THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par **l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM)**

Préparée au sein de l'école doctorale l'école doctorale des sciences chimiques Balard (ED459)
Et de l'unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des Matériaux**

Présentée par **Benoît Gouze**

Auto organisation de semifluoroalcanes amphiphiles en milieux non-aqueux : vers un carbure de silicium à mésoporosité contrôlée

Soutenue le 18 avril 2016 devant le jury composé de

Dr. Marie Pierre KRAFFT	Directrice de recherche, CNRS, Institut Charles Sadron	Rapporteur
Dr. Gérard GEBEL	Chercheur CEA CEA de Grenoble	Rapporteur
Pr. David CORNU	Professeur, ENSCM	Président du jury, Examinateur
Dr. Xavier CATTOEN	Chercheur CNRS Institut NEEL	Examinateur
Dr. Olivier DIAT	Chercheur CEA, ICSM-CEA	Directeur de thèse
Dr Julien CAMBEDOUZOU	Maître de conférence, ICSM-ENSCM	Co-directeur de thèse

Auto organisation de semifluoroalcanes amphiphiles en milieux non-aqueux : vers un carbure de silicium à mésoporosité contrôlée

Cette thèse a été financée par le projet ANR FANTA-SiC (ANR-JS08-0010)

Et gérée par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM)

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont été effectués au sein de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM, UMR 5257)

Remerciements

Je remercie dans un premier temps l'Agence Nationale de la Recherche, qui est à l'origine du financement de ce projet sous l'appellation ANR FANTA-SiC (ANR-12-JS08-0010), et l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier qui m'a accepté au sein de ses effectifs pour ces trois années, ainsi que l'équipe de direction de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule pour m'avoir accueilli dans ses laboratoires.

Merci aux membres du jury, Mme Marie Pierre Krafft, Mr Gérard Gébel, Mr Xavier Cattoën et Mr David Cornu, qui ont accepté de consacrer de leur temps à la lecture de ce manuscrit de thèse et de juger mon travail.

Merci également à l'équipe fantastique qui s'est réunie autour de ce projet FANTA-SiC : Julien Cambedouzou, Olivier Diat, Pierre Bauduin, Xavier Deschannel et Daniel Meyer ici même à l'ICSM, ainsi que Michel Wong Chi Man, de l'AM2N à l'ENSCM, pour le temps qu'il m'a accordé pour écouter et répondre à mes questions sur les différents domaines que nous avons abordés.

Je tiens à remercier particulièrement Oliver Diat, pour avoir accepté de diriger cette thèse et de m'accueillir au sein de l'équipe du -feu- Laboratoire de Diffusion et Diffraction (LDD), ainsi que Julien Cambedouzou qui a non seulement porté ce projet, mais m'a aussi offert l'opportunité de me joindre à eux pour cette aventure de trois ans. Trois ans à m'encadrer et à faire preuve d'une patience inébranlable face aux théories dignes de mauvais films de science-fiction que j'ai pu proposer, sans oublier les mauvais jeux de mots quotidiens. Ce sont vos conseils, votre soutien et la confiance que vous m'avez accordée qui m'ont permis de mener ce projet jusqu'à ce qui, pour moi, est la fin d'une aventure, mais qui je l'espère n'est qu'un début pour vous, vers un SiC à mésoporosité contrôlée !

Merci également à Renaud Podor de nous avoir recueilli Thibaud et moi-même au sein du Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) après la réorganisation et fusion des laboratoires de l'ICSM.

Ce qui m'amène au récemment Docteur Thibaud « Victor » Nardin, dernier membre de cette équipe en SiC que je n'ai pas encore remercié. Travailler avec toi fut une intarissable source de joie et d'inspiration, sans nos débats quotidiens, autant sur l'avancée de nos travaux que sur les raisons pour lesquelles Batman est le meilleur, la folie m'aurait attirée à elle depuis longtemps. Maintenant le café n'a plus la même saveur sans toi, mais je n'oublierai jamais le 14 février 2013…

Je tiens à remercier spécialement Diane Rebiscoul et Julien Cambedouzou, qui m'ont insufflé au cours de mon stage de master l'envie de continuer à travailler dans le monde de la recherche.

Je n'oublie pas non plus les nombreuses personnes de l'ICSM qui m'ont apporté leurs soutiens techniques, scientifiques et moraux pendant trois ans et sans qui rien n'aurait été possible. Bruno Corso, que la peur tenaillait à chaque fois que je m'approchais du SAXS mais qui a toujours su comment ramener cette machine capricieuse à mon égard vers de meilleurs sentiments. Henri Pierre Brau, maitre spiritueux au sens de l'humour parfois incompris mais sans qui je serais encore en train de chercher comment connecter et isoler ces p***** de

tuyaux. Alban Jonchère, seigneur de la gamelle et des infrarouges à l'odorat sensible, dont j'ai tenté de suivre les pas. Cyrielle Rey ainsi que Jérémy Causse, qui ont eu la patience de m'écouter insulter les appareillages d'adsorption et désorption d'azote. Sandra et Jérôme « Rayon de Soleil » Maynadié, qui ont tout mis en œuvre pour m'aider à percer les mystères de certains composés par RMN et m'ont vacciné contre les enfants via les TAP d'Orsan. Johann Ravaux, désormais parti chasser le grizzly, qui avec Renaud et Henri Pierre ont permis l'exploration de la surface des SiC en MEB. Et enfin merci à Clémentine Mansas qui m'a généreusement offert une partie de son temps en MET, ainsi qu'à Xavier Le Goff pour son expertise dans la préparation des échantillons.

Un grand merci également à Alice, Aurélie, Hélène et Vainina qui ont toujours répondues présentes quand le petit thésard perdu que j'étais se retrouvait face aux obscures ténèbres des papiers à remplir, ou bien venait mendier des post-it. Sans oublier Mathilde, qui veille quotidiennement sur nous, promis en vrai je n'ai jamais fait tous les trucs dangereux que je t'ai laissé entendre…

Je n'oublie pas non plus le bureau L1.19, aussi appelé la grotte, et toutes les personnes qui s'y sont succédées et ont eu à subir mon impitoyable dictature ainsi que mes blagues douteuses, mais toujours dans la joie et la bonne humeur. Jimmy, ancien leader m'ayant légué son rôle ; Princesse Galy, recordwoman du nombre de citations au tableau ; Pierre-Marie, pour qui j'ai assuré le secrétariat ; Johan, mon fidèle allié durant la guerre de la lumière ; Nathalie, personne la plus saine d'esprit à y avoir séjourné ; Alizée, pour qui 20°C est un climat polaire ; Julia, dont la soit disant timidité n'a pas duré longtemps ; Régis, qui tenta un coup d'état en distribuant des madeleines ; Laure, décrétée coupable idéale et victime officielle ; Hajer, qui devait espérer que je sois parti avant son retour ; Mustafa, venu rééquilibrer la parité en ces lieus sombres ; Laurie, dernière arrivée, mais pas épargnée pour autant.

A titre plus personnel, il y a le travail, mais il y a aussi ces quelques moments de détentes non moins importants, couramment appelé les pauses cafés. Merci aux fumeurs, avec qui été comme hiver nous avons affronté les éléments (en particulier le mistral), et quelque part aussi la mort. Merci également aux rebelles du fond du bus, sans qui les repas n'auraient jamais été aussi fun, et surtout merci à toutes ces personnes que j'ai eu la chance de côtoyer, à l'ISCM ou à l'apéro. Romain, qui m'a entre autre aidé à crocheter ma propre voiture ; Raph, monument de l'institut dont le départ pour des poêles a laissé un vide ; Ophélie dite Féfé dont la première information communiquée fut la correspondance de sa taille avec… ; Magalie Peach-Jama, en qui j'ai toute confiance pour remporter le prochain tournoi ; Luc, qui a fait économiser beaucoup de timbres à l'école ; Julien R., détenteur du record de « j'ai arrêté de fumé » ; Simon, dont l'humour et les talents de narrateurs seront difficile à surpasser ; Elodie, pour m'avoir prêté son chat ; Mika, promis mercredi je serai parti ; Darkinouille, élève ténébreuse initiée aux mystères du SiC.

Et puis il y a ceux qui en plus de l'ICSM, ont été mes presque voisins (Bagnols sur Cèze n'est pas très grands) sans qui ces trois années auraient été beaucoup moins riches en émotions et festivités qu'il m'est impossible de ne pas citer dans mes remerciements. Millie-Q, championne incontestée de pêche aux canards et de Mario Kart, et Marge, shérif du labo, toutes deux enquêtrices en herbes, sans oublier Benj et Boris qui m'ont autorisé à martyriser leurs compagnes ; Flo, grand amateur de piments, Maurice, qui serait perdu si Camille n'était pas là pour le surveiller comme un enfant et qui devra maintenant en surveiller un second, et

Remerciements

Marjo, qui on le sait tous a sauvagement assassiné Raymond (l'oignon), mascotte de cette ancienne coloc, tous (sauf Raymond, et Axel apparu en route…) étaient encore présents pendant ces 3 années ; Violaine, Grande Impératrice Suprême, détentrice des dossiers et copilote quotidienne, ainsi que Vince, réincarnation divine ayant acquis des pouvoirs de brasseur, il va être temps de la monter cette secte ; Kevin, dès le début tu avais acquis des droits particuliers sur ce canapé qui « à ça » serait rentré dans une Corsa, tous ces week ends productifs nous ont permis de bien l'amortir ; Clem, le bébé du groupe devenue Barbare sanguinaire avec une groooosse épée, un jour on te la construira cette piscine.

Je ne puis citer tout le monde, chercheurs, techniciens, thésards et stagiaires, pour ceux qui liront ces mots sans y trouver leurs prénoms, ou surnom, je vous prie de croire que je ne vous oublie pas pour autant (et que je culpabiliserai certainement si vous venez me voir avec ces mots : « et moi pourquoi j'y suis pas ? »).

Et enfin il y a ceux d'ailleurs, de Montpellier, Gruissan, Mazamet, Carcassonne, Toulouse, et plus loin ; Vincent, Clément, Julien, Marion, Mélissa, Marion (bis), Débo, Emilie, Laurie, Antho, Marion (encore), Guillaume, Matthieu, Nico, Matthieu (re bis), Fanny, Sarah, et tant d'autre que j'oublie de citer mais que je n'en remercie pas moins pour leur présence et leur soutien bien au-delà de ces trois années.

Pour terminer, je souhaite également remercier ma famille, qui malgré ma tendance prononcée à donner autant de nouvelles qu'un ermite au pôle nord, et à en prendre encore moins, ont toujours été là pour me soutenir et m'encourager.

Table des matières :

REMERCIEMENTS **2**
TABLE DES MATIERES : **5**
TABLE DES FIGURES : **10**
PREAMBULE **21**
CHAPITRE I : INTRODUCTION **24**
I) Le carbure de silicium **24**
1°) Le SiC et son histoire 25
1.1) De la découverte… 25
1.2) …aux applications 25
2°) Méthodes d'obtention de SiC poreux 28
II) De la molécule à la céramique **29**
1°) Principe 29
2°) Les polycarbosilanes 30
3°) Le 1,3,5 trisilacyclohexane, synthèse et mécanismes 31
3.1) Synthèse du TSCH 31
3.2) Synthèse du catalyseur 33
3.3) Polymérisation du TSCH 33
III) Mise en forme de matériaux poreux **36**
1°) Le hard templating 36
2°) Le soft templating 37
3°) Le choix du template : les SFA 38
IV) Stratégie d'étude **39**
1°) Recherche d'un système modèle 39
2°) Une méthode pour étudier le système 39
3°) Autres techniques de caractérisations 42
CHAPITRE II : ÉTUDE ET DESCRIPTION DU COMPORTEMENT DES SFA **44**
I) État de l'art **44**
1°) Synthèse et généralités sur les SFA 44
1.1) Synthèse 44
1.2) Propriétés 45
2°) Les SFA en tant que corps purs 46
2.1) La série des F12Hm 47
a) Chaines hydrogénées courtes *48*
b) Chaines hydrogénées intermédiaires *50*

Table des matières :

c) Chaines hydrogénées longues ... *55*
2.2) La série des F10Hm ... 57
2.3) La série des F8Hm ... 59
3°) Les SFA en solution ... 61
3.1) Les SFA en mélanges binaires ... 62
3.2) Les SFA en mélanges ternaires ... 67
4°) Formation de gels à partir de SFA ... 68
5°) Description des organogels ... 71
6°) Applications des SFA ... 73
II) Structure des phases de SFA purs ... 75
1°) Les SFA purs à l'état liquide ... 76
1.1) Analyse qualitative des diagrammes SAXS ... 76
1.2) Comparaison qualitative des données SAXS avec la simulation en dynamique moléculaire ... 77
2°) Les SFA purs à l'état solide ... 80
2.1) Le F8H16 ... 81
2.2) Le F8H10 ... 86
2.3) Le F6H14 ... 90
2.4) Le F6H10 ... 94
3°) Conclusions ... 96
III) Mélanges binaires et ternaires de SFA dans le cyclohexane et le perfluorohexane ... 98
1°) Mélanges binaires avec F8H16 ... 99
1.1) Etude structurale du mélange F8H16/CH ... 100
a) Éléments d'analyse ... *100*
b) Phase liquide ... *103*
c) Phase gel ... *107*
1.2) Etude structurale du mélange F8H16/F6 ... 109
a) Phase liquide ... *110*
b) Phase gel ... *114*
1.3) Aperçu du diagramme ternaire F8H16/F6/CH ... 116
2°) Autres mélanges binaires : F6H10, F6H14 et F8H10 dans le CH ... 118
2.1) Le F6H10 ... 118
2.2) Le F6H14 ... 119
2.3) Le F8H10 ... 120
3°) Conclusions ... 123
IV) Mélanges binaires de SFA dans le TSCH ... 124
1°) Mélange binaire F8H16/TSCH ... 124

Table des matières :

1.1) État liquide 125
1.2) Impact de la température 128
1.3) État solide 129
2°) Mélange binaire F8H10/TSCH 130
2.1) L'état liquide 131
2.2) Le premier gel 133
2.3) Le second gel 134
3°) Mélange binaire F6H14/TSCH 136
4°) Mélange binaire F6H10/TSCH 140
5°) Conclusions 141
V) Mélanges ternaires de SFA dans le TSCH et le F6 143
1°) F8H10/TSCH/F6 144
2°) F6H14/TSCH/F6 148
3°) F6H10/TSCH/F6 151
5°) Conclusions 153
CHAPITRE III : SYNTHESE DE SIC A PARTIR DE TSCH EN PRESENCE DE SFA 154
I) Synthèse et caractérisation d'un SiC par polymérisation du TSCH 154
1°) Protocole détaillé 154
2°) Suivi et caractérisation des produits intermédiaires et finaux 156
II) Synthèse de SiC en présence de SFA 159
1°) Modifications du protocole 159
2°) Premiers essais, étude de l'impact des paramètres de synthèses sur le pTSCH et le SiC 161
2.1) Polymérisation dans un système ternaire et étude de l'impact de l'agitation. 161
2.2) Séparer les SFA du pTSCH : impact du lavage des produits 164
3°) Liquide ou gel, impact de l'état du système 166
3.1) Etat liquide 167
a) Synthèse de SiC à partir d'un mélange F8H16/TSCH liquide 167
b) Synthèse de SiC à partir de mélanges d'autres SFA dans le TSCH 171
3.2) Polymérisation du TSCH au sein d'un gel de F8H16 173
a) Conditions d'activation du catalyseur dans le gel 173
b) Obtenir le pTSCH dans le gel 174
c) Suivi de la polymérisation in situ par SAXS 177
III) Synthèse de SiC en présence de SFA hybrides 178
1°) Comportement d'un perfluoroalcane silylé 178
2°) Obtention de SiC en présence de $F12SiEt_3$ 180

Table des matières :

IV) Conclusion sur ces résultats et mise en perspective 181

CHAPITRE IV : SYNTHESE DE SIC POREUX A PARTIR DE NOUVEAUX TEMPLATES ET PRECURSEURS 184

I) Surfactants ioniques : 184

1°) Etude du comportement d'un tensioactif ionique dans le TSCH 184

2°) Polymérisation du TSCH en présence du tensioactif ionique 187

3°) SMP/DDAB 189

II) Copolymères blocs en guise de templates 191

1°) Présentation 191

2°) Obtention de SiC 192

2.1) SV50 192

2.2) KT1652 195

III) Copolymères blocs greffés avec un précurseur du SiC 196

1°) Le copolymère tribloc PS-PB-PS 196

2°) Protocole de la réaction de couplage 197

1.1) TSCH-SBS 198

2.2) SMP10-SBS 198

3°) Caractérisation des SiC 200

3.1) A partir de TSCH 200

3.2) A partir de SMP10 204

a) Spectroscopie infrarouge 204

b) Adsorption et désorption d'azote 206

c) Diffusion et diffraction des rayons X 209

d) Spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire (RMN) 212

e) Microscopie électronique à balayage 214

4°) Conclusions 223

CONCLUSION GENERALE 224

BIBLIOGRAPHIE 227

ANNEXES 238

Annexe 1 : Conversion de l'intensité mesurée en SAXS vers une unité absolue 238

Annexe 2 : Équation dimensionnelle de l'expression de l'intensité absolue en SAXS 239

Annexe 3 : Expression des facteurs de formes sphériques et cylindriques 239

Annexe 4 : Diagrammes SAXS des solvants purs 240

Annexe 5 : Détail des courbes simulées des mélanges binaires F8H16/CH 241

Annexe 6 : Etude comparative sur deux lots de F8H16 242

Annexe 7 : Données supplémentaires, le 1-(perfluoroisopropyl)-1-hexène (iF3H6) 249

Table des matières :

Annexe 8 : Données de caractérisation supplémentaires sur le SBS-SMP-3 251

Annexe 9 : DRX des SiC calcinés à 1000°C en fonction de la rampe de température..... 252

Annexe 10 : Tableaux de correspondances entre fractions massiques, molaires et volumiques pour des mélanges binaires de SFA/CH 253

Annexe 11 : Tableaux de correspondances entre fractions massiques, molaires et volumiques pour des mélanges binaires de SFA/ F6..... 253

Annexe 12 : Tableaux de correspondances entre fractions massiques, molaires et volumiques pour des mélanges binaires de SFA/TSCH..... 254

Table des figures :

