 \cdot \frac{\text{valeur estimée} - \text{valeur mesurée}}{\text{valeur mesurée}} \right|$$

pH	temps (heures)	Temp (°C)	diamètre des pores (nm)			surface spécifique (m ² .g ⁻¹)			volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)		
			mesuré	estimé	% d'erreur	mesurée	estimée	% d'erreur	mesuré	estimé	% d'erreur
6	18	110	6,4	5,8	10	731	781	7	1,36	1,28	6
4	21	90	4,7	4,3	9	902	947	5	1,33	1,25	6
0	18	90	3,6	3,3	8	1033	1051	2	0,73	1,00	37
4	18	100	5,0	4,6	8	812	899	11	1,34	1,25	7
4	15	110	5,8	5,0	15	774	863	12	1,39	1,30	7
2	15	100	4,0	4,0	0	989	1000	1	0,97	1,24	28

Tableau IV-8 : Comparaison des mesures et des prévisions calculées à partir du modèle basée sur la troisième série d'expériences.

Les valeurs calculées à partir du modèle en comparaison avec les valeurs expérimentales sont en bon accord pour ce qui concerne le diamètre des pores ainsi que la surface spécifique. L'erreur maximale est au plus de 15 %, en sachant que l'erreur expérimentale sur ces mesures est évaluée à 5 %. Néanmoins, le diamètre des pores a tendance à être sous-estimé, alors que la surface spécifique est surestimée. La prédiction sur le volume poreux s'avère correcte pour des valeurs de pH égales à 4 et 6, mais il est notablement surévalué pour des pH acides.

B.3. Conclusion

L'utilisation d'un plan d'expériences a permis, dans un premier temps, de déterminer à partir d'un nombre d'expériences limité, les gammes de temps et de température de traitement hydrothermal, de pH et de pourcentage en tensioactif pour lesquelles des matériaux mésoporeux organisés peuvent être préparés. La probabilité d'obtenir des composés de structure hexagonale est la plus élevée en milieu très acide ($0 < \text{pH} < 3$) pour des durées et des températures de traitement comprises respectivement, entre 12 et 24 heures et entre 80 et 120°C. Il est important de rappeler que l'étude systématique sur l'influence du pH, effectuée

avec un traitement hydrothermal de 24 heures à 80°C, n'avait pas permis de mettre en évidence une forte dépendance de la structuration des matériaux vis-à-vis du pH de la solution micellaire. En effet, le domaine de structuration représenté en fonction du temps et de la température de traitement hydrothermal est fortement réduit lorsque le pH est proche de la neutralité. Par ailleurs, la quantité de tensioactif n'influence pas de façon importante la structure et la texture des matériaux dans la gamme étudiée de concentrations (5-15 %).

La deuxième partie de cette étude s'est intéressée à l'évolution des propriétés texturales des matériaux de structure hexagonale en fonction des conditions de synthèse dans un domaine d'étude délimité. En accord avec l'étude systématique, le plan d'expériences montre que la surface spécifique, le diamètre des pores ainsi que le volume poreux varient de façon importante avec les conditions de préparation. Le pH de la solution micellaire agit aussi sur ces caractéristiques. En milieu très acide, la taille des pores ainsi que le volume poreux sont les plus faibles, tandis que la surface spécifique est la plus importante. L'augmentation du temps et de la température de traitement hydrothermal conduit à une augmentation de la porosité aux dépens de la surface spécifique. La modélisation du système a été établie à partir d'équations prenant en compte, en plus de chaque paramètre pris indépendamment, l'effet des interactions entre chacun de ces paramètres. Cette approche a mis en évidence l'importance du terme croisé pH.temps sur la surface spécifique et le volume poreux. Il est de plus intéressant de constater que les paramètres conjugués temps et température de traitement ne sont pas prépondérants, alors que ces deux conditions semblent en premier lieu fortement liées. Les équations de modélisation établies à partir d'une série d'expériences ont été validées avec des expériences supplémentaires.

L'utilisation d'un plan d'expériences s'est donc révélée une méthode intéressante pour mettre en évidence les variations des propriétés des matériaux mésoporeux en fonction des conditions de préparation. De plus, il est possible de choisir les conditions de synthèse afin d'obtenir un matériau présentant des caractéristiques spécifiques pour une application potentielle. Toutefois, ces prévisions ne sont valables que dans le domaine d'étude utilisé pour l'élaboration du plan et pour un agent structurant donné, ici le tensioactif fluoré $R_8^F(EO)_9$. Néanmoins, les évolutions des différents paramètres peuvent sans doute être projetées sur d'autres systèmes.

IV.C. Influence de la température de traitement hydrothermal sur la stabilité hydrothermale des matériaux

La stabilité des matériaux mésoporeux est un facteur important pour le développement d'applications potentielles. Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, les matériaux de type MCM-41 présentent une stabilité limitée, essentiellement due à une faible épaisseur des murs de silice entourant les pores.⁶⁹ Néanmoins, il est possible d'améliorer cette stabilité par des modifications du protocole de préparation ou par des traitements spécifiques effectués après la synthèse. On peut noter que l'ajout de sels organiques ou inorganiques,⁶⁸ l'ajustement du pH¹⁸⁰ ou l'insertion d'hétéro atomes au sein de la silice réduisant la vitesse de dissolution du réseau inorganique,^{72,181} permet d'augmenter la stabilité des matériaux. Une restructuration post-synthèse en condition hydrothermale peut également conduire à un résultat similaire.¹⁸² Les matériaux dont les murs sont composés de zéolithes (beta/MCM-41)¹⁸³ présentent une stabilité élevée¹⁸⁴ grâce à la cristallinité des murs de silice. Un traitement de la surface des pores par silylation réduit l'hydrophilie du matériaux et empêche ainsi l'attaque des molécules d'eau responsables de la dissolution du réseau de silice, qui provoque le collapse de la structure.^{70,185} Enfin, l'augmentation du taux de condensation de la source de silice par une élévation de la température de synthèse, réduisant ainsi le nombre de groupements silanols présents en surface, permet également l'obtention de matériaux plus stables. Les composés issus de copolymères à blocs (SBA-15) présentent une stabilité importante due à une épaisseur des parois de silice élevée comprise entre 3 et 6 nm.⁴⁵ Néanmoins, la présence de micropores au sein du réseau inorganique favorise la dissolution de la silice qui entraîne la déstructuration du matériau.^{58,186} La stabilité des silices mésoporeuses préparées à l'aide du tensioactif non ionique hydrogéné C₁₆(EO)₁₀ a également été étudiée. Les résultats montrent que la stabilité des matériaux préparés à 60 et 80°C est faible, la structuration des pores étant altérée dès l'immersion dans l'eau bouillante.

Vansant *et al.* affectent la stabilité des matériaux principalement à deux facteurs, l'épaisseur des parois séparant les pores et le taux de condensation de la silice.^{66,187} Les tensioactifs non ioniques fluorés utilisés dans ce travail semblent donc être des candidats intéressants pour la préparation de matériaux de haute stabilité. En effet, leur caractère non ionique conduit à une

épaisseur des parois de silice supérieure à celle des matériaux obtenus à partir de tensioactif ioniques. De plus, leur résistance thermique élevée permet d'effectuer le traitement hydrothermal à haute température, augmentant ainsi le taux de condensation de la silice. La première utilisation des tensioactifs fluorés a d'ailleurs été comme additifs pour améliorer la stabilité de matériaux mésoporeux.⁷³

L'étude de la stabilité des matériaux mésoporeux est généralement effectuée par deux méthodes,¹⁸¹ soit l'échantillon est placé à 800°C sous vapeur, soit immergé dans l'eau bouillante. La deuxième méthode, plus simple à mettre en œuvre, a été utilisée dans cette étude. Pour cela, 5 grammes de silice mésoporeuse ont été plongés dans l'eau bouillante et un suivi de l'évolution de la structure, de la texture ainsi que de la morphologie du matériau a été effectué en fonction du temps, en effectuant des prélèvements depuis l'immersion jusqu'à 72 heures. Le matériau initial est préparé à partir d'une solution micellaire de $R_8^F(EO)_9$ de 10% en tensioactif. Le pH de la solution micellaire est fixé à 2, le rapport tensioactif/TMOS à 0,5 et la source de silice est ajoutée à la solution micellaire à 40°C. Trois séries d'expériences ont été réalisées correspondant à des conditions de traitement hydrothermal de 24 heures à 80, 100 et 120°C.

C.1. Effet sur la structure

La Figure IV-22 présente l'évolution des diffractogrammes SAXS en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante des matériaux ayant subi un traitement hydrothermal à 80, 100 et 120°C. Chaque composé présente, avant immersion (temps = 0), une organisation hexagonale des canaux. Afin de ne faire varier que le facteur température, nous avons effectué le traitement pendant 24 heures pour les trois températures ; ce qui donne un matériau moins bien organisé pour celui traité à 120°C [la troisième raie (20) sur le spectre RX est absente].

Le matériau obtenu après 24 heures à 100°C maintient sa structure hexagonale jusqu'à 23 heures d'immersion dans l'eau bouillante (Figure IV-22B). La disparition des réflexions secondaires après cette durée traduit une perte de structuration du matériau. Toutefois, la présence de la raie (10) prouve que le réseau est toujours présent mais que l'ordre à grande distance diminue. L'intensité de cette raie (10) devient plus faible lorsque le temps d'immersion augmente. Concernant les matériaux préparés à 120°C (Figure IV-22C), les mêmes observations peuvent être faites. Aucun changement dans la structure n'intervient

après 3 heures dans l'eau bouillante. Pour des temps plus longs, l'organisation est altérée et l'effondrement du réseau apparaît après 48 heures.

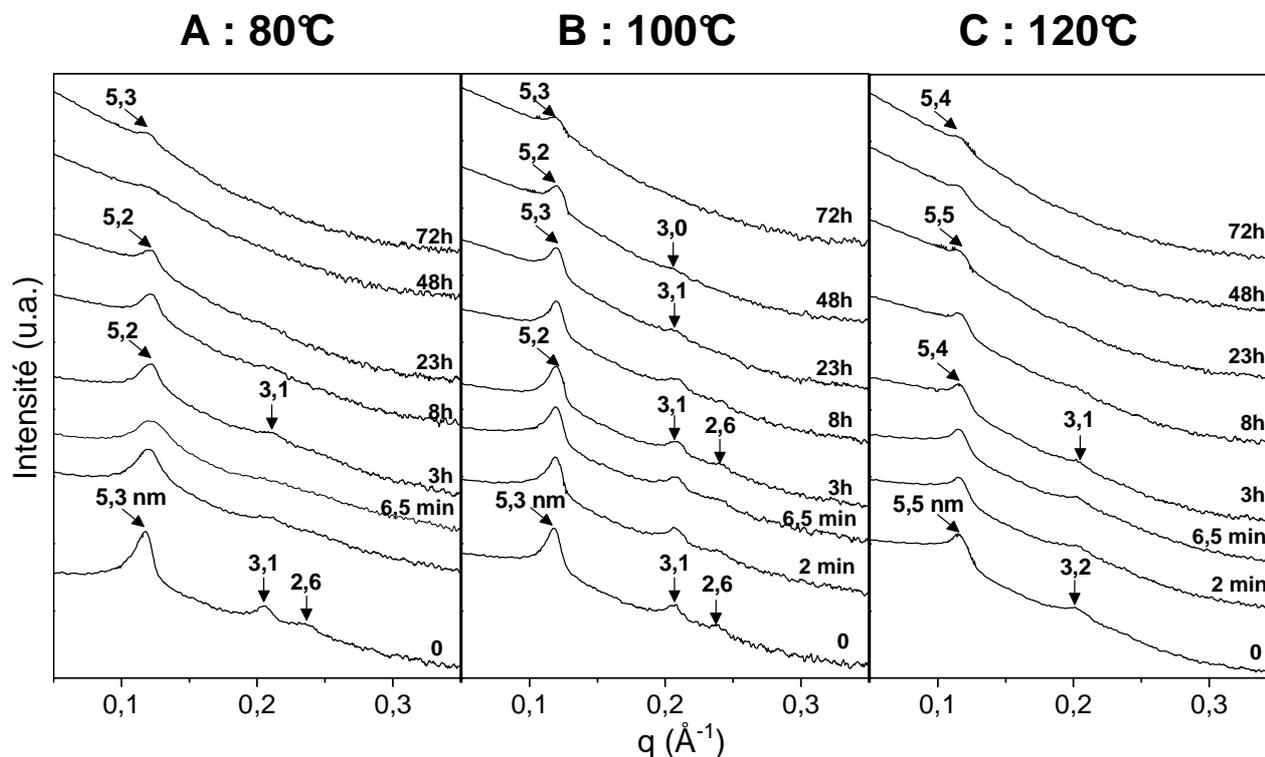


Figure IV-22 : Evolution des diffractogrammes SAXS en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante pour différentes températures de traitement hydrothermal : (A) 80°C, (B) 100°C et (C) 120°C.

Pour les matériaux préparés à 80°C (Figure IV-22A), l'altération de la structure hexagonale intervient à des temps d'immersion plus courts. En effet, le processus de déstructuration est décelable dès 2 minutes d'immersion et les réflexions secondaires disparaissent complètement au bout de 3 heures.

C.2. Effet sur la texture

Les trois matériaux présentent des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux. Les diamètres des pores sont de 4,0, 4,6 et 5,1 nm, pour respectivement des températures de traitement hydrothermal de 80, 100 et 120°C. Pour le matériau préparé à 100°C (Figure IV-23), l'immersion dans l'eau bouillante pour des durées inférieures à 3 heures n'a pas d'influence sur la forme des isothermes, ni sur le diamètre des pores. Pour des durées comprises entre 3 et 23 heures, la distribution de la taille de pores s'élargit traduisant une

moins bonne homogénéité des mésopores. Après 23 heures, le saut de condensation capillaire est déplacé vers des plus hautes valeurs de pressions relatives correspondant à un agrandissement des canaux. Ce phénomène est confirmé par les distributions de taille de pores dont le maximum est déplacé vers des valeurs plus élevées.

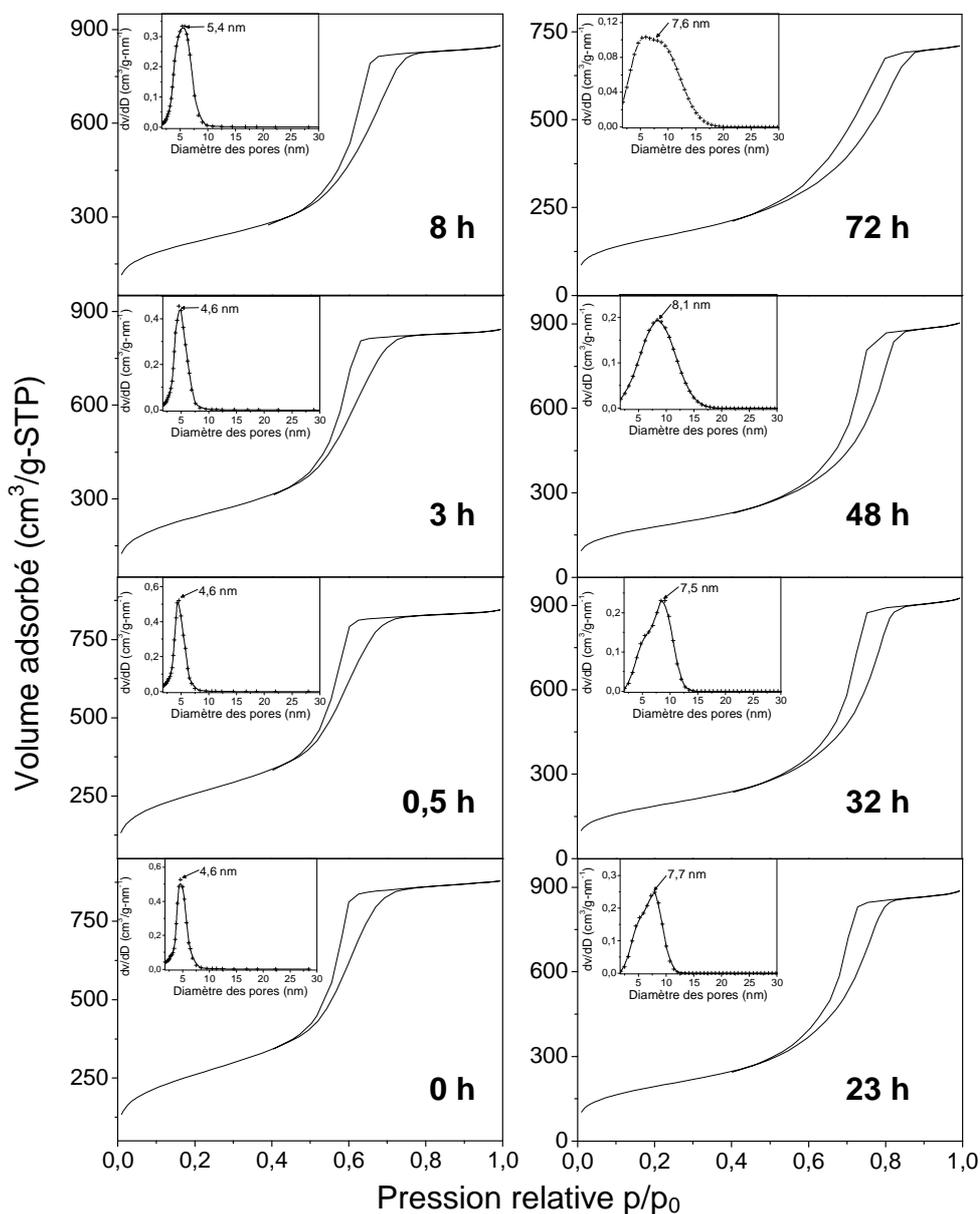


Figure IV-23 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux préparés à 100°C en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante.

Cette augmentation du diamètre poreux est la conséquence de la dissolution des murs de silices séparant les canaux, formant ainsi des pores plus larges. Ces résultats sont en bonne concordance avec les analyses de diffraction des rayons X.

Le comportement de la matrice préparée à 120°C est similaire. Cependant, l'augmentation du diamètre poreux est plus importante (Figure IV-24). Ce résultat peut être relié à la moins bonne structuration de ce matériau.

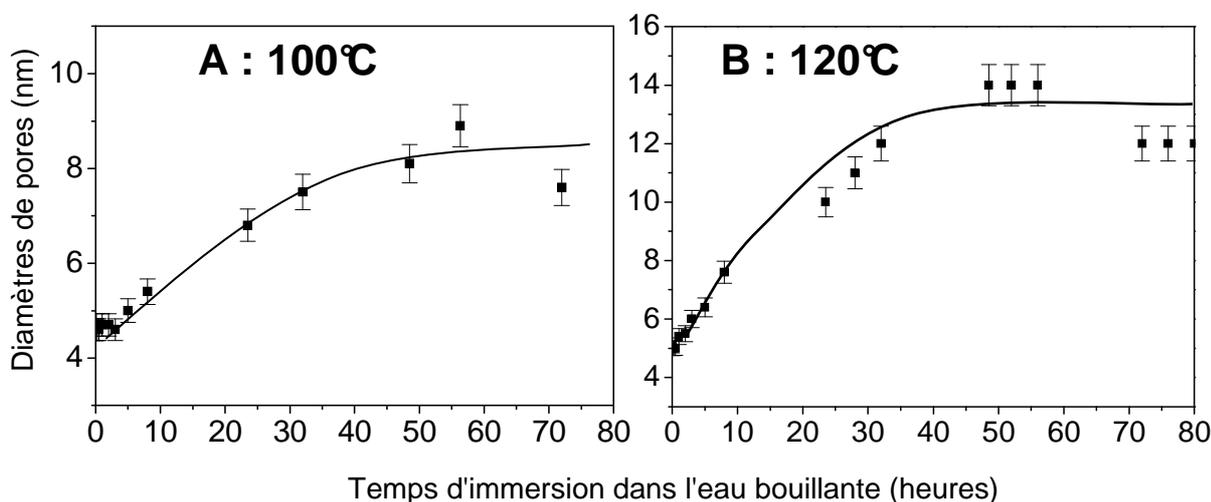


Figure IV-24 : Evolution du diamètre des pores en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante pour les matériaux préparés à (A) 100 et (B) 120°C.

Pour le matériau préparé à 80°C, l'immersion dans l'eau bouillante conduit rapidement à une diminution du diamètre des pores (Figure IV-25) de 4,0 à 3,4 nm. Puis, l'augmentation de la taille des pores est constatée. Après 3 heures, la porosité redevient équivalente à celle du matériau initial et après 23 heures, elle suit la même tendance que pour les composés préparés à 100 et 120°C. La diminution initiale de la porosité peut être due à une ré-hydrolyse des parois des mésopores qui favoriserait la formation de chaînes $(\text{Si-O})_n$ plus ou moins branchées, mais toujours attachées à la surface interne du pore et conduirait ainsi à une expansion des parois au détriment de la taille des pores. La redissolution de ces chaînes lorsque le séjour dans l'eau bouillante est prolongé permet dans un second temps de retrouver une porosité équivalente au matériau initial puis, plus importante, comme pour les matériaux préparés à 100 et 120°C.

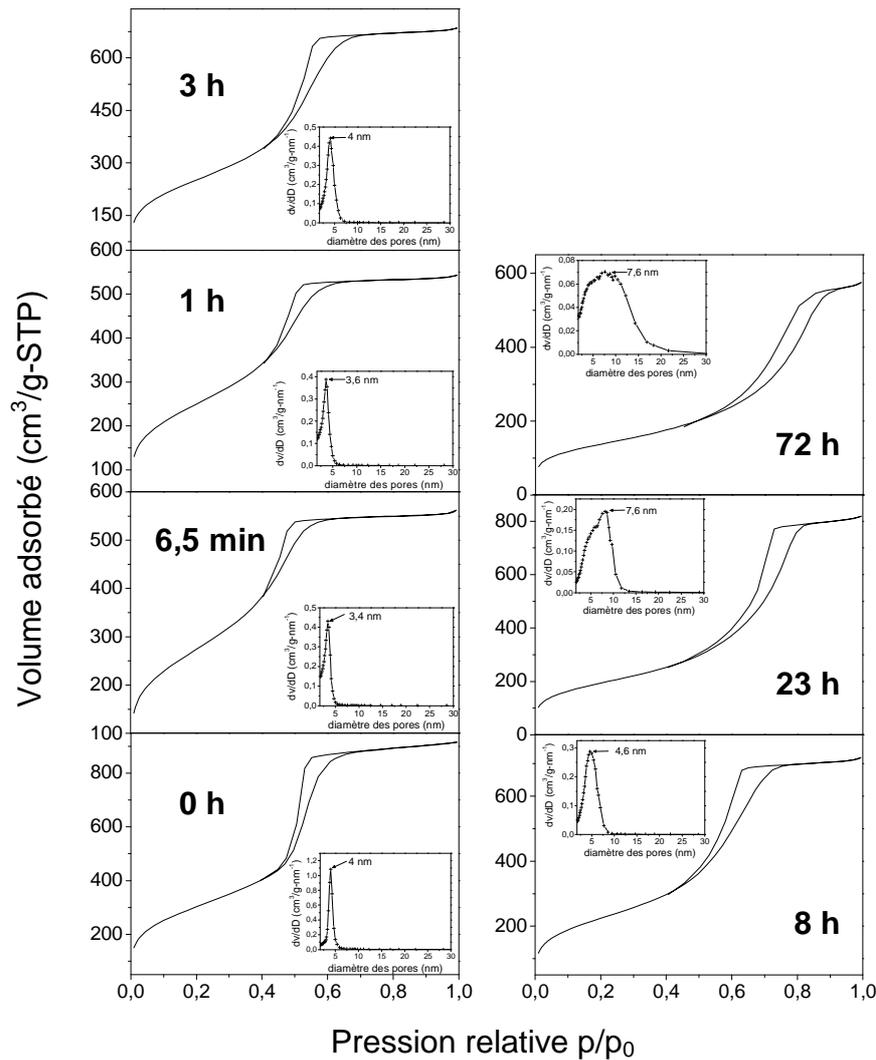


Figure IV-25 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux préparés à 80°C en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante.

Quelle que soit la température de synthèse, les valeurs des surfaces spécifiques diminuent progressivement entre 0 et 23 heures d'immersion (Figure IV-26A). Par exemple, elle chute de 872 à 695 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans ce laps de temps pour le matériau préparé à 100°C, alors qu'elle reste stable après 23 heures pour les deux matrices synthétisées à plus haute température. La surface continue de diminuer pour celle obtenue à 80°C et est égale à 492 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après 72 heures dans l'eau bouillante. Cela correspond à une perte de 55% par rapport à la valeur initiale. Cette diminution est de seulement 37% pour les deux autres températures. Il est également à noter que la perte de surface spécifique est la plus faible pour le matériau ayant subi un traitement hydrothermal à 100°C. En effet, elle est seulement de 4,6% après 2 heures d'immersion et 26,5% après 23 heures, alors que la surface spécifique est fortement réduite

pour les matériaux préparés à 80 et 120°C (respectivement 18,2% et 8,3% après 2 heures d'immersion).

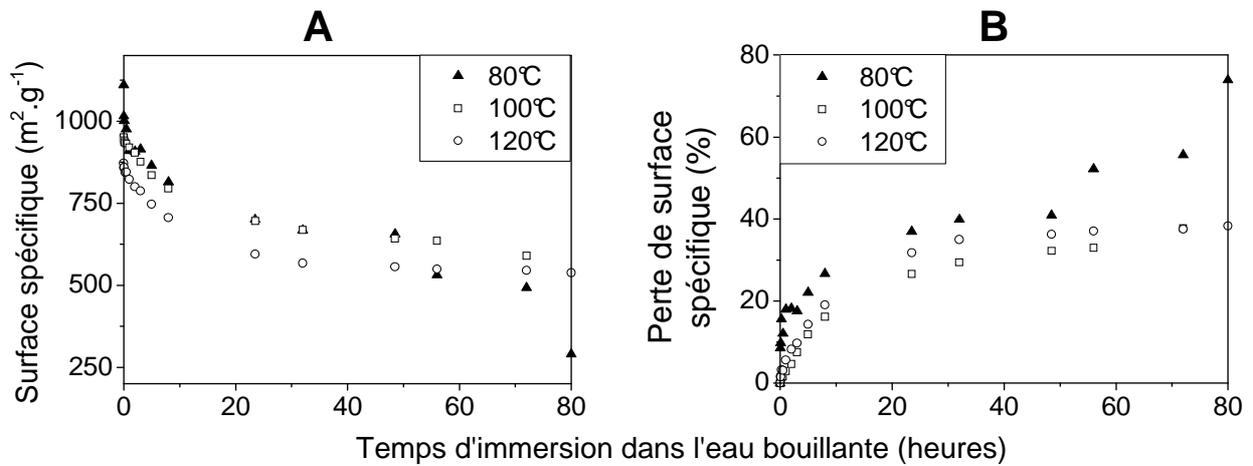
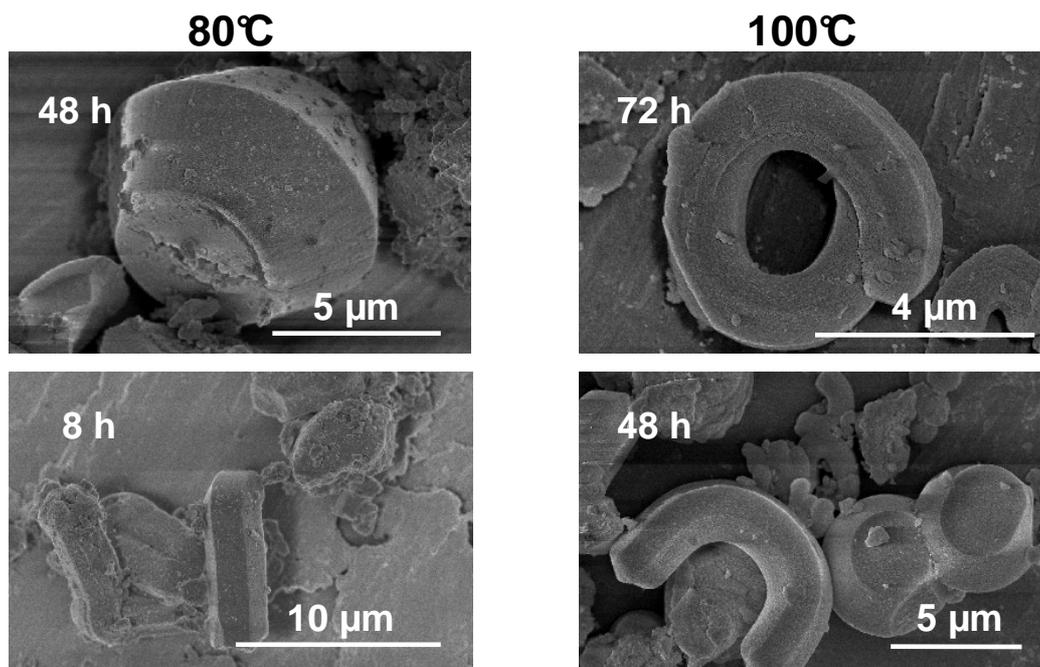


Figure IV-26 : Evolution de la surface spécifique (A) et perte de surface spécifique (B) en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante et de la température de synthèse des matériaux.

C.3. Morphologie

La morphologie des matériaux de départ peut être décrite comme un agglomérat de gyroïdes, de toroïdes et de sphères. L'immersion dans l'eau bouillante ne conduit pas à un changement de la morphologie des particules de silice (Figure IV-27). Néanmoins, la surface semble plus irrégulière et des trous apparaissent après l'immersion du matériau dans l'eau.



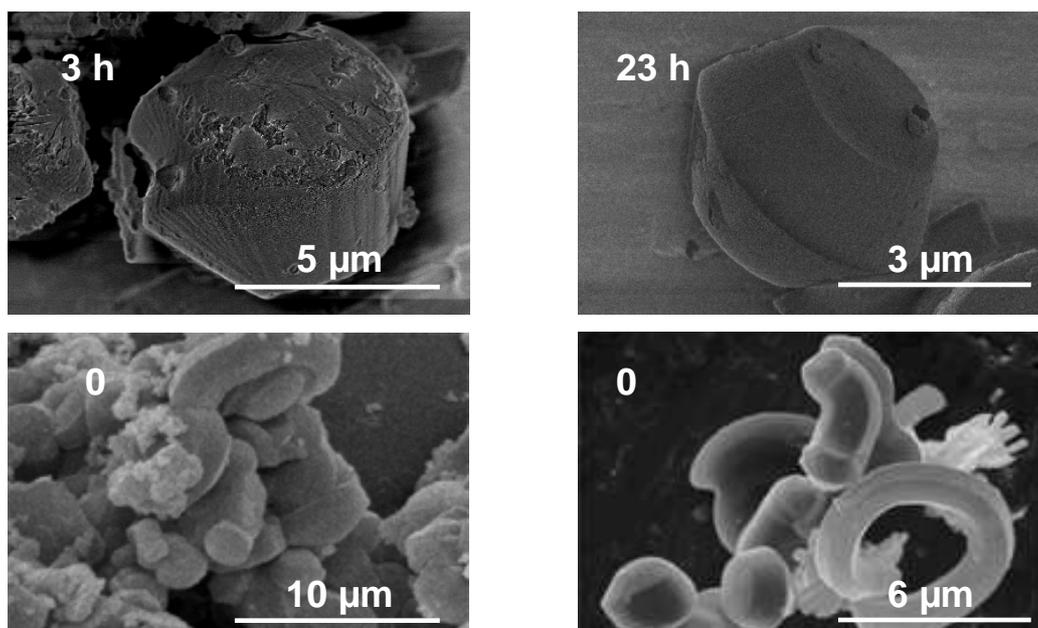


Figure IV-27 : Evolution de la morphologie en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante des matériaux préparés à 80 et 100°C.

C.4. Spectroscopie infrarouge

La Figure IV-28 présente le spectre infrarouge du matériau mésoporeux ayant subi un traitement hydrothermal d'un jour à 120°C, avant son immersion dans l'eau bouillante.

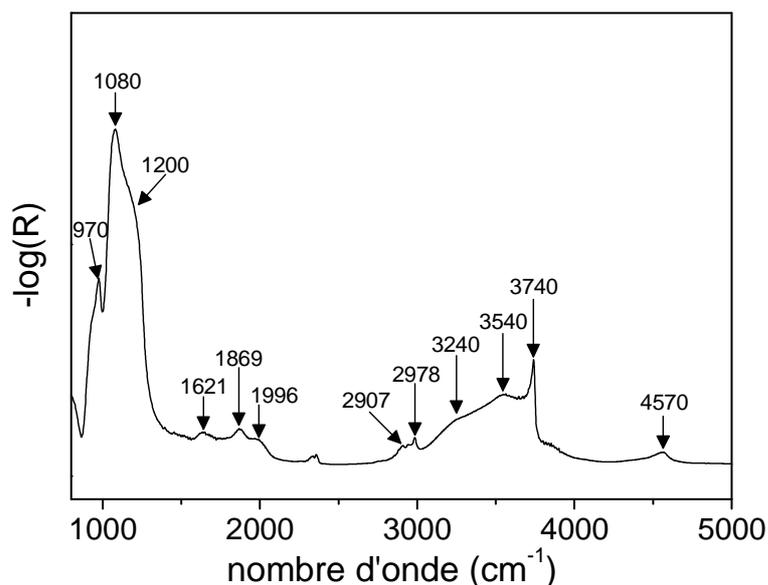
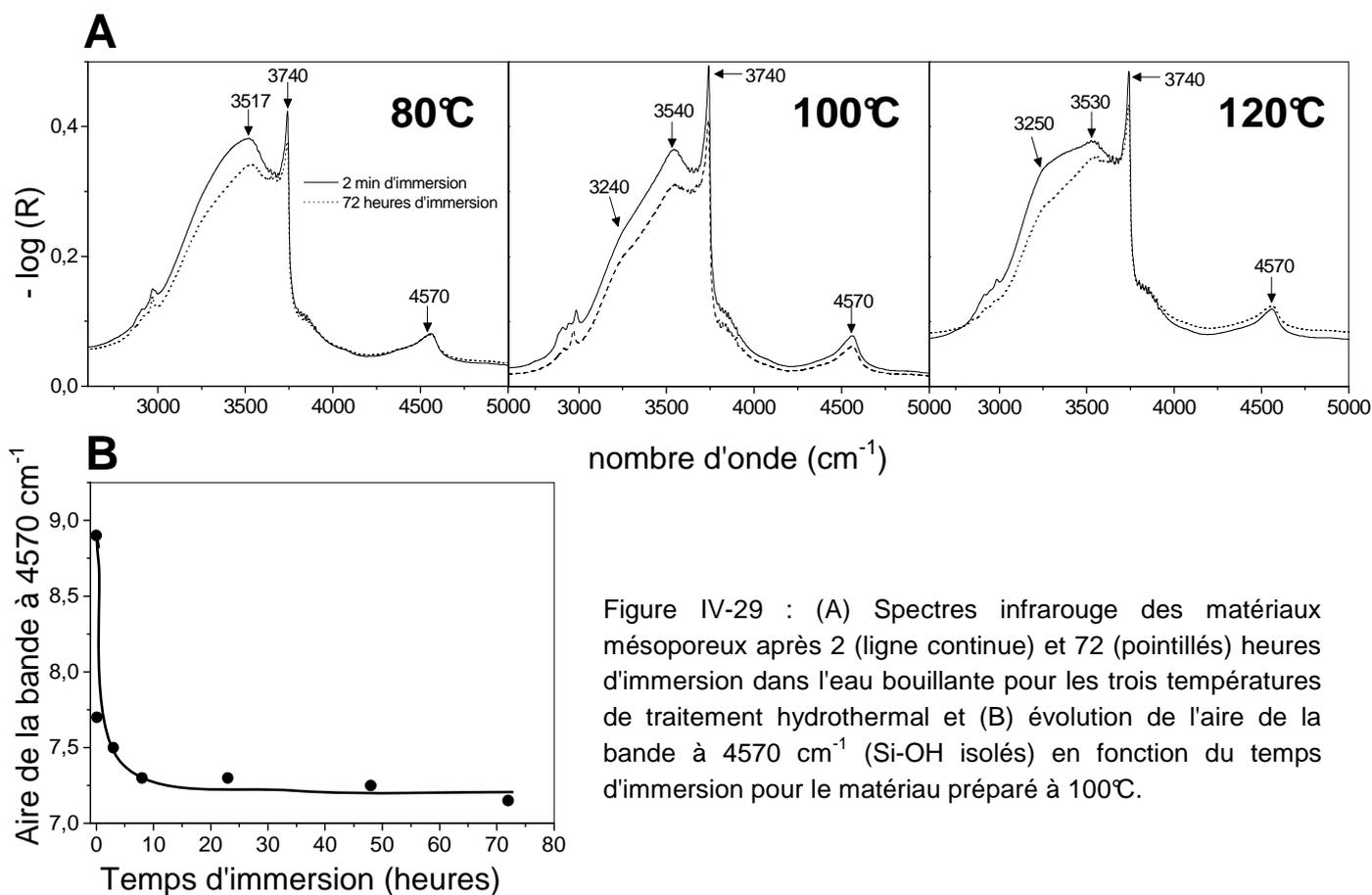


Figure IV-28 : Spectre infrarouge du matériau mésoporeux préparé à 120°C.

Les vibrations du réseau de silice sont détectées à des nombres d'onde inférieurs à 1800 cm^{-1} . La bande intense à 1080 cm^{-1} et l'épaule aux environs de 1200 cm^{-1} sont attribués au mode vibrationnel d'élongation anti-symétrique des ponts siloxanes Si-O-Si. L'absorption à 970 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison Si-O des silanols. Les bandes présentes à

2978 et 2907 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons C-H du groupement C_2H_4 du tensioactif qui n'est pas complètement extrait de la matrice lors du lavage à l'éthanol. Cependant, l'absence des bandes caractéristiques des liaisons C-F permet d'avancer que la quantité de tensioactif restant est faible. La spectroscopie infrarouge permet de faire la distinction entre les nombreux types de groupements silanols qui peuvent être présents à la surface du matériau. En effet, selon leur structure (un ou plusieurs groupements OH sur un atome de silicium), leur proximité avec d'autres groupements silanols, ou leur état (isolé ou lié par liaison hydrogène), les bandes d'absorption apparaissent pour des nombres d'onde compris entre 3000 et 3800 cm^{-1} . La bande intense présente à 3740 cm^{-1} est caractéristique des silanols isolés, alors que les absorptions pour des nombres d'onde inférieurs à 3700 cm^{-1} correspondent aux groupements hydroxyles liés par liaisons hydrogène pour différentes distances H--OH. La bande présente à 4570 cm^{-1} provient de la combinaison de l'élongation de la liaison O-H et de la déformation de la liaison Si-O et est caractéristique des groupements silanols isolés. Etant donné que la combinaison de ces deux modes de vibration n'est pas recouverte par des vibrations dues à d'autres groupements, l'intensité de cette bande peut être utilisée pour comparer la concentration surfacique en silanols libres (nombre de OH par nm^2) entre deux échantillons.



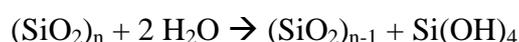
En fonction du temps d'immersion des matériaux dans l'eau bouillante, la Figure IV-29A montre que l'intensité des bandes situées à des nombres d'onde inférieurs à 3700 cm^{-1} ainsi que celle correspondant aux silanols isolés diminuent ; ce qui traduit une diminution de la concentration en groupements silanols au sein de l'échantillon. Cette observation est confirmée par la chute de l'aire de la bande située à 4570 cm^{-1} dès le début de l'immersion (Figure IV-29B). Néanmoins, cette valeur demeure constante après 3 heures dans l'eau bouillante.

C.5. Discussion

Quelle que soit la température de traitement hydrothermal utilisée, l'immersion des matériaux mésoporeux dans l'eau bouillante conduit à une déstructuration du réseau de silice. L'intensité des raies de diffraction du réseau hexagonal diminue et la valeur des surfaces spécifiques chute. Cependant, cette perte de structuration apparaît à des temps plus ou moins longs en fonction de la température de traitement hydrothermal utilisée. La résistance du réseau poreux est donc fortement dépendante de la température de préparation. D'après les résultats présentés précédemment, il apparaît clairement que la matrice mésoporeuse préparée à 80°C présente la stabilité la plus faible. En effet, la structure est altérée dès l'immersion dans l'eau bouillante et après seulement 6 minutes, la surface spécifique a déjà diminuée de 10%. En revanche, le matériau préparé à 100°C conserve sa structure pendant 24 heures et ne perd que 5% de la valeur initiale de la surface spécifique après 2 heures d'immersion.

La stabilité hydrothermale élevée des composés de type SBA-15 est expliquée par le fait qu'ils présentent une épaisseur des parois de silice entourant les pores importante, de l'ordre de 4 nm. Pour les matériaux issus du système $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9/\text{eau}$, cette propriété ne semble pas être le paramètre qui influence le plus leur stabilité hydrothermale. En effet, l'épaisseur des parois est de 2,1, 1,5 et 1,3 nm pour respectivement, des températures de traitement hydrothermal de 80, 100 et 120°C . Pour ce système, c'est le matériau qui présente l'épaisseur la plus importante qui est le moins stable. Le paramètre prépondérant pour la stabilité des matériaux préparés à partir du tensioactif fluoré est l'état de surface du réseau de silice. En effet, le taux de condensation de la source de silice apparaît comme le facteur essentiel, conditionnant la résistance hydrothermale des composés. Un matériau ayant subi une condensation complète ne présente que des ponts siloxanes Si-O-Si difficilement attaquables par les molécules d'eau. En revanche, si les conditions expérimentales n'ont pas permis d'aller au bout de la

polymérisation de la source de silice, la surface des pores est alors couverte de groupements silanols, sur lesquels les molécules d'eau peuvent s'adsorber. Une étude effectuée précédemment au laboratoire a clairement mis en évidence par spectroscopie infrarouge et raman ainsi que par RMN du silicium que le taux de silanols est fortement dépendant de la température utilisée pour le traitement hydrothermal.¹⁶¹ Ainsi, dans cette étude, c'est à 80°C que le matériau présente le taux de silanols le plus important et le niveau de condensation le plus faible. Par conséquent, lors de l'immersion dans l'eau bouillante, les ponts siloxanes peuvent être facilement hydrolysés. L'effondrement de la structure est ainsi dû à la dissolution du réseau de silice formant de l'acide orthosilicique et des petits oligomères, selon la réaction suivante :



La diminution du nombre de groupements silanols augmente l'hydrophobie de la surface et rend ainsi le matériau moins sensible à l'attaque de l'eau.

La présence de micropores dans la paroi de silice est un paramètre qui influence aussi la stabilité des matériaux mésoporeux.¹⁶⁰ D'après le Tableau IV-9, presque la moitié du volume poreux du matériau synthétisé à 80°C correspond au volume des micropores et/ou de la porosité secondaire. Par conséquent, la présence des micropores semble effectivement favoriser et accélérer la dégradation du réseau de silice.

Température de synthèse (°C)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	Ø (nm)	a ₀ (nm)	V _{mes} (cm ³ .g ⁻¹)	V _s (cm ³ .g ⁻¹)	% V _{mes}	% V _s
80°C	1,32	4,0	6,12	0,688	0,632	52	48
100°C	1,36	4,6	6,12	0,930	0,430	68	32
120°C	1,38	5,1	6,35	1,073	0,307	78	22

Tableau IV-9 : Volume poreux (V_p), diamètre des pores (Ø), paramètre de maille (a₀), volume des mésopores (V_{mes}) et volume de la porosité secondaire (V_s) en fonction de la température de synthèse.

Pour les matériaux préparés à plus haute température, le volume des mésopores représente une plus grande partie du volume poreux. La diminution du taux de silanols de surface et du volume de la porosité secondaire par augmentation de la température de synthèse conduit donc à l'obtention de matériaux plus résistants à l'attaque de l'eau.

La stabilité thermique élevée des composés fluorés qui permet d'effectuer la synthèse des matériaux mésoporeux à haute température conduit à l'obtention de composés plus stables que ceux préparés à partir de l'analogue hydrogéné C₁₆(EO)₁₀.

IV.D.Conclusion

Le chapitre III a permis de montrer qu'il est possible de contrôler la structuration et la porosité des matériaux mésoporeux, en choisissant l'agent structurant selon plusieurs critères. Dans ce chapitre, l'importance des conditions de synthèse a été mise en évidence et nous avons prouvé que pour un tensioactif donné, les caractéristiques structurales et texturales peuvent être également contrôlées en ajustant les paramètres du traitement hydrothermal, le pH ainsi que la quantité de silice utilisée. Les résultats obtenus font apparaître que la structuration des composés est optimale pour des pH acides et un rapport molaire tensioactif/TMOS égal à 0,5. La surface spécifique des matériaux ayant subi un traitement hydrothermal de 24 heures à 80°C est la plus élevée, mais leur stabilité est faible à cause d'une condensation incomplète du réseau de silice. De plus, il est possible d'ajuster la taille des pores en modifiant le temps et la température du traitement hydrothermal. Il est ainsi possible de choisir les conditions optimales pour obtenir un matériau qui présente les propriétés spécifiques à une application donnée.

Le deuxième point à noter concerne l'utilisation de tensioactifs fluorés et leur avantage pour la préparation de matériaux mésoporeux. En effet, pour des tensioactifs non ioniques ethoxylés, la présence d'une chaîne fluorocarbonée comparée à une chaîne hydrocarbonée, induit une meilleure résistance thermique du composé. Cette meilleure stabilité permet d'obtenir des silices mésostructurées en effectuant un traitement pouvant aller jusqu'à 140°C. Cette température est limitée à 80°C avec l'utilisation d'un tensioactif hydrogéné analogue. Les composés fluorés sont donc de bons candidats pour la préparation de silices mésoporeuses organisées stables puisque l'étude de la stabilité hydrothermale a clairement démontré qu'une température de traitement élevée améliore la résistance des matériaux mésoporeux.