Figure 1 : Représentation des liaisons Si-C tétraédriques composant le SiC [3] 24
Figure 2 : Schéma des différents polytypes de SiC 3C, 2H 4H et 6H-SiC, l'encadré détaille l'empilement dans la maille cubique [3]. 26
Figure 3 : Photographie d'une plaque mince, ou wafer, de SiC polie[10] 27
Figure 4 : Principaux exemples de polymères organosilylés permettant l'obtention de céramiques [33] 29
Figure 5 : Schéma du processus de conversion d'un polycarbosilane en céramique de SiC par pyrolyse [45] 30
Figure 6 : Schémas des molécules de TSCH et SMP 10, précurseurs de SiC considérés dans cette étude 31
Figure 7 : Schéma des différentes étapes et intermédiaires réactionnel lors de la synthèse du TSCH. 32
Figure 8 : Formule du catalyseur dicyclopentadienyltitan-diphenoxide 33
Figure 9 : Schéma réactionnel de la polymérisation du TSCH en pTSCH par déshydrocondensation catalytique[54] 34
Figure 10 : Photographies des différentes étapes d'activation du catalyseur au titane $Cp_2Ti(OPh)_2$ dans le TSCH : avant activation le milieu est orange vif a), au moment de l'activation la couleur vire au noir et un important dégagement gazeux est observé b) et c), après activation le milieu réactionnel est noir d). 34
Figure 11 : Schéma réactionnel menant à la formation des intermédiaires réactionnels entre les carbosilanes et le titanocène [52], [58] 35
Figure 12 : Schématisation du procédé de hard templating. 36
Figure 13 : Schématisation des différentes étapes d'obtention d'un matériau poreux par la voie de soft templating 37
Figure 14 : Schéma généralisé d'une molécule F_nH_m de SFA, avec n et m respectivement les nombres de carbones porteurs d'atomes de fluors et d'hydrogènes 38
Figure 15 : Schéma d'un montage SAXS et représentation des différentes étapes de traitements jusqu'au diagramme de diffusion final avec un exemple concernant la diffusion d'une poudre de sel d'argent ayant une structure lamellaire (silver behenate). (L'élargissement du pic de 5eme ordre est dû à la contamination par la raie Kα 2, non éliminée par le monochromateur) 40
Figure 16 : Exemple de SFA de formule F8H16, avec en vert les atomes de fluor, en blanc les atomes d'hydrogène et en gris les atomes de carbone 44
Figure 17 : Schéma illustratif de l'organisation idéale des SFA 47
Figure 18 : Thermogrammes DSC des composés F12Hm (m = 4, 6, 8 et 10) [91] 48
Figure 19 : Schéma de l'organisation des lamelles inclinées de F12H4 et F12H6 en fonction de la température dans un arrangement (A) parallèle et (B) antiparallèle [91] 49
Figure 20 : Diagrammes SAXS des F12Hm à chaine courte F12H4 (a) et à chaines intermédiaire F12H8 (b) en fonction de la température [91] 51
Figure 21 : Schéma de l'organisation des F12Hm en lamelles lorsque $8 \leq m \leq 14$ en fonction de la température [91] 52
Figure 22 : Schéma d'une lamelle double couche oblique proposé par [98], [99]. Les rectangles sombres représentent les parties fluorées et les lignes ondulées les parties hydrogénées. 53

Table des figures :

Figure 23 : Schéma de l'organisation des F12Hm en lamelles lorsque 8≤m≤14 en fonction de la température selon les descriptions [74], [103], en double couche à basse température et en monocouche à haute température 54
Figure 24 : Schéma de monocouches de SFA où les entités fluorées et hydrogénées sont respectivement entrecroisées..... 55
Figure 25 : Schéma d'organisation de F12H20 en fonction de la température selon [97], (a) la transition de phase solide/solide T1 n'est pas réversible une fois dépassée et (b) les lamelles de F12H20 forment des cylindres même lorsque la température diminue. 56
Figure 26 : Schéma récapitulatif des différents modèles d'organisation des de F10H10 en fonction de la température proposés au fil du temps [74]..... 57
Figure 27 : Schéma de l'organisation de F8H16 dans les lamelles avec les parties fluorées représentées par les rectangles gris, et les parties hydrogénées représentées par les lignes en zigzag noires [90]. 59
Figure 28 : Schéma en 2D d'agrégats idéaux formé par les SFA selon les types (a) « micelle directe » et (b) « micelle inverse » en fonction du solvant [79]..... 62
Figure 29 : Suivi de l'agrégation de F8H16 dans un solvant perfluorononane (F9) [117]..... 63
Figure 30 : Températures de transition de phase liquide-gel du F8H16 et du F12H16 dans le F8 et l'i-oct en fonction de la concentration en SFA [82], [112]. 65
Figure 31 : Courbes de solubilité du F8H16 dans différent solvants comparées à un système idéal [116] avec F9, F8, F7 et PFD (perfluoro- nonane, octane, heptane et décaline) comme solvants fluorées, et H16, H8 et iso-H8 (hexadecane, octane et isooctane) comme solvants hydrogénés. 66
Figure 32 : Répartition de SFA entre la phase hydrogénée (ronds noirs) et la phase fluorée (carrés noirs) suivie par densimétrie avec a) F8H16/F9/H16, b) F10H16/F9/H16 et c) F10H16/F9/H20 [116]..... 68
Figure 33 : (a) Schéma de la formation du squelette de gel, à partir d'un agrégat de SFA, le réseau croit dans toutes les directions. (b) agencement des molécules de SFA dans le squelette vu par le haut, les points noirs représentent l'agrégat de SFA de départ. [90] . 70
Figure 34 : Schéma des modèles de gels (a) en ruban proposé par Lo Nostro, (b) en cylindre proposé par Hopken et (c) diagrammes SAXS théoriques associés comparés aux données expérimentales [113]. 70
Figure 35 : Schéma du réseau de fibres interconnectées formant la structure du gel [126]..... 72
Figure 36 : Schéma des étapes de formation du réseau du gel selon différents modes en fonction des conditions de faible saturation (low σ) par une voie de croissance de fibre et forte saturation (high σ) par une voie de croissance sphérulitique [126]..... 72
Figure 37 : Schéma de Di-SFA (haut) et des structures formées par le composé pur à basse et haute température dans la phase solide (bas) [130]..... 73
Figure 38 : Représentation d'une molécule de F8H16 et de ses dimensions géométriques. Les atomes de fluor, hydrogène et carbone sont respectivement représentés en vert, blanc et gris. 75
Figure 39 : Diagrammes SAXS de F8H16, F8H10, F6H14 et F6H10 à l'état liquide et distinction des différents domaines de corrélations issus de la variation densité électronique caractérisant le milieu. 76
Figure 40 : Représentation de SFA F12H12 à l'état liquide par modélisation en dynamique moléculaire par Tsourtou et al. Les segments de molécules en jaune représentent les entités fluorées, en vert sont représentés les segments hydrogénés [104]. Les cercles

Table des figures :

rouges représentent des domaines riches en parties fluorées, et les flèches rouges signalent les distances centre à centre séparant ces domaines. 78
Figure 41 : Fonction de distribution de paires des groupes terminaux de F12H12 à 117°C (point de fusion F12H12 estimé à 90°C) [104]. 79
Figure 42 : Schéma de la méthodologie employée pour analyser les échantillons de SFA purs en fonction de la température. Note : dans le cas particulier de F6H10 le point de fusion est en dessous de la température ambiante. 80
Figure 43 : Diagrammes SAXS de F8H16 pur en fonction de la température 81
Figure 44 : Suivi du déplacement du pic principal de la structure de F8H16 selon la variation de l'intensité en fonction de la température (a) et de la distance caractéristique associée selon l'équation (8) au sein de la structure de F8H16 en fonction de la température (b). 82
Figure 45 : Représentation schématique d'une maille lamellaire simple (a), d'une maille lamellaire oblique (b), diagrammes SAXS de F8H16 pur à différentes températures au cours du traitement thermique et après huit jours de repos (c), et diagrammes SAXS du F8H16 pur à l'état solide avec proposition d'indexation des pics de Bragg (d) (voir détails dans le texte). 83
Figure 46 : Diagramme de diffusion 2D de F8H16 pur à température ambiante. 85
Figure 47 : Diagrammes SAXS de F8H10 pur en fonction de la température 86
Figure 48 : Suivi de l'évolution des diagrammes SAXS de F8H10 pur à température environ équivalente et à différents instants, avant pendant et après le traitement thermique. 87
Figure 49 : Texture du F8H10 observé entre polariseurs croisés pendant le refroidissement de l'échantillon, avec formation de gros cristaux en « mosaïque » en dessous de 30°C représentant la phase smectique B métastable (a) et l'état intermédiaire avec apparition de craquelures indiquant la recristallisation après repos de l'échantillon (b) 88
Figure 50 : Diagrammes 2D de diffusion des rayons X du F8H10 pur à différentes températures : à température ambiante avant le début de la rampe (a), pendant l'étude en température à 20°C (b) et à 0°C (c) et après traitement thermique à température ambiante après 3 jours de repos (d). La description de l'évolution du système se trouve dans le texte. 89
Figure 51 : Diagrammes SAXS de F6H14 pur en fonction de la température 91
Figure 52 : Diagrammes SAXS du F6H14 pur à l'état solide avec proposition d'indexation des pics de Bragg selon une maille lamellaire oblique. L'agrandissement illustre la possibilité de distinguer les pics superposés grâce au déplacement de certains en fonction de la température. Par soucis de clarté tous les pics n'ont pas été identifiés sur le diagramme. 91
Figure 53 : Comparaison des diagrammes SAXS d'un même échantillon de F6H14 pur à température ambiante, après une longue période de repos, et immédiatement après traitement thermique à 20°C 93
Figure 54 : Diagramme 2D de diffusion des rayons X du F6H14 pur, à température ambiante après traitement thermique et 1 an de repos (a) et pendant l'étude en température à 20°C (b) 93
Figure 55 : Diagrammes SAXS de F6H10 pur en fonction de la température. 94
Figure 56 : Diagrammes SAXS de F6H10 pur à l'état solide, les pics ne sont pas indexés. ... 95
Figure 57 : Diagrammes 2D de diffusion des rayons X du F6H10 pur à -5°C (a) et agrandissement de la zone aux petits angles avec attribution des signaux aux positions des pics de Bragg (b) 95

Table des figures :

Figure 58 : Diagrammes SAXS d'un échantillon contenant 23% en masse de F8H16 dans le CH à la température précédant la transition de phase liquide/gel et en fonction de l'application de différentes rampes de températures (a) et diagrammes SAXS en fonction de la température d'un échantillon contenant 30% en masse de F8H16 dans un mélange CH/F6 de ratio 80/20 (b). 98
Figure 59 : Diagrammes de phases des mélanges binaires F8H16/CH (a) et F8H16/F6 (b). .. 99
Figure 60 : Évolution du diagramme SAXS d'un mélange F8H16/CH à 30% en fonction de la température. 100
Figure 61 : Diagramme SAXS expérimental typique, exprimé en unités absolues et simulé par un modèle de sphères et de cylindres pour un mélange F8H16/CH à 20%, à 20°C 103
Figure 62 : Évolution des diagrammes SAXS de mélanges F8H16/CH à 23% (a) et 50% (b) en masse de SFA en fonction de la température. 104
Figure 63 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20, 23, 30, 50% (à 20°C) et 70% (à 26°C) en masse de F8H16 dans le CH. Le schéma représente les objets de types monomères (A) et trimères (B) contribuant à la diffusion selon les calculs de simulations. 104
Figure 64 : Comparaison des valeurs des paramètres N_{th} calculés à partir des masses initiales de SFA (en noir) et $N_{simulé}$ (correspondant à $N_{monomère}$+ 3*$N_{trimère}$) utilisés dans les simulations des données expérimentales (en rouge). 106
Figure 65 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 50 et 70% en masse de F8H16 dans le CH en fonction de la température. A titre indicatif, les fractions volumiques que représentent les têtes fluorées dans le milieu sont respectivement de l'ordre de 15 et 22% (soit 35 et 51 % en tout pour la part des SFA). 106
Figure 66 : Schéma de la structure d'un gel de SFA dans le cyclohexane, les segments verts représentent le squelette solide du gel formé par les SFA organisés en structures cristallines lamellaires, les hexagones rouges représentent le solvant sous forme liquide CH (ou TSCH), piégé par le squelette cristallin. 107
Figure 67 : Diagrammes SAXS des phases gels pour les compositions en F8H16 de 30, 50, 70% en masse dans le CH collectés à -5°C et F8H16 pur à température ambiante (a) et zoom sur la partie grands angles (b). 108
Figure 68 : Evolution de la position du pic de structure principal (~1,5 nm^{-1}) en fonction de l'écart de température avec la formation du gel pour les compositions à 30, 50 et 70% en masse de F8H16 dans le CH et du F8H16 pur (avec $T_{L/G}$ la température d'apparition du premier pic de Bragg et T la température réelle d'observation). 109
Figure 69 : Diagrammes SAXS de mélanges F8H16/F6 contenants 5 et 30% en masse de SFA en fonction de la température dans une gamme d'existence de l'état liquide. 110
Figure 70 : Schéma du gradient de longueur de densité électronique entre les différents constituants du milieu diffusant. La ligne rouge symbolise la valeur de ρ, choisie proche de la longueur de densité électronique du F6, considérée pour les simulations à venir. 110
Figure 71 : Diagrammes SAXS expérimental et calculé pour un échantillon de F8H16 à 5% massique dans le F6 à 56°C, simulé par un facteur de forme sphérique. 111
Figure 72 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés par des objets cylindriques en interaction pour un échantillon de F8H16 à 30% massique dans le F6 à 40 et 56°C simulés. 112

Table des figures :

Figure 73 : Diagrammes SAXS expérimentaux et calculés pour un échantillon de F8H16 à 50% massique dans le F6 à 40 et 56°C, simulés par des objets cylindriques. 113
Figure 74 : Schéma récapitulatif des divers modèles d'agrégation proposés pour le F8H16 dans le F6 en fonction de la composition et de la température des échantillons..... 114
Figure 75 : Diagrammes SAXS des phases gels pour les compositions en F8H16 de 5, 30, 50, 70% en masse dans le F6 collectés à -5°C et F8H16 pur à température ambiante (a) et zoom sur la partie grands angles (b)..... 115
Figure 76 : Evolution de la position du pic de structure principal (~1,5 nm^{-1}) en fonction de l'écart de température avec la formation du gel pour les compositions à 5, 30, 50 et 70% en masse de F8H16 dans le F6 et du F8H16 pur (avec $T_{L/G}$ la température d'apparition du premier pic de Bragg et T la température réelle d'observation). 115
Figure 77 : Diagramme ternaire exprimé en fractions massiques du système F8H16/F6/CH à température ambiante. 116
Figure 78 : Diagrammes SAXS en fonction de la température de mélanges ternaires F8H16/CH/F6 à diverses compositions : 30% (a) et 60% (b) en masse de F8H16 dans un mélanges CH/F6 de ratio massique 70/30, et 30% (c) et 60% (d) en masse de F8H16 dans un mélange CH/F6 de ratio massique 30/70 117
Figure 79 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H10/CH de différentes compositions à l'état liquide, à 20 et -5°C. Le diagramme SAXS du F6H10 pur liquide à 20°C est également représenté pour comparaison. 118
Figure 80 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H14/CH de différentes compositions à l'état liquide, à 20°C et avant la gélification du milieu. Le diagramme SAXS du F6H14 pur liquide à 40°C est également représenté pour comparaison. 119
Figure 81 : Diagrammes SAXS des états gels et solide de mélanges F6H14/CH et F6H14 pur à -5°C..... 119
Figure 82 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10/CH de différentes compositions à l'état liquide, à 25°C et avant la gélification du milieu. Le diagramme SAXS du F8H10 pur liquide à 50°C est également représenté pour comparaison. 120
Figure 83 : Diagrammes SAXS expérimentaux et calculés pour un échantillon de F8H10 à 20% massique dans le CH à -4 et 25°C simulés par des objets cylindriques..... 120
Figure 84 : Comparaison des diagrammes SAXS du F8H10 pur à l'état solide et d'un mélange contenant 80% en masse de F8H10 dans le CH à l'état de gel. 121
Figure 85 : Diagrammes de diffusions en 2D de l'échantillon contenant 80% en masse de F8H10 dans le CH lors de la transition de phase gel/gel à 6, 4 et 2°C..... 122
Figure 86 : Diagrammes de phases binaires F8H16/TSCH et F8H16/CH..... 124
Figure 87 : Suivi de la formation du gel contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH par microscopie optique avec polariseurs croisés aux premiers instants (a, b, c) et après une période de repos d). 125
Figure 88 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H16/TSCH à l'état liquide à température proche de la transition liquide/gel (pointillés) et à 50°C (ligne pleines) pour différentes compositions 126
Figure 89 : Evolution des diagrammes SAXS d'un mélange contenant 20% en masse F8H16 dans le TSCH en fonction de la température. L'encadré noir indique la zone du diagramme où se constate une augmentation de l'intensité du signal décrite dans le texte. 126

Table des figures :

Figure 90 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH à 28 et 50°C. Le schéma représente les objets de types hexamères contribuant à la diffusion selon les calculs. 127
Figure 91 : Diagrammes SAXS de mélanges contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH avant et après différents traitements thermiques 128
Figure 92 : Comparaisons des diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H16 dans le TSCH (ligne pleines) et CH (pointillés) à l'état de gels pour différentes compositions. 129
Figure 93 : Diagramme de phases binaire F8H10/TSCH représentant les transitions de phases liquide/gel 1 (ligne noire) et gel 1/gel 2 (ligne rouge). Le point de transition solide/solide du F8H10 pur à 15°C provient de données DSC de la littérature [110]. 130
Figure 94 : Evolution des diagrammes SAXS d'un mélange contenant 20% en masse de F8H10 dans le TSCH en fonction de la température (a) et cliché au microscope optique grossi 10 fois de ce même mélange à différentes étapes de transitions (b) 131
Figure 95 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10/TSCH à l'état liquide à des températures proches de la transition liquide/gel (pointillés) et à 35°C (ligne pleines) pour différentes compositions. 132
Figure 96 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 7 et 20% en masse de F8H10 dans le TSCH (a) et schémas des objets A (monomères), B (hexamères) et C (disques) contribuant à la diffusion (b). 132
Figure 97 : Comparaison des diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10 dans le TSCH au début (pointillés) et à la fin (lignes pleines) de l'existence de la phase gel 1 pour différentes compositions. 134
Figure 98 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10 dans le TSCH à 3°C dans le domaine d'existence du gel 2 pour différentes compositions. 135
Figure 99 : Diagramme de phases binaires F6H14/TSCH 136
Figure 100 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H14/TSCH à l'état liquide à des températures proches de la transition liquide/gel (pointillés) et à 30°C (ligne pleines) pour différentes compositions 136
Figure 101 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20 et 40% en masse de F6H14 dans le TSCH à différentes températures. Le schéma représente les différents types d'objets contribuant à la diffusion selon les calculs : monomères (A), trimères (B) et hexamères (C) 137
Figure 102 : Comparaisons des diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H14 dans le TSCH (ligne pleines) pour différentes compositions à l'état de gels et du F6H14 pur solide. Les flèches noires marquent les zones les plus marquées par l'évolution du système. 138
Figure 103 : Schéma de la modification des paramètres de la maille lamellaire oblique 139
Figure 104 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H10/TSCH à l'état liquide à -5°C (pointillés) et à 25°C (ligne pleines) pour différentes compositions 140
Figure 105 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20 et 40% en masse de F6H10 dans le TSCH à différentes températures (a) et schémas des différents types d'objets contribuant à la diffusion selon les calculs (b) : monomères (A), et hexamères (B) et disques (C). 140
Figure 106 : Diagramme de phase ternaire TSCH/F8H10/F6 à 20°C. Les diagrammes SAXS des deux séries de compositions entourées (points verts et triangles bleus) sont décrits plus bas dans le texte. 144

Table des figures :

Figure 107 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 à forte concentration en F8H10. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (points verts entourés). 144
Figure 108 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 proches de la transition entre les états bi et monophasiques du système. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (triangles bleus entourés). 145
Figure 109 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 47% de TSCH, 43% de F8H10 et 10% de F6 en masse en fonction de la température. 146
Figure 110 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 proches de la transition entre les états bi et monophasiques du système à l'état de gel. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (triangles bleus entourés). 146
Figure 111 : Agrandissement de la zone 8-30 nm^{-1} des diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 proches de la transition entre les états bi et monophasiques du système à l'état de gel. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (triangles bleus entourés)..... 147
Figure 112 : Diagramme de phase ternaire TSCH/F6H14/F6 à 20°C. Les diagrammes SAXS des séries entourées sont décrits plus bas dans le texte. 148
Figure 113 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 à forte concentration en F6H14. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 112 (points verts entourés). 149
Figure 114 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 31% de TSCH, 38% de F6H14 et 31% de F6 en masse en fonction de la température. 149
Figure 115 : Diagrammes SAXS de mélanges ternaires TSCH/F6H14/F6 lorsque le milieu gélifie et de F6H14 pur cristallisé. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 112 (points verts entourés). Les flèches noires marquent les zones les plus marquées par l'évolution du système. . 150
Figure 116 : Diagramme de phase ternaire TSCH/F6H10/F6 à 20°C..... 151
Figure 117 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 80% de TSCH, 11% de F6H10 et 9% de F6 en masse en fonction de la température. 152
Figure 118 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 49% de TSCH, 18% de F6H10 et 33% de F6 en masse en fonction de la température. 152
Figure 119 : Observations du phénomène de démixtion en fonction de la température d'un mélange contenant 19% de F6H10, 6% de F6 et 75% de TSCH en masse. 153
Figure 120 : Schéma réactionnel de la polymérisation du TSCH en pTSCH par déshydrocondensation catalytique..... 154
Figure 121 : Schéma illustratif de la rampe de calcination principalement utilisée au cours de nos synthèses de SiC. 156
Figure 122 : Spectres IR du TSCH, pTSCH et SiC obtenus à partir d'un échantillon de TSCH seul polymérisé..... 156
Figure 123 : Diagrammes de diffraction de SiC obtenu à partir de TSCH seul (λ = 1,542 Å). 157
Figure 124 : Diagrammes SAXS non normalisés du pTSCH avant et après calcination à 1000°C..... 158

Table des figures :

Figure 125 : Clichés MEB d'un plan large (a) et à fort grossissement (b) de SiC obtenus à partir de TSCH. 158
Figure 126 : Spectres IR des différents composés caractérisés séparément avant la polymérisation, combinés après la polymérisation et enfin du SiC final obtenu après calcination du pTSCH 160
Figure 127 : Spectres IR de pTSCH issus de compositions massiques initiales de 30% F6H14, 15% F6 et 55% TSCH après lavage au pentane. 162
Figure 128 : Diagrammes SAXS du pTSCH et SiC obtenus depuis la composition n°1 avec et sans agitation du milieu lors de la réaction de polymérisation. 162
Figure 129 : Clichés MEB en plan large (a) et à fort grossissement (b) de SiC obtenus à partir du mélange n°1 sans agitation. Le cadre coloré identifie la zone agrandie. 163
Figure 130 : Clichés MEB en plan large (a) et à fort grossissement (b et c) de SiC obtenus à partir du mélange n°1 avec agitation. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies. 163
Figure 131 : Spectres IR du suivi des étapes de séparation du pTSCH et F8H16 165
Figure 132 : Photographie de l'extrémité du tube en quartz servant à calciner le pTSCH, la flèche rouge indique la zone ou les SFA (ici F8H16) se déposent par recondensation en sortie de four. 166
Figure 133 : Spectres IR de pTSCH contenants du F8H16 avant polymérisation à hauteur de 10 ou 20% en masse et polymérisés avec ou sans agitation. 167
Figure 134 : Diagrammes SAXS de pTSCH pur et contenant du F8H16 avant polymérisation à hauteur de 10 ou 20% en masse et polymérisés avec ou sans agitation. 168
Figure 135 : Diagrammes SAXS de SiC à base de TSCH, pur et contenant initialement du F8H16 avant polymérisation à hauteur de 10 ou 20% en masse et polymérisé avec ou sans agitation. 168
Figure 136 : Clichés MEB a divers grossissements de SiC obtenus a partir de mélanges contenant 10% de F8H16 dans le TSCH avec (a, b, c) et sans (d, e, f) agitation. 169
Figure 137 : Clichés MEB a divers grossissements de SiC obtenus a partir de mélanges contenant 20% de F8H16 dans le TSCH avec (a, b, c) et sans agitation (d, e, f). Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies. 170
Figure 138 : Diagrammes SAXS de SiC à base de TSCH, pur et contenant initialement du F6H14 avant polymérisation à hauteur de 13, 18 et 28% en masse. 171
Figure 139 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenus a partir de mélanges contenant 13% (a, b, c), 28% (d, e, f) et 18% (g, h) de F6H14 dans le TSCH. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies. 172
Figure 140 : Diagrammes SAXS de SiC obtenus par polymérisation du TSCH à 30°C dans un gel de F8H16 à 15 et 30 % en masse. 174
Figure 141 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenu à partir d'un gel de F8H16 à 30% en masse dans le TSCH polymérisé à 30°C présentant des aspects particuliers. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies. 175
Figure 142 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenu à partir d'un gel de F8H16 à 30% en masse dans le TSCH polymérisé à 30°C présentant des aspects déjà observés précédement. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies. 176
Figure 143 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenu à partir d'un gel de F8H16 à 15% en masse dans le TSCH polymérisé à 30°C. Le cadre coloré identifie la zone agrandie. 176

Table des figures :

Figure 144 : Suivi de l'évolution des diagrammes SAXS en fonction du temps d'un mélange F8H16 à 30% en masse dans le TSCH au cours de la polymérisation..... 177
Figure 145 : Représentation 3D de la molécule de F12SiEt$_3$. 178
Figure 146 : Diagrammes SAXS à différentes températures d'un mélange de 10% en masse de F12SiEt$_3$ dans le TSCH. Les repères au-dessus des pics indiquent l'attribution des structures lamellaires et hexagonales ainsi que leur distance caractéristique respectives d_{lam} et d_{hex} représentées sur les schémas. 179
Figure 147 : Suivi de la position d_L du principal pic de Bragg en fonction de la température pour un échantillon contenant 10% en masse de F12SiEt$_3$ dans le TSCH..... 180
Figure 148 : Clichés MEB du pTSCH après lavage au pentane a) et après calcination 1000°C de l'échantillon contenant 10% en masse de F12SiEt$_3$. 180
Figure 149 : Clichés MEB de SiC obtenus par J. Garcia par polymérisation de TSCH en présence de SFA [55]. 182
Figure 150 : Clichés MET de SiC obtenus par J. Garcia par polymérisation de TSCH en présence de SFA [55]. 182
Figure 151 : Formule semi-développée du DDAB 184
Figure 152 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges binaires DDAB/TSCH à température ambiante (excepté pour l'échantillon à 46%, T = 80°C). Notons que le pic situé entre 4 et 5 nm^{-1} est un artéfact lié au polymère (Kapton) des fenêtres de la cellule chauffante. 185
Figure 153 : Diagrammes SAXS des phases solides de mélanges DDAB/TSCH. 186
Figure 154 : Diagrammes SAXS des SiC obtenus en présences de DDAB comparé à un SiC obtenu à partir de TSCH seul (la droite en pointillés marque la limite de validité des points dans le domaine des plus petits angles à 0,25 nm^{-1}). 188
Figure 155 : Clichés MEB à divers grandissements de l'échantillon de SiC obtenu à partir d'un mélange DDAB/TSCH de ratio massique 30/70. 188
Figure 156 : Diagramme SAXS de DDAB et SMP10 purs comparés avec mélanges incorporant jusqu'à 25% en masse de DDAB dans le SMP10. 189
Figure 157 : Comparaison des diagrammes SAXS de SiC obtenus à partir de TSCH seul, de mélange DDAB/TSCH et de mélange DDAB/SMP10 (la droite en pointillés marque la limite de validité des points dans le domaine des plus petits angles à 0,25 nm^{-1}). 190
Figure 158 : Formules semi développées des entités monomériques de PS, PEP et PEB. 192
Figure 159 : Diagrammes SAXS de SiC obtenus à partir de mélanges SV50/TSCH. Les flèches noires illustrent la zone d'inflexion de l'intensité aux petits angles, et la droite en pointillés la limite de validité des points à 0,25 nm^{-1}. 193
Figure 160 : Clichés MEB de l'état de surface et des microstructures observées sur des échantillons de SiC issus de mélanges des fractions massiques de SV50 de l'ordre de 10% (a, b, c), 12% (d, e, f), 17% (g, h, i) et 23% (j, k, l). 194
Figure 161 : Diagrammes SAXS de SiC obtenus à partir de mélanges KT 1652/TSCH. 195
Figure 162 : Clichés MEB de l'état de surface et des microstructures observées sur des échantillons de SiC issus de mélanges KT 1652 à 7% (a, b, c) et 20% (d, e, f) en masse dans le TSCH. 195
Figure 163 : Formules semi développées des entités monomériques de PS et PB du SBS. .. 196
Figure 164 : Spectre IR d'un composé SBS commercial pur (Sigma Aldrich) et indexation de certaines bandes d'absorption décrites dans le texte. 197

Table des figures :

Figure 165 : Spectre IR de TSCH pur, pTSCH, SBS et d'un polymère SBS+TSCH greffé par hydrosilylation. 200
Figure 166 : Tracé de la méthode BET sur les 10 premiers points de l'isotherme d'adsorption d'azote pour l'échantillon SBS-TSCH-1 201
Figure 167 : Tracé de la méthode BET sur les 10 premiers points de l'isotherme d'adsorption d'azote pour l'échantillon SBS-TSCH-2 201
Figure 168 : Diagrammes SAXS des SiC SBS-TSCH-1 et 2. Les flèches noires illustrent la zone d'inflexion de l'intensité aux petits angles, et la droite en pointillés la limite de validité des points à 0,25 nm^{-1} 202
Figure 169 : Clichés MEB des états de surface rencontrés pour les SiC SBS-TSCH-1 (TSCH greffé sur 15% en masse de SBS sans toluène) (a, b, c), et SBS-TSCH-2 (TSCH greffé sur 38% en masse de SBS dispersé dans du toluène) (d, e, f) à divers grossissements. 203
Figure 170 : Spectres IR de SBS-SMP-1 et 2 après greffage du SMP10 sur le SBS, comparés aux spectres individuels de SBS et SMP10 204
Figure 171 : Spectres IR des SiC SBS-SMP-1 (a), SBS-SMP-2 (b), SBS-SMP-3 (c) et graphique représentant l'évolution du spectre IR du SiC entre 400 et 1100 cm^{-1} [150] (d). 205
Figure 172 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote des SiC SBS-SMP-1 et 2 en fonction de différent traitements thermiques, décrites en même temps que les surfaces spécifiques obtenues dans le Tableau 20. 206
Figure 173 : Distribution de tailles de pores calculée par la méthode BJH sur les branches de désorption des isothermes de SBS-SMP-1 (a) et SBS-SMP-2 (b). Notons l'aspect particulier de la distribution de pores de SBS-SMP-1 à 4nm, cet artéfact est provoqué par l'instabilité du ménisque lors de la désorption. 208
Figure 174 : Diagrammes SAXS des SiC SBS-SMP-1 et 2 après calcination à différentes températures. Les flèches noires illustrent la zone d'inflexion de l'intensité aux petits angles, et la droite en pointillés la limite de validité des points à 0,25 nm^{-1} 209
Figure 175 : DRX des SiC SBS-SMP-1, 2 et 3 calcinés à 1000°C selon la rampe classique. 210
Figure 176 : DRX des SiC SBS-SMP-1 et 2 calcinés à 1300°C. 211
Figure 177 : DRX des SiC SBS-SMP-1 et 2 calcinés à 1900°C. 211
Figure 178 : Spectre RMN ^{13}C du SiC SBS-SMP-2 calciné à 1000 et 1900°C. Notons que le pic très intense centré à 111 ppm provient du porte échantillon utilisé au cours de l'expérience. Le symbole * désigne le signal des bandes de rotations. 212
Figure 179 : Spectre RMN ^{29}Si du SiC SBS-SMP-2 calciné à 1000 et 1900°C 213
Figure 180 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon pré calciné à 500°C SBS-SMP-1. Les images a, b et c représentent la partie accidentée ou rugueuse du matériau. Les images d, e et f représentent la partie ondulée ou plissée du matériau. 214
Figure 181 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon pré calciné à 500°C SBS-SMP-2. Les images a, b et c représentent la partie accidentée ou rugueuse du matériau. 215
Figure 182 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-1. Les images a, b et c représentent la partie poreuse accidentée ou rugueuse du matériau. 215
Figure 183 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-2. Les images a, b et c représentent la partie poreuse accidentée ou rugueuse du matériau. 216

Table des figures :

Figure 184 : Images MET de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-2. 216
Figure 185 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-2. Les images a, b et c représentent la partie ondulée ou plissée du matériau. Les images d, e et f se concentrent sur la partie accidentée du matériau dans une zone de cassure limitrophe entre les deux états de surface..... 217
Figure 186 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-3. Les images a, b et c représentent la partie ondulée ou plissée du matériau. Les images d, e et f se concentrent sur la partie accidentée ou rugueuse du matériau. 218
Figure 187 : Clichés MEB à divers grossissements des échantillons calcinés à 1300°C SBS-SMP-1 (a-f) et SBS-SMP-2 (g-l) : a, b et c représentent la partie ondulée du SBS-SMP-1 ; d, e et f se concentrent sur la partie interne du SBS-SMP-1 ; g, h et i détaillent une zone fracturée de la surface ondulée du SBS-SMP-2, laissant apparaitre le cœur poreux du matériau ; j, k et l montrent la zone poreuse de SBS-SMP-2. 219
Figure 188 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1900°C SBS-SMP-1. Le cliché a représenté un plan large marquant la différence entre les zone, les images b et c proviennent des zones internes du matériau. 220
Figure 189 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1900°C SBS-SMP-2. Les images a, b, c, d et e grossissent progressivement une zone interne accidentée du SiC, le cliché f montre également la présence de microcristaux inclus dans le matériau. 221
Figure 190 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1900°C SBS-SMP-3. Les images a, b et c mettent en évidence le marquage entre les différentes zones, les images d, e et f montrent la présence de microcristaux dans la zone poreuse accidentée. 222
Figure 191 : Spectres EDS obtenus à différents points en surface des échantillons SMP-SBS-1, 2 et 3 calcinés à 1900°C. 222

Préambule

Depuis plusieurs décennies, l'intérêt que suscitent les matériaux poreux connait un essor croissant. En fonction de la taille des pores et de la surface spécifique développée, de leur densité, de leur accessibilité par des fluides gazeux ou liquides et de leur potentialité de fonctionnalisation chimique, les domaines d'applications considérés sont nombreux et variés, allant de la catalyse hétérogène aux procédés de séparation en passant par l'isolation phonique ou thermique, ou encore à la construction. Néanmoins la caractéristique poreuse n'est pas toujours suffisante et la nature du solide poreux est déterminante. Afin d'élargir la gamme d'applications de cette famille de matériaux, il est nécessaire de pouvoir les utiliser dans des conditions parfois extrêmes (haute température, milieu radioactif ou chimiquement agressif,...). C'est pourquoi le carbure de silicium représente un candidat idéal : mécaniquement et thermiquement résistant mais aussi chimiquement inerte, le mariage des caractéristiques du carbure de silicium avec les propriétés des matériaux poreux ouvre de nouvelles opportunités applicatives. A l'heure l'actuelle, de tels matériaux existent, mais leur obtention implique des procédés souvent lourds et onéreux. C'est dans l'optique de proposer une méthode de synthèse de SiC poreux alternative, favorisant une voie chimique impliquant des polycarbosilanes mis en forme par une méthode de soft-templating, que nous avons réalisé ce travail.

Le but initial de ce projet de recherche vise donc l'obtention de carbures de silicium mésoporeux, dont la structuration est initiée par l'auto-organisation de semifluoroalcanes dans un milieu réactionnel constitué de molécules précurseurs de SiC, présentant une stœchiométrie Si : C de 1 : 1. L'un de nos objectifs principaux au cours de ces recherches consiste à déterminer les mécanismes régissant le comportement des molécules structurantes dites « templates » afin de pouvoir moduler à notre guise leur organisation aux échelles mésoscopiques, et donc contrôler les propriétés structurales finales des matériaux. Il est cependant nécessaire de replacer le contexte de ce projet par rapport aux études précédemment menées.

En 2008, les travaux de thèse de Julien Garcia, intitulés « Préparation de carbure de silicium poreux à partir de précurseurs moléculaires » et réalisés au sein des laboratoires de l'ENSCM (M. Wong Chi Man) en partenariat avec l'ICSM (D. Meyer), ont démontré la possibilité de synthétiser des carbures de silicium par voie moléculaire. La molécule de départ, le 1,3,5-trisilacyclohexane permet d'obtenir un polycarbosilane en une seule étape suite à une réaction de polymérisation incluant un catalyseur au titane : le $Cp_2Ti(OPh)_2$. Le polycarbosilane, obtenu selon des réactions d'hydrosilylation et de déshydrocondensation, est ensuite converti en carbure de silicium par traitement thermique. Par la suite, il a été également démontré la possibilité d'obtenir des matériaux poreux par un procédé dit de « hard templating », c'est-à-dire utilisant des moules solides comme par exemple des silices commerciales. D'autres pistes de mise en forme de porosité furent aussi explorées, notamment une voie de soft templating impliquant des molécules fluorées amphiphiles dont les premiers résultats semblaient très prometteurs. Ces molécules fluorées permettent en effet de travailler dans un milieu totalement anoxique, et donc de prévenir la pollution du carbure de silicium par l'oxygène.