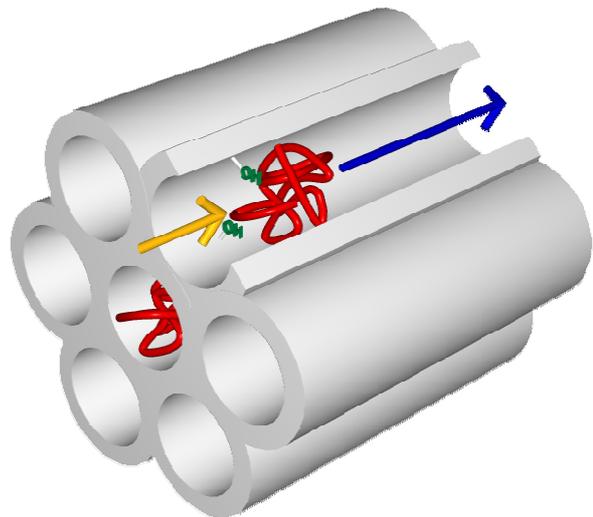
Chapitre V – Utilisation des matériaux mésoporeux comme support pour l'immobilisation d'enzymes.

V.A. Généralités	184
A.1. Enzymes et immobilisation.....	184
A.2. Lipases	188
V.B. Immobilisation de la lipase sur les matériaux mésoporeux.....	189
B.1. Choix des différentes matrices	189
B.2. Mode opératoire.....	191
V.C. Résultats	191
C.1. Immobilisation de la lipase	191
C.2. Activité du biocatalyseur.....	197
C.3. Stabilité du système	200
C.4. Réutilisations.....	201
V.D. Discussion	202
V.E. Immobilisation sur une matrice macro-mésoporeuse	204

Chapitre V. Utilisation des matériaux mésoporeux comme support pour l'immobilisation d'enzymes.

Parmi les nombreuses applications potentielles des matériaux mésoporeux, leur utilisation comme support pour l'immobilisation de biomolécules présente un réel intérêt dans le domaine de la catalyse enzymatique.

Après avoir déterminé l'influence des propriétés des tensioactifs et des conditions de synthèse sur les caractéristiques des matériaux mésoporeux, nous avons utilisé ces composés comme support pour l'immobilisation d'une enzyme, la *Rhizomucor Miehei* lipase (*RmL*). L'effet de l'état de surface et de la taille des pores sur l'activité de l'enzyme a été étudié avec deux matrices différentes. Ce travail a été réalisé



en collaboration avec le Professeur Aris Xenakis, Maria Zoumpantioti et Myrto Papamentzelopoulou de l'Institut of Biological Research and Biotechnology d'Athènes du National Hellenic Research Foundation dans le cadre d'un projet Platon.

V.A. Généralités

A.1. Enzymes et immobilisation

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques et leur réactivité élevée vis-à-vis d'un substrat spécifique confère à ces protéines un intérêt particulier pour de nombreuses applications dans les domaines de la chimie fine et de la chimie pharmaceutique.¹⁸⁸ L'application de la catalyse enzymatique aux processus chimiques permet d'accélérer les réactions jusqu'à des millions de fois et diminue également l'utilisation de produits nocifs pour l'environnement. Les enzymes présentent des avantages non négligeables pour des procédés industriels grâce à leur spécificité liée à leur structure tri-dimensionnelle, leur biodégradabilité et la formation limitée de sous-produits.

Cette réactivité spécifique à un substrat donné est liée à la présence dans leur structure d'un site actif dont la surface est composée de groupements peptidiques qui permettent la reconnaissance et la fixation de molécules spécifiques, selon le principe de complémentarité clé/serrure (Figure V-1).

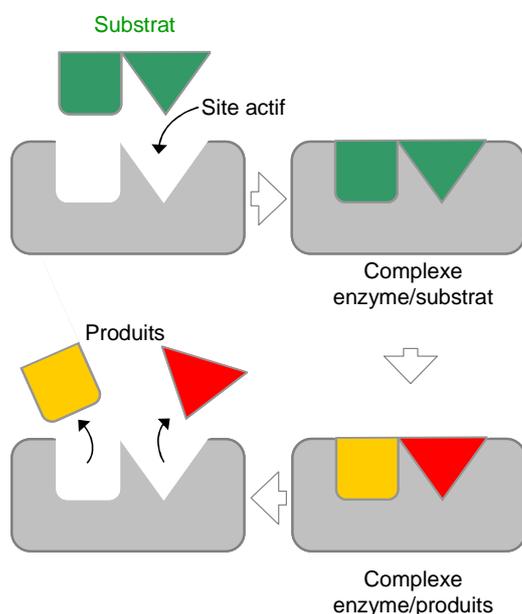


Figure V-1 : Représentation du mécanisme de réaction catalytique par la reconnaissance clé/serrure.

Néanmoins, une utilisation à grande échelle est limitée car la sensibilité élevée de ces protéines conduit à une baisse de leur réactivité dans des conditions de température, de pH ou de pression inadéquates. De plus, leur faible solubilité dans les milieux organiques réduit le nombre de réactions potentielles.

Un moyen de réduire cette sensibilité consiste à immobiliser ces biomolécules sur des supports, les rendant ainsi plus résistantes aux conditions expérimentales. Cette immobilisation présente trois applications majeures : l'adsorption sélective pour la purification de protéines ou d'enzymes, la formation de capteurs conduisant à des dispositifs d'analyse stables et la formation de biocatalyseurs hétérogènes réutilisables permettant de réduire le coût de production par recyclage.¹⁸⁹ En effet, l'immobilisation présente l'avantage d'une séparation aisée des produits de la réaction et du biocatalyseur, rendant alors possible une réutilisation du système. La quantité d'enzyme à utiliser est donc réduite, diminuant ainsi le coût du procédé et augmentant sa durée de vie. Pour cela, l'immobilisation doit être irréversible et stable dans les conditions de réaction et le support doit permettre une bonne accessibilité du substrat tout en protégeant la biomolécule. De plus, ces techniques permettent l'utilisation d'enzymes, usuellement actives en solutions aqueuses, dans des solvants organiques.¹⁹⁰ Différents supports ont été développés, tels que des polymères organiques¹⁹¹, des membranes,¹⁹² des hydrogels,¹⁹³ des microémulsions,¹⁹⁴ des organogels^{195,196} ou des supports inorganiques obtenus par voie sol-gel.¹⁹⁷⁻²⁰¹

Les matériaux mésoporeux organisés sont d'excellents candidats pour l'immobilisation de biomolécules de par leurs propriétés spécifiques, telles que leur porosité modulable, homogène et ordonnée ainsi que leur surface spécifique élevée. Plusieurs méthodes d'immobilisation sont reportées dans la littérature en fonction de l'interaction entre le support et la biomolécule.^{190,202-204}



Figure V-2 : Représentation des différentes méthodes d'immobilisation, a : greffage par liaison covalente; b : encapsulation directe ; c : physisorption.

- Greffage par liaison covalente

L'enzyme est immobilisée par la création d'une liaison covalente avec les groupements fonctionnels du support. Cette liaison chimique assure donc une fixation stable à la surface du

matériau, ce qui limite les phénomènes de relargage (désorption de la biomolécule) permettant de prolonger la durée de vie du système. Cette technique nécessite néanmoins la fonctionnalisation du matériau ainsi que parfois celle de l'enzyme, ce qui peut conduire à des changements dans sa structure tridimensionnelle. Cette voie n'est donc pas aisée à mettre en œuvre et peut conduire à une dénaturation de la protéine en diminuant son activité catalytique. Cette méthode a été utilisée par Wang *et al.*²⁰⁵ L'immobilisation de chymotrypsine sur des matériaux de type SBA-15 a été réalisée en fonctionnalisant la surface par des groupements aldéhydes. Le matériau final est alors capable de former des liaisons covalentes avec les groupements amines de l'enzyme, empêchant ainsi le relargage de la biomolécule en solution.

- Inclusion ou Encapsulation directe

L'enzyme est piégée au sein du réseau de silice lors de la préparation du matériau. Cette méthode a tout d'abord été utilisée par des voies de synthèse de type sol-gel sans utilisation d'agent structurant. Braun *et al.* en 1990 ont mis en évidence que les enzymes encapsulées de cette manière maintiennent leur activité biologique.¹⁹⁹ Cette méthode de piégeage direct a donc été ensuite utilisée lors de la préparation de matériaux mésoporeux. L'enzyme est ajoutée à la solution micellaire de départ et va subir les différents traitements nécessaires à la formation du réseau de silice. Elle doit donc être robuste pour supporter les conditions de température du traitement hydrothermal. Il est également nécessaire que l'enzyme présente un caractère majoritairement hydrophile pour éviter qu'elle ne se solubilise au cœur des micelles de tensioactifs et ne soit éliminée lors du lavage à l'éthanol. La glucose oxydase a été immobilisée par cette méthode dans des matériaux préparés à l'aide d'un tensioactif fluoré.⁹⁸ Les résultats montrent que l'enzyme conserve son activité après le traitement hydrothermal effectué pendant 48 heures à 60°C et qu'elle ne perturbe pas la formation de la mésophase hybride hexagonale pour des concentrations inférieures ou égales à 3,2 mg.mL⁻¹. Mureseanu *et al.* ont développé une nouvelle méthode d'encapsulation directe dans laquelle l'utilisation d'une solution de lécithine (tensioactif à double chaîne jouant le rôle d'agent structurant), de dodécylamine (CH₃(CH₂)₁₁NH₂, utilisé en tant que co-tensioactif) et de lactose (préservant la structure tridimensionnelle de l'enzyme) permet de protéger l'enzyme lors de la formation du réseau de silice.²⁰⁶ Ce système conduit à des matériaux de structure éponge dont l'activité enzymatique est nettement supérieure à celles obtenues par une méthode d'encapsulation classique par voie sol-gel.

- Adsorption physique

La méthode de physisorption est la technique la plus simple pour l'immobilisation d'une enzyme sur un support solide. En effet, la simple immersion du support dans une solution, dans laquelle l'enzyme est solubilisée permet l'adsorption de la biomolécule par des interactions de faible énergie, telles que des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. L'enzyme ne risque pas d'être dénaturée et conserve ainsi son activité. Cette méthode est donc la voie privilégiée pour l'immobilisation d'enzyme sur des matériaux mésoporeux. Des composés de type MCM-41 ont été utilisés la première fois en 1996 par Diaz *et al.* pour l'immobilisation de cytochrome *c*, de papaïne et de trypsine.²⁰⁷ De nombreuses autres études ont également été développées avec des matériaux de la famille des M41S²⁰⁸⁻²¹¹ et des SBA.²¹²⁻²¹⁴ Dans le cas des matériaux mésoporeux silicatés, l'adsorption est possible par la formation de liaisons hydrogène entre les groupements silanols libres couvrant la surface du matériau et les groupements peptidiques de l'enzyme. Toutefois, la faible interaction entre la biomolécule et le support conduit à un relargage important de l'enzyme en solution. Ce phénomène peut être diminué par des traitements spécifiques intervenant après l'étape d'immobilisation. Par exemple, une silylation de la surface des matériaux de type MCM-48 et SBA-15 permet de rendre la surface plus hydrophobe et de réduire le diamètre de pores, empêchant ainsi la désorption de la protéine.^{210,215,216} Néanmoins, ces traitements de surface peuvent conduire à une dénaturation de l'enzyme. La fonctionnalisation de la surface par des groupements thiols (-SH) ou carboxyliques (-COOH) permet d'augmenter la fixation de la biomolécule en limitant sa désorption.²¹⁷ Toutefois, un bon ajustement du diamètre des pores du matériau avec la taille de l'enzyme semble le moyen le plus simple pour limiter le phénomène de relargage.²¹⁴ Takashi *et al.* ont montré que l'activité de la peroxydase immobilisée est la plus élevée lorsque la taille des pores correspond à la taille de l'enzyme.²¹⁸ De plus, Serra *et al.* ont mis en évidence que la désorption de la biomolécule en solution est limitée quand le diamètre des pores est proche des dimensions de la protéine.²¹⁹ Cependant, la faible porosité du matériau réduit la diffusion de l'enzyme à l'intérieur des pores et diminue le taux de biomolécule immobilisée. Le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface joue également un rôle sur le taux d'enzyme immobilisée. D'après Galarneau *et al.* une surface trop hydrophile ou trop hydrophobe conduit à de faibles quantités de lipase adsorbées sur des matériaux de type MCM-41.²²⁰ Ce phénomène est bien évidemment relié à la nature à la fois hydrophile et hydrophobe de cette enzyme.

A.2. Lipases

Les lipases (triacylglycérol ester hydrolases, EC 3.1.1.3) sont des enzymes dont le rôle physiologique est de catalyser la réaction d'hydrolyse de triglycérides en acide gras et en glycérol. Elles sont présentes dans tous les organismes vivants et jouent un rôle clé dans la biochimie des lipides. Une revue de Schmid et Verger résume les principales propriétés de ces enzymes.²²¹ Leur particularité réside dans leur activation interfaciale reportée pour la première fois par Sarda et Desnuelle en 1958.²²² Ces auteurs ont effectivement remarqué que l'activité de l'enzyme était faible lorsqu'elle était en présence de monomères de tensioactif, alors que la présence de micelles ou d'une émulsion avait pour conséquence un fort accroissement de sa capacité catalytique. La raison de cette activité spécifique aux interfaces a été déterminée en 1990 grâce à des études cristallographiques.²²³ Le site actif de l'enzyme, composé de trois acides aminés (sérine, histidine et acide aspartique), bien qu'étant proche de la surface n'est pas exposé au solvant car il est protégé par une boucle peptidique formant un couvercle ("lid") stabilisée par des interactions électrostatiques et hydrophobes. La présence de l'enzyme à une interface, eau/huile par exemple, entraîne un changement dans la conformation de cette boucle, qui libère l'accès au site actif.

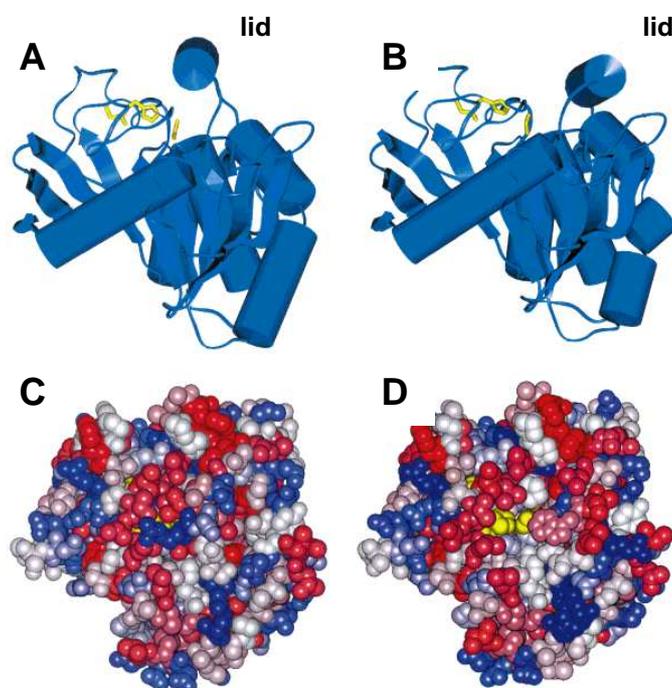


Figure V-3 : Structure de la lipase *Mucor Miehei* (*RmL*) dans sa conformation fermée (A, C) et ouverte (B, D) en vue latérale (A, B) et du dessus (C, D). L'ouverture du lid permet de rendre le site actif (en jaune) accessible au substrat, adapté de²²¹.

L'activité des lipases aux interfaces eau/lipide leur permet de présenter une double activité. En présence d'eau, elles catalysent l'hydrolyse des triglycérides en acide gras et en glycérol, tandis qu'elles catalysent la réaction inverse d'estérification dans les solvants organiques.

La faible taille (~ 4-5 nm) ainsi que la bonne résistance des lipases font de ces enzymes de bons candidats pour leur immobilisation sur les matériaux mésoporeux. Ainsi la PpL (Porcine pancreatic Lipase, diamètre d'environ 5 nm) a été immobilisée sur des matériaux de type SBA-15, dont le diamètre des pores a été modulé de 6 à 13 nm par l'utilisation d'un agent gonflant.²²⁴ Le plus fort taux d'immobilisation est obtenu pour le matériau présentant des pores de 8 nm, ceux de 6 nm étant trop petits pour permettre une bonne diffusion de l'enzyme et ceux de 13 nm étant trop larges et facilitent le relargage de la protéine. L'influence de l'hydrophilie/hydrophobie de la surface des SBA-15 ainsi que l'effet d'une silylation du matériau après adsorption de l'enzyme ont également été étudiés avec la PpL.^{215,216} Cette lipase a aussi été immobilisée sur des matériaux de type HMS, dont la taille de pore est de 3,6 nm.²²⁵ Il en résulte un fort taux d'immobilisation de 62% (38% de la lipase utilisée restant en solution après l'étape d'adsorption) malgré un diamètre de pore du matériau proche des dimensions de l'enzyme. L'encapsulation du système après immobilisation dans des grains d'alginate de calcium a permis de réutiliser 5 fois le biocatalyseur sans diminution de son activité.

V.B. Immobilisation de la lipase sur les matériaux mésoporeux.

Ce travail a consisté à l'immobiliser une lipase (lipase *Rhizomucor Miehei*, RmL) sur des silices mésoporeuses organisées préparées à partir de tensioactifs non ioniques fluorés. Nous avons précédemment démontré que l'utilisation de ce type de tensioactif permet, grâce à leur résistance thermique élevée, d'obtenir des matériaux stables. Cette qualité est importante pour l'immobilisation d'enzymes afin de conserver l'ensemble des propriétés du système.

B.1. Choix des différentes matrices

Deux matrices ont été utilisées comme support pour cette étude. Les conditions de préparation sont résumées dans le tableau suivant (le rapport tensioactif/TMOS est fixé à 0,5).

matrices	tensioactif utilisé	% en tensio-actif	additif	pH	traitement hydrothermal		structure	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	\O (nm)	V_{P} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
					temps (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)				
1	$\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$	10	-	2	24	80	hexagonale	1130	3,8	1,03
2	$\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$	R = 3	PFD 7%	0,025	24	100	hexagonale	930	5,7	1,46

Tableau V-1 : Conditions de synthèse et caractéristiques des matériaux utilisés pour l'immobilisation de la lipase

Les deux matériaux sont structurés selon une symétrie hexagonale (Figure V-4A). Les principales différences entre ces deux matrices résident dans leurs propriétés texturales.

La première, préparée à partir du tensioactif fluoré $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$, présente la surface spécifique la plus élevée, supérieure à $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, associée à une forte microporosité, le diamètre est de pores de 3,8 nm et le volume poreux de $1,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La seconde matrice a été préparée à partir de micelles de $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$ gonflées par de la perfluorodécane (7 % en poids) afin d'obtenir une taille de pore plus importante (5,7 nm). De plus, elle a subi un traitement hydrothermal à plus haute température (100°C). Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, l'augmentation de la température conduit à une condensation plus importante des murs de silice. Cette matrice a donc un taux de silanols de surface inférieur à la première, augmentant ainsi sa stabilité tout en réduisant le nombre de sites de fixation pour l'enzyme. Dans la suite de ce travail, les deux matrices seront désignées selon leur diamètre de pores, à savoir 3,8 et 5,7 nm.

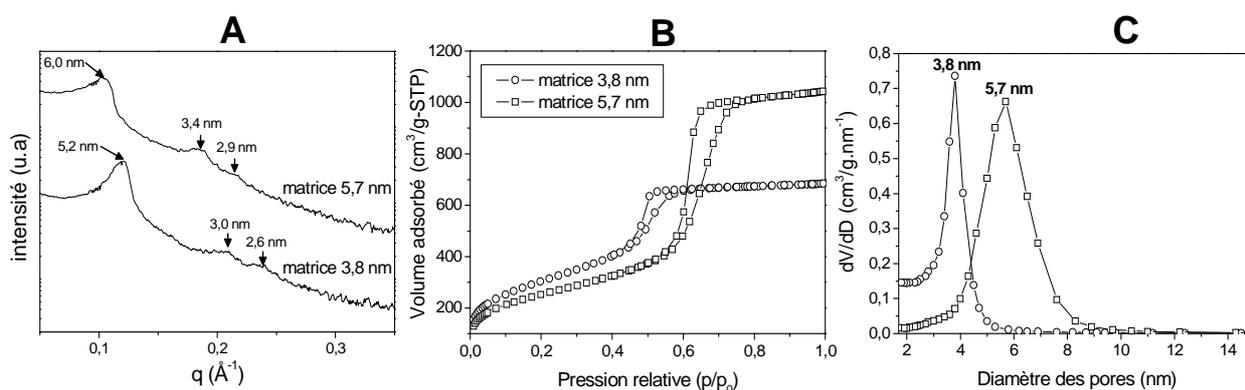


Figure V-4 : (A) Diffractogrammes SAXS, (B) isothermes d'adsorption/désorption d'azote et (C) distributions de la taille des pores des matrices utilisées pour l'immobilisation de la lipase.

B.2. Mode opératoire

L'immobilisation de l'enzyme sur les matrices mésoporeuses est effectuée selon le protocole suivant. La lipase est tout d'abord solubilisée à différentes concentrations dans une solution tampon à pH 7,5 (tampon Tris(hydroxyméthyl)aminométhane + HCl). Cette solution est laissée sous agitation douce durant 15 min à température ambiante. La matrice est ensuite ajoutée à la solution à raison de 100 mg pour 2 mL. Après deux heures sous agitation, le système est lavé sous Buchner à l'eau et à l'acétone. L'échantillon est ensuite séché, placé une nuit au réfrigérateur avant sa caractérisation et son utilisation. La lipase est utilisée sans purification particulière.

V.C. Résultats

C.1. Immobilisation de la lipase

1.1. Evolution des propriétés des matériaux

Nous avons dans un premier temps examiné l'évolution des caractéristiques des matrices après l'immobilisation de la lipase, en utilisant une concentration en enzyme dans la solution égale à 2 mg.mL^{-1} . L'organisation hexagonale des canaux est conservée pour la matrice préparée à 100°C , alors que les réflexions secondaires présentes, sur le spectre de la matrice $3,8 \text{ nm}$ avant l'adsorption de l'enzyme, sont absentes après l'immobilisation (Figure V-5 A). En effet, une seule réflexion est mise en évidence sur le diffractogramme correspondant et caractérise un arrangement vermiforme des pores. La modification des propriétés texturales est également plus marquée pour le matériau préparé à 80°C . Alors que l'isotherme de la matrice $5,7 \text{ nm}$ est toujours de type IV après l'immobilisation de la lipase, l'étape d'adsorption de l'enzyme modifie la forme de l'isotherme de la matrice préparée à 80°C . Dans ce cas, le saut de condensation capillaire est moins marqué et le volume adsorbé diminue fortement. Pour les deux matériaux, l'immobilisation de la protéine conduit à une diminution du diamètre des pores, de la surface spécifique et du volume poreux.