En 2011, le projet a été repris au cours du stage de master de Jessica Molina à l'ICSM. L'objectif était alors de développer la voie de soft-templating utilisant des molécules fluorées via l'étude d'un système modèle pour déterminer les structures formées par les

semifluoroalcanes (SFA) en présence de molécules cycliques similaires au trisilacyclohexane : le cyclohexane. Le comportement des molécules fluorées a été étudié au sein de mélanges binaires et ternaires afin de déterminer leurs capacités à s'agréger, former des structures solides, et d'en moduler les paramètres pour, en définitive, contrôler la taille et la forme d'un moule autour duquel le précurseur du carbure de silicium serait polymérisé puis figé. De nouveaux résultats très prometteurs sont ressortis de ces travaux de recherches, en particulier dans des mélanges ternaires incorporant un perfluoroalcane. Les observations en diffusion des rayons X aux petits angles ont permis d'identifier la formation d'agrégats en forme de plaquettes diluées dans le milieu, menant ensuite à la formation d'un gel adoptant une structure de mousse. Mais là encore, le manque de temps n'a pas permis de pousser plus avant ces travaux.

En 2013, deux sujets de thèses ont été financés à l'ICSM pour assurer la continuité des recherches précédemment citées : d'une part par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, qui a permis le recrutement de Thibaud Nardin, et d'autre part par l'Agence Nationale pour la Recherche, qui a financé cette thèse dans le cadre du projet FANTA-SiC. Les sujets de thèses étant complémentaires, il a alors été décidé de travailler en étroite collaboration dans le but d'obtenir des carbures de silicium à porosité contrôlée. D'une part, T. Nardin a poursuivi la partie soft templating testé par J. Garcia ainsi qu'une voie hard templating ; pour ma part, c'est dans la voie initiée par J. Molina sur l'utilisation des SFA dans des mélanges binaires et ternaires que se sont orientées mes recherches.

Ainsi le sujet présenté dans ce manuscrit, qui découle des travaux précédents de J. Garcia et J. Molina, s'inscrit dans une optique de recherche fondamentale et vise dans un premier temps un approfondissement de la compréhension des systèmes d'auto-association des semifluoroalcanes dans des milieux hydrocarbonés avec les solvants organiques cycliques que sont le cyclohexane et le trisilacyclohexane, et dans des milieux fluorés. Nous souhaitions ainsi mettre à profit le comportement et la morphologie atypique de ces molécules fluorées pour synthétiser un carbure de silicium à porosité contrôlée. Cette approche impliquait l'étude systématique des diagrammes de phases binaires et ternaires, ainsi que l'observation et l'analyse des systèmes formés par des méthodes de diffusion des rayons X.

L'élaboration de SiC par soft templating présente plusieurs avantages, tels que la possibilité de travailler en milieu anoxique grâce à l'utilisation des agents structurants fluorés, mais aussi la possibilité d'utiliser le trisilacyclohexane à la fois comme solvant et réactif, ce qui limite la multiplication des étapes de synthèse. Un autre atout de cette approche réside dans la possibilité de moduler la taille et la forme de la porosité directement par la gestion de la composition du milieu et de la température, plutôt que par la conception d'un moule à partir de matrices solides sacrificielles. La connaissance et le contrôle de la morphologie des objets et structures formés par les semifluoroalcanes est donc une étape clef de notre recherche. Nous avons également envisagé d'explorer les voies de récupération et de recyclage des templates fluorés dans une optique de chimie verte limitant l'utilisation et les rejets de solvants.

Les travaux réalisés seront présentés de la manière suivante : les propriétés, applications, et méthodes d'obtention du carbure de silicium, y compris poreux, seront présentées dans le premier chapitre de ce manuscrit. Dans un second chapitre, nous analyserons le comportement et les propriétés d'auto agrégation des semifluoroalcanes du point de vue de la littérature, puis

d’un point vue pratique dans le cadre de nos expérimentations en présence de cyclohexane et trisilacyclohexane. La troisième partie du manuscrit sera consacrée à la description de la polymérisation du TSCH et sa conversion en carbure de silicium en présence de templates semifluorés ainsi que les conclusions que nous avons pu tirer de cette méthode. Enfin dans une ultime partie, nous présenterons nos résultats et observations dans la recherche de nouveaux procédés de soft templating pour l’obtention de carbures de silicium mésoporeux.

Chapitre I : Introduction

Dans ce chapitre d'introduction, nous commencerons par présenter le carbure de silicium, ses propriétés et ses méthodes d'élaboration.

I) Le carbure de silicium

Le terme de carbure de silicium (SiC) désigne des matériaux céramiques cristallins ou amorphes composés d'atomes de silicium et de carbone liés de manière covalente. Les propriétés de ces matériaux présentent plusieurs particularités intéressantes : la forte énergie de la liaison Si-C procure une grande résistance mécanique (dureté de 9 sur l'échelle de Mohs, 10 pour le diamant), pour une densité assez faible (~3,2) ainsi qu'un faible coefficient d'expansion thermique [1]–[3]. Le SiC est également un bon conducteur de chaleur (de 3,6 à 4,9 W/(cm.K), contre 4 W/(cm.K) pour le cuivre) et résiste aux chocs thermiques, tout en étant particulièrement inerte d'un point de vue chimique jusqu'à des températures de l'ordre de 1600°C (excepté en présence de KOH) [1], [3]. Ces quelques propriétés sont communes à tous les polytypes de SiC (pour un matériau donné, existence de différentes structures cristallines) dont les atomes s'organisent en tétraèdres comme dans la Figure 1 [3]. Notons que les valeurs des propriétés précédemment citées sont présentées à titre d'exemples et varient selon le polytype considéré. Une description plus détaillée de la structure des différents polytypes sera donnée ultérieurement (Figure 2).

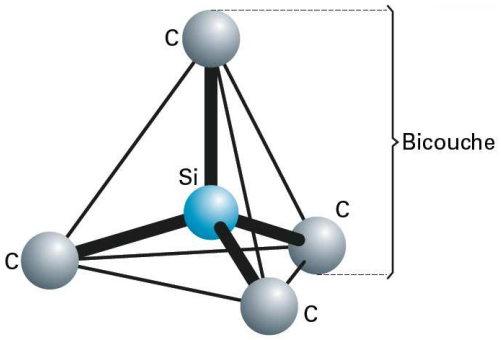


Figure 1 : Représentation des liaisons Si-C tétraédriques composant le SiC [3]

A l'heure actuelle, la majorité des applications du SiC appartiennent au domaine de l'électronique [3]. En effet le SiC est un semi-conducteur à large bande interdite (2,36 à 3,23 eV) doté d'une tension de claquage élevée et d'une grande vitesse de saturation des électrons. Ces propriétés lui permettent de supporter de hautes tensions et de fortes densités de courant. Il est également possible d'utiliser ce matériaux à haute fréquence et à haute température, en faisant un candidat idéal pour la fabrication de composés de puissance dans la distribution de l'énergie électrique [3].

Chapitre I : Introduction

1°) Le SiC et son histoire

1.1) De la découverte…

La découverte du carbure de silicium est attribuée à Jöns Jacob Berzelius dans une publication de 1824 où il décrit la potentielle présence de liaisons Si-C dans ses composés [1]. Avec l'invention du four de fusion en 1885, E.G. Acheson, dont le but initial était d'obtenir des matériaux abrasifs et coupants pour remplacer le diamant, découvre un moyen de synthétiser du SiC en grandes quantités [3]. Le procédé implique la calcination de silice mélangée avec des combustibles dérivés du charbon (coke) selon la réaction suivante :

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2\,CO \qquad (1)$$

Il détermine alors la formule du SiC et décrit les premières propriétés de ce matériau, résistant, réfractaire et infusible [1]. Les SiC obtenus par Acheson furent également confiés pour étude à Frazier qui découvrit le polytypisme du SiC [1], [3]: bien que tous les cristaux soient de formule SiC, ceux-ci possédaient des structures cristallines différentes. Ces différences de structures sont liées à la présence d'impuretés dans le milieu réactionnel initial. L'apparition de gradients de température lors de la calcination à haute température permet de favoriser ou non la croissance des cristaux dans des directions préférentielles. De nos jours, ce système reste la principale méthode d'obtention de SiC dense de manière industrielle [4].

Cependant, de nouveaux procédés de synthèse de SiC ont par la suite vu le jour et su évoluer pour s'adapter à des demandes de caractéristiques plus spécifiques, notamment concernant les propriétés électroniques des SiC. En effet parmi les polytypes du SiC, certains présentent un plus grand intérêt que d'autres. Obtenir un matériau composé uniquement de la même structure cristalline représente donc le principal objectif des futures recherches dans les procédés de synthèse du SiC.

1.2) …aux applications

Au-delà de ses capacités en tant que matériau abrasif, le SiC permet de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique [3] en fonction du polytype considéré.

Les polytypes de SiC sont différenciés en 2 catégories selon la maille de la structure cristalline [1]–[3]. L'α-SiC et le β-SiC correspondent respectivement à des mailles hexagonales et cubiques. Il n'existe qu'un type de maille cubique pour le β-SiC mais il en existe plusieurs pour l'α-SiC. La Figure 2 représente les différents arrangements entre atomes selon les polytypes de SiC considérés :

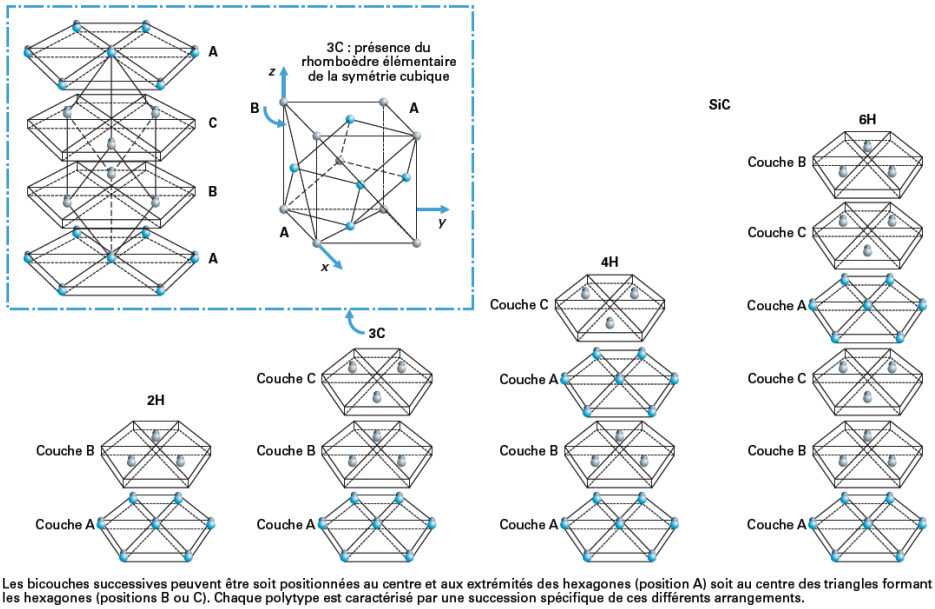


Figure 2 : Schéma des différents polytypes de SiC 3C, 2H 4H et 6H-SiC, l'encadré détaille l'empilement dans la maille cubique [3].

Le 3C-SiC, ou β-SiC, représente l'arrangement cubique du SiC, alors que les 2H, 4H et 6H-SiC, appartenant au groupe α-SiC, désignent des arrangements en mailles hexagonales. Les nombres en préfacteur de la désignation indiquent le nombre de couches d'atomes constituant la maille, la lettre le suivant désigne le système cristallin auquel appartient la structure formée, et SiC désigne les atomes composant le matériau [5]. En fonction du polytype, les propriétés du matériau telles que la conductivité thermique ou la bande interdite sont modifiées. Le 4H-SiC présente la bande interdite la plus large (3,23 eV), suivi de peu par le 6H-SiC (3 eV). Obtenir des cristaux purs de ce polytype représente donc un intérêt particulier dans le domaine de l'électronique. Le 3C-SiC, dont les propriétés de semi-conducteur sont proches de celles l'arséniure de galium (GaAs), présente également un fort intérêt pour les applications en électronique, mais il reste à ce jour plus difficile à synthétiser [3]. Il est également intéressant de noter que le 3C-SiC se réarrange en 6H-SiC lorsque la température dépasse 2000°C [5]. Le SiC amorphe représente une troisième famille de SiC dans laquelle les atomes de C et de Si présentent un désordre positionnel important. Ce matériau, obtenu après des traitements thermiques à des températures inférieures à 1000°C, possède également quelques applications particulières, notamment dans le domaine biomédical grâce à son inertie chimique [5].

Les premières LED à base de SiC furent crées dès 1907 ; toutefois le processus d'obtention et de sélection des cristaux de SiC était particulièrement fastidieux à cause de la présence d'impuretés et de la difficulté à contrôler la réaction. C'est en 1955 que Lely propose une nouvelle méthode pour recréer artificiellement les inhomogénéités présentes dans le processus d'Acheson[3], [6]. Il devient alors possible de mieux contrôler la croissance et la pureté des cristaux de SiC, donnant un bref élan d'intérêt dans les recherches sur ces matériaux. Mais les contraintes techniques et le manque d'aboutissements commerciaux ne permettront pas au SiC d'émerger à cette époque [1].

Les premières méthodes d'obtention de carbures de silicium impliquaient des procédés de frittage et de métallurgie des poudres, mais les contraintes techniques ainsi que les difficultés

à fabriquer des pièces complexes ont poussé à la recherche de nouvelles voies. Dans les années 70, un procédé de croissance par sublimation à partir d'un grain de SiC est mis au point par Tairov et Tsvetkov [7], [8]. Dans une enceinte sous basse pression, de la poudre de SiC est menée au point de sublimation. La matière est transportée jusqu'à un cristal de SiC plus froid, grâce à un système de gradient thermique, où la recondensation du SiC est initiée [1], [3]. La taille et la pureté des cristaux accessibles ont ainsi pu être grandement améliorées. Les monolithes obtenus par cette méthode peuvent alors être découpés en fines tranches et polies. C'est ainsi que les premières plaques minces semi-conductrices de SiC, ou wafer, furent obtenues (Figure 3). Depuis, ce procédé a été sans cesse amélioré dans le but d'obtenir des cristaux toujours plus gros et toujours plus purs. La technique de croissance épitaxiale du SiC offre la possibilité de contrôler la direction de croissance des dépôts de SiC. Cette technique représente l'une des avancées majeures dans ce domaine, les améliorations apportées au procédé ont ainsi permis d'accroitre considérablement la résistance recherchée dans les wafers de SiC[1]. De nos jours, le même principe est toujours utilisé pour la fabrication de wafers de SiC, notamment comme substrats pour la fabrication de LED [9].

Figure 3 : Photographie d'une plaque mince, ou wafer, de SiC polie[10]

En 1995, un nouveau procédé fut développé : le dépôt de produit par vapeur à haute température (High Temperature Chemical Vapor Deposition, abrégé CVD) [11], [12]. Au lieu d'une source initiale de SiC sous forme de poudre, cette technique utilise un mélange de gaz à base de silane et d'éthylène comme réactifs transportés dans l'hélium. En portant ce mélange gazeux à haute température, les réactifs se décomposent pour former des précurseurs de SiC qui viennent ensuite se déposer par recondensation sur un cristal de SiC. La pureté des gaz ainsi que la possibilité de contrôler les quantités introduites dans le système CVD permettent d'obtenir des matériaux de haute qualité pour le domaine de l'électronique, en particulier des wafers de SiC à résistance élevée pour le domaine de l'électronique. Toutefois cette technique est également plus complexe et coûteuse à mettre en œuvre, et souffre donc encore de concurrence venant de la méthode de croissance de grain par sublimation [1], [12].

Il est important de noter que les méthodes d'élaboration précédemment décrites ne permettent d'obtenir que des monolithes de SiC denses. Or les matériaux poreux et/ou à forte surface spécifique possèdent une large gamme d'applications dans divers domaines (catalyse, filtration, stockage, …) et sont disponibles dans de nombreuses compositions chimiques (carbone, silice, verres, oxydes métalliques, …).

Comme nous l'avons vu en préambule, l'obtention de matériaux poreux en carbure de silicium revêt un intérêt considérable dans un large domaine d'applications. Le paragraphe suivant décrit comment la porosité du SiC peut être contrôlée.

2°) Méthodes d'obtention de SiC poreux

Les matériaux poreux se divisent en 3 grandes catégories, dépendantes de la taille des pores qui les caractérisent. Ainsi, selon la classification de l'IUPAC, les micropores désignent une taille de pores inférieure à 2 nm, les mésopores sont caractérisés par une taille comprise entre 2 et 50 nm, et enfin les macropores englobent toutes les tailles de pores supérieures à 50 nm. La surface spécifique d'un matériau, c'est-à-dire la surface développée par unité de masse, est étroitement liée à la présence de pores. Les matériaux poreux ou à haute surface spécifique (certaines silices mésoporeuses peuvent, par exemple, dépasser les 1000 m^2/g [13]) présentent de nombreuses applications dans les domaines de la séparation solide/liquide et solide/gaz ou bien encore pour la catalyse hétérogène grâce aux grandes surfaces de contact avec le milieu. Certains, tels que les zéolites (cristaux aluminosilicates), existent à l'état naturel et sont utilisés pour leurs capacités à filtrer les molécules selon leurs tailles grâce à des pores de diamètres réguliers ou bien encore leurs propriétés chimiques permettant l'échange d'ions [14], [15]. D'autres matériaux poreux, principalement à base de silices [16], sont préparés par l'homme afin d'en adapter les propriétés à des applications particulières [17].

Combiner les propriétés des matériaux poreux avec les propriétés du SiC présenterait des avantages dans les domaines variés comme les supports de catalyse, les matériaux photoniques à bandes interdites [18], la filtration de gaz d'échappements[19], le stockage de gaz et d'énergie [18], [20] ou encore dans le domaine médical [5], [21].

Plusieurs méthodes ont déjà été proposées dans cette optique. Par exemple, le procédé de CVD a également été transposé à la synthèse de membranes de SiC poreux par dépôt sur des substrats eux même poreux [22]–[24]. Une autre technique consiste à « graver » les pores directement sur un cristal de SiC par électrochimie dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF) et d'éthanol [2], [5]. D'autres techniques utilisant la méthode de carboréduction thermique à partir de réactif initiaux solides ont également pu permettre d'obtenir des SiC poreux ou présentant des surface spécifiques plus ou moins importantes [25]–[29]. La carboréduction permet d'obtenir des SiC à partir des composants initiaux de la silice, un procédé de sol/gel a ainsi pu être modifié pour obtenir des matériaux poreux [30]. Enfin, de récentes avancées technologiques ont permis d'obtenir des SiC poreux ordonnés par un procédé de frittage de poudre utilisant des arcs de plasmas [31], mais l'innovation la plus surprenante est certainement l'utilisation d'imprimantes 3D pour mettre des matériaux en forme à partir de poudres de SiC avant de les fritter sélectivement par laser [32].