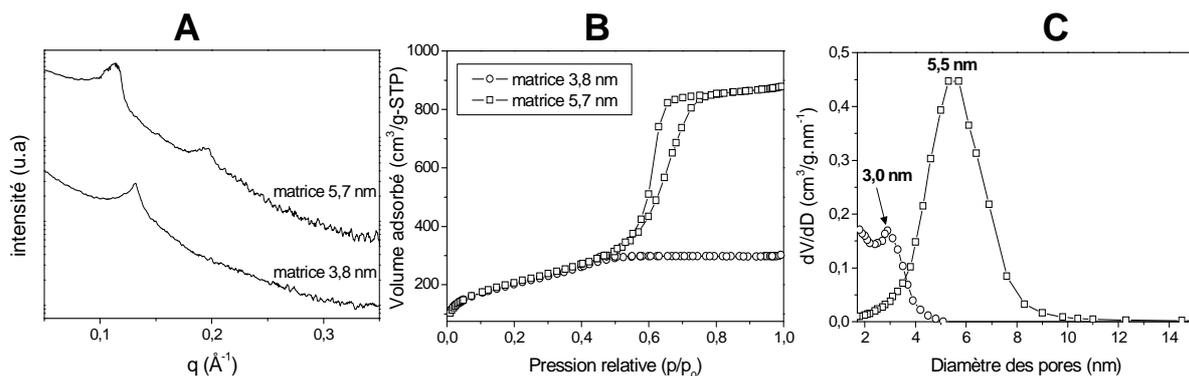


Figure V-5 : (A) Diffractogrammes SAXS, (B) isothermes d'adsorption/désorption d'azote et (C) distributions de la taille des pores des matrices après immobilisation de la lipase à partir d'une solution à $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

L'utilisation de solutions plus concentrées en lipase (5 et $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) conduit aux mêmes conclusions. Le matériau préparé à 100°C conserve son organisation (Figure V-6B), alors que les diffractogrammes de la matrice $3,8 \text{ nm}$ ne présentent qu'une seule raie large pour les trois concentrations utilisées (Figure V-6A).

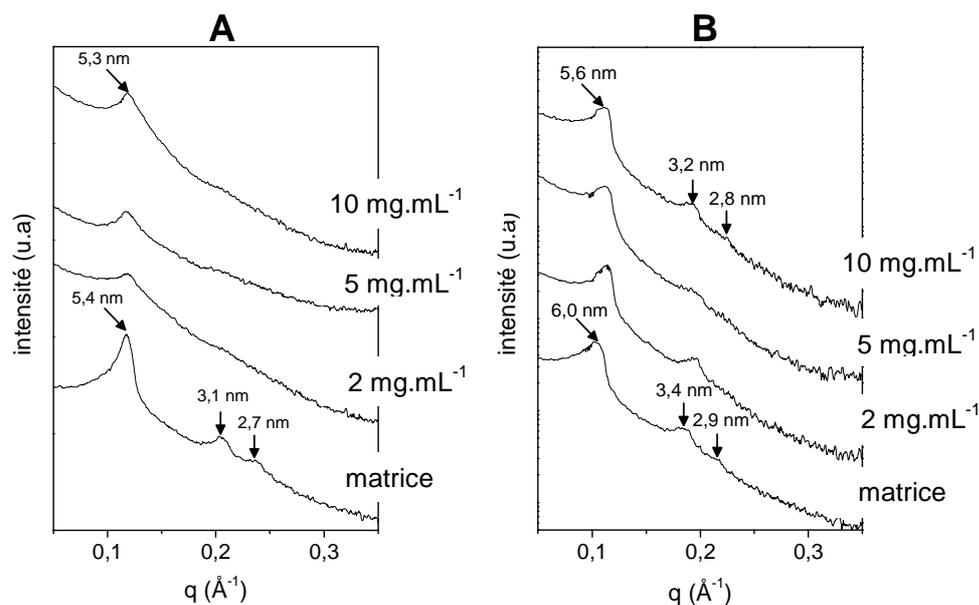
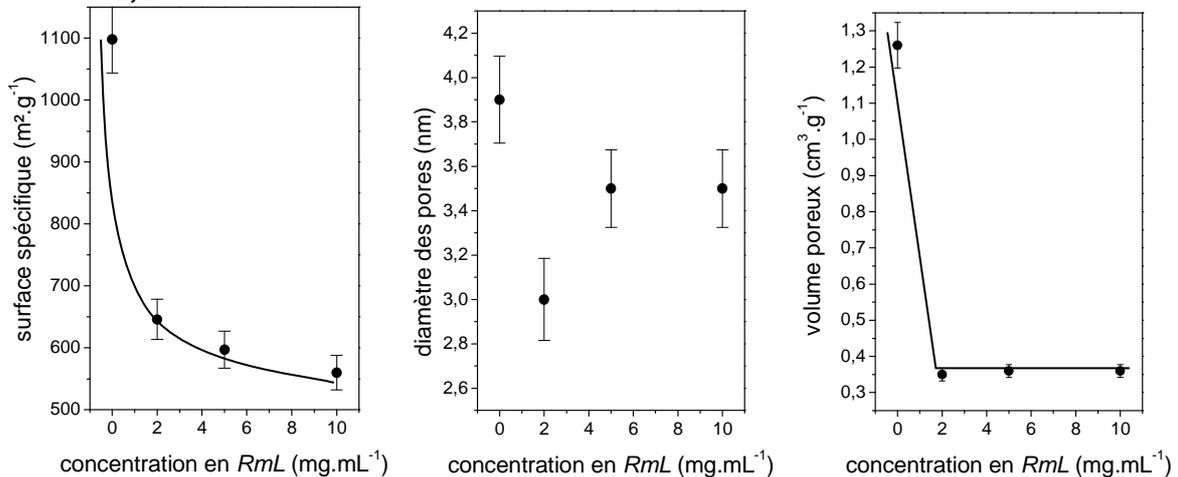


Figure V-6 : Diffractogrammes SAXS des matrices (A) $3,8$ et (B) $5,7 \text{ nm}$ après immobilisation de la lipase à partir de solutions à différentes concentrations en enzyme.

La Figure V-7 présente l'évolution de la surface spécifique, du diamètre des pores ainsi que celle du volume poreux des deux matrices en fonction de la concentration en lipase dans la solution tampon. Pour la matrice $5,7 \text{ nm}$, l'immobilisation de l'enzyme conduit à une diminution de la surface spécifique de 900 à $665 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ lorsque la concentration en lipase varie de 0 à $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Les diffractogrammes SAXS ayant montré que la structure n'est pas

modifiée en fonction de la concentration en lipase utilisée (Figure V-6B), la diminution de la surface spécifique peut donc être reliée à l'adsorption de l'enzyme sur le support. La diminution à la fois, du diamètre des pores et du volume poreux de respectivement 5,7 à 5,3 nm et de 1,46 à 1,16 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ vient appuyer cette hypothèse. Concernant le matériau ayant subi le traitement hydrothermal à 80°C, le diamètre des pores ainsi que le volume poreux demeurent constants, respectivement égaux à 3,5 nm et 0,36 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, lorsque la concentration en lipase augmente. Ces résultats semblent donc être associés à l'effondrement de la structure mise en évidence par diffraction des rayons X et non pas à la présence de l'enzyme. D'ailleurs, une perte de la structure a été révélée lorsque cette matrice est immergée dans la solution tampon en absence d'enzyme pendant deux heures.

Matrice 3,8 nm



Matrice 5,7 nm

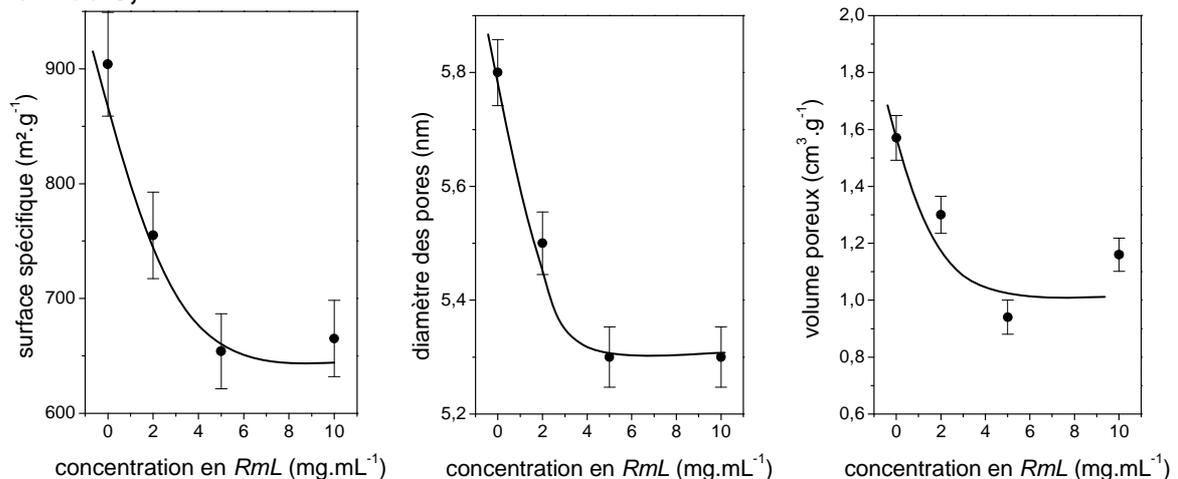


Figure V-7 : Evolution de la surface spécifique, du diamètre des pores et du volume poreux des matrices 3,8 et 5,7 nm en fonction de la concentration en lipase dans la solution tampon.

Les analyses d'adsorption d'azote des matrices après leur immersion dans la solution enzymatique mettent en évidence une modification des propriétés texturales des matériaux reliée à l'adsorption de l'enzyme sur le support ou à un effondrement de la structure. Afin de confirmer la présence de la lipase sur les matériaux, nous avons effectué des expériences de spectroscopie infrarouge.

1.2. Mise en évidence de l'adsorption et dosage de l'enzyme

La spectroscopie infrarouge permet la détection directe de l'adsorption de la lipase par la présence sur les spectres des bandes d'absorption caractéristiques des vibrations des groupements peptidiques de la protéine dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 1200 et 1900 cm^{-1} .²²⁶ La bande d'élongation des liaisons C=O (amide I) des groupements carboxyliques est observée aux alentours de 1600-1700 cm^{-1} . La bande amide II correspondant à la déformation angulaire de la liaison N-H avec la contribution de l'élongation C-N est située entre 1510 et 1580 cm^{-1} . Les absorptions de plus faibles intensités apparaissant entre 1200 et 1460 cm^{-1} sont attribuées à la déformation des liaisons N-H et aux élongations des liaisons C-C $_{\alpha}$ et C-N (amide III). Enfin, les bandes amide A (élongation N-H) et amide B (élongation N-H en résonance de Fermi avec la bande amide II) peuvent être observées à des nombres d'onde supérieurs à 3000 cm^{-1} . Avant analyse, les échantillons ont subi un dégazage sous vide afin d'éliminer l'eau physisorbée sur les matériaux. Les bandes d'absorption de l'eau présentes vers 1630 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} peuvent en effet gêner l'observation des vibrations des groupements peptidiques de la protéine et du réseau de silice.

Les spectres IRTF des matrices avant et après l'étape d'immobilisation pour différentes concentrations en lipase dans la solution tampon sont donnés sur la Figure V-8 pour le matériau dont la taille pore est de 5,7 nm. Une évolution similaire des spectres est observée lorsque l'immobilisation est effectuée sur la matrice 3,8 nm.

La présence de l'enzyme est clairement mise en évidence par l'apparition des bandes situées à 1652, 1460 et 1352 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations amide I et amide III de la protéine. Les bandes amide II (1528 cm^{-1}) et amide A (3333 cm^{-1}) confirment l'adsorption de la lipase sur le support. D'après la Figure V-8, il apparaît que l'intensité ainsi que l'aire des bandes caractéristiques de l'enzyme augmentent en fonction de la concentration en lipase de la solution tampon.

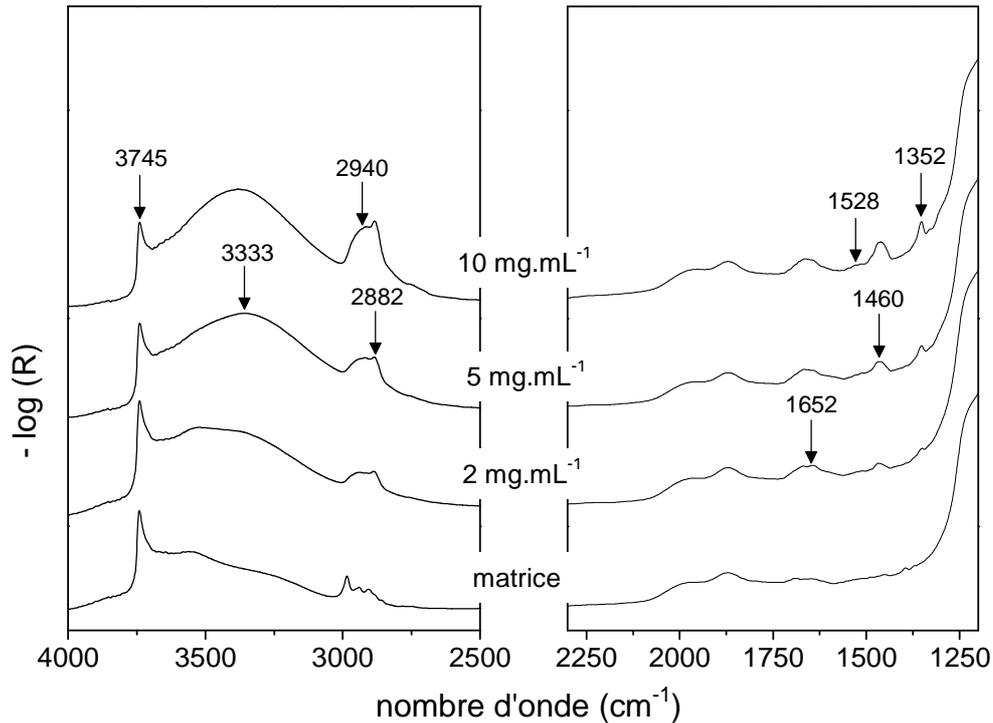


Figure V-8 : Spectres infrarouges des matrices 5,7 nm avant et après immersion dans des solutions tampons de concentrations en enzyme égales à 2, 5 et 10 mg.mL⁻¹.

L'évolution de l'aire de la bande amide III à 1460 cm⁻¹ a été utilisée afin de déterminer la quantité de lipase réellement adsorbée sur le support. La méthode Bradford,²²⁷ classiquement utilisée pour doser les enzymes par des mesures colorimétriques n'est pas applicable dans ce cas, car elle ne peut être utilisée qu'en solution. Nous avons tout d'abord effectué des mesures en dispersant mécaniquement une quantité de lipase connue (2 à 12 mg) dans 100 mg de silice, afin de relier l'aire de cette bande à un taux d'enzyme présent dans l'échantillon. La droite d'étalonnage obtenue est présentée sur la Figure V-9.

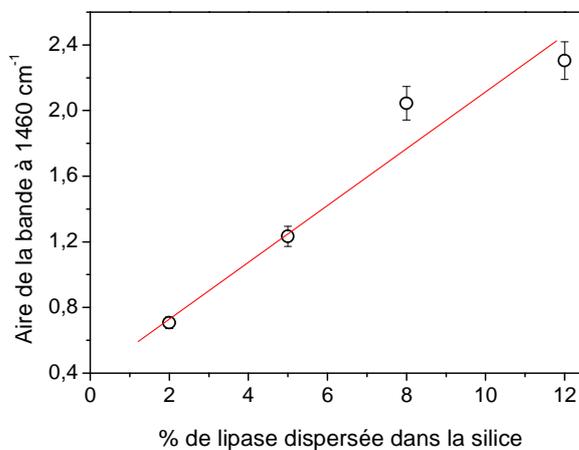


Figure V-9 : Droite d'étalonnage : aire de la bande amide III observée à 1460 cm⁻¹ en fonction du pourcentage pondéral en lipase dispersée dans la silice.

La Figure V-10 présente la quantité de lipase adsorbée sur les deux matrices en fonction de la concentration en enzyme de la solution tampon et déterminée à partir de la droite d'étalonnage. Cette quantité augmente linéairement en fonction de la concentration en enzyme et les taux immobilisés sont du même ordre de grandeur pour les deux supports.

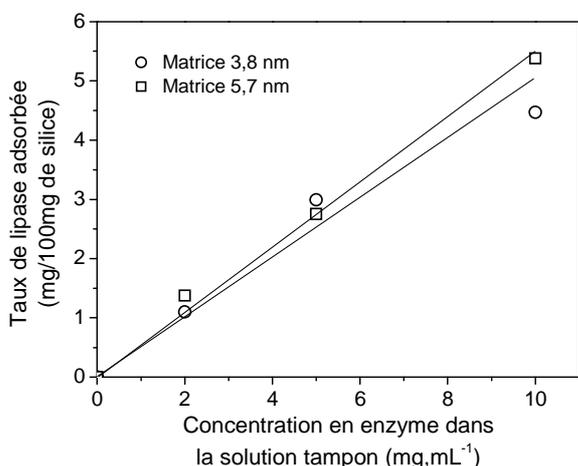


Figure V-10 Taux de lipase adsorbée en fonction de la concentration en enzyme dans la solution tampon.

Les proportions en enzyme dans les biocatalyseurs obtenus (matrice de silice + lipase) sont présentées dans le Tableau V-2.

[<i>RmL</i>] mg.mL ⁻¹	% maximum d'enzyme adsorbable	matrice 3,8 nm		matrice 5,7 nm	
		% <i>RmL</i> dans le système final	% de <i>RmL</i> adsorbée	% <i>RmL</i> dans le système final	% de <i>RmL</i> adsorbée
2	4	1,1	27,5	1,4	35
5	10	2,9	29	2,8	28
10	20	4,5	22,5	5,4	27

Tableau V-2 : Proportion en lipase adsorbée dans le biocatalyseur final pour les deux supports.

Pour chaque système, le pourcentage d'enzyme adsorbée est d'environ 30 % de la quantité de lipase présente dans la solution tampon, le reste demeurant dans le surnageant.

L'adsorption de la lipase sur la matrice de silice est également mise en évidence par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption située à 3741 cm⁻¹, qui correspond aux groupements silanols libres du réseau de silice.

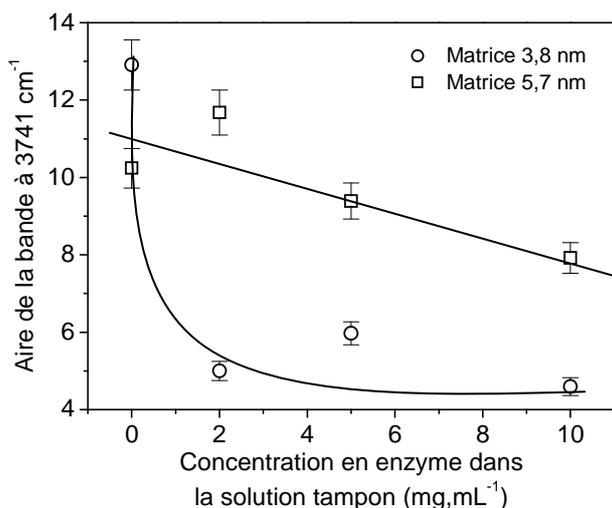
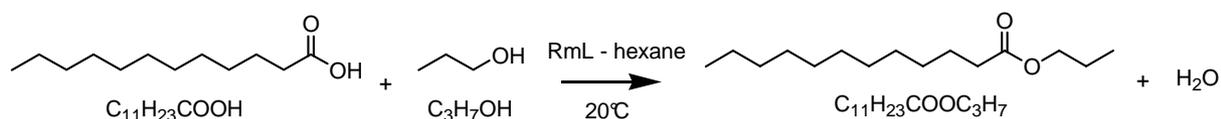


Figure V-11 : Evolution de l'aire de la bande à 3741 cm^{-1} (silanols libres) en fonction de la concentration en enzyme dans la solution tampon pour les deux matrices 3,8 et 5,7 nm.

D'après la Figure V-11, l'évolution de l'aire de cette bande varie selon la matrice utilisée. Pour le support préparé à 100°C avec une taille de pore de 5,7 nm, la quantité de groupements silanols libres diminue progressivement en fonction de la concentration en enzyme ; ce qui correspond à une adsorption progressive de la lipase sur ces groupements. A l'opposé, dans le cas de la matrice préparée à 80°C qui a un diamètre de pores de 3,8 nm, la quantité de silanols libres chute dès que la concentration en enzyme est de $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Cette quantité reste ensuite constante lorsque la quantité d'enzyme augmente ; ce qui peut être relié à l'effondrement de la structure.

C.2. Activité du biocatalyseur

Une fois l'adsorption de l'enzyme confirmée, il est important de vérifier que son activité catalytique est conservée. Pour cela, l'activité de la lipase immobilisée est examinée en testant sa capacité à catalyser la réaction d'estérification de l'acide laurique en présence de 1-propanol dans l'hexane.



Pour cela, $75\mu\text{L}$ de 1-propanol (100 mM) est ajouté à une solution contenant 0,2 g d'acide laurique (100 mM) solubilisé dans 10 mL d'hexane. L'addition de la matrice de silice contenant l'enzyme immobilisée détermine le temps 0 de la réaction. Le système est ensuite laissé sous agitation douce à température ambiante. A des intervalles de temps définis, $1\mu\text{L}$

est prélevé du mélange réactionnel et est analysé par chromatographie gazeuse. Le chromatogramme typique de ce mélange est représenté sur la Figure V-12. Il est composé de trois pics distincts correspondant respectivement à l'hexane et l'alcool (temps de rétention = 0,8 min), à l'acide laurique ($t_r=1,52$ min) et à l'ester ($t_r=1,92$ min).

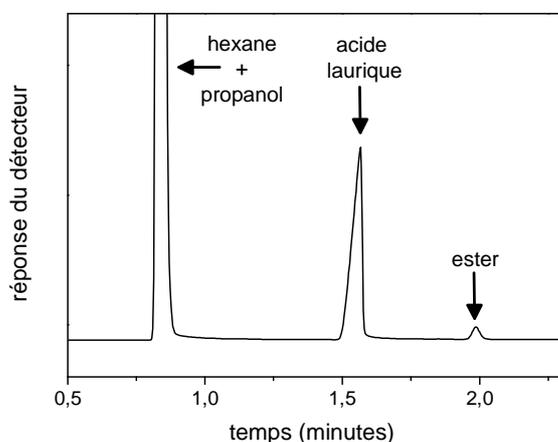


Figure V-12 : Chromatogramme typique du mélange réactionnel.

Les valeurs des aires sous pics permettent de calculer le pourcentage d'ester formé grâce à la

$$\text{relation : } \% \text{ ester} = \frac{A_{\text{ester}}}{A_{\text{ester}} + A_{\text{ac laurique}}} * 100$$

Le profil de la réaction d'estérification catalysée par la lipase immobilisée sur la matrice 3,8 nm est présenté sur la Figure V-13. La conversion maximale atteint 96 % en 45 heures.