Cependant, ces méthodes impliquent des équipements parfois lourds, couteux et énergivores. Or, une méthode alternative permet l'obtention de SiC, ou plus généralement de matériaux céramiques purs, et de contrôler la porosité du matériau dès les premières étapes de synthèses : les polymères organométalliques.

II) De la molécule à la céramique

Les polymères organométalliques, également appelés polymères précéramiques, sont des précurseurs moléculaires permettant d'obtenir des céramiques non oxydes.

1°) Principe

La composition chimique des polymères organométalliques est modulable en fonction des caractéristiques attendues, offrant une large gamme de formulations en fonction de la composition attendue du matériau final.

La Figure 4 représente différentes voies pour l'obtention de matériaux à base de silicium par des systèmes de polymères organosilylés :

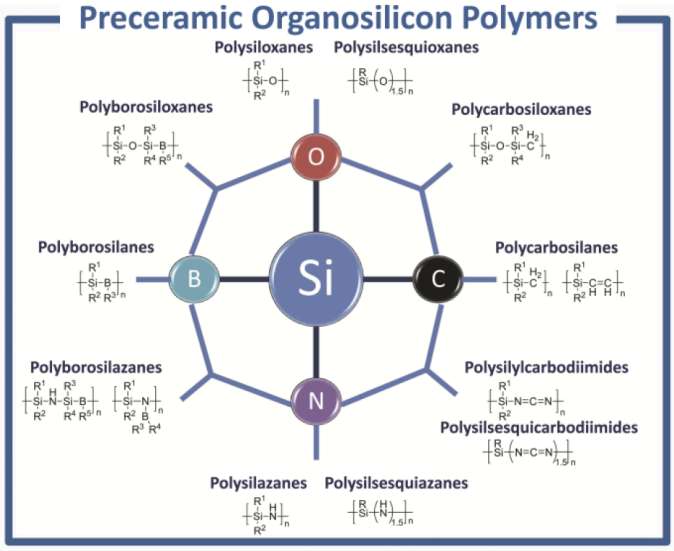


Figure 4 : Principaux exemples de polymères organosilylés permettant l'obtention de céramiques [33]

Dans le cas du SiC, ce sont les polycarbosilanes qui, avec un traitement thermique adapté, sont réticulés pour donner la céramique voulue.

Au lieu de réactifs initiaux solides nécessitant de passer par une phase gazeuse ou impliquant des conditions de pression et de température élevées, les polymères organométalliques peuvent être synthétisés et manipulés dans des conditions de pression ambiante et à température peu élevée (de 60 à 200°C environ) [33]. La polymérisation d'un précurseur organométallique initial mène à un polymère organométallique. La mise en forme de polymères est également plus accessible à mettre en œuvre que celle de poudres. Le polymère mis en forme est ensuite réticulé pour conserver la forme donnée, puis calciné afin d'être converti en céramique [33].

L'utilisation de polymères organométalliques, et plus précisément de polymères organosilylés, ouvre de nouvelles perspectives dans le cadre de la synthèse et du contrôle de la forme des matériaux [33], [34].

2°) Les polycarbosilanes

Dans les années 70, le procédé de polymérisation de précurseurs organométalliques a été particulièrement décrit et développé pour les SiC, notamment dans le cadre de la fabrication de fibres en employant des polycarbosilanes selon le procédé Yajima [35], [36]. La mise en forme de polycarbosilane a ainsi permis d'obtenir des fibres de carbure de silicium [37]–[42].

Les polycarbosilanes, dont le squelette est composé d'atomes de carbone et de silicium (ainsi que d'hydrogène), représentent des candidats idéaux dans l'optique de l'obtention de SiC. Ces composés sont stables et disponibles à l'état liquide dans des conditions de pression et de température normales, facilitant ainsi leur manipulation et leur mise en forme préalable. Une fois réticulés, ces polymères permettent d'obtenir des céramiques de SiC amorphes ou cristallines par un procédé de pyrolyse (Figure 5) [43], [44].

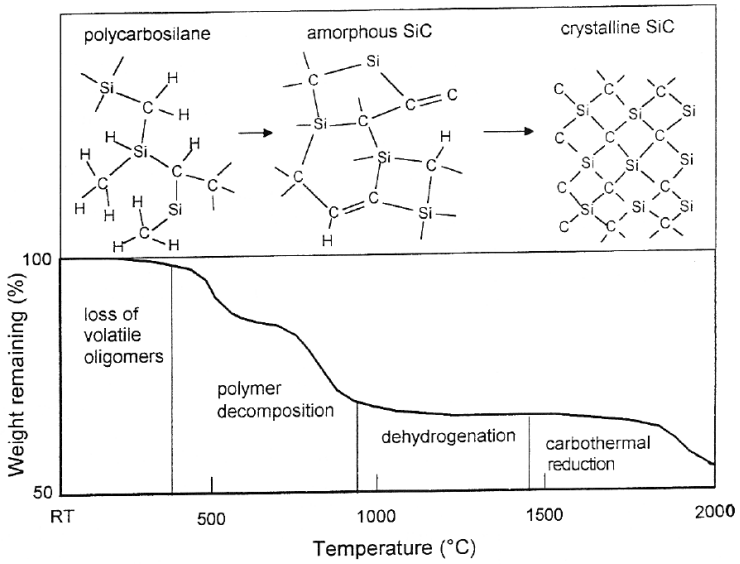
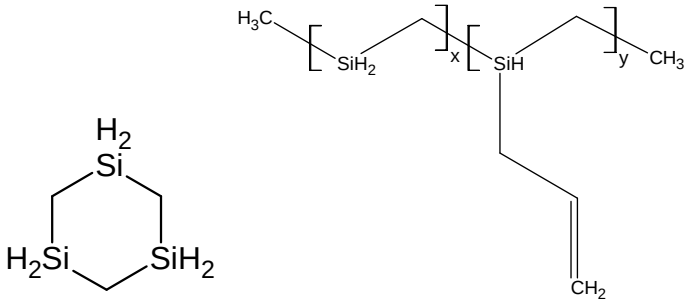


Figure 5 : Schéma du processus de conversion d'un polycarbosilane en céramique de SiC par pyrolyse [45]

Il existe de nombreuses variétés de carbosilanes [46] : linéaires, ramifiés ou cycliques, dont le ratio Si:C peut également varier en fonction des différents groupements qui les composent (Si-C, C-C, C=C,…). La composition chimique initiale ainsi que la température et la vitesse de calcination sont des paramètres impactant le SiC final, notamment du point de vue de la cristallisation en α-SiC (maille hexagonale), dont il existe plusieurs polytypes, ou bien en β-SiC (maille cubique) [2]–[4]. La température de calcination du polymère est aussi un paramètre majeur de la cristallisation du SiC [43], [44].

Au cours de cette étude, deux précurseurs de SiC, représentés sur la Figure 6, ont été étudiés.



1,3,5 trisilacyclohexane TSCH — Allylhydridopolycarbosilane SMP 10

Figure 6 : Schémas des molécules de TSCH et SMP 10, précurseurs de SiC considérés dans cette étude

Ces deux molécules se présentent à l'état liquide à température et pression ambiante, offrant des possibilités de manipulations et de mises en forme plus étendues que les poudres.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au 1,3,5-trisilacyclohexane (TSCH) dont le ratio Si:C de 1:1 est favorable, du point de vue stœchiométrique, à l'obtention de SiC pur. Le TSCH présente également la possibilité de jouer à la fois le rôle du solvant et du réactif, ce qui, dans le cas des méthodes de soft templating que nous décrirons dans la partie suivante, permettra de limiter les étapes de préparation du matériau.

Nous avons également étudié l'allylhydridopolycarbosilane (Figure 6), un polycarbosilane commercial distribué par la société Starfire Systems sous l'acronyme SMP10, que nous emploierons aussi pour le désigner. Le SMP10 est utilisé comme précurseur de SiC et est proche de la stœchiométrie 1:1 [47], [48].

Le TSCH est à ce jour peu utilisé en tant que précurseur de SiC, ses applications concernent plutôt le stockage d'hydrogène au sein de piles à combustibles [49]. Il est disponible commercialement chez le fournisseur Gelest, mais nous avons également tenté de synthétiser nous-même ce produit.

3°) Le 1,3,5 trisilacyclohexane, synthèse et mécanismes

Dans cette partie, nous décrirons le mode opératoire permettant d'obtenir le TSCH, ainsi que le mécanisme de polymérisation de ce composé menant au pTSCH, puis au SiC après traitement thermique.

3.1) Synthèse du TSCH

Le procédé de synthèse du TSCH que nous avons choisi se déroule en deux étapes, résumées sur la Figure 7 [50], [51].

Tout d'abord, l'étape de synthèse du 1,1,3,3,5,5 hexaéthoxy-1,3,5 trisilacyclohexane (HETSCH), précurseur du TSCH :

Dans un ballon bicol sous atmosphère inerte, équipé d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur et d'une ampoule à brome sont introduits 1,05 équivalents de magnésium (6.1g) dans du THF (25mL). Le magnésien est activé par quelques gouttes de dibromoéthane ou d'iode avant

l'ajout goutte à goutte d'un équivalent de chlorométhyltriéthoxysilane (50g) dilué dans du THF (100mL). La température du milieu est maintenue en dessous de 20°C à l'aide d'un bain de glace. Cette étape permet d'obtenir le chlorure de triéthoxysilylméthyl magnésium. Lorsque que l'ajout est terminé le mélange est laissé sous agitation 24h à température ambiante pour obtenir le HETSCH par une réaction d'auto-condensation. Le THF est ensuite éliminé sous pression réduite et le produit lavé au pentane puis filtré pour retirer les résidus de magnésium. Une distillation sous pression réduite permet alors de séparer le HETSCH du pentane.

La seconde étape consiste à réduire l'HETSCH pour obtenir le 1,3,5 trisilacyclohexane (TSCH) :

1 équivalent de HETSCH (7.5g) dilué dans de l'éther éthylique (90mL) est ensuite introduit dans un bicol sous atmosphère inerte équipé d'un réfrigérant et d'un bulleur. Le réacteur est placé dans un bain de glace avant l'ajout de 3 équivalents de l'agent réducteur, $LiAlH_4$ (2.2g) par petites portions sur 2 heures. Le milieu est ensuite laissé 12h sous agitation à température ambiante. Enfin, l'éther est éliminé sous pression réduite et le produit est lavé au pentane puis filtré. Une distillation permet finalement de séparer le pentane du produit final : le TSCH.

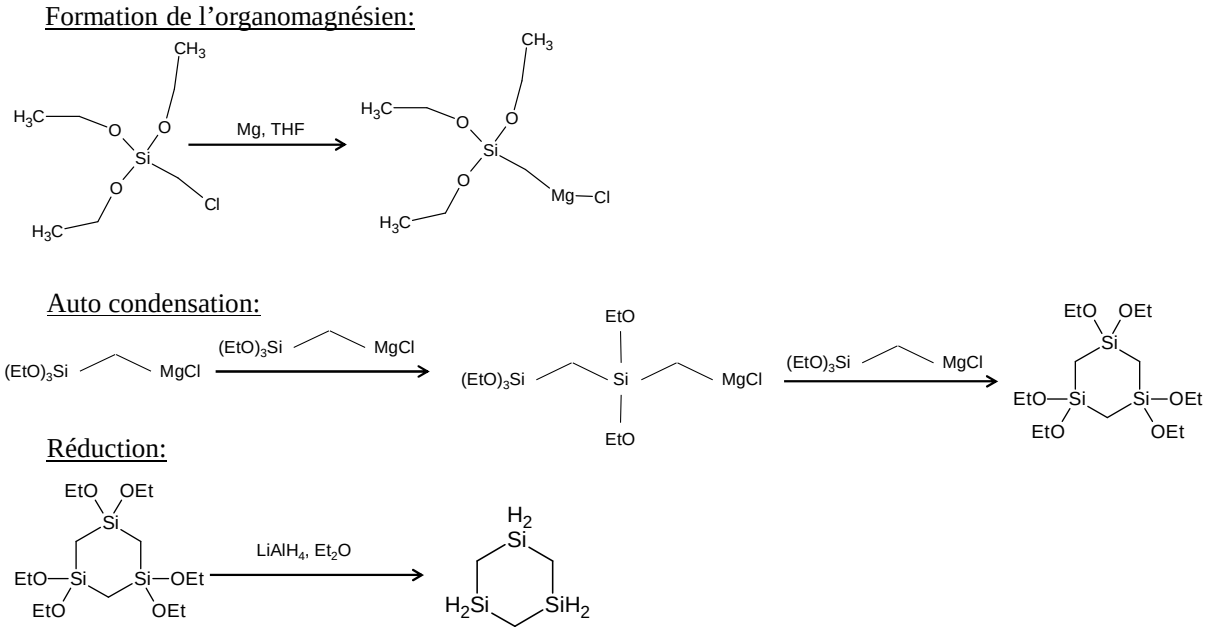


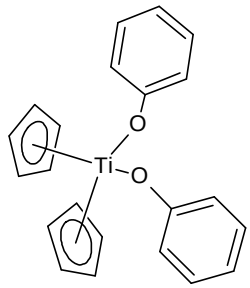
Figure 7 : Schéma des différentes étapes et intermédiaires réactionnel lors de la synthèse du TSCH.

Toutefois le faible rendement de synthèse, de l'ordre de 20%, et le temps nécessaire au diverses opérations pour obtenir un produit de pureté acceptable nous ont poussés à trouver une version commerciale du TSCH chez Gelest.

Il est à noter que contrairement à d'autres précurseurs de SiC (comme le SMP 10), le TSCH n'est pas en mesure de polymériser sans la présence d'un catalyseur, dont nous reportons la synthèse dans le paragraphe suivant.

3.2) Synthèse du catalyseur

Le dicyclopentadienyltitan-diphenoxide ($Cp_2Ti(OPh)_2$), représenté sur la Figure 8, est utilisé comme catalyseur, bien que son rôle réel soit plutôt celui de précurseur de l'espèce catalytique. Il permet ensuite d'obtenir le pTSCH [52]–[54].



$Cp_2Ti(OPh)_2$

Figure 8 : Formule du catalyseur dicyclopentadienyltitan-diphenoxide

Le choix du $Cp_2Ti(OPh)_2$ comme catalyseur dans notre étude s'appuie sur les travaux de thèse de Julien Garcia [55], qui avait observé une meilleure réactivité de ce composé avec les silanes secondaires du TSCH [52].

La synthèse de $Cp_2Ti(OPh)_2$ est réalisée à partir de Cp_2TiCl_2 commercial [53], [56]. Dans un bicol sous atmosphère inerte équipé d'un réfrigérant, d'un bulleur et d'une ampoule de coulée, 1 équivalent de Cp_2TiCl_2 (2g) et 2,5 équivalents de NaH (0.5g) sont mélangés dans du toluène (20mL). Sous agitation, 2 équivalents de phénol (1,5g) dans du toluène (60mL) sont ajoutés au goutte à goutte sur une période de 30 minutes. A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 45 minutes puis ramené à température ambiante. Le mélange est alors filtré sur Büchner pour éliminer le toluène. Le solide est ensuite dissous à chaud dans du cyclohexane puis re-précipité en revenant à température ambiante et filtré pour obtenir un solide orange, le $Cp_2Ti(OPh)_2$.

Une fois en possession du $Cp_2Ti(OPh)_2$, le TSCH peut désormais être polymérisé pour donner le polymère précurseur, qui sera ensuite calciné pour obtenir le SiC.

3.3) Polymérisation du TSCH

Le TSCH est polymérisé par un mécanisme de déshydrocondensation catalytique représenté sur la Figure 9. Le catalyseur au titane crée des liaisons Si-Si entre les molécules de TSCH pour en provoquer la polymérisation selon le procédé décrit ci-dessous [57].

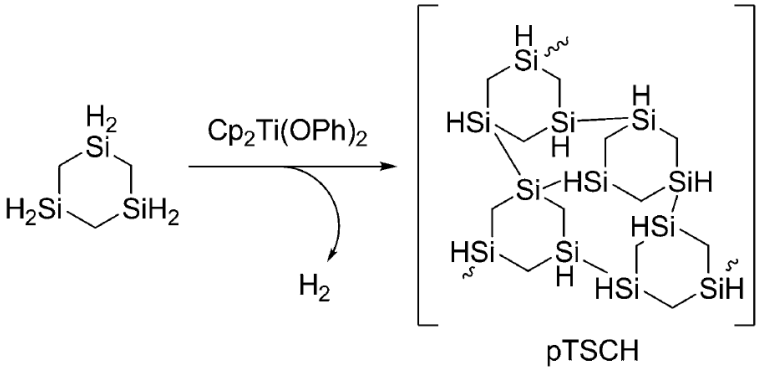


Figure 9 : Schéma réactionnel de la polymérisation du TSCH en pTSCH par déshydrocondensation catalytique[54]

Dans un réacteur clos et sous atmosphère inerte, le $Cp_2Ti(OPh)_2$ est ajouté au TSCH, puis activé en chauffant au-delà de 60°C le milieu réactionnel. L'activation de la réaction est marquée par le changement de couleur du mélange qui passe d'une couleur caractéristique orange vif à noir, accompagné d'un dégagement gazeux de H_2. La Figure 10 illustre ces différentes étapes.

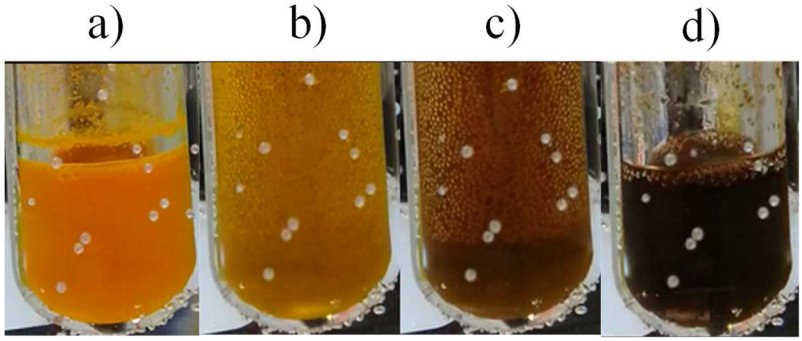


Figure 10 : Photographies des différentes étapes d'activation du catalyseur au titane $Cp_2Ti(OPh)_2$ dans le TSCH : avant activation le milieu est orange vif a), au moment de l'activation la couleur vire au noir et un important dégagement gazeux est observé b) et c), après activation le milieu réactionnel est noir d).

Lors du processus de polymérisation, la formation du pTSCH augmente progressivement la viscosité du milieu réactionnel jusqu'à obtenir un solide. La cinétique de la réaction étant directement liée à la température, il faut plusieurs jours pour atteindre ce stade si la réaction se déroule à température ambiante, alors que quelques heures seulement seront nécessaires en chauffant le milieu à 80°C.

Le mécanisme exact selon lequel le catalyseur interagit avec le TSCH, ou plus généralement les silanes et carbosilanes n'a cependant pas encore été élucidé, malgré de nombreuses études sur les réactions de déshydrocondensation catalytique des silanes [58]–[60].

Selon l'hypothèse la plus probable, le titane IV du catalyseur avant activation est réduit en titane III en présence de R-SiH_2-R et d'un apport d'énergie thermique. Ainsi se forme l'espèce catalytique menant à des complexes intermédiaires, qui ont pu être isolés et caractérisés [58], et qui lient les atomes de silicium et de titane selon le schéma de la Figure 11.

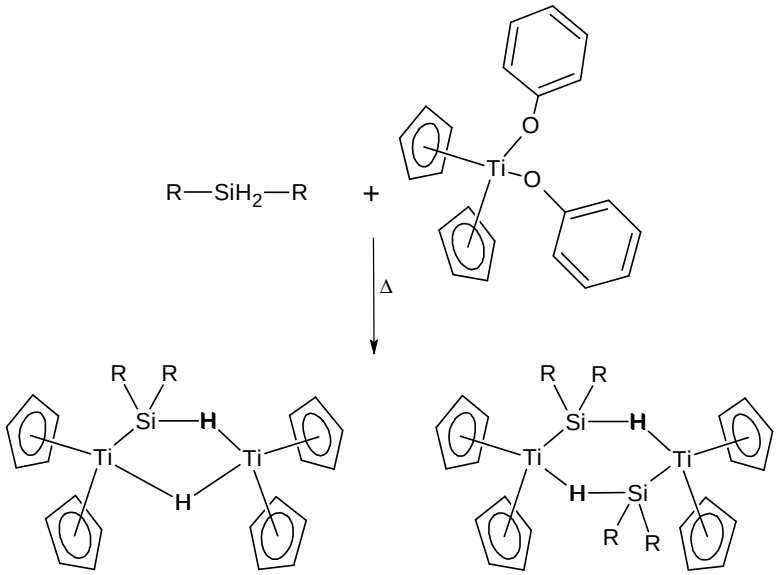


Figure 11 : Schéma réactionnel menant à la formation des intermédiaires réactionnels entre les carbosilanes et le titanocène [52], [58].

La formation des liaisons Si-Si mène alors au pTSCH et entraine le dégagement de H_2 selon le schéma réactionnel présenté Figure 9. Cependant cette partie du mécanisme reste à ce jour méconnue [58].

La réaction de polymérisation peut être interrompue à tout moment par désactivation du catalyseur, en exposant le milieu réactionnel à l'air ; le catalyseur s'oxyde alors rapidement. L'injection d'air comprimé dans l'enceinte ou bien un bullage d'oxygène dans le milieu stoppe la réaction. La couleur noire du milieu s'estompe alors rapidement vers la couleur orange d'origine du catalyseur.

En contrôlant la température de la réaction, il est donc théoriquement possible de stopper la polymérisation du TSCH à un degré d'avancement souhaité.

Afin d'obtenir un matériau poreux ou bien possédant une surface spécifique notable à partir du pTSCH, il reste nécessaire de préformer la matrice de polymère afin d'en transposer la forme à la céramique.

III) Mise en forme de matériaux poreux

Il existe plusieurs procédés permettant de contrôler la structure et la porosité de matériaux. Le plus courant consiste à utiliser un moule autour duquel est disposée la matrice du futur matériau afin qu'elle en adopte les contours, d'où le terme anglais associé de « template » [4], [19]. Lorsque la matrice a pris la forme du template après un procédé chimique ou thermique visant à la figer, le template est retiré et l'on obtient un matériau formant une réplique du moule initial. Deux catégories de templates se distinguent en fonction de la nature du moule : le hard template (moule dur) [61], et le soft template (moule mou) [62].

1°) Le hard templating

La majorité des techniques de synthèse de SiC poreux par la voie de polymères précurseurs utilisent des systèmes sacrificiels, comme résumé sur la Figure 12. Le SiC est dans un premier temps formé autour de matériaux structurés prédéfinis qui sont ensuite détruits pour obtenir une réplique de SiC poreux [19], [63].

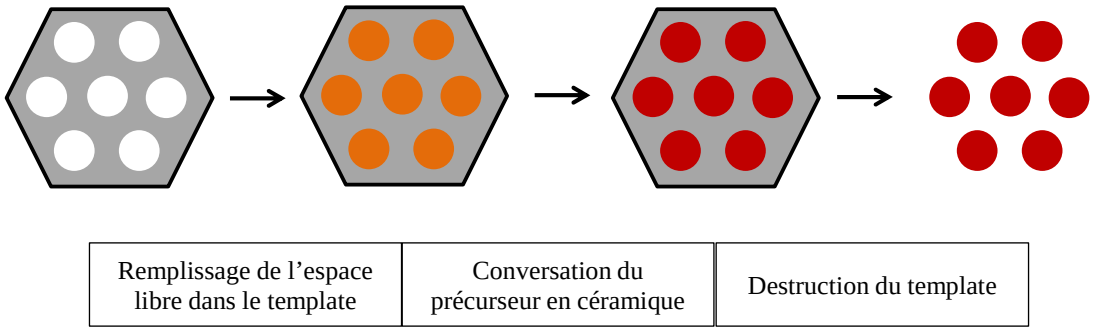


Figure 12 : Schématisation du procédé de hard templating.

Le principe des procédés dit de hard templating consiste à déposer le précurseur et former du SiC autour d'une matrice solide pour en produire une réplique [64]. Cette matrice solide (solides mésoporeux en silice ou carbone de type SBA-15 ou CMK-3, billes de silices ou de polystyrène compactées, …) est ensuite éliminée, donnant au SiC la structure inverse du moule original [18], [20], [61], [64]. Les caractéristiques finales du matériau sont donc directement dépendantes des caractéristiques initiales du moule.

Ce type de procédés permet un excellent contrôle de la structure finale du matériau, le moule solide n'ayant pas la possibilité de se déformer au cours de la polymérisation du précurseur. Cependant il présente également quelques inconvénients majeurs. Tout d'abord, le template doit dans un premier temps être synthétisé et sa structure doit être contrôlée conformément aux attentes du matériau final. Cela ajoute une étape de chimie potentiellement chronophage et couteuse au procédé. Ensuite, le retrait de la matrice solide utilisée comme template nécessite la destruction de cette dernière. Dans le cas de matrices en silice par exemple, le procédé implique une dissolution de la matrice par une solution de HF, dont l'évacuation des effluents est problématique et augmente les risques. Dans ce sujet de thèse, nous nous sommes intéressés à d'autres procédés ; nous ne nous décrirons donc pas plus avant les approches de hard templating.

2°) Le soft templating

Dans le cadre de notre étude, nous avons souhaité nous orienter vers une autre méthode de templating : le soft templating [65]. Au lieu d'employer un moule solide dont la suppression nécessite des méthodes parfois agressives, le soft templating emploie des agents structurants facilement retirables et modulables, notamment en phase liquide. Les agents structurants employés sont généralement des surfactants, possédant des propriétés amphiphiles et une tendance à la formation d'agrégats en solutions (micelles, colloïdes…) [4]. L'objectif est donc de former une matrice solide autours de ces objets afin d'en garder la forme dans le matériau final après leur retrait. La Figure 13 résume le principe général du soft templating tel que nous souhaitons l'appliquer dans notre étude.

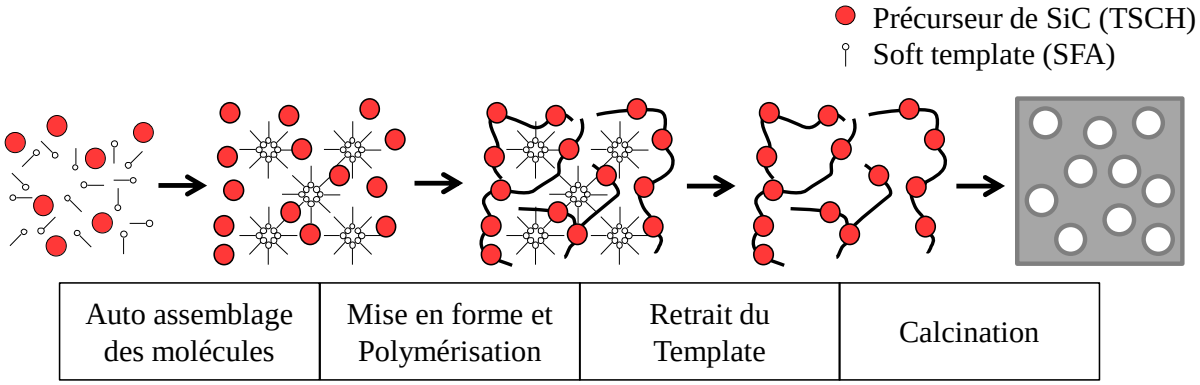


Figure 13 : Schématisation des différentes étapes d'obtention d'un matériau poreux par la voie de soft templating

La formation d'objets de types micelles en solution repose sur les différences d'affinités entre le solvant et les parties constituant les surfactants [66]. Le cas le plus classique est le phénomène d'attraction et de répulsion entre composés hydrophile et lipophile : un solvant aqueux est immiscible dans un solvant organique [67]. Cependant, l'ajout de molécules amphiphiles possédant à la fois les caractères hydrophile et lipophile à chaque extrémité permet de mélanger les 2 liquides. Les molécules amphiphiles s'auto-organisent afin de minimiser les interactions entre les solvants non compatibles[66], [68]. L'agrégation des surfactants peut également avoir lieu dans un seul solvant. Les parties ayant le plus d'affinités pour le milieu étant au contact direct du solvant, et les parties sans affinités étant confinées entre elles au centre de l'objet formé. D'autres types d'interactions peuvent également provoquer ces phénomènes d'agrégation, notamment la présence d'entité ioniques comme il est observé dans certains procédés d'extraction liquide-liquide [69].

Il existe de nombreux exemples de matériaux poreux obtenus par des voies de soft templating utilisant la formation de micelles ou de colloïdes en solution. Les plus célèbres sont certainement les exemples de synthèse de silices mésoporeuses de type MCM-41 [70] (micelles de surfactants ioniques, bromure de cétyltriméthylamonium (CTAB) dans du tetraéthoxy silane (TEOS)) ou SBA-15 [71] (micelles de polymère tribloc P123 non ionique dans du TEOS) par des voies sol/gel. Dans ce type de procédés, les surfactants forment des micelles dans le milieu, puis le précurseur du matériau (le TEOS pour obtenir de la silice dans cet exemple) subit une réaction de polycondensation pour donner un gel à partir de la solution. Ce gel se forme autour des micelles dans le milieu et finit par précipiter au fond du

réacteur, avant d'être récupéré. Lors du retrait du template, l'empreinte des micelles est « imprimée » dans le matériau sous la forme de pores.

Toutefois, la polymérisation de polycarbosilane en présence d'eau, et plus généralement d'atomes d'oxygène, peut générer la présence d'impuretés sur le matériau final (formation d'oxycarbures), voire inhiber la réaction de polymérisation. En effet, la formation de liaisons Si-O sera favorisée par rapport à une liaison Si-C en raison de la différence notable entre les énergies de liaisons (460 kJ/mol pour Si-O contre 314 kJ/mol pour Si-C). En comparaison l'énergie de liaison C-C se situe à 334 kJ/mol. [72]

Il est donc particulièrement important de contrôler le milieu réactionnel lorsque l'on utilise des polycarbosilanes.

3°) Le choix du template : les SFA

Les templates mous que nous avons décidé d'utiliser appartiennent à une famille particulière : les semifluoroalcanes linéaires, abrégés SFA, représentés Figure 14.

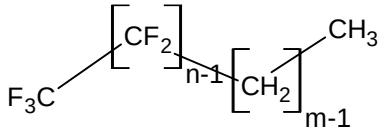


Figure 14 : Schéma généralisé d'une molécule F_nH_m de SFA, avec n et m respectivement les nombres de carbones porteurs d'atomes de fluors et d'hydrogènes

L'absence d'oxygène dans les SFA permet de minimiser la présence de réactions parasites. Ces molécules amphiphiles composées d'une chaine carbonée perfluorée et d'une chaine alkyle sont extrêmement hydrophobes, mais également lipophobes pour la partie fluorée de la molécule. Par analogie avec les tensio-actifs classiques, nous pouvons parler d'interactions fluorophiles/fluorophobes. En outre, lorsque les SFA sont mélangés à des solvants alcanes et/ou alcanes perfluorés, ceux-ci ont la capacité de former des gels [73]. On peut grossièrement décrire un gel comme un milieu constitué de structures solides piégeant un autre composé à l'état liquide. Dans le cas des SFA, cette structure se forme en fonction de paramètres donnés de température et de concentration [74]. Il est donc théoriquement possible d'utiliser cette structure solide thermoréversible comme template pour mettre en forme le polymère précurseur de SiC.

Ce type de procédés a déjà été appliqué à la synthèse de silices mésoporeuses [75]. Ainsi, en combinant les propriétés d'auto-agrégation des SFA, que nous détaillerons dans le second chapitre, avec les propriétés de polymérisation du TSCH, nous visons l'obtention de SiC à structure et porosité contrôlées.

Dans ce but, nous étudierons les diagrammes de phases binaires des SFA dans le cyclohexane (CH) et le TSCH. Nous considérerons le CH comme une molécule simulante du TSCH en raison de sa forme cyclique et de la capacité du TSCH à adopter une conformation similaire en « chaise » [50], [76]. Afin d'étudier les possibilités de contrôle de la forme et la structure du template, nous étudierons également des mélanges ternaires en ajoutant des composés perfluorés au milieu tel que le perfluorohexane (F6).

IV) Stratégie d'étude

Le tracé et l'étude des diagrammes de phase binaires et ternaires permettent de déterminer les compositions où il est possible de mélanger les constituants voulus. Les techniques de diffusion des rayons X sont employées afin de déterminer les caractéristiques des objets ou structures formés dans les mélanges étudiés. Ainsi, il nous est possible de choisir les compositions dignes d'intérêt en vue des étapes ultérieures pour l'obtention de SiC structurés.

1°) Recherche d'un système modèle

Le TSCH est un composé long à synthétiser et relativement onéreux à l'achat (~1600 € pour 100 g). Dans un souci d'économie, nous avons dans un premier temps choisi d'étudier le comportement des SFA dans un milieu de substitution. Malgré quelques différences, le CH est choisi pour « simuler » le solvant TSCH, en restant vigilants aux points suivants :

Tout d'abord, ce sont des molécules cycliques à six membres, dans le cas du TSCH trois atomes de carbones sont substitués par des atomes de silicium. Que ce soit par le calcul ou bien par l'expérimentation, tout semble indiquer que la conformation « chaise » soit la plus énergétiquement favorable vis-à-vis des conformation « bateaux » et « twist », comme pour le CH [50], [77]. La substitution des carbones par le silicium aplanit toutefois légèrement la structure du cycle. En effet, l'atome de silicium possède un rayon de covalence plus important que le carbone, permettant une plus grande flexibilité sur l'angle de la liaison C-Si-C du TSCH par rapport au C-C-C du CH. De plus, la longueur de la liaison Si-C (187 pm) est plus importante que la liaison C-C (154 pm). Le TSCH possède donc de plus grandes libertés de conformation que le CH [50], [72].

Ensuite, le TSCH et le CH sont des molécules apolaires, par conséquent les affinités mises en jeu entre les SFA et le TSCH seront similaires à celles entre SFA et CH [55]. Cependant, contrairement au TSCH, le CH ne réagira pas en présence d'oxygène. Le silicium est moins électronégatif que le carbone et l'hydrogène (typiquement Si=1,8 ; C=2,5 et H=2.1, mais ces valeurs sont sensibles l'environnement [72]). Par conséquent, dans la liaison Si-H l'hydrogène possède les caractéristiques d'un hydrure alors que pour C-H l'hydrogène possède une liaison partiellement chargée positivement [72]. En présence d'air ou d'eau, la liaison Si-H sera donc prédisposée à réagir vers Si-OH avec dégagement de H_2 alors que C-H restera inerte.

Malgré des points communs entre CH et TSCH, les légères différences entre ces composés pourront impliquer une différence de comportement avec les SFA. Néanmoins nous avons estimé que l'impact général de ces différences serait négligeable sur les structures potentiellement observables dans les gels ou bien sur la morphologie des objets formées par les SFA. Nous aborderons ce sujet plus en détails au cours du prochain chapitre.

2°) Une méthode pour étudier le système

La diffusion des rayons X aux petits angles, abrégée SAXS (Small Angle X-ray Scattering) est une technique d'analyse qui permet de connaitre l'organisation ou la structuration d'un milieu à l'échelle nanométrique, que ce soit à l'état liquide ou solide. Dans le cadre de notre

étude, l'appareillage que nous utiliserons (un banc Xenocs) permet également d'observer la région dite des « grands angles » sans discontinuités entre les petits et grands angles, nous permettant d'obtenir des diagrammes SWAXS (Small and Wide Angle X-ray Scattering). Cependant, par abus de langage nous utiliserons le terme de SAXS pour les décrire dans la suite de ce manuscrit. La Figure 15 en résume brièvement le principe.