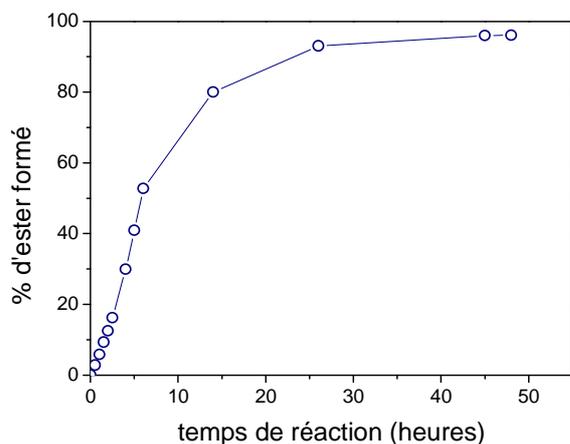


Figure V-13 : Profil de la réaction d'estérification de l'acide laurique en présence de 1-propanol à 25°C catalysées par la lipase immobilisée sur la matrice 3,8 nm à partir d'une solution à 2 mg.mL⁻¹ de lipase.

L'activité de l'enzyme immobilisée est déduite de la valeur de la vitesse initiale de la réaction d'estérification (Figure V-14). Les vitesses de réaction sont du même ordre [6,3 et 6,1 mmol.h⁻¹ pour 100 mg de biocatalyseur (silice + lipase adsorbée)] pour les deux supports. Ces valeurs ont été déterminées à partir de cinq expériences identiques, afin de tester la reproductibilité de la réaction et l'erreur est estimée à 10 %.

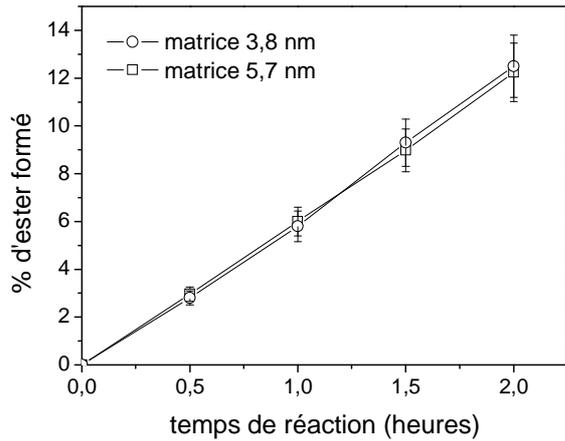


Figure V-14 : Pourcentage d'ester formé dans les premières heures de la réaction d'estérification et vitesses initiales lorsque la lipase est immobilisée sur les matrices 3,8 et 5,7 nm.

L'effet de la quantité d'enzyme immobilisée a été étudié en utilisant 100 mg de biocatalyseur obtenu à partir de solutions à différentes concentrations en lipase, contenant donc différentes quantités d'enzyme adsorbée.

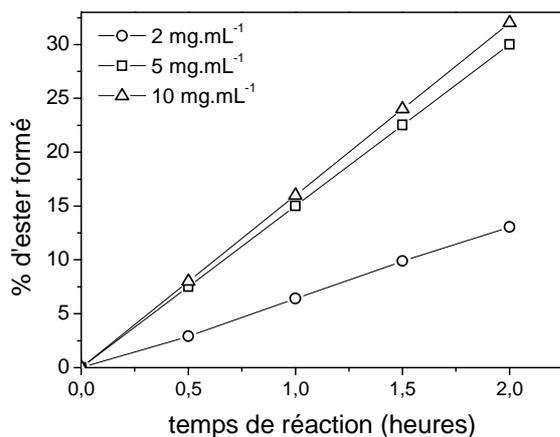


Figure V-15 : Evolution de la vitesse initiale de la réaction d'estérification en fonction de la concentration en lipase dans la solution tampon pour la matrice 3,8 nm.

La vitesse de la réaction d'estérification n'évolue pas de façon linéaire avec la quantité de lipase immobilisée. Ce résultat peut être expliqué par un empoisonnement du biocatalyseur, lorsque le taux de lipase adsorbée est élevé. Nous avons donc choisi, pour la suite de cette étude, d'utiliser les systèmes ayant la concentration en enzyme la plus faible, soit 1,1% et 1,4% de lipase, pour respectivement les matrices 3,8 et 5,7 nm et obtenues à partir des solutions à 2 mg.mL⁻¹.

L'influence de la quantité de biocatalyseur sur la vitesse d'estérification a été examinée avec la matrice 3,8 nm. Pour cela, une seule immobilisation a été effectuée, et après lavage et séchage, la matrice a été divisée en plusieurs lots de masses différentes et la réaction d'estérification a été effectuée dans 10 mL d'hexane avec chacun des lots. Les résultats donnés sur la Figure V-16 montrent que la vitesse de la réaction évolue de façon linéaire avec la masse de biocatalyseur utilisée.

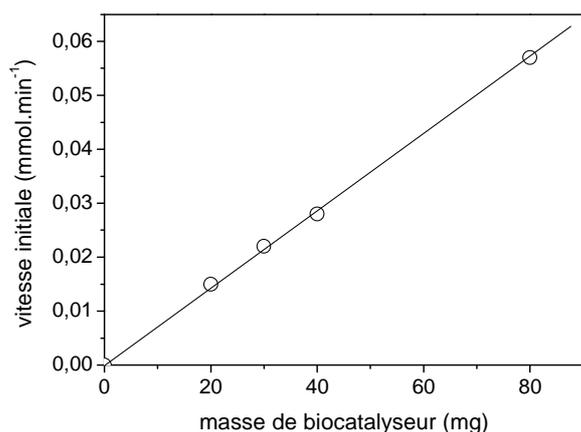


Figure V-16 : Effet de la variation de la quantité de biocatalyseur utilisée sur la vitesse de la réaction d'estérification.

Le fait que la vitesse de la réaction augmente de façon linéaire avec la quantité de biocatalyseur utilisée, selon une équation du premier ordre $v = k.[E]$, est en accord avec une réaction enzymatique cinétiquement contrôlée.²²⁸ Des résultats similaires ont été observés avec la lipase *Chromobacterium viscosium* immobilisée sur des organogels²²⁹ et avec la lipase *Mucor Miehei* immobilisée sur le même type de support.²³⁰ Il est de plus important de noter que la réaction d'estérification ne se fait pas en absence de lipase.

C.3. Stabilité du système

La stabilité du système en fonction du temps est une propriété intéressante pour son application dans un procédé industriel. Cette stabilité a été étudiée en stockant le biocatalyseur pendant quatre mois à 4°C après l'immobilisation. Chaque mois suivant l'adsorption de l'enzyme, 50 mg de biocatalyseur sont prélevés pour effectuer une réaction d'estérification et l'activité mesurée est comparée à celle obtenue lors de la première réaction effectuée tout de suite après immobilisation. Lorsque que la lipase est immobilisée sur la matrice 3,8 nm, l'activité de l'enzyme après quatre mois de stockage est égal à 47% de l'activité initiale (Figure V-17).

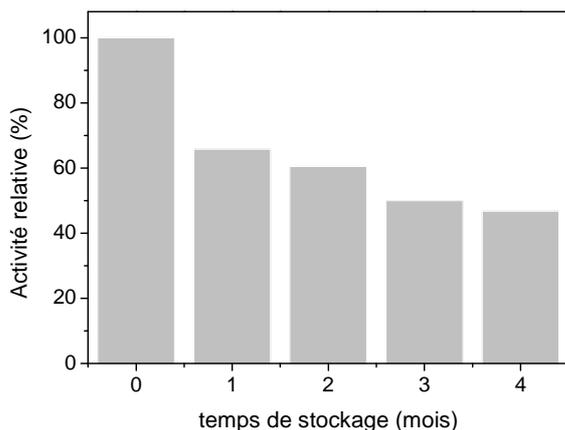


Figure V-17 : Stabilité de la lipase immobilisée sur la matrice 3,8 nm en fonction du temps de stockage à 4°C.

C.4. Réutilisations

Un des avantages de l'immobilisation d'enzyme sur support solide est la possibilité de séparer facilement le biocatalyseur du milieu réactionnel afin de le réutiliser. Une réutilisation éventuelle du système est un facteur déterminant pour son emploi dans un procédé industriel. Nous avons donc testé la capacité de réutilisation de la lipase immobilisée sur les deux matrices.

Après deux heures de réaction, le solide est lavé à l'hexane sous Buchner (3 fois 5 mL) et est ensuite réutilisé pour effectuer une nouvelle estérification de l'acide laurique en présence de propanol dans l'hexane.

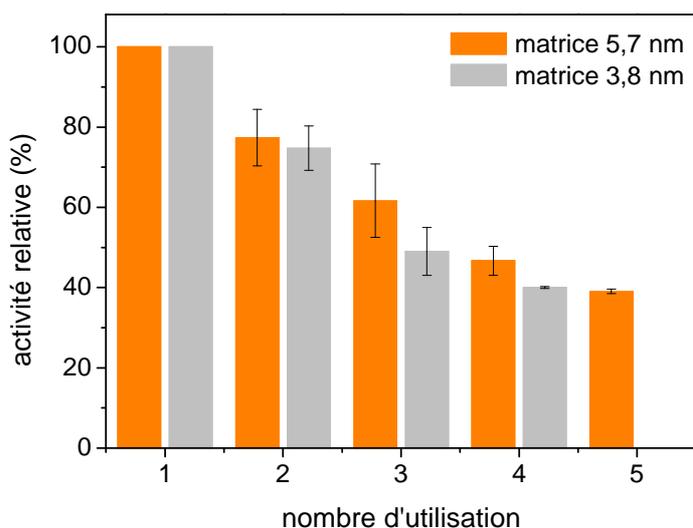


Figure V-18 : Activité relative du biocatalyseur en fonction du nombre d'utilisation.

D'après la Figure V-18, l'enzyme conserve partiellement son activité. La vitesse de la formation de l'ester diminue de 60% après quatre utilisations du biocatalyseur à base de la matrice 3,8 nm. Avec la matrice 5,7 nm, la perte d'activité est plus faible (environ 50% après

quatre réactions) et une cinquième utilisation est toujours possible. Les barres d'erreur ont été déterminées à partir de trois lots identiques, avec lesquels les réactions ont été effectuées en parallèle. Les propriétés des matrices ne sont pas affectées lors des réutilisations successives. Comme le montre la Figure V-19, une fois l'étape d'immobilisation passée, les caractéristiques structurales et texturales restent inchangées.

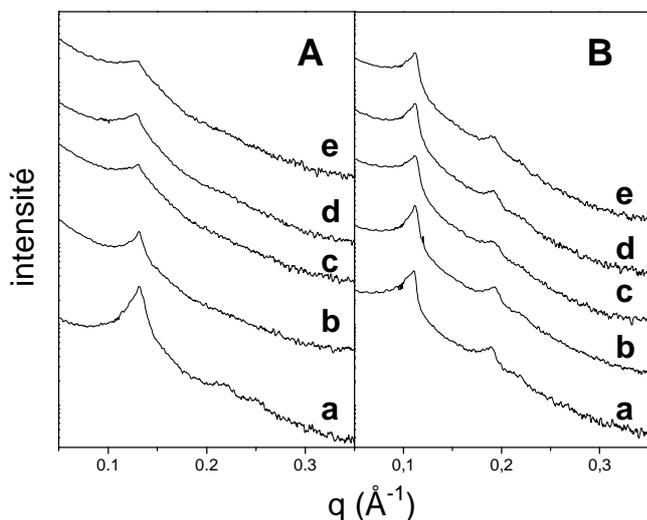


Figure V-19 : Diffractogrammes SAXS des matrices: (A) 3,8nm ; (B) 5,7 nm en fonction de l'étape d'utilisation: (a) avant immobilisation (b) après immobilisation ; (c) 1^{ère} ; (d) 2^{ème} et (e) 3^{ème} utilisation.

V.D. Discussion

Selon les résultats obtenus, les conditions de synthèse des matériaux mésoporeux ont une influence sur les propriétés du support après l'immobilisation de la lipase. Alors que la structure des matrices préparées à 100°C n'est pas affectée, une perte de l'organisation de la matrice ayant subi le traitement hydrothermal à 80°C est observée après l'étape d'immobilisation de l'enzyme. Cette désorganisation du réseau poreux est à mettre en relation avec la faible stabilité de cette matrice (*cf.* chapitre IV), en témoignent les analyses texturales. Pour ce matériau, la surface spécifique ainsi que le volume poreux chutent après l'immobilisation, quelle que soit la concentration en enzyme dans la solution tampon. En revanche, la matrice 5,7 nm, préparée à 100°C, conserve sa structure et la surface spécifique n'est pas modifiée, tandis que le diamètre des pores et le volume poreux diminuent progressivement en fonction de la quantité d'enzyme adsorbée, tout comme le taux de silanols libres déterminé par spectroscopie infrarouge. Ces observations, en tenant compte de la taille de l'enzyme qui est d'environ 4,5 nm, montrent que l'enzyme pénètre sûrement dans les pores de la matrice 5,7 nm. Concernant la matrice 3,8 nm, aucune variation du diamètre des pores, du volume poreux et du taux de silanols libres n'est enregistrée, lorsque la quantité d'enzyme

adsorbée augmente. Nous pouvons donc en conclure que pour ce support, l'enzyme ne pénètre pas facilement dans les pores du matériau et est donc essentiellement adsorbée à la surface des particules de silice. Cependant, le fait que l'enzyme reste adsorbée sur le support après les lavages effectués suite à l'immobilisation (trois fois à l'eau et une fois à l'acétone), prouve que les interactions entre la lipase et la matrice sont fortes.

Les tests d'activité effectués en utilisant la réaction modèle d'estérification entre l'acide laurique et le propanol attestent que la lipase conserve sa capacité catalytique après son immobilisation sur les matrices mésoporeuses. La formation de l'ester est relativement rapide (5,7 et 4,4 mmol.h⁻¹ par mg d'enzyme pour, respectivement les matrices 3,8 et 5,7 nm), comparée aux données de la littérature concernant d'autres systèmes. Par exemple, la réaction d'estérification entre la tributyrine et l'heptanol dans l'hexane catalysée par la lipase *Mucor sp.* est plus lente, puisque la vitesse initiale est seulement de 0,31 μmol.h⁻¹ par mg d'enzyme.²³¹ De plus, l'encapsulation de la lipase *Candida Antartica*, par un processus sol-gel conduit à la formation d'un biocatalyseur qui ne présente presque aucune activité vis-à-vis de la réaction de l'acide caprylique avec le n-octanol.²³²

Les matériaux mésoporeux permettent donc d'obtenir des catalyseurs qui présentent une réactivité élevée et des taux de conversion importants, puisqu'il est ici de 90 %. Reis *et al.* ont obtenu un résultat similaire avec l'estérification de l'acide caprylique catalysée par la lipase *Mucor Miehei* immobilisée sur des MCM-41.²³³

Par comparaison avec notre système, lorsque la *RmL* est encapsulée dans des microémulsions emprisonnées dans un organogel, la réaction d'estérification est catalysée à des vitesses de réactions similaires,¹⁹³ alors que emprisonnées dans des gels de cellulose, les vitesses sont plus élevées.¹⁹⁶ Malgré tout, l'immobilisation de l'enzyme dans des matériaux mésoporeux conduit à l'obtention d'un système plus stable dans le temps que ceux à base de gels.

L'influence de la taille des pores et de l'état de surface des matériaux mésoporeux sur le taux d'immobilisation de l'enzyme peut être discutée en comparant les résultats obtenus avec les deux matrices. Pour les deux matériaux, les taux de lipase immobilisée sont similaires, ce qui conduit à des activités équivalentes. Dans le cas de la matrice 3,8 nm, le diamètre des pores étant inférieur à la taille de la lipase, l'enzyme s'adsorbe essentiellement à la surface externe du matériau. En revanche, le diamètre des pores plus important de la matrice 5,7 nm permet à l'enzyme d'accéder à l'intérieur du réseau poreux. Toutefois, le taux de silanols libres étant plus faible que pour la matrice 3,8 nm, le nombre de sites de fixation pour l'enzyme est réduit.

Par conséquent, le taux de lipase immobilisée et donc les vitesses de réaction, sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec la matrice 3,8 nm.

L'avantage de l'immobilisation de l'enzyme à l'intérieur du réseau poreux plutôt qu'à la surface externe des particules de silice, est démontré avec les tests de réutilisation du biocatalyseur. Le système enzymatique a pu être réutilisé quatre fois lorsque la lipase est adsorbée sur la matrice 3,8 nm et 5 fois avec le matériau de taille de pore 5,7 nm. Bien que dans les deux cas, la réutilisation est accompagnée d'une perte de l'activité du catalyseur de 60%, la matrice présentant la porosité la plus importante semble permettre une meilleure réutilisation. Ce résultat corrobore l'idée que l'enzyme est effectivement immobilisée à l'intérieur des canaux de silice et est donc moins sensible à la dénaturation ou au relargage.

V.E. Immobilisation sur une matrice macro-mésoporeuse

L'immobilisation de la *RmL* sur une matrice macro-mésoporeuse dont la préparation a été développée au laboratoire⁹⁵ est en cours d'étude. Ce support est synthétisé à partir d'une émulsion de perfluorodécane (15%) dans l'eau stabilisée par le $R_7^F(EO)_8$. Les conditions de synthèse sont identiques à celles utilisées pour préparer la matrice 5,7 nm (pH 0,025 ; R = 0,5 ; traitement hydrothermal 24h ; 100°C). Les caractéristiques de ce support sont présentées sur la Figure V-20.

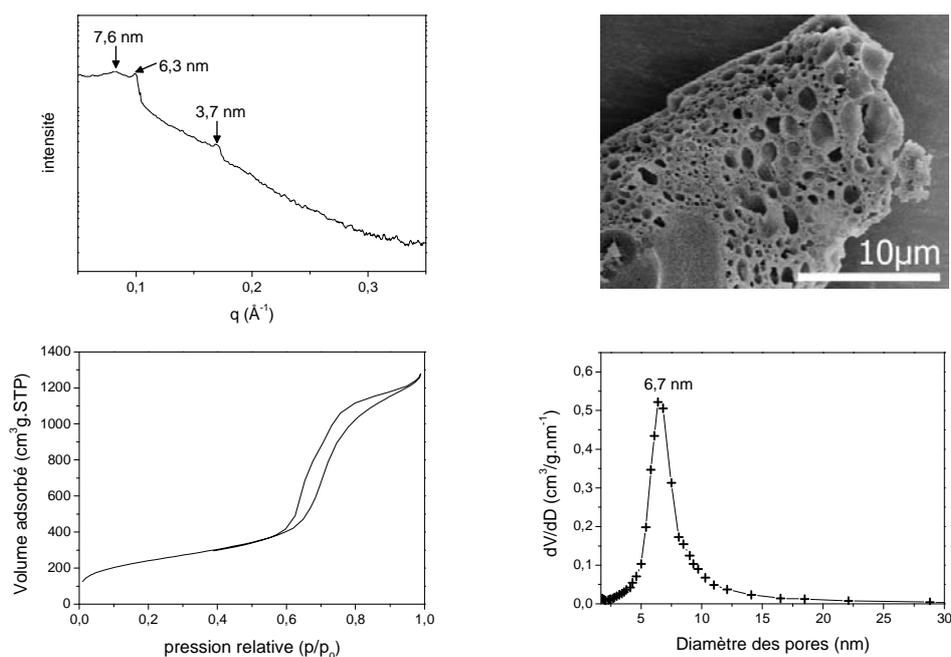


Figure V-20 : Diffractogramme SAXS, cliché MEB, isotherme d'adsorption/désorption d'azote et distribution de la taille des pores du matériau macro-mésoporeux.

D'après le diffractogramme SAXS, ce matériau semble présenter à la fois une structure hexagonale (raies de diffraction à 6,3 et 3,7 nm) et un arrangement vermiforme des canaux de silice (raie large à 7,6 nm). La présence des macropores dont la taille est comprise entre 1 et 2 μm est mise en évidence par microscopie électronique à balayage. Les analyses texturales conduisent à une taille de pore de 6,7 nm, à une surface spécifique d'environ $860 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ainsi qu'à un volume poreux important égal à $1,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. L'utilisation de ce système pour catalyser la réaction d'estérification de l'acide laurique en présence de propanol donne une vitesse de réaction plus de trois fois supérieure ($21,4 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$) à celle obtenue avec la matrice 5,7 nm ($6,1 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$) pour 100 mg de biocatalyseur lorsque l'adsorption est effectuée à partir d'une solution enzymatique à $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ en lipase (Figure V-21).

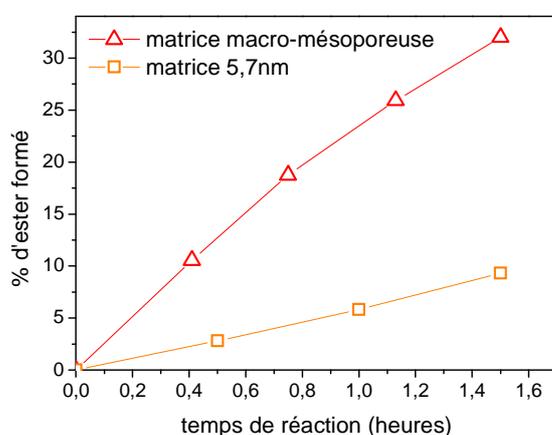


Figure V-21 : Pourcentage d'ester formé en fonction du temps de réaction pour la lipase immobilisée sur la matrice macro-mésoporeuse et sur la matrice 5,7 nm pour 100 mg de biocatalyseur.

Cette différence peut être expliquée par un taux d'enzyme immobilisée supérieur à ceux obtenus avec les matrices mésoporeuses. En effet, la taille plus importante des mésopores (6,7 nm) ainsi que la présence des macropores favorise sans doute l'adsorption de l'enzyme. Le taux d'immobilisation est en cours de détermination.

Conclusion	207
Perspectives.....	211
Annexes	215
Annexe 1 : Tensioactifs utilisés	215
Annexe 2 : Calcul des paramètres structuraux des phases cristal liquide....	216
Annexe 3 : Diagramme de phase du système $R_{18-1}^H(EO)_{10}/eau$	220
Annexe 4 : Diffusion de rayonnements	221
Annexe 5 : Liste des publications	225
Références Bibliographiques.....	227

Conclusion

Le premier objectif de ce travail a été d'établir des relations entre les propriétés de tensioactifs non ioniques fluorés et hydrogénés et les caractéristiques structurales et texturales des matériaux mésoporeux. Pour cela, de nombreux systèmes binaires, ternaires et mixtes, en présence éventuelle d'additif, ont été étudiés. Ainsi, l'influence de la position de la courbe de point de trouble sur l'organisation des matériaux mésoporeux a été mise en évidence. En effet, l'ajout d'un sel à effet "salting in" dans le système $C_7F_{15}C_2H_4(OC_2H_4)_8OH$ /eau qui présente une courbe de solubilisation à basse température, a permis d'augmenter la température de démixtion de la solution micellaire et de préparer des matériaux mésoporeux organisés alors que le même système sans additif conduit à des composés vermiformes. L'effet de la proximité de la température à laquelle est ajoutée la source de silice et de la température de point de trouble du système a été confirmée par l'ajout d'un sel à effet "salting out" aux systèmes $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ /eau et $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$ /eau. Le déplacement de leurs courbes de solubilisation vers de plus basses températures entraîne effectivement une déstructuration des matériaux mésoporeux. Toutefois, l'utilisation de certains tensioactifs, que ce soit hydrogéné ou fluoré, qui forment des micelles dans l'eau sans présence de courbe de point de trouble ne permet pas d'obtenir une organisation régulière des canaux de silice. En référence à la littérature, nous avons considéré le rapport des volumes molaires hydrophile et hydrophobe (V_A/V_B). C'est ainsi qu'en choisissant judicieusement un composé hydrogéné de façon à diminuer le rapport V_A/V_B global du système, lorsque ce dernier est ajouté au tensioactif fluoré, des matériaux de structure hexagonale ont été préparés. Une tentative de généralisation a ensuite été engagée en utilisant un grand nombre de systèmes mixtes fluoré/hydrogéné, fluoré/fluoré et hydrogéné/hydrogéné. Dans les conditions de synthèse choisies, des matériaux de structure hexagonale sont obtenus pour une gamme de rapport V_A/V_B comprise entre 0,96 et 1,78 et cette gamme est indépendante de la nature fluorée ou hydrogénée des composés.