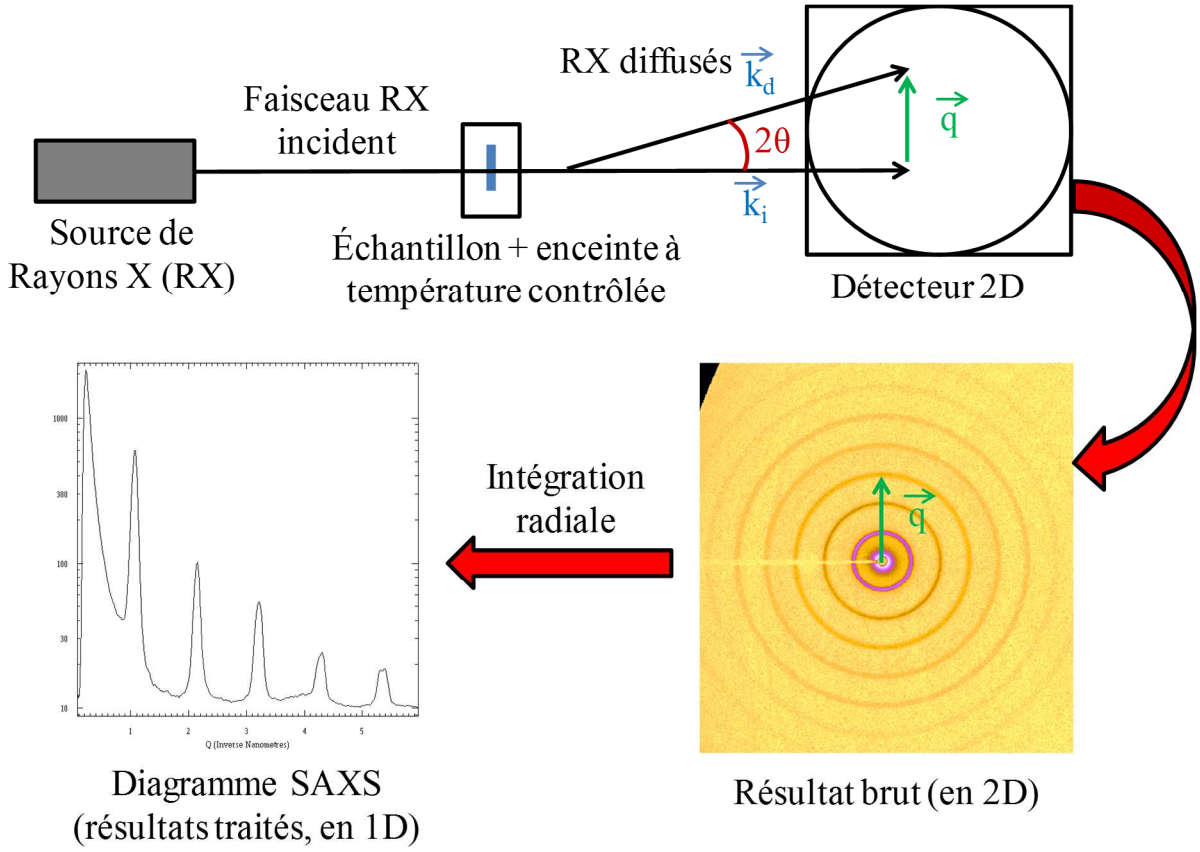


Figure 15 : Schéma d'un montage SAXS et représentation des différentes étapes de traitements jusqu'au diagramme de diffusion final avec un exemple concernant la diffusion d'une poudre de sel d'argent ayant une structure lamellaire (silver behenate). (L'élargissement du pic de 5eme ordre est dû à la contamination par la raie Kα 2, non éliminée par le monochromateur)

Lorsque le faisceau monochromatique de rayons X incidents traverse l'échantillon, une partie du rayonnement est déviée : la diffusion du faisceau incident est provoquée par la présence d'inhomogénéités au sein du milieu. Le contraste de densité électronique entre ces inhomogénéités, moyenné sur l'échantillon, génère les interférences observables sous la forme d'un diagramme de diffusion des rayons X. C'est donc l'intensité en fonction de l'angle de diffusion qui est enregistrée sur un détecteur bidimensionnel. L'intégration radiale des données collectées sur un large détecteur (dans le cas d'une diffusion isotrope, comme sur l'exemple de la Figure 15) de marque MarResearch 345 permet ensuite d'obtenir l'expression de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion q défini comme la différence entre le vecteur d'onde diffusé k_d et le vecteur d'onde incident k_i tel que :

$$\vec{q} = \overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_i} \qquad (2)$$

Et dont la norme est

$$\|\vec{q}\| = \frac{4\pi \ \sin\theta}{\lambda} \quad (3)$$

avec q le vecteur de diffusion en nm^{-1}, θ le demi angle de déviation et λ la longueur d'onde des rayons X, en nm, qui dépend de la source. Dans le cadre de notre étude, le banc de SAXS est équipé d'une source au molybdène, soit λ = 0,071 nm, nous permettant de recouvrir un domaine en vecteur d'onde allant de 0,2 à 25 nm^{-1}, soit deux ordres de grandeur en une seule acquisition. Dans des cas simples de diffuseurs non connectés et en interaction qui ne dépendent pas de l'angle, l'expression de l'intensité peut ainsi être factorisée, et exprimée selon l'équation suivante :

$$I(q) = \frac{N_{obj}}{V_{sondé}} * V_{obj}^2 * \Delta\rho^2 * P(q) * S(q) \quad (4)$$

avec I l'intensité du signal en cm^{-1}, N_{obj} le nombre d'objet, $V_{sondé}$ le volume d'échantillon observé, V_{obj} le volume des objets diffusants en cm^3, Δρ le contraste de diffusion électronique en cm^{-2}, P(q) le facteur de forme lié aux caractéristiques géométriques des objets et S(q) le facteur de structure lié à l'organisation des objets dans le milieu.

Avec cette technique, si le contraste de diffusion est suffisant au vu de la faible intensité de notre faisceau incident, il est ainsi possible d'observer et de caractériser :

- La formation d'agrégats dans un milieu liquide (par exemple la formation de micelles)

- L'organisation d'objets entre eux (par exemple les feuillets d'argiles agencés en lamelles)

- La structure d'un matériau ordonnée (par exemple la distribution de pores d'une SBA-15)

Le choix du SAXS comme instrument d'analyse privilégié dans cette étude est crucial. Il nous permettra, entre autres, de suivre l'organisation du template de SFA à différentes échelles, moléculaire et supramoléculaire en fonction de deux paramètres :

- Le milieu, c'est-à-dire l'impact des solvants alcanes ou perfluorés sur les structures formées, permettant d'extrapoler l'incidence sur le matériau final.

- La température, grâce à une cellule d'analyse à température contrôlée permettant de réaliser des mesures in situ sur les différents états dans lesquels peut se trouver le système.

Les données recueillies permettront de valider ou non nos hypothèses sur l'utilisation du CH comme simulant du TSCH dans un premier temps, mais aussi de comparer le comportement des différents SFA envisagés. Le SAXS permettra également de suivre l'évolution du matériau et d'en caractériser les structures potentielles jusqu'aux étapes finales d'obtention du SiC. Toutefois cette technique à elle seule ne peut permettre une étude complète des matériaux.

3°) Autres techniques de caractérisations

Outre la diffusion des rayons X, la diffraction des rayons X (DRX), l'adsorption et désorption d'azote, la réflectance totale atténuée (ATR) en infrarouge (IR) et les microscopies optiques, électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) complèteront cette étude. Nous présenterons brièvement ici ces autres techniques de caractérisation ainsi que les appareillages sur lesquels nous avons opéré.

Les caractérisations en DRX, réalisées sur un appareillage Bruker D8 ADVANCE équipé d'une source de rayons X au cuivre (λ = 0,15 nm), nous permettront de caractériser l'état de cristallisation des SiC obtenus et d'en connaitre le ou les polytypes. D'autre part, les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sont obtenues à partir d'un appareil Micromeritics Tristar 3020, ils seront ensuite traités selon les méthodes Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Barrett-Joyner-Halenda (BJH) renseignant respectivement la surface spécifique et la distribution de tailles de pores d'un matériau. Nous suivrons également la composition et l'évolution de certains échantillons grâce aux spectres IR obtenus en ATR sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) Perkin Elmer Spectrum 100. Concernant la microscopie optique, l'appareillage utilisé est un microscope Zeiss équipé d'une caméra et de plusieurs optiques grossissantes ainsi que de filtres polarisants et d'une cellule chauffante Linkam refroidie par circulation de fluide caloporteur via un cryostat Julabo, nous permettant ainsi de suivre le comportement des SFA et des gels formés en fonction de la température. Enfin, le microscope électronique à balayage (FEI QUANTA 200 ESEM FEG) nous permettra d'observer et de caractériser, visuellement, la surface des matériaux en SiC que nous obtiendrons. En de plus rares occasions, nous aurons également recours à la spectrométrie RMN ^{1}H, ^{19}F, et ^{29}Si en milieu liquide ou solide via un spectromètre Bruker ADVANCE 400MHz.

Grace à la combinaison de ces techniques, nous serons en mesure de fournir une description détaillée des caractéristiques physico chimiques des SiC synthétisés.

L'objectif principal de cette étude est de proposer une méthode de synthèse de SiC à structure et porosité contrôlée. Les voies envisagées sont celles du soft templating en utilisant d'abord des semifluoroalcanes comme agents structurants. En fonction de la température, les SFA ont la possibilité de s'agréger ou de former des gels en présence de solvants. En outre, le TSCH est utilisé à la fois comme précurseur du SiC par polymérisation, mais aussi comme solvant dans lequel les SFA sont miscibles. L'intérêt de cette voie par soft-templating est par conséquent d'être réalisable en une seule étape de réaction chimique.

Ainsi lors de la polymérisation, nous nous attendons à ce que le pTSCH épouse les contours des objets ou des structures formées par les SFA, et en conserve l'empreinte lorsque le template est retiré, et le matériau calciné.

Dans cette optique et afin de mieux appréhender les possibilités de structuration du futur matériau, nous décrirons le comportement des SFA du point de vue de la littérature dans un premier temps, puis nous complèterons ces informations avec nos propres résultats expérimentaux.

Nous verrons ensuite dans quelles conditions expérimentales de polymérisation et de calcination nous avons tenté d'obtenir des SiC poreux par la voie TSCH/SFA. Les matériaux obtenus y seront décrits et nous proposerons une conclusion critique sur ces résultats.

Enfin, nous dévoilerons une méthode alternative à la synthèse de SiC poreux mettant en œuvre de nouveaux templates et précurseurs de SiC, dont les premiers résultats offrent des perspectives prometteuses.

Chapitre II : Étude et description du comportement des SFA

I) État de l'art

Les semifluoroalcanes (SFA) sont des molécules diblocs linéaires de synthèse, composées de 2 parties immiscibles (Figure 16). Elles sont constituées d'une part d'une chaine carbonée hydrogénée (chaine H) et d'autre part d'une chaine carbonée perfluorée (chaine F), attachées par une liaison covalente $-CH_2-CF_2-$.

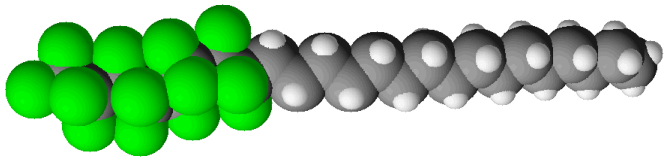


Figure 16 : Exemple de SFA de formule F8H16, avec en vert les atomes de fluor, en blanc les atomes d'hydrogène et en gris les atomes de carbone

Ces molécules sont communément notées sous forme abrégée FnHm, avec n et m représentant respectivement le nombre de carbones fluorés et le nombre de carbones hydrogénés. Nous présenterons dans un premier temps la synthèse ainsi que les propriétés générales de ces molécules, puis nous présenterons une revue bibliographique de leur comportement en tant que corps pur et au sein de mélanges.

1°) Synthèse et généralités sur les SFA

1.1) Synthèse

Les premières synthèses de SFA remontent aux années 40 [78], [79], mais il faut attendre les années 60 pour que le terme de semifluoroalcane soit employé. L'efficacité du protocole de synthèse que l'on connait aujourd'hui est en partie attribuable aux travaux de Neal O. Brace sur la synthèse de composés perfluorés par addition radicalaire[80], [81]. La synthèse des SFA linéaires est généralement décrite en deux étapes à partir d'iodure d'alkyle perfluoré et d'alcène terminal selon le schéma réactionnel suivant [74]:

$$\begin{aligned} &C_nF_{2n+1}I + CH_2{=}CHC_{m-2}H_{2m-3}\ (+AIBN) \\ &\rightarrow C_nF_{2n+1}CH_2CHIC_{m-2}H_{2m-3} \\ &\rightarrow C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1} \end{aligned} \qquad (5)$$

avec $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$ correspond au FnHm. Dans un premier temps, l'iodure d'alkyle perfluoré est couplé à l'alcène par addition radicalaire en présence d'un initiateur de réaction (généralement l'AIBN, azobisisobutyronitrile). Puis, une réduction permet la déshalogénation du composé et l'obtention du SFA [79], [82].

1.2) Propriétés

La nature dissymétrique des SFA permet de les considérer comme appartenant à la famille des amphiphiles au sens large du terme. En effet au lieu d'être constitués d'une partie hydrophile et d'une partie lipophile comme dans les amphiphiles dit classiques, les SFA possèdent une partie fluorée à la fois hydrophobe et lipophobe. Par extension, on considère les SFA comme amphiphiles avec une partie lipophile et une partie fluorophile, tout en étant entièrement hydrophobes [74], [79].

Les caractéristiques physicochimiques uniques des SFA découlent des grandes différences de propriétés entre les chaines F et H, qui leur ont valu l'appellation de « surfactants primitifs » [83].

Tout d'abord, le rayon de van der Waals des atomes de fluors (1,47 Å) est plus important que celui de l'hydrogène (1,2 Å) [74]. Ainsi les volumes des groupes CF_2 et CF_3 sont respectivement estimés à 38 $Å^3$et 92 $Å^3$, contre seulement 27 et 54 $Å^3$ pour les groupes CH_2 et CH_3. Les chaines fluorées sont par conséquent beaucoup plus volumineuses que les chaines hydrogénées, avec une section transversale comprise entre 27 et 30 $Å^2$ pour les segments fluorés, contre 18 à 21 $Å^2$ pour les segments hydrogénés. Les valeurs exactes sont évidemment soumises aux conditions de pression, de température et d'environnement, entrainant aussi des variations selon les composés étudiés.

La littérature fournit des équations simples, basées sur plusieurs théories structurales des molécules (longueurs de liaisons, angles de liaisons, rayons de van der Waals), qui permettent de retrouver certaines caractéristiques géométriques des SFA [74], [84]. Ainsi, on peut exprimer la longueur L d'un SFA allongé en Å comme :

$$L = n * 1{,}306 + m * 1{,}265 + 3{,}26 \qquad (6)$$

avec n et m le nombre de carbones respectivement porteurs de fluors et d'hydrogènes [84]. Le facteur correctif ajouté en fin d'équation prend en compte les effets de la liaison particulière -CF_2-CH_2-. Concernant la détermination du volume des molécules de SFA, les tables de Fedors [85] recensent les volumes molaires de divers groupements, y compris de type CF_n, et mènent par un système additif au volume de molécules complètes. Pour la suite de notre étude, nous utiliserons les données obtenues selon le système de Fedors, qui après comparaison, permet de retrouver les densités théoriques des composés.

Au-delà des caractéristiques dimensionnelles, les chaines fluorées et hydrogénées diffèrent également par leurs affinités chimiques. Les atomes de fluors, très électronégatifs, protègent le squelette de carbone et rendent la tête fluorée très peu réactive. De plus, le fluor est également beaucoup moins polarisable que l'hydrogène. Il en découle une énergie de cohésion plus faible pour les composés fluorés que pour les parties hydrogénées. [79], [82]

L'encombrement stérique plus important du fluor rend les chaines fluorées plus rigides que les chaînes hydrogénées. De plus, la répulsion entre atomes de fluor ainsi que leur taille plus importante poussent les chaines fluorées à adopter une conformation en hélice 15/7 pour les chaines fluorées composées de 8 atomes de carbone et plus. Cette conformation signifie que les atomes de carbones ne sont pas alignés sur un même plan, l'encombrement stérique des

fluors provoquant une torsion de cette partie de la chaine carbonée (de l'ordre de 12°). Dans le cas de chaines plus courtes, la conformation idéale est plus probablement en trans-zigzag sur un plan [82], [86], [87].

Par conséquent la liberté de mouvement des chaines fluorées est beaucoup plus limitée que dans le cas des chaines hydrogénées [88], ce qui engendre une différence d'ordre entropique entre les deux parties des SFA. Les chaines fluorées présentent aussi une liberté de diffusion peu commune aux chaines hydrogénées. On peut notamment citer une capacité de rotation et de glissement le long de l'axe principal de la molécule à l'état solide [82].

A ce jour, des zones d'ombre et des désaccords sur la description du comportement des SFA subsistent, par exemple concernant l'organisation des molécules en phase solide [84], [89], ou bien leur nombre d'agrégation en solution [79], [90]. Afin de rendre cette partie sur l'état de l'art relatif aux alcanes semifluorés la plus complète possible, nous présenterons les informations obtenues dans la littérature selon un ordre chronologique.

2°) Les SFA en tant que corps purs

L'étude de la structure de l'état solide des SFA purs a commencé au milieu des années 80 dans le but initial de développer de nouveaux polymères et de nouveaux modèles de cristaux liquides formant des phases smectiques. Nous décrirons dans cette partie le comportement de certains semifluoroalcanes linéaires se présentant sous la forme de diblocs FnHm.

De nombreuses études par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont été menées sur les diblocs FnHm. Outre la détermination du point de fusion des SFA, ces études ont mis en avant l'existence de transitions de phases solide/solide en dessous de la température de transition liquide/solide [91], [92]. Dans le texte, la transition liquide/solide sera considérée comme le point de fusion. Les phases solides seront décrites selon leur ordre d'apparition par rapports aux températures de transitions solide/solide. Ainsi les phases solides à haute température et basse température désignent respectivement la première et la deuxième phase rencontrée en abaissant la température.

Les liaisons CF_2-CH_2 dans les diblocs entrainent des interactions énergétiquement défavorables dues à l'antipathie entre les chaines F et H [93]. D'une part, elles se repoussent, entrainant une ségrégation. D'autre part, les différences de diamètres et de rigidité entre chaines F et H créent du désordre au sein du système. L'arrangement des molécules entre elles doit donc réduire les différences d'énergie entre les blocs tout en remplissant au maximum les espaces vides. Plusieurs arrangements entre molécules sont possibles et les mécanismes de transition proposés sont très dépendants des longueurs respectives des blocs F et H [74].

Le point commun à tous les SFA linéaires est une tendance à former, à l'état solide, des couches où les molécules sont arrangées de manière plus moins perpendiculaire au plan des couches et parallèles entre elles vis-à-vis de leur axe long (ou principal). La superposition de ces couches donne ensuite un cristal lamellaire. La Figure 17 illustre ces caractéristiques.

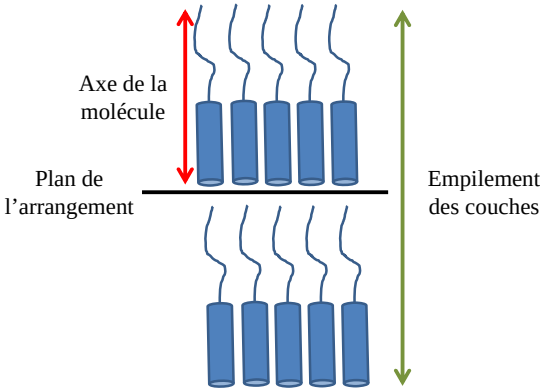


Figure 17 : Schéma illustratif de l'organisation idéale des SFA

Toutefois, les différences de dimensions et de comportement entre les parties constituantes des FnHm provoquent du désordre dans la structure [88]. D'une manière générale, le phénomène d'auto-organisation des SFA est initié par les parties fluorées, de par leur encombrement stérique, qui manifestent une forte tendance à l'organisation en couches superposées et ordonnées à longue distance. A l'opposé, les parties hydrogénées tendent vers un désordre de conformation [74], [88].

Entre les états liquides et solides, les alcanes peuvent passer par des phases dite « rotators » [94]. Ce terme désigne une phase désordonnée où les chaines hydrogénées sont mobiles selon leur axe long et ne sont pas orientées ou entortillées de la même manière sur la totalité du squelette par rapport aux voisins directs. Par exemple, un arrangement hexagonal des molécules est possible tout en conservant des degrés de liberté le long de l'axe principal ; toutes les molécules ne sont pas alignées de la même manière, ce qui cause un désordre à la fois statique et dynamique (rotator behavior phase) [94], [95]. Les chaines hydrogénées possèdent donc de nombreux degrés de libertés conformationnels en comparaison des chaînes fluorées plus rigides. L'implication des chaines hydrogénées dans le comportement des SFA est généralement rattachée aux transitions solide/solide. [74]

Nous allons décrire ici les principaux résultats de la littérature concernant la structure des phases pures de SFA linéaires de formule abrégée FnHm. Comme nous allons le voir, ces études se sont focalisées sur des SFA comportant des chaînes fluorées relativement longues ($n \geq 8$). Nous prêterons une attention particulière à la structure des phases solides formées en dessous de la température de transition liquide/solide.

2.1) La série des F12Hm

La série des F12Hm avec m de 0 à 20 compte parmi les plus décrites dans la littérature. Les premières études réalisées ont permis de classer les F12Hm dans différents groupes en fonction de m et de son impact sur le comportement du SFA à l'état solide. Les groupes sont $m = 2$, un cas particulier que nous décrirons en même temps que les chaines courtes telles que $4 \leq m \leq 6$, le groupe $8 \leq m \leq 14$ comprend les chaines hydrogénées de longueurs intermédiaires, et enfin $m > 14$ regroupe les F12Hm les plus longs [91], [96]–[98].

a) Chaines hydrogénées courtes

Dans le cas du F12H2, le comportement est très proche de celui d'un perfluoroalcane. Les molécules s'organisent côte à côte en phase solide dans une maille hexagonale au sein des lamelles. Dans le cas du F12H4 et du F12H6, les analyses DSC (retranscrites Figure 18) ont démontré l'existence d'une transition de phase solide/solide en dessous du point de fusion des SFA [91], [96].

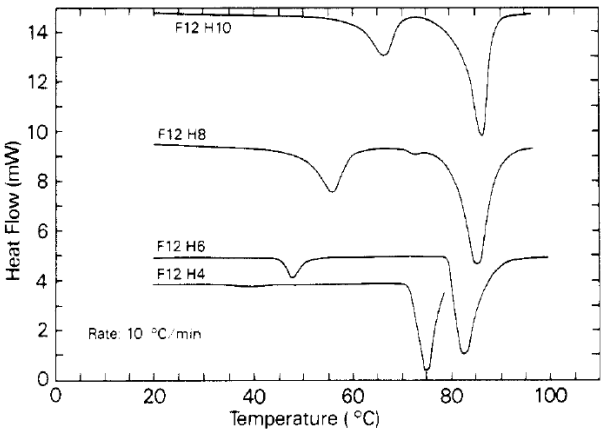


Figure 18 : Thermogrammes DSC des composés F12Hm (m = 4, 6, 8 et 10) [91]

L'endotherme de plus forte intensité et positionné dans la gamme des hautes températures, représente le point de fusion de ces SFA, puis lorsque la température diminue un second endotherme, plus faible, caractérise la transition de phase solide/solide.

A basse température (i.e. en dessous de la température de transition de phase solide/solide), le diagramme SAXS du F12H2 ainsi que celui du F12H4 (cf. Figure 20 a) et du F12H6 sont similaires [91]. Un unique pic de Bragg relié à une distance caractéristique d légèrement inférieure aux longueurs respectives des SFA considérés apparait. Ce pic est assimilé à une structure lamellaire monocouche de SFA dans laquelle les molécules sont légèrement inclinées par rapport au plan du cristal (Figure 19). Toutefois, les données SAXS ne permettent pas de déterminer la nature parallèle ou antiparallèle de l'arrangement des SFA.

Dans l'arrangement parallèle, les blocs fluorés sont côte à côte afin de maximiser le contact entre les entités de même nature. Dans l'arrangement antiparallèle, les SFA sont tête-bêche. La présence de groupements H en contact avec les groupements F semble a priori être une organisation peu favorable d'un point de vue énergétique, mais elle permettrait toutefois de mieux combler les vides dus aux différences de diamètres des blocs [91]. Le calcul semi-empirique des énergies d'interactions entres les atomes et en fonction de l'empilement des molécules présente l'arrangement parallèle comme plus favorable dans le cas de F12H6.

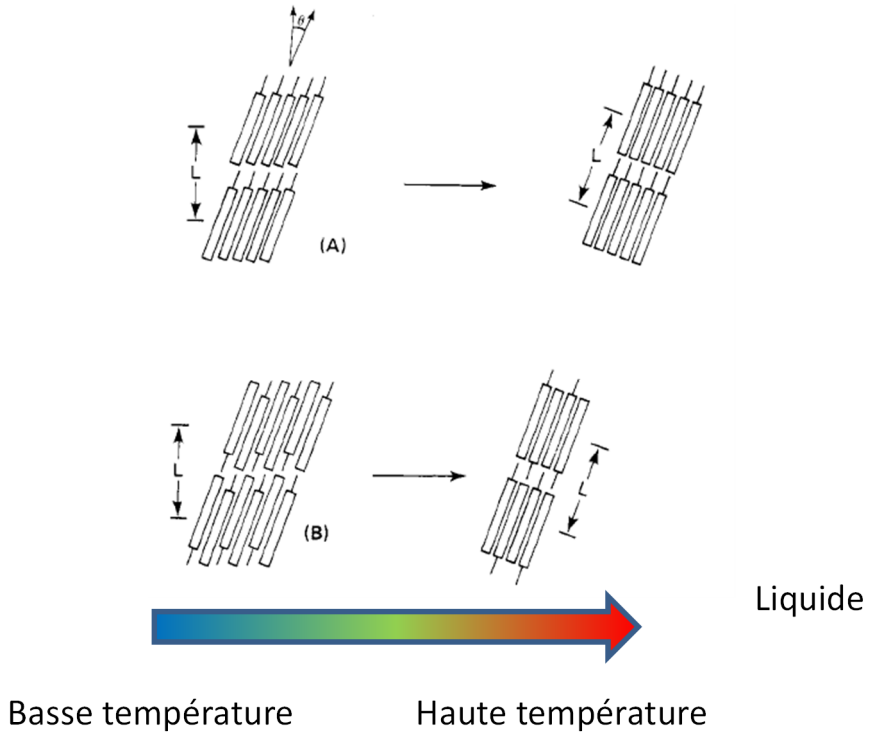


Figure 19 : Schéma de l'organisation des lamelles inclinées de F12H4 et F12H6 en fonction de la température dans un arrangement (A) parallèle et (B) antiparallèle [91]

Ultérieurement, les travaux de l'équipe de Marczuk [98], [99] sur le F12H6 à basse température ont démontré l'existence de plusieurs pics de Bragg dans les diagrammes SAXS, confirmant l'hypothèse d'une structure lamellaire monocouche (c'est-à-dire dans laquelle chaque lamelle ne comporte en épaisseur qu'une molécule) de SFA inclinée. Le détail du motif moléculaire de l'empilement (notamment l'angle d'inclinaison entre parties fluorées et hydrogénées) n'a cependant pas été résolu.

Lorsque la température est augmentée au-delà du point de transition solide/solide respectif des diblocs F12H4 et F12H6, de nouveaux pics de Bragg apparaissent aux plus petits angles alors que les pics présents à basse température tendent à disparaitre. L'augmentation de la distance caractéristique d proche de la longueur d'un SFA allongé est observée. La chaine hydrogénée étant à l'état liquide à cette température [92], le désordre local engendré empêche d d'atteindre la valeur théorique attendue pour un SFA totalement allongé. Le déplacement du pic est attribué à un mécanisme de translation des SFA le long de l'axe principal des molécules. L'organisation de la lamelle est modifiée de telle sorte que les SFA soient désormais alignés de manière perpendiculaire au plan du cristal au lieu d'être inclinés comme décrit précédemment sur la Figure 19. Toutefois la question d'un agencement parallèle ou antiparallèle des SFA ne peut toujours pas être élucidée.

Les analyses en diffraction des rayons X (DRX) montrent également un unique pic de Bragg au-dessus de la température de transition solide/solide. La position et la forme de ce pic très similaire à celui observable dans le PTFE (Polytétrafluoroéthylène, téflon), indiquent un arrangement hexagonal non incliné des chaines fluorées [98], [99].

Une deuxième transition de phase solide/solide existe également dans les F12H4 et F12H6 à très basse température [92] selon des études en DSC, mais n'a jamais été observée en SAXS ni étudiée plus en profondeur.

L'étude de F12H6 par RMN du fluor 19 en fonction de la température confirme l'arrangement de ces SFA en lamelles monocouches [100]. Le principe de cette analyse repose sur la sensibilité des groupements CF_3 à l'environnement local. Lorsque l'environnement d'un groupe CF_3 s'enrichit en composés fluorés, le signal RMN se déplace vers les basses fréquences. Dans le cas de lamelles monocouches, l'environnement des CF_3 sera composé des CF_3 et CF_2 voisins, mais aussi de groupements hydrogénés, quel que soit l'arrangement des molécules. Ainsi, l'organisation des molécules de SFA en configuration parallèle ou anti parallèle, et inclinée ou perpendiculaire au plan ne peut pas être discriminée par cette méthode. Pour les mêmes raisons, il n'est pas possible d'observer la transition de phase solide/solide dans le cas de ce SFA. Les précédentes études, notamment en SAXS [99], indiquent que le F12H6 reste arrangé en lamelles monocouches au-dessus et en dessous de la transition solide/solide, par conséquent l'environnement des groupes CF_3 varie trop peu pour pouvoir être observé par RMN. Néanmoins, l'utilisation de cette méthode avec des chaines hydrogénées plus longues telles que F12H12 a permis d'apporter de nouveaux éclairages sur cette catégorie de SFA.

b) Chaines hydrogénées intermédiaires

Dans le cas des diblocs F12Hm avec $8 \leq m \leq 14$, deux températures de transition de phase solide/solide ont également été observées en plus du point de fusion[91], [92]. Mais comme dans le cas précédent, l'une de ces transitions se passe à trop basse température pour pouvoir être observée en SAXS par les auteurs (entre 147 et 216 K).

L'étude par spectroscopie Raman du F12H8 indique qu'en dessous de la température de fusion (et de part et d'autre de la première transition solide/solide), l'empilement des chaines hydrogénées est peu dense. Les pics entre 1400 et 1500 cm^{-1} attribués aux torsion des CH_2 montrent un grand degré de liberté dans une conformation hexagonale similaire au phases rotators des alcanes impairs [91], [94]. Les pics dans la zone 200-800 cm^{-1} et vers 1215, 1296 et 1315 cm^{-1} sont attribués aux chaines fluorées en hélice sur le spectre Raman. L'absence de changement notable lorsque la température de transition solide/solide est dépassée indique que les molécules ont tendance à rester allongées. La maille observée en SAXS est modifiée lors de la transition solide/solide, mais les molécules de SFA gardent la même conformation allongée [91], [96].

Les diagrammes SAXS, représentés sur la Figure 20 b, sont d'ailleurs foncièrement différents de ceux observés lorsque $m<6$ (Figure 20 a).

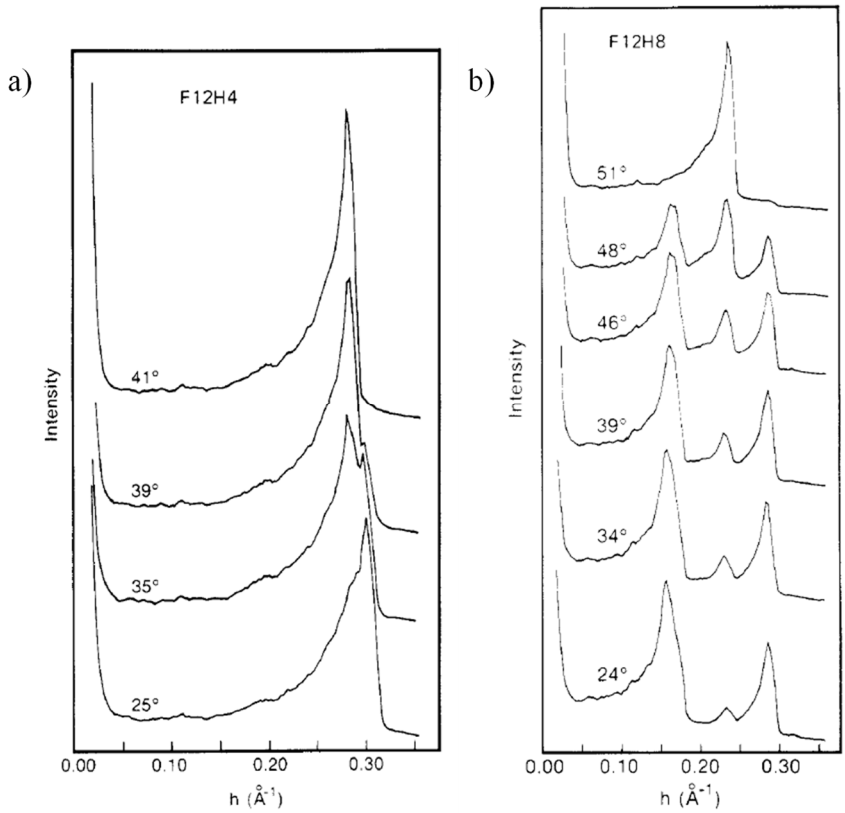


Figure 20 : Diagrammes SAXS des F12Hm à chaine courte F12H4 (a) et à chaines intermédiaire F12H8 (b) en fonction de la température [91]

A basse température, 3 pics dont 2 du premier ordre sont présents sur le diagramme SAXS de F12H8. Lorsque la température augmente, le pic aux plus petits angles ainsi que le pic de second ordre associé diminuent en intensité alors que l'intensité de l'autre pic de premier ordre augmente [91]. Les auteurs proposent la coexistence de 2 phases dans une certaine gamme de température, avec une structure dite à haute température dont la proportion augmente au fur et à mesure de la disparition de la structure dite de basse température.

La distance caractéristique à basse température est supérieure à la longueur des SFA totalement allongés et proportionnelle à environ 2n+m. Un modèle de lamelle double couche (dans lequel chaque lamelle contient en largeur deux molécules de SFA) en est déduit et représenté Figure 21, avec une inclinaison des SFA dans le but de conserver la colinéarité des chaines CF et CH observée en spectroscopie Raman.

Le diagramme de DRX du solide à basse température (en dessous de la transition solide/solide) indique que les distances intermoléculaires observées dans les lamelles sont gouvernées par les segments fluorés. Les distances observées, en particulier sur le F12H8, sont en effet du même ordre de grandeur que celles d'un perfluoroalcane n-$C_{20}F_{42}$ mais différentes de celles de l'alcane linéaire possédant le même nombre de carbones. Il est à noter que la dominance du pic de diffraction observé en DRX diminue lorsque m augmente, et la présence de pics secondaires peut être interprétée comme la coexistence de plusieurs structures. En accord avec les observations réalisées en spectroscopie Raman [91], la légère augmentation de la distance caractéristique de ce pic dans le cas de F12H8 en comparaison avec le n-$C_{20}F_{42}$ est cohérente avec l'existence d'une phase rotator. Toutefois le diagramme de diffraction ne permet pas une indexation des pics selon les indices de Miller et comme

dans le cas précèdent, des calculs d'énergies d'interaction ont tenté de déterminer l'empilement préférentiel. Les modèles parallèle et antiparallèle n'ont cependant pas pu être départagés.

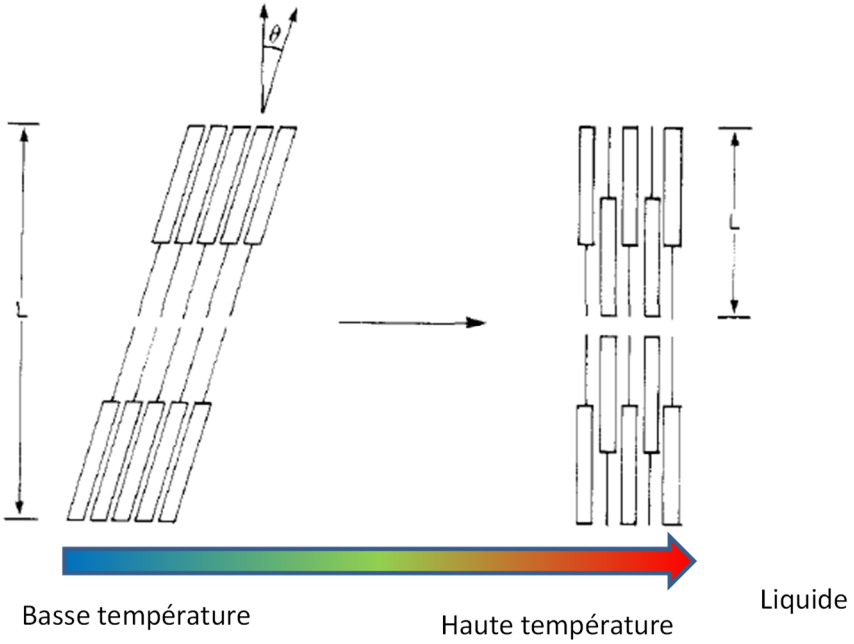


Figure 21 : Schéma de l'organisation des F12Hm en lamelles lorsque 8≤m≤14 en fonction de la température [91]

A haute température (i.e. au-dessus de la transition solide/solide), il reste un unique pic sur les diagrammes SAXS attribuable à une distance de l'ordre de la longueur d'un SFA allongé. La diminution de la distance caractéristique lorsque la température augmente indique une structure lamellaire monocouche (Figure 21). Du point de vue de la DRX, l'absence d'autres pics de réflexion que celui caractéristique de la distance intermoléculaire, indique que les molécules conservent la possibilité de tourner autour de l'axe du SFA ainsi que leur alignement latéral. La transition se produirait donc par coulissement le long de l'axe principal menant à un arrangement antiparallèle avec un comportement de phase rotator [91], [96].

Des études ultérieures sur les F12Hm, [92], [98], [99], ont approfondi et réévalué les conclusions sur ce groupe de SFA. L'existence de la phase dite à haute température est confirmée par les observations en SAXS, mais la microscopie optique avec polariseurs croisés sur F12H8 et F12H10 tend à en modifier la description. Les FnHm formeraient des mésophases similaires à des phases smectiques B [84], [101]. Au lieu de bicouches cristallines avec un comportement de phase rotator, les F12Hm avec 6≤m≤14 forment une phase de cristal liquide smectique[92], [97]–[99]. De plus, l'estimation du nombre de lamelles déterminé selon la contribution à la diffusion cohérente en SAXS pour F12Hm (m= 6, 8 et 10) est relativement faible (environ une quarantaine) [99]. Ces données indiquent également un cristal liquide plutôt qu'un ordre cristallin dans les phases dites