La particularité des systèmes $R_8^F(EO)_9$ /eau et $R_7^F(EO)_8$ /eau qui forment tous deux des micelles dans l'eau, mais qui conduisent à des matériaux organisés pour le premier et non organisés pour le second, a été exploitée pour engager une étude structurale approfondie des micelles par diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles. Il apparaît que ce sont les micelles les plus sphériques qui permettent de préparer des silices mésoporeuses

organisées, des micelles allongées étant obtenues avec le système qui comporte une courbe de point de trouble. En complément, le suivi *in situ* par SAXS de la formation de la mésophase hybride du système à base de $R_8^F(EO)_9$, montre qu'une transition micelles sphériques à cylindriques est induite par l'ajout de la source de silice avant la formation du réseau hexagonal. Cette transition déjà mise en évidence avec d'autres systèmes semble donc pré-requis pour la formation de la mésophase hybride hexagonale. Quant à la structure des micelles dans l'eau, nous ne sommes pas assurés que la présence de micelles sphériques favorise la formation de matériaux mésoporeux organisés.

L'étude de l'influence des conditions de préparation des matériaux en utilisant un tensioactif choisi en fonction des critères établis, a été ensuite explorée en examinant notamment les conditions de traitement hydrothermal, la quantité de silice ainsi que le pH de la solution micellaire. L'ensemble des données acquises montre que ces paramètres n'ont pas tous le même poids et agissent de façon différente. En effet, pour obtenir des matériaux mésoporeux organisés, une durée minimale de traitement hydrothermal est nécessaire et une augmentation de cette durée conduit, tout comme l'augmentation de la température, à un accroissement de la taille des pores ainsi qu'à une déstructuration du réseau de silice. L'organisation des matériaux est apparue optimale pour des pH très acides et une quantité de silice correspondant à un rapport molaire tensioactif/TMOS égal à 0,5. L'utilisation d'un plan d'expériences a permis à la fois de confirmer les tendances révélées avec l'étude systématique et de modéliser le système à partir d'équations établies sur la base des différents paramètres de synthèse et en prenant en compte les effets d'interaction entre ces paramètres. Le modèle obtenu supporte les prévisions relatives à plusieurs grandeurs, telles que la surface spécifique, le diamètre de pores et le volume poreux, avec une erreur ne dépassant pas 15%. L'étude de la stabilité hydrothermale des matériaux en fonction de la température de traitement hydrothermal a démontré qu'une température de traitement élevée augmente sensiblement la stabilité des silices mésoporeuses. Ce phénomène est relié à une meilleure condensation du réseau silicaté lorsque le traitement est effectué à haute température. L'avantage des tensioactifs fluorés par rapport à leurs analogues hydrogénés a ainsi été confirmé. En effet, leur stabilité thermique élevée permet d'effectuer le traitement hydrothermal à plus haute température qu'avec les tensioactifs hydrogénés analogues, ce qui est une propriété importante pour obtenir des matériaux résistants.

Enfin, la dernière partie de ce travail a été consacrée à l'utilisation des matériaux mésoporeux comme support pour l'immobilisation d'une lipase par adsorption physique. Les résultats obtenus avec deux matrices préparées dans des conditions très différentes ont montré l'influence des conditions de synthèse du matériau sur l'activité de l'enzyme. En effet, la matrice préparée à 80°C présente une faible stabilité et la structure est altérée lors de l'étape d'immobilisation. Dans ce cas, l'enzyme est adsorbée majoritairement à la surface du matériau. En revanche, l'organisation des matériaux préparés à 100°C est conservée après l'immobilisation de la lipase, mais le taux de groupements silanols libres présents à la surface du matériau et servant de sites de fixation à l'enzyme est plus faible. Cependant, grâce à la bonne résistance hydrothermale de ces composés, la porosité est maintenue et une quantité équivalente de lipase a été immobilisée. L'activité de l'enzyme est conservée après l'étape d'adsorption. De plus, il est possible de réutiliser plusieurs fois le biocatalyseur, même si l'activité de l'enzyme diminue progressivement après chaque réaction. Enfin, selon les premières expériences effectuées, l'utilisation d'une matrice macro-mésoporeuse comme support pour l'adsorption d'enzyme semble être prometteuse.

Perspectives

Les tensioactifs de type polyoxyéthylène alkyl éther conduisent à des matériaux dont la taille des pores est comprise généralement entre 2 et 7 nm. L'utilisation de copolymères à blocs (PEO-PPO-PEO) (Pluronic) permet d'augmenter cette taille jusqu'à plus de 9 nm. Toutefois, cette porosité est insuffisante pour l'immobilisation de certaines macromolécules à l'intérieur des canaux de silice. Dans le but d'obtenir des matériaux à plus larges pores, nous avons débuté l'étude de copolymères à blocs composés d'une tête polaire polyglycérulée et d'une partie hydrophobe à motifs polyoxypropyléniques (Figure P-1). Ces composés amphiphiles sont synthétisés par l'équipe de Vladislav Istratov de l'institut A. N. Nesmeyanov de Moscou. Nous présentons ici les premiers résultats obtenus avec le composé dont la tête polaire est constituée de motifs glycérols (masse molaire = 500 g.mol⁻¹) et dont la chaîne hydrophobe est formée par des motifs oxypropylènes noté 5G(PO10).

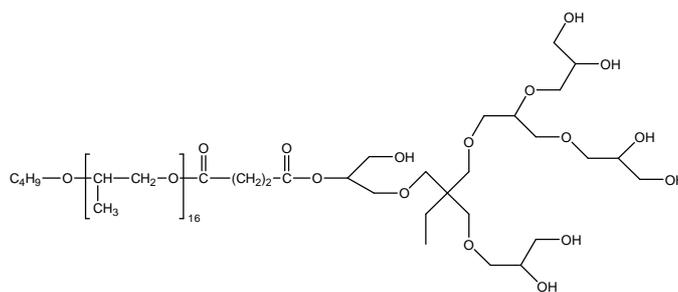


Figure P-1 : Structure moléculaire du copolymère à bloc étudié 5G(PO10).

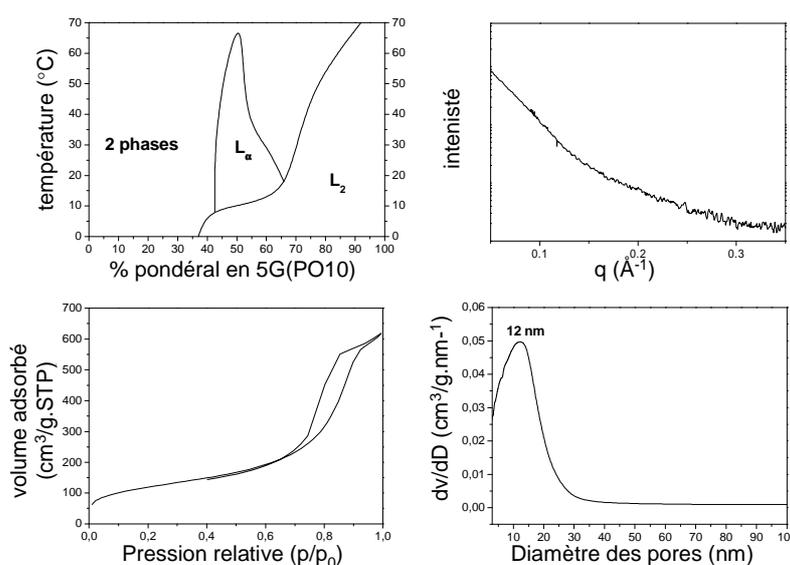


Figure P-2 : Diagramme de phase et caractéristiques des matériaux obtenus avec le 5G(PO10).

La présence exclusive, dans le diagramme de phase du composé 5G(PO10), d'un domaine de cristal liquide lamellaire et pour les fortes concentrations en tensioactif, de micelles inverses, témoigne du caractère hydrophobe de ce composé. Des matériaux ont néanmoins été préparés à partir du système biphasique qui existe dans le domaine riche en eau. La diffraction des rayons X aux petits angles des composés synthétisés montre l'absence d'organisation du réseau poreux. Toutefois, les analyses d'adsorption/désorption d'azote mettent en évidence une isotherme de type IV, une distribution de taille de pores centrée sur 12 nm et ainsi qu'une surface spécifique de $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il n'est pas exclu que la formation de ces mésopores soit induite par la présence de débris de phase lamellaire ou de vésicules. Ces hypothèses seront à explorer. Mais, pour préparer des matériaux mésoporeux organisés selon le mécanisme CTM, l'hydrophilie des composés devra être accrue afin d'être dans de bonnes conditions pour obtenir des micelles directes dans l'eau. Toutefois, la taille de pore élevée des silices obtenues avec l'amphiphile 5G(PO10) rend ce type de composé intéressant.

L'exploitation du système $\text{R}_6^{\text{F}}(\text{EO})_{11} / \text{R}_{18-1}^{\text{H}}(\text{EO})_{10} / \text{eau}$ qui conduit à des matériaux à deux tailles de pores, devrait permettre d'apporter des connaissances sur la formation des silices bimodales. Pour cela, il est nécessaire de maîtriser la structure des objets en solution et la diffusion des neutrons aux petits angles est une méthode de choix pour mettre en évidence l'existence éventuelle de deux types de micelles. Il peut aussi être envisagé de moduler sélectivement l'une des deux porosités de ces matériaux bimodaux par l'ajout d'agent gonflant hydrogéné ou fluoré. Par exemple, l'ajout d'une huile hydrogénée se solubilisant au cœur des micelles riches en tensioactif hydrogéné devrait permettre d'augmenter la taille des pores correspondant à l'empreinte de ces micelles. Cette stratégie de modulation de la double porosité d'un matériau bimodal a été récemment concrétisée par l'équipe de Rankin²³⁴, mais la corrélation avec la présence de réelles micelles mixtes n'a pas été démontrée.

L'étude préliminaire du suivi *in situ* de la formation de la mésophase hybride devrait être poursuivie et participerait à une meilleure compréhension du mécanisme CTM. Tout d'abord, il serait judicieux d'examiner la formation du réseau de silice lorsque le tensioactif utilisé ne permet pas d'obtenir des matériaux de structure hexagonale, notamment à cause de la proximité d'une courbe de point de trouble. L'influence du pH de la solution micellaire sur la vitesse de formation de la mésophase serait aussi intéressante à étudier.

L'étude de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques des matériaux mésoporeux doit être complétée. Dans ce sens, afin de déterminer la composition exacte du réseau inorganique, des expériences de RMN du solide, qui donnent accès au rapport Q_3/Q_4 relatif au taux de condensation de la silice, pourraient être réalisées.

Pour finir, l'étude de l'immobilisation de la lipase sur des matériaux mésoporeux a montré le potentiel de ce type de support. La réaction d'estérification entre l'acide laurique et le 1-propanol a permis de confirmer que l'enzyme conserve son activité après son adsorption sur le matériau mésoporeux. Il est désormais possible d'envisager l'étude de l'utilisation de ce système enzymatique pour la synthèse de produits à plus haute valeur ajoutée, tels que les esters issus d'acides phénoliques²³⁵ (Figure P-3). Ces composés présentent un intérêt biologique marqué de par leur activité anti-oxydante,²³⁶ anti-microbienne et/ou antiviral.²³⁷

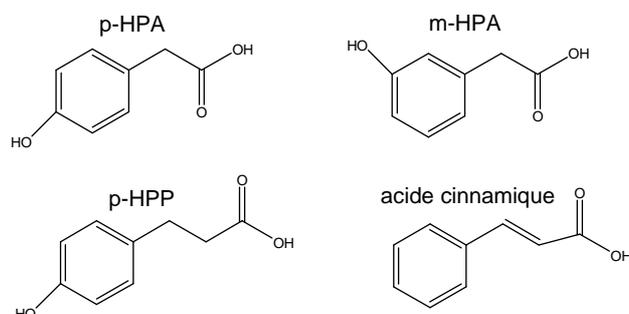


Figure P-3 : Structures moléculaires des acides phénoliques.

D'un autre point de vue, ce même type de système enzymatique peut être utilisé pour le développement d'une méthode alternative de préparation d'agro-diesel. En effet, la lipase est capable de catalyser la réaction de transestérification de triglycérides en ester d'huile végétale et en glycérol.

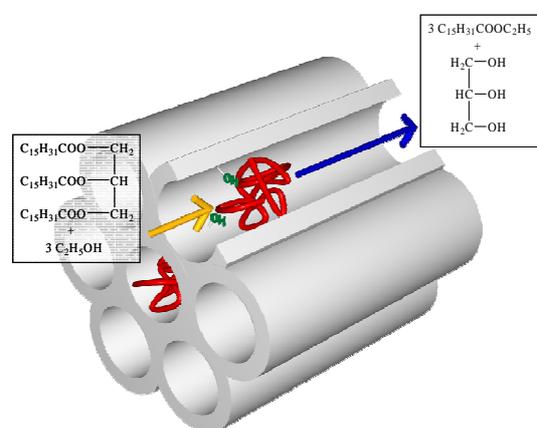


Figure P-4 : Représentation schématique du procédé de synthèse de biodiesel par la lipase immobilisée sur un matériau mésoporeux organisé.

Annexes

Annexe 1 : Tensioactifs utilisés : noms, formules, propriétés physico-chimiques et caractéristiques des matériaux mésoporeux.

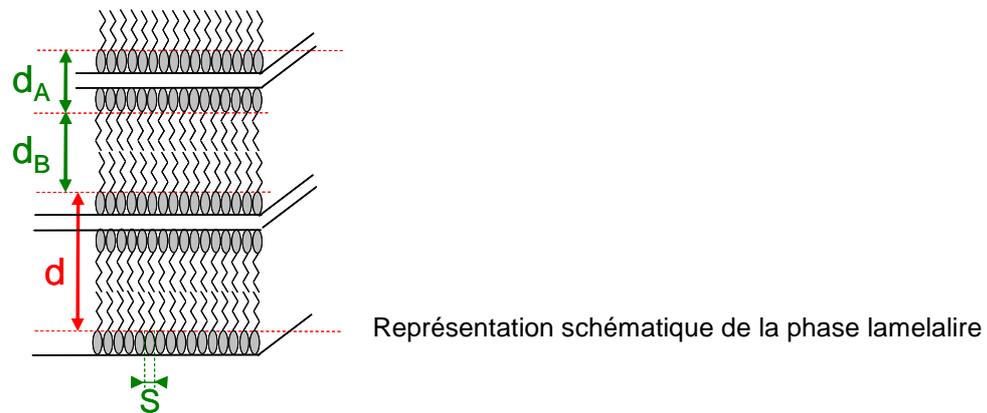
nom	formule	densité			masse molaire (g.mol ⁻¹)			volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)			
		d	d _A	d _B	M	M _A	M _B	V	V _A	V _B	V _A /V _B
R ₆ ^F (EO) ₁₁	CF ₃ (CF ₂) _{5,6} C ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) _{11,5} OH	1,24	1,1	1,5	902	525	379	727	477	253	1,89
R ₈ ^F (EO) ₉	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₉ OH	1,39	1,13	1,75	870	413	457	626	365	261	1,40
R ₇ ^F (EO) ₈	C ₇ F ₁₅ C ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₈ OH	1,35	1,13	1,6	744	347	397	551	307	248	1,24
R ₆ ^F (EO) ₅	CF ₃ (CF ₂) _{5,6} C ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₅ OH	1,3	1,12	1,5	638	281	357	491	251	238	0,90
R ₁₈₋₁ ^H (EO) ₁₀	C ₁₈ H ₃₅ (OC ₂ H ₄) ₁₀ OH	0,9	1,1	0,7	708	457	251	787	415	359	1,16
R ₁₂ ^H (EO) ₈	C _{12(70%)-14(30%)} H ₂₅₋₂₉ (OC ₂ H ₄) ₈ OH	1	1,09	0,85	546	369	177	546	339	208	1,63
R ₁₂ ^H (EO) ₁₂	C _{12(70%)-14(30%)} H ₂₅₋₂₉ (OC ₂ H ₄) ₁₂ OH	1	1,09	0,85	722	545	177	722	500	208	2,41

nom	comportement de phase				matériaux (10% - pH7 - 24h 80°C - R=0,5)	
	CMC (mol.L ⁻¹)	surface par tête polaire eau/air (Å ²)	phases formées	point de touble	structure	texture [S _{BET} (m ² .g ⁻¹) et Ø (nm)]
R ₆ ^F (EO) ₁₁	1,5.10 ⁻⁵	74	L ₁ -H ₁ -V ₁ - L ₂	> 100°C	vermiforme	1124 3,2
R ₈ ^F (EO) ₉	1,7.10 ⁻⁵	-	L ₁ -H ₁ -L _β - L ₂	> 100°C	hexagonale	985 4,1
R ₇ ^F (EO) ₈	2,2.10 ⁻⁵	50	L ₁ -L _α -L ₂	34°C - 1,5%	vermiforme	989 3,9
R ₆ ^F (EO) ₅	2.10 ⁻⁵	46	L ₁	-20°C - 1%	désordonnée	740 < 1,7
R ₁₈₋₁ ^H (EO) ₁₀	2,4.10 ⁻⁶	55	L ₁ -I ₁ -H ₁ - V ₁ -L _α -L ₂	75°C	hexagonale	1047 4,0
R ₁₂ ^H (EO) ₈	3,4.10 ⁻⁵	-	L ₁ -H ₁ -L _α - L ₂	72°C - 2,5%	hexagonale	765 3,4
R ₁₂ ^H (EO) ₁₂	1,7.10 ⁻⁵	71	L ₁ -I ₁ -H ₁ - L ₂	> 100°C	vermiforme	780 2,6

Annexe 2 : Calcul des paramètres structuraux des phases cristal liquide

1. Phase lamellaire

La phase lamellaire est définie comme une succession de bicouches planes, infinies et parallèles séparées par le milieu aqueux. Elle est caractérisée par des pics de diffractions dont les positions sont définies par $q_0, q_1 = 2 q_0, q_2, 3 q_0 \dots$



La première raie correspond à l'épaisseur de deux molécules de tensioactifs et du film d'eau.

Le volume de la partie polaire V'_A correspond au volume des têtes polaires V_A et de l'eau V_E :

$$V'_A = n \left(V_A + \frac{m_E \cdot M_{TA}}{M_E \cdot m_{TA}} \cdot V_E \right) \quad \text{pour une unité de masse de l'échantillon}$$

Le volume de la partie apolaire V'_B correspond au volume des parties hydrophobes V_B

$V'_B = n V_B$ avec n le nombre de moles de tensioactif dans un gramme de solution

Les parties polaires et apolaires sont en contact avec la même surface, on peut donc écrire :

$S_A = S_B$; sachant que pour un cylindre $S = V/d$ on a :

$$\frac{d_B}{d_A} = \frac{\text{volume de la partie apolaire}}{\text{volume de la partie polaire}} = \frac{n V_B}{n (V_A + \alpha V_E)} \quad \text{avec } \alpha = \text{nombre de molécules d'eau par molécule de TA}$$

$$\text{La surface par tête polaire } S \text{ vaut : } S = \frac{\text{surface de la partie polaire}}{\text{nombre de têtes situées à la surface}} = \frac{S_A}{n'}$$

Dans la partie polaire, le volume occupé par les têtes polaires est $n \cdot V_A$. Une tête polaire occupant un volume $\frac{V_A}{N}$, on a dans cette partie un nombre $n' = m_A \frac{N}{M_A}$ de têtes polaires

correspondant à deux surfaces identiques en vis-à-vis ; par conséquent, le nombre de molécules situées sur la surface considérée est :

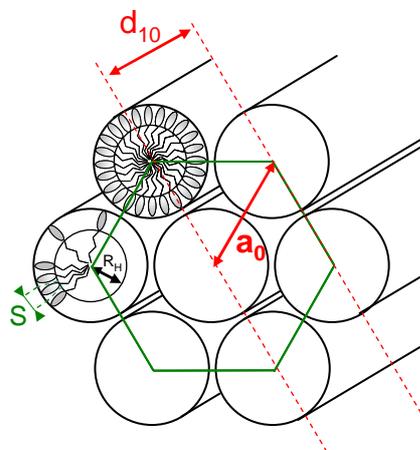
$$\frac{n'}{2} = m_A \cdot \frac{N}{2M_A} \quad \text{et} \quad S = \frac{\text{volume de la partie polaire}}{d_A} \cdot \frac{2M_A}{m_A \cdot N} = \frac{n(V_A + \alpha V_E)}{d_A} \cdot \frac{2M_A}{m_A \cdot N}$$

$$\text{Or } d = d_A + d_B = d_A \cdot \left[1 + \frac{n \cdot V_B}{n \cdot (V_A + \alpha V_E)} \right] \quad \text{soit } S = \frac{2(V_{TA} + \alpha V_E)}{N \cdot d} \quad \text{avec } V_{TA} = V_A + V_B$$

$$\text{Pour le cylindre hydrophobe } V_B = \frac{S_B \cdot d_B}{2} \quad \text{soit } d_B = \frac{2V_B}{S_B} = \frac{2V_B}{N \cdot S} \quad \text{et } d_A = d - d_B$$

2. Phase hexagonale

Cette structure est composée de cylindres de longueur infinie, disposés parallèlement selon un arrangement hexagonal. La structure hexagonale est caractérisée par diffraction des rayons X par une série de raies de Bragg dont les positions sont définies par q_0 , $q_1 = \sqrt{3} q_0$, $q_2 = 2q_0$, $q_3 = \sqrt{7} q_0 \dots$



Représentation schématique de la structure hexagonale

Les paramètres caractéristiques des structures hexagonales sont la distance a_0 entre deux cylindres voisins (paramètre de maille) et le rayon R_H des parties hydrophobes :

$$a_0 = \frac{2d_{10}}{\sqrt{3}} \quad \text{avec } d_{10} \text{ la distance de répétition séparant deux plans réticulaires}$$

Le cœur d'un cylindre est formé d'un arrangement des parties apolaires, tandis que les parties polaires sont dirigées vers l'extérieur et éventuellement hydratées. R_H étant le rayon apolaire,

on peut calculer la surface par tête polaire S en rapportant toutes les données à l'unité de longueur de cylindre. On écrit :

$$\frac{\text{volume apolaire total}}{\text{volume (apolaire + polaire) total}} = \frac{\text{volume apolaire élémentaire}}{\text{volume (apolaire + polaire) élémentaire}}$$

L'élément étant le cylindre avec :

- volume apolaire total : $V'_B = n V_B$

- volume (apolaire + polaire) totale : $V'_B + V'_A = n (V_{TA} + \alpha V_E)$

- volume apolaire élémentaire par unité de longueur de cylindre = πR_H^2

- l'hexagone formé par 7 cylindres a un volume (apolaire + polaire) élémentaire de : $3\sqrt{3} \frac{a_0^2}{2}$

Ce volume total est attribuable à trois cylindres seulement, celui du centre de l'hexagone lui appartenant en propre mais chacun des six cylindres du bord appartenant à trois hexagones simultanément. On peut donc écrire finalement :

$$\frac{nV_B}{n(V_{TA} + \alpha V_E)} = \frac{3\pi R_H^2}{3\sqrt{3} \frac{a_0^2}{2}}$$

d'où la formule : $R_H^2 = \frac{\sqrt{3} a_0^2}{2\pi} \cdot \frac{V_B}{V_{TA} + \alpha V_E}$ avec V_{TA} = volume molaire du tensioactif
 V_E = volume molaire de l'eau
 α = nombre de molécules d'eau par molécule de TA

La surface par tête polaire est :

$$S = \frac{2\pi R_H}{\text{nombre de queues par unité de longueur}}$$

et nombre de queues = $\frac{\text{volume du coeur apolaire}}{\text{volume d'une queue + solvant}} = N\pi \frac{R_H^2}{V_B}$ d'où $S = \frac{2V_B}{NR_H}$

Dans le cas d'un système ternaire tensioactif/eau/huile, le volume apolaire total devient :

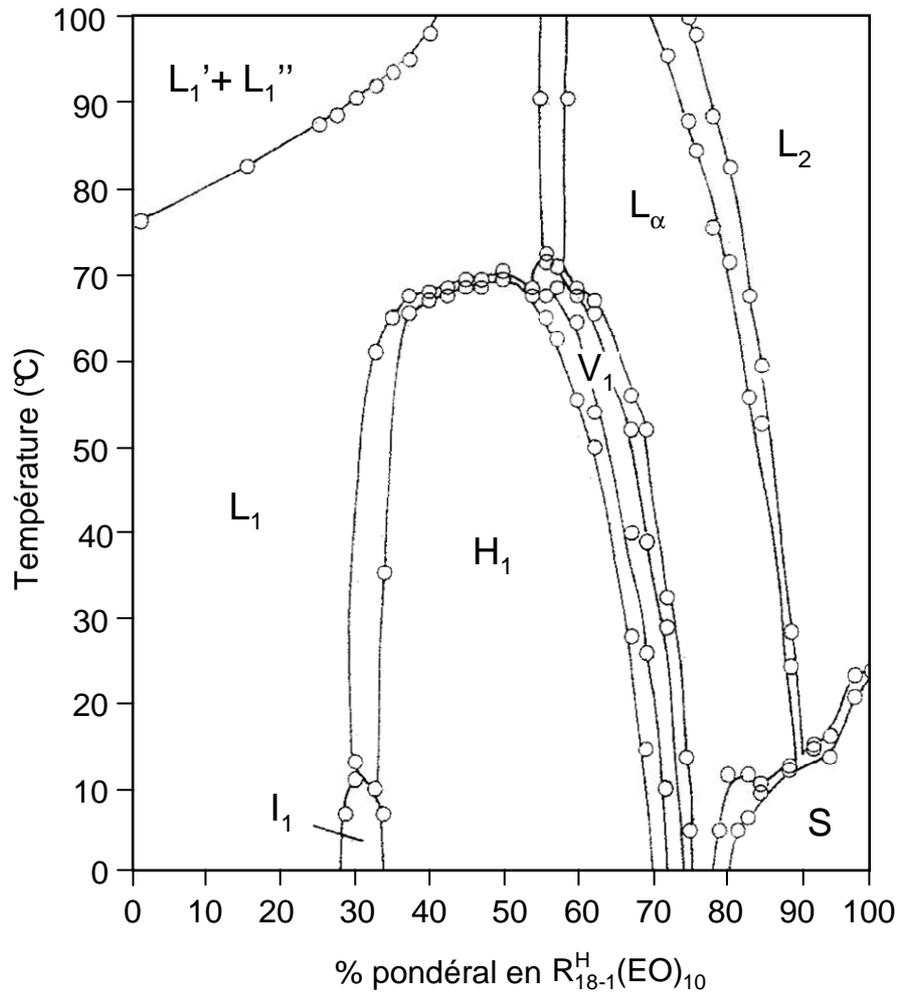
$$V'_B = n (V_B + \beta V_H) \quad \text{avec} \quad V_H = \text{volume molaire de l'huile}$$

β = nombre de molécules d'huile par molécule de TA

Le volume (apolaire + polaire) devient donc :

$$V'_B + V'_A = n (V_{TA} + \alpha V_E + \beta V_H) \quad \text{avec}$$

$$\text{On peut finalement écrire : } R_H^2 = \frac{\sqrt{3} a_0^2}{2\pi} \cdot \frac{V_B}{V_{TA} + \alpha V_E + \beta V_H} \quad \text{et } S = \frac{2(V_B + \beta V_H)}{NR_H}$$

Annexe 3 : Diagramme de phase du système $R_{18-1}^H(EO)_{10}$ /eau, adapté de¹¹¹.

Annexe 4 : Diffusion de rayonnements

1. Diffusion des neutrons

1.a. Traitement des spectres SANS à l'échelle absolue.

La première étape consiste à soustraire l'intensité diffusée par le solvant et par la cellule vide. Les intensités sont ensuite corrigées du bruit de fond électronique (I_{bf}), de l'épaisseur de l'échantillon (e) et de sa transmission (T).

$$I(q) = \frac{I_{mes}(q) - I_{bf}(q)}{T.e}$$

L'intensité diffusée par un échantillon est la somme de la diffusion cohérente et de la diffusion incohérente, cette dernière se traduit par un bruit de fond neutronique constant dans tout le domaine angulaire observé. N'apportant aucune information sur la forme des particules, le signal incohérent doit donc être éliminé. Pour cela, nous utilisons le spectre de diffusion de l'eau. En effet, l'eau, de par sa forte proportion en atomes d'hydrogène, ne diffuse que du signal incohérent et isotrope. Le terme incohérent utilisé pour corriger les spectres est donc celui du spectre de diffusion de l'eau.

La suite du traitement consiste à obtenir la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, à partir de l'intensité cohérente diffusée par les particules :

$$I(q) = \phi(\lambda) E(\lambda) A \Delta\Omega e T \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \right) \quad (1)$$

$\phi(\lambda)$ = flux de neutrons reçu par l'échantillon par unité de surface

$E(\lambda)$ = efficacité du détecteur

A = section du faisceau sur l'échantillon

$\Delta\Omega$ = angle solide de comptage

e = épaisseur de l'échantillon

T = transmission de l'échantillon

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ = section efficace de diffusion

Le terme $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$ est obtenu à l'aide du signal de diffusion de l'eau. L'intensité diffusée par

l'eau s'écrit de la manière suivante :

$$I_{eau}(q) = \phi(\lambda) E(\lambda) A T_{CV} \frac{(1 - T_{eau}) \Delta \Omega}{T_{eau}^{CV} 4\pi} \quad (2)$$

où T_{eau} et T_{CV} sont respectivement les transmissions de l'eau seule et de la cuve et T_{eau}^{CV} la transmission de l'eau dans la cuve. Ainsi, le rapport des équations (1) et (2) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{T_{CV} - T_{eau}^{CV}}{T_{eau}^{CV}} \right) \frac{I(q)}{I_{eau}(q)} \quad (3)$$

La diffusion de l'eau étant souvent multiple même pour une cuve de 1 mm, il est nécessaire d'introduire un facteur correctif fonction de la longueur d'onde λ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{f(\lambda) 4\pi} \left(\frac{T_{CV} - T_{eau}^{CV}}{T_{eau}^{CV}} \right) \frac{I(q)}{I_{eau}(q)} \quad (4)$$

On obtient ainsi la section efficace de diffusion de nos particules en cm^{-1} .

1.b. Calcul de la longueur de diffusion volumique de l'eau pour des particules centro-symétriques.

L'intensité diffusée par une particule isolée à structure centrosymétrique est donnée par l'équation (1).

$$I(\theta) = K \cdot \sum_i |A_i(\theta)(Q_i - Q_{i+1})V_i|^2 \quad (5) \text{ avec } \begin{array}{l} K = \text{constante} \\ A_i = \text{amplitude diffusée par le niveau } i \text{ de volume } V_i \\ V_i = \text{volume de la } i^{\text{ème}} \text{ couche augmenté de son} \\ \text{intérieur multiplié par le nombre d'agrégation } N_{ag} \end{array}$$

Dans le cas des agrégats à base de tensioactif, on considère un système à 2 ou 3 couches selon la présence éventuelle d'huile. Pour les systèmes directs, elles correspondent aux couronnes hydrophile et hydrophobe du tensioactif et éventuellement au cœur d'huile (Figure A3-1).

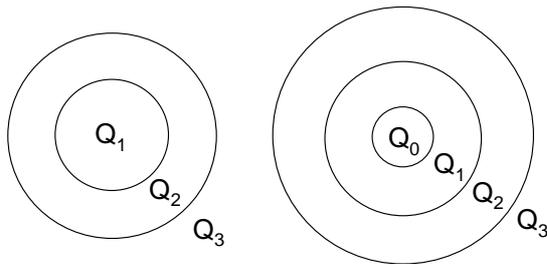


Figure A3-1 : Représentation des différents niveaux composant une micelle et une microémulsion pour le calcul de l'intensité diffusée. (0 : cœur d'huile, 1 : chaînes hydrophobes, 2 : chaînes hydrophiles et 3 : solvant).

Les indices 0, 1, 2 et 3 correspondent respectivement au cœur d'huile, aux chaînes hydrophobes et hydrophiles et au solvant. Les valeurs des longueurs de diffusion volumiques des différents niveaux (Q_0 , Q_1 , Q_2 et Q_3) sont calculées à partir des valeurs des longueurs de diffusion (b) et des volumes molaires (V) de chaque couche composant la particule.

$$Q_0 = \frac{b_h}{V_h}; \quad Q_1 = \frac{b_b + \beta b_h}{V_b + \beta V_h}; \quad Q_2 = \frac{b_a + \alpha b_e}{V_a + \alpha V_e}; \quad Q_3 = \frac{b_e}{V_e}$$

Les indices h, b, a et e correspondant respectivement à l'huile, aux chaînes hydrophobes et hydrophiles et à l'eau. Les coefficients α et β font référence respectivement aux nombres de molécules d'eau et d'huile par molécule de tensioactif, présentes entre les chaînes hydrophiles et hydrophobes.

Dans le cas d'une micelle (sans huile donc $V_h = 0$), l'intensité diffusée s'écrit donc :

$$I(\theta) = K \left[(Q_1 - Q_2) A_1(\theta) N_{ag} V_b + (Q_2 - Q_3) A_2(\theta) N_{ag} (V_a + \alpha V_e) \right]^2 \quad (6)$$

A angle nul, l'intensité diffusée s'écrit (l'amplitude A_i étant normée à 1):

$$I(\theta = 0) = K \cdot N_{ag}^2 \left[(Q_1 - Q_2) V_b + (Q_2 - Q_3) (V_a + \alpha V_e) \right]^2 \quad (7)$$

Après développement on obtient :

$$I(\theta = 0) = K \cdot N_{ag}^2 \left[b_a + b_b + \alpha b_e - \frac{b_e}{V_e} (V_A + V_B + \alpha V_e) \right]^2 \quad (8)$$

avec $b_{TA} = b_a + b_b$ et $V_{TA} = V_a + V_b$, on obtient :

$$I(\theta = 0) = K \cdot N_{ag}^2 Z^2 \quad \text{avec} \quad Z = b_{TA} - \frac{b_e}{V_e} V_{TA} = \text{excès de longueur de diffusion ramené à}$$

une molécule de tensioactif. L'intensité à angle nul ne dépend donc que de la composition globale de la particule. Il est ainsi possible d'annuler l'intensité diffusée à angle nul en jouant sur la composition isotopique de l'eau, les longueurs de diffusion de l'atome d'hydrogène et du deutérium étant très différentes.

En effet, Z s'annule si : $b_e = \frac{b_{TA} V_e}{V_{TA}}$, c'est l'extinction à angle nul.

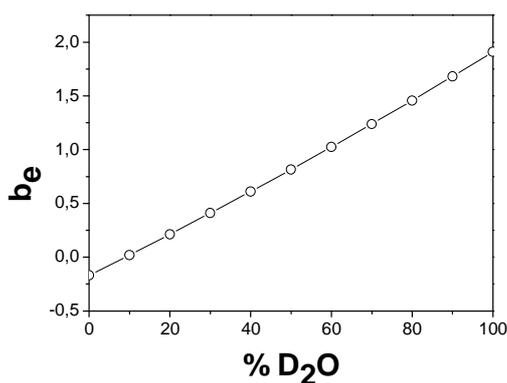
1.c. Longueurs de diffusion neutroniques

- Longueurs de diffusion cohérente de différents atomes.

atome	longueur de diffusion cohérente (10^{-12} cm)
^1H	-0,372
^2D	0,667
^{12}C	0,665
^{16}O	0,575
^{19}F	0,574

- Longueurs de diffusion de l'eau en fonction de la proportion en D_2O dans le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

$$b_e = \frac{\sum_i n_i b_i}{\sum_i n_i} = \frac{b_{\text{D}_2\text{O}} \frac{m_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{D}_2\text{O}}} + b_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{m_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{D}_2\text{O}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$



2. Diffusion des rayons X

- Caractéristiques physiques du tensioactif $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$.

	chaîne fluorée C_8F_{17}	espaceur hydrocarboné C_2H_4	chaîne hydrophile $(\text{OC}_2\text{H}_4)_9\text{OH}$	eau
M (g.mol ⁻¹)	419	28	413	18
d	1,88	0,85	1,13	1
V (cm ³ .mol ⁻¹)	222,9	32,9	365,5	18,0
Nbre e ⁻	201	16	225	10
Nbre e ⁻ /nm ³	542,9	292,4	370,6	334,4

Annexe 5 : Liste des publications

> F. Michaux, M. Zoumpanioti, M. Papamentzelopoulou, M.J. Stébé, J.L. Blin, A. Xenakis *Process. Biochem.* **2009** doi:10.1016/j.procbio.2009.07.023

Immobilization and activity of Rhizomucor Miehei lipase. Effect of matrix properties prepared from non-ionic fluorinated surfactants.

> F.Michaux, J.L.Blin, M.J.Stébé *J. Phys. Chem. B* **2008** 112, 11950-11959.

Nonionic Fluorinated-Hydrogenated Surfactants for the Design of Mesoporous Silica Materials

> F.Michaux, C.Carteret, M.J.Stébé, J.L.Blin *Microporous and Mesoporous Materials* **2008** 116, 308-317.

Hydrothermal stability of mesostructured silica prepared using a nonionic fluorinated surfactant

> J.L.Blin, F.Michaux, M.J.Stébé *Nanoporous Materials* (proceeding of the 5th International Symposium (A. Sayori, M. Jaroniec) Word Scientific **2008** 17-26.

Effect of the lower consolute temperature on the structure of mesoporous materials

> F.Michaux, J.L.Blin, M.J.Stébé *Langmuir* **2008** 24, 1044-1052.

Relation between the Lower Consolute Boundary and the Structure of Mesoporous Silica Materials

> F.Michaux, J.L.Blin, M.J.Stébé *Langmuir* **2007** 23, 2138-2144.

Design of Ordered Bimodal Mesoporous Silica Materials by Using a Mixed Fluorinated-Hydrogenated Surfactant-Based System.

Références Bibliographiques

- [1] Clerc, M. *Journal de Physique II* **1996**, 6, 961-968.
- [2] Benedicto, A. D.; O'Brien, D. F. *Macromolecules* **1997**, 30, 3395-3402.
- [3] Schick, M. J.; Atlas, S. M.; Eirich, F. R. **1962**, 66, 1326-1333.
- [4] Mitchell, D. J.; Tiddy, G. J. T.; Waring, L.; Bostock, T.; McDonald, M. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 975-1000.
- [5] Griffin, W. C. J. *J. Cosmetics Chemists* **1949**, 1, 311-326.
- [6] Sjöblom, J.; Stenius, P. *Nonionic Surfactants, Physical Chemistry*; Marcel Dekker ed.; Schick, M.J.: New York, 1987; Vol. 23.
- [7] Maclay, W. N. *J. Colloid Sci.* **1956**, 11, 272-285.
- [8] Kjellander, R.; Florin, E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, 77, 2053-2077.
- [9] Chai, J. L.; Mu, J. H. *Colloid Journal* **2002**, 64, 550-555.
- [10] Reed, T. M. *Fluorine Chemistry*; Academic Press ed.; Simmons, J.H.: New York, 1962.
- [11] Fletcher, P. D. I. *Specialist Surfactants - Ed. Robb, D. ; Chapman & Hall, Chap 5, p.104* **1997**.
- [12] Delpuech, J. J.; Hamza, M. A.; Serratrice, G.; Stébé, M. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 2680.
- [13] Ravey, J. C.; Gherbi, A.; Stébé, M. J. *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **1988**, 76, 234-241.
- [14] Ravey, J. C.; Gherbi, A.; Stébé, M. J. *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **1989**, 79, 272-278.
- [15] Ravey, J. C.; Stébé, M. J. *Colloids and Surfaces A* **1994**, 84, 11-31.
- [16] Ropers, M. H.; Stébé, M. J. *Langmuir* **2003**, 19, 3137-3144.
- [17] Pabon, M.; Corpart, J. M. *L'actualité chimique* **Juillet 1999**, 7, 3.
- [18] Riess, J. G. J. *Liposome Res.* **1995**, 5, 413-430.
- [19] Rousset, A. *L'actualité chimique* **Juillet 2005**, 288, 15-25.
- [20] Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Biomimétisme et Matériaux, OFTA - Ed. Tec et Doc Paris* **2001**, Chapitre 8, 151-226.
- [21] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *The physics and chemistry of sol-gel processing* San Diego, 1990.
- [22] Sakka, S. *Handbook of sol-gel science and technology, Processing, Characterization and Applications, Springer* **2004**.
- [23] Bhatia, S. *Zeolite Catalysis Principles and Applications*; Boca Raton: Florida, 1990.
- [24] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710-712.
- [25] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834-10843.
- [26] Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Feng, J.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, 368, 317-323.
- [27] Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1994**, 368, 321-323.
- [28] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, 269, 1242-1244.
- [29] Chiola, V.; Ritsko, J. E.; Vanderpool, C. D. **1971**, 3, 556-725.
- [30] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.

- [31] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W. *Chem, Mater.* **1994**, *6*, 2070-2077.
- [32] Chen, Y.; Burkett, S. L.; Li, H.; Davis, M. E. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1993**, *2*, 27-34.
- [33] Regev, O. *Langmuir* **1996**, *12*, 4940-4944.
- [34] Lee, Y. S.; Surjadi, D.; Rathman, J. F. *Langmuir* **1996**, *12*, 6202-6210.
- [35] Glinka, C. J.; Nico, J. M.; Stucky, G. D.; Ramli, E.; Margolese, D.; Huo, Q.; Higgins, J. B.; Leonowicz, M. E. *J. Porous Mater.* **1996**, *3*, 93-98.
- [36] Lindén, M.; Schunk, S. A.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 821-823.
- [37] Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Science* **1995**, *267*, 1138-1143.
- [38] Zana, R.; Frasch, J.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2603-2606.
- [39] Frasch, J.; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 9049-9057.
- [40] Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, J.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
- [41] Antonielli, D. M.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2014-2017.
- [42] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *267*, 865-867.
- [43] Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 516-518.
- [44] Blin, J. L.; Léonard, A.; Su, B. L. *Chem, Mater.* **2001**, *13*, 3542-3553.
- [45] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.
- [46] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- [47] Taguchi, A.; Schüth, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *77*, 1-45.
- [48] Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821-2860.
- [49] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Göltner, C. G. *Nature* **1995**, *378*, 366-368.
- [50] Zimny, K.; Blin, J. L.; Stébé, M. J. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2009**, *330*, 456-462.
- [51] Lu, Y.; Ganguti, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, J. C.; Gong, W.; Soye, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I. *Nature* **1997**, *389*, 364.
- [52] Pevner, S.; Regev, O.; Yerushalmi-Rozen, R. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *4*, 420-427.
- [53] Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L. *Chem, Mater.* **2008**, *20*, 682-737.
- [54] Blin, J. L.; Léonard, A.; Su, B. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6070-6079.
- [55] Léonard, A.; Blin, J. L.; Robert, M.; Jacobs, P. A.; Cheetham, A. K.; Su, B. L. *Langmuir* **2003**, *19*, 5484-5490.
- [56] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195-217.
- [57] Impéror-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11925-11933.
- [58] Galarneau, A.; Nader, M.; Guenneau, F.; Di Renzo, F.; Gedeon, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8268-8277.
- [59] Cha, J. N.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; Deming, T. J. *Nature* **2000**, *403*, 289-292.
- [60] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Nature* **1998**, *396*, 152-155.
- [61] Soler-Illa, G. J. A. A.; Scolan, E.; Lois, A.; Albouy, P. A.; Sanchez, C. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*.

- [62] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813-2826.
- [63] Antonielli, D. M.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 426.
- [64] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743-7746.
- [65] Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712-10713.
- [66] Linssen, T.; Cassiers, K.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Advances in Colloid. Interf. Sci.* **2003**, *103*, 121-147.
- [67] Chen, C. Y.; Li, H. X.; Davis, M. E. *Micropor. Mater.* **1993**, *2*, 17-26.
- [68] Ryoo, R.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 317-320.
- [69] Zhao, X. S.; Audsley, F.; Lu, G. Q. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4143-4146.
- [70] Koyano, K. A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9436-9440.
- [71] Mokaya, R.; Jones, W. *Chem. Commun.* **1998**, 1839.
- [72] Chen, L. Y.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. *Micropor. Mater.* **1997**, *12*, 323-330.
- [73] Han, Y.; Li, D.; Zhao, L.; Song, J.; Yang, X.; Li, N.; Di, Y.; Li, C.; Wu, S.; Xu, X.; Meng, X.; Lin, K.; Xiao, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3633-3637.
- [74] Li, D.; Song, J.; Zhao, L.; Xu, X.; Di, Y.; Xiao, F. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5911-5922.
- [75] Han, Y.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 288-292.
- [76] Meng, X.; Lu, D.; Tatsumi, T. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *105*, 15-23.
- [77] Blin, J. L.; Lesieur, P.; Stébé, M. J. *Langmuir* **2004**, *20*, 491-498.
- [78] Blin, J. L.; Stébé, M. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11399-11405.
- [79] Blin, J. L.; Stébé, M. J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *87*, 67-76.
- [80] Blin, J. L.; Bleta, R.; Stébé, M. J. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2006**, *300*, 765-773.
- [81] Rankin, S. E.; Tan, B.; Lehmler, H. J.; Hindman, K. P.; Knutson, B. L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *73*, 197-202.
- [82] Tan, B.; Lehmler, H. J.; Vyas, S. M.; Knutson, B. L.; Rankin, S. E. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 916-925.
- [83] Tan, B.; Dozier, A.; Lehmler, H. J.; Knutson, B. L.; Rankin, S. E. *Langmuir* **2004**, *20*, 6981-6984.
- [84] Tan, B.; Vyas, S. M.; Lehmler, H. J.; Knutson, B. L.; Rankin, S. E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23225-23232.
- [85] Ghosh, K.; Bashadi, S.; Lehmler, H. J.; Rankin, S. E.; Knutson, B. L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *113*, 106-113.
- [86] Ghosh, K.; Lehmler, H. J.; Rankin, S. E.; Knutson, B. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 6145-6149.
- [87] Ghosh, K.; Vyas, S. M.; Lehmler, H. J.; Rankin, S. E.; Knutson, B. L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 363-370.
- [88] Meng, X.; Di, Y.; Jiang, D.; Li, S.; Xiao, F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5518-5526.
- [89] Di, Y.; Meng, X.; Li, S.; Xiao, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 121-127.
- [90] Di, Y.; Meng, X.; Wang, L.; Li, S.; Xiao, F. *Langmuir* **2006**, *22*, 3068-3072.
- [91] Esquena, J.; Rodriguez, C.; Solans, C.; Kunieda, H. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *92*, 212-219.
- [92] Sharma, S. C.; Kunieda, H.; Esquena, J.; Rodriguez, C. *J. Col. Int. Sci.* **2006**, *299*, 297-304.
- [93] Blin, J. L.; Henzel, N.; Stébé, M. J. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2006**, *302*, 643-650.
- [94] Groenewolt, M.; Antonietti, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 7811-7819.
- [95] Blin, J. L.; Bleta, R.; Ghanbaja, J.; Stébé, M. J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *94*, 74-80.
- [96] Bleta, R.; Blin, J. L.; Stébé, M. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23547-23556.

- [97] Blin, J. L.; Gérardin, C.; Rodehüser, L.; Selve, C.; Stébé, M. J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5071-5080.
- [98] Blin, J. L.; Gérardin, C.; Carteret, C.; Rodehüser, L.; Selve, C.; Stébé, M. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1479-1486.
- [99] Li, C.; Wang, Y.; Guo, Y.; Liu, X.; Guo, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Lu, G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 173-178.
- [100] Du, Y.; Li, S.; Ji, Y.; Zhang, Y.; Liu, F.; Gao, Q.; Xiao, F. *Catalysis Today* **2008**, *131*, 70-75.
- [101] Du, Y.; Yang, Y.; Liu, S.; Xiao, N.; Zhang, Y.; Xiao, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *114*, 250-256.
- [102] Iler, R. K. *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, 1979.
- [103] Gibbs, J. W. *The collected works of J.W. Gibbs*; Longmans, Green: New-York, 1931; Vol. 1.
- [104] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [105] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 37-41.
- [106] Galarneau, A.; Desplandier, D.; Dutartre, R.; Di Renzo, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 297-308.
- [107] Sakya, P.; Seddon, J. M.; Templer, R. H.; Mirkin, R. J.; Tiddy, G. J. T. *Langmuir* **1997**, *13*, 3706-3714.
- [108] Yu, C.; Fan, J.; Tian, B.; Stucky, G. D.; Zhao, D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13368-13375.
- [109] Kim, J. M.; Sakamoto, Y.; Hwang, Y. K.; Kwon, Y. U.; Terasaki, O.; Park, S. E.; Stucky, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2552-2558.
- [110] Herrier, G.; Su, B. L. *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2001**, *135*, 180.
- [111] Shigeta, K.; Suzuki, M.; Kunieda, H. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1997**, *106*, 49-51.
- [112] Guo, W.; Guzman, E. K.; Heavin, S. D.; Li, Z.; Fung, B. M.; Christian, S. D. *Langmuir* **1992**, *8*, 2368-2375.
- [113] Tamori, K.; Esumi, K.; Meguro, K. *J. Col. Int. Sci.* **1991**, *142*, 236-243.
- [114] Wang, Z.; Diao, Z.; Liu, F.; Li, G.; Zhang, G. *J. Col. Int. Sci.* **2006**, *297*, 813-818.
- [115] Aramaki, K.; Hossain, K.; Rodriguez, C.; Uddin, H.; Kunieda, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9443-9450.
- [116] Léonard, A.; Blin, J. L.; Jacobs, P. A.; Grange, P.; Su, B. L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *63*, 59-73.
- [117] Yuan, Z. Y.; Blin, J. L.; Su, B. L. *Chem. Commun.* **2002**, 504-505.
- [118] Acharya, D. P.; Sharma, S. C.; Rodriguez, C.; Aramaki, K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20224-20234.
- [119] Coppens, M. O.; Froment, G. F. *Fractals* **1997**, *5*, 493.
- [120] Bagshaw, S. A. *Chem. Commun.* **1999**, 1785-1786.
- [121] Bagshaw, S. A. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 831-840.
- [122] Ravey, J. C. *J. Colloid Interf. Sci.* **1983**, *94*, 289-291.
- [123] Valaulikar, B. S.; Manohar, C. *J. Colloid Interf. Sci.* **1985**, *108*, 403-406.
- [124] Shinoda, K. *Principles of Solution and Solubility*; M. Dekker Inc ed.; Lagowski, J.J.: New-York, 1978.
- [125] Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K. *Colloids Surf.* **2003**, *219*, 67-74.
- [126] Kunieda, H.; Kabir, H.; Aramaki, K.; Shigeta, K. *J. Molecular Liquids* **2001**, *90*, 157-166.
- [127] Becher, P. *J. Colloid Sci.* **1962**, *17*, 325-333.
- [128] Schick, M. J. *J. Colloid Sci.* **1962**, *17*, 801.
- [129] Hofmeister, F. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247.

- [130] Kipkemboi, P.; Fogden, A.; Alfredsson, V.; Flodström, K. *Langmuir* **2001**, *17*, 5398-5402.
- [131] Schott, H. J. *Colloid Interf. Sci.* **1997**, *189*, 117-122.
- [132] Dubinin, M. M. *Progress in Surface and Membrane Science 9*; Academic Press ed.; Cadenhead, D.A.: New York, 1975.
- [133] Regnaut, C.; Ravey, J. C. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1211-1221.
- [134] Buzier, M. In *Thèse*; Université Henri Poincaré: Nancy, 1984, p 159.
- [135] Sharma, S. C.; Rodriguez, C.; Shrestha, L. K.; Aramaki, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12146-12153.
- [136] Pevzner, S.; Regev, O. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *38*, 413-421.
- [137] Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44*, 95-109.
- [138] Landry, C. C.; Tolbert, S. H.; Gallis, K. W.; Monnier, A.; Stucky, G. D.; Norby, P.; Hanson, J. C. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1600-1608.
- [139] Patarin, J.; Lebeau, B.; Zana, R. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 107-115.
- [140] Ruthstein, S.; Frydman, V.; Goldfarb, D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9016-9022.
- [141] Flodström, K.; Wennerström, H.; Alfredsson, V. *Langmuir* **2004**, *20*, 680-688.
- [142] Ruthstein, S.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Goldfarb, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3366-3374.
- [143] Linton, P.; Rennie, A. R.; Zackrisson, M.; Alfredsson, V. *Langmuir* **2009**, *25*, 4685-4691.
- [144] Zholobenko, V. L.; Khodakov, A. Y.; Durand, D. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *66*, 297-302.
- [145] Flodström, K.; Teixeira, V.; Amenitsch, H.; Alfredsson, V.; Linden, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 4885-4891.
- [146] Khodakov, A. Y.; Zholobenko, V. L.; Impéror-Clerc, M.; Durand, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22780-22790.
- [147] Impéror-Clerc, M.; Grillo, I.; Khodakov, A. Y.; Durand, D.; Zholobenko, V. L. *Chem. Commun.* **2007**, 834-836.
- [148] Zholobenko, V. L.; Khodakov, A. Y.; Impéror-Clerc, M.; Durand, D.; Grillo, I. *Advances in Colloid. Interf. Sci.* **2008**, *142*, 67-74.
- [149] Ravey, J. C.; Stébé, M. J.; Sauvage, S.; Elmoujahid, C. *Colloids and Surfaces A* **1995**, *99*, 221-231.
- [150] Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*; John Wiley & Sons: New York, 1974.
- [151] Blin, J. L.; Otjacques, C.; Herrier, G.; Su, B. L. *Langmuir* **2000**, *16*, 4229-4236.
- [152] Ozin, G. A.; Yang, H.; Sokotov, I.; Coombs, N. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 662-667.
- [153] Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* **1997**, *386*, 692-695.
- [154] Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73-79.
- [155] Fulvio, P. F.; Pikus, S.; Jaroniec, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5049-5053.
- [156] Caragheorghopol, A.; Caldararu, H.; Dragutan, I.; Joela, H.; Brown, W. *Langmuir* **1997**, *13*, 6912-6921.
- [157] Bringanti, G.; D'Arrigo, G.; Maccarini, M.; Pierleoni, C.; Sterpone, F. *Coll. Surf. A : Phys. Eng. Asp.* **2005**, *261*, 93-99.
- [158] Leboda, R.; Mendyk, E.; Gierak, A.; Tertykh, V. A. *Coll. Surf. A : Phys. Eng. Asp.* **1995**, *105*, 181-189.
- [159] Blin, J. L.; Otjacques, C.; Herrier, G.; Su, B. L. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 75-86.
- [160] Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Langmuir* **2001**, *17*, 8328-8335.
- [161] Blin, J. L.; Carteret, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14380-14388.

- [162] Vartuli, J. C.; Schmidt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Chem, Mater.* **1994**, *6*, 2317-2326.
- [163] Oye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *34*, 291-299.
- [164] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Shin, H. J.; Ryoo, R. *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2005**, *156*, 55-62.
- [165] Schulz-Elkloff, G.; Rathousky, J.; Zukal, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 273-285.
- [166] Edler, K. J.; White, J. W. *Chem, Mater.* **1997**, *9*, 1226-1233.
- [167] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Kim, J. M. *Micropor. Mater.* **1997**, *12*, 93-106.
- [168] Lou, Z.; Wang, R.; Sun, H.; Chen, Y.; Yang, Y. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *110*, 347-354.
- [169] Brinker, C. J. *J. Non-Crist. Solids* **1988**, *100*, 31.
- [170] Sierra, L.; Lopez, B.; Guth, J. L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *39*, 519-527.
- [171] Goupy, J. *Introduction aux plans d'expériences*; Dunod: Paris, 2001.
- [172] Fisher, R. A. *Statistical Methods for Research Workers*; Oliver and Boyd, 1925.
- [173] Pierlot, C.; Poprawski, J.; Catté, M.; Salager, J. L.; Aubry, J. M. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 614-618.
- [174] Nielloud, F.; Mestres, J. P.; Fortuné, R.; Draussin, S.; Marti-Mestres, G. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 610-613.
- [175] Mendonza, A.; Warzywoda, J.; Sacco, A. *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 37-47.
- [176] Klimova, T.; Esquivel, A.; Reyes, J.; Rubio, M.; Bokhimi, X.; Aracil, J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *93*, 331-343.
- [177] Estella, J.; Echeverria, J. C.; Laguna, M.; Garrido, J. J. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 286-294.
- [178] Box, G. E. P.; Behnken, D. W. *Technometrics* **1960**, *2*, 455-475.
- [179] Goupy, J. *Plans d'expériences pour surfaces de réponses*; Dunod: Paris, 1999.
- [180] Shindo, T.; Nakazawa, Y.; Ozawa, S. *J. Porous Mater.* **2008**, DOI 10.1007/s10934-008-9222-y.
- [181] Zhang, Z.; Han, Y.; Xiao, F.; Qiu, S.; Zhu, L.; Wang, R.; Yu, Y.; Zhang, Z.; Zou, B.; Wang, Y.; Sun, H.; Zhao, D.; Wei, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5014-5021.
- [182] Chen, L. Y.; Horiuchi, T.; Mori, T.; Maeda, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1216-1222.
- [183] Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8791-8792.
- [184] Xu, H.; Guan, J.; Wu, S.; Kan, Q. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2009**, *329*, 346-350.
- [185] Castricum, H. L.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C.; Sah, A.; ten Elshof, J. E. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *88*, 63-71.
- [186] Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8723-8732.
- [187] Cassiers, K.; Linssen, T.; Mathieu, M.; Benjelloun, M.; Schrijnemakers, K.; Van Der Voort, P.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Chem, Mater.* **2002**, *14*, 2317-2324.
- [188] Ball, P.; Ziemelis, K.; Allen, L. *Nature* **2001**, *409*, 225.
- [189] Cao, L. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9*, 217-226.
- [190] Sheldon, R. A. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1289-1307.
- [191] Katchalski-Katzir, E.; Kraemer, D. M. *J. Mol. Cat. B : Enzym.* **2000**, *10*, 157-176.
- [192] Doretto, L.; Ferrera, D.; Loea, S. *Biosens. Bioelectron* **1993**, *8*, 443-450.
- [193] O'Driscoll, K. F. *Meth. Enzymol.* **1976**, *44*, 169-183.
- [194] Stamatis, H.; Xenakis, A.; Kolisis, F. N. *Biotechnol. Adv.* **1999**, *17*, 293-318.
- [195] Zoumpantioti, M.; Karali, M.; Xenakis, A.; Stamatis, H. *Enzyme Microbial Technol.* **2006**, *39*, 531-539.

- [196] Delimitsou, C.; Zoumpantioti, M.; Xenakis, A.; Stamatis, H. *Biocatal. Biotransform.* **2002**, *20*, 319-327.
- [197] Avnir, D.; Braun, S.; Lev, O.; Ottoglenghi, M. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1605-1614.
- [198] Reetz, M. T.; Zonta, A.; Simpelkamp, J. *Biotechnol. Bioeng.* **1996**, *49*, 527-534.
- [199] Braun, S.; Rappoport, S.; Zusman, R.; Avnir, D.; Ottoglenghi, M. *Mater. Lett.* **1990**, *10*, 1-5.
- [200] Soares, C. M. F.; dos Santos, O. A.; de Castro, H. F.; de Moraes, F. F.; Zanim, G. M. *J. Mol. Cat. B* **2006**, *39*, 69-76.
- [201] Vidinha, P.; Augusto, V.; Almeida, M.; Fonseca, I.; Fidalgo, A.; Ilharco, L.; Cabral, J. M. S.; Barreiros, S. *J. Biotechnol.* **2006**, *121*, 23-33.
- [202] Villeneuve, P.; Muderhwa, J. M.; Graille, J.; Haas, M. J. *J. Mol. Cat. B : Enzym.* **2000**, *9*, 113-148.
- [203] Moelans, D.; Cool, P.; Baeyens, J.; Vansant, E. F. *Catalysis Com.* **2005**, *6*, 307-311.
- [204] Yiu, H. H. P.; Wright, P. A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3690-3700.
- [205] Wang, P.; Dai, S.; Waezsada, D. S.; Tsao, A. Y.; Davison, B. H. *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, *74*, 249-255.
- [206] Mureseanu, M.; Galarneau, A.; Renard, G.; Fajula, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 4648-4655.
- [207] Diaz, I.; Balkus, K. J. *J. Mol. Cat. B* **1996**, *2*, 115-126.
- [208] Gimón-Kinsel, M. E.; Jimenez, V. L.; Washmon, L.; Balkus, K. J. *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1998**, *117*, 373-380.
- [209] He, J.; Li, X.; Evans, D. G.; Duan, X.; Li, C. *J. Mol. Cat. B* **2000**, *11*, 45-53.
- [210] Washmon-Kriel, L.; Jimenez, V. L.; Balkus, K. J. *J. Mol. Cat. B* **2000**, *10*, 453-469.
- [211] Deere, J.; Magner, E.; Wall, J. G.; Hodnett, B. K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7340-7347.
- [212] Han, Y.; Stucky, G. D.; Butler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9897-9898.
- [213] Lei, J.; Fan, J.; Yu, C.; Zhang, L.; Jiang, S.; Tu, B.; Zhao, D. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *73*, 121-128.
- [214] Hudson, S.; Magner, E.; Cooney, J.; Hodnett, B. K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19496-19506.
- [215] He, J.; Xu, Y.; Ma, H.; Zhang, Q.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2006**, *298*, 780-786.
- [216] He, J.; Xu, Y.; Ma, H.; Evans, D. G.; Wang, Z.; Duan, X. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *94*, 29-33.
- [217] Yiu, H. H. P.; Wright, P. A.; Botting, N. P. *J. Mol. Cat. B : Enzym.* **2001**, *15*, 81-82.
- [218] Takahashi, H.; Li, B.; Sasaki, T.; Miyazaki, C.; Kajino, T.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3301-3305.
- [219] Serra, E.; Mayoral, A.; Sakamoto, Y.; Blanco, R. M.; Diaz, I. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *114*, 201-213.
- [220] Galarneau, A.; Mureseanu, M.; Atger, S.; Renard, G.; Fajula, F. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 562-571.
- [221] Schmid, R. D.; Verger, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1608-1633.
- [222] Sarda, L.; Desnuelle, P. *Biochim. Biophys. Acta.* **1958**, *30*.
- [223] Brady, L.; Brozowski, A. M.; Derewenda, Z. S.; Dodson, E.; Dodson, G.; Tolley, S.; Turkenburg, J. P.; Christiansen, L.; Høge-Jensen, B.; Nørskov, L.; Thim, L.; Menge, U. *Nature* **1990**, *343*, 767-770.
- [224] Kang, Y.; He, J.; Guo, X.; Song, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4474-4479.
- [225] Yadav, G. D.; Jadhav, S. R. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *86*, 215-222.
- [226] Caruso, F.; Furlong, D. N.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Langmuir* **1998**, *14*, 4559-4565.
- [227] Bradford, M. M. *Anal. Biochem.* **1976**, *72*, 248-254.

- [228] Dixon, M.; Webb, E. C. *Enzymes*; Longmans, 2nd ed.: London, 1967.
- [229] Jenta, T. R. J.; Batts, G.; Rees, G. D.; Robinson, B. H. *Biotechnol. Bioeng.* **1997**, *53*, 121-131.
- [230] Stamatis, H.; Xenakis, A. *J. Mol. Cat. B : Enzym.* **1999**, *6*, 399-406.
- [231] Zaks, A.; Klibanov, A. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 3192-3196.
- [232] Buthe, A.; Kapitain, A.; Hartmeier, W.; Ansirge-Schumacher, M. B. *J. Mol. Cat. B : Enzym.* **2005**, *35*, 93-99.
- [233] Reis, P.; Witula, T.; Holmberg, K. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *110*, 355-362.
- [234] Xing, R.; Lehmler, H. J.; Knutson, B. L.; Rankin, S. E. *Langmuir* **2009**, Article ASAP, DOI: 10.1021/la9000939.
- [235] Stamatis, H.; Sereti, V.; Kolisis, F. N. *J. Mol. Cat. B : Enzym.* **2001**, *11*, 323-328.
- [236] Chimi, H.; Cillard, J.; Cillard, P.; Rahmani, M. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1991**, *68*, 307-312.
- [237] Tawata, S.; Taira, S.; Kobamoto, N.; Zhu, J.; Ishihara, M.; Toyama, S. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1996**, *60*, 909-910.

Résumé :

Ce travail concerne l'étude approfondie des propriétés physicochimiques de plusieurs systèmes à base de tensioactifs non ioniques fluorés et hydrogénés en relation avec la synthèse de matériaux mésoporeux silicatés. L'un des buts recherchés est de prévoir les caractéristiques structurales et texturales du matériau en fonction de l'application visée. Nous avons ainsi démontré que la courbe de point de trouble, qui caractérise les systèmes à base de tensioactifs non ioniques, doit être localisée à haute température pour obtenir un matériau structuré. Toutefois, cette condition n'est pas suffisante et le rapport des volumes molaires des parties hydrophiles (V_A) et hydrophobes (V_B) du tensioactif doit être pris en compte. Ainsi, l'étude de nombreux systèmes mixtes a permis de préciser la gamme des rapports V_A/V_B compatible avec l'obtention de matériaux organisés. A la suite de ce travail, une étude structurale des micelles a été engagée par des méthodes de diffusion de rayonnements (neutrons, RX). A partir des systèmes fluorés étudiés, nous avons montré que la présence de micelles sphériques favorise la formation de matériaux structurés selon une symétrie hexagonale. De façon complémentaire, le suivi *in-situ* de la formation de la mésophase hybride a apporté des informations intéressantes sur le mécanisme d'auto-assemblage qui gouverne la génération des silices mésoporeuses structurées. L'effet de l'ensemble des paramètres de synthèse sur les propriétés des matériaux mésoporeux a également été étudié, notamment en faisant appel à la méthode des plans d'expériences. La stabilité hydrothermale marquée des silices mésoporeuses préparées à partir de composés fluorés a été démontrée. Finalement, les propriétés spécifiques des silices mésoporeuses, préparées à partir de micelles fluorées, ont été mises à profit pour la conception de bio-réacteurs. Nous avons ainsi montré qu'une lipase physisorbée à la surface de tels matériaux pouvait catalyser une réaction d'estérification. Ce résultat très prometteur offre des ouvertures pour des applications dans le cadre par exemple du développement d'agro-diesel.

Mots clés : Tensioactif non ionique fluoré, matériaux mésoporeux, point de trouble, plan d'expériences, stabilité hydrothermale, immobilisation, enzyme.

Summary:

This work deals with the study of the properties of several non-ionic fluorinated and hydrogenated surfactant based systems which are related to the synthesis of mesoporous silicate materials. One of the aims is to predict the structural and textural properties of the final material for a given application. Thus, we have proved that the cloud point curve, which is characteristic of non-ionic surfactant based systems, must be present at high temperature to obtain well-ordered materials. However, this condition is not the only one but also the ratio between the molar volumes of the hydrophilic part (V_A) and the hydrophobic part (V_B) of the surfactant should be taken into account. Thus, the study of several mixed systems has allowed to precise the values of V_A/V_B which correspond to hexagonal materials. A structural study of the fluorinated micelles have been also performed by scattering methods (neutrons and X-ray). We have shown that the presence of spherical micelles promotes the formation of ordered hexagonal materials. Moreover, the *in situ* observation of the hybrid mesophase formation has shed light on the cooperative templating mechanism which leads to mesostructured silica materials. The effect of the synthesis parameters onto the properties of the materials has also been studied, particularly using the factorial design method. The high hydrothermal stability of the materials prepared from fluorinated surfactant based systems has been demonstrated. Finally, the mesoporous materials prepared from fluorinated micelles have been used as a support for the immobilization of an enzyme. Furthermore, we have shown that a lipase, physically adsorbed onto these materials, can be used to catalyse an esterification reaction. This result offers an outlook for applying these mesoporous materials to bio-diesel synthesis.

Keywords: Nonionic fluorinated surfactants, mesoporous materials, cloud point, factorial design, hydrothermal stability, enzyme immobilization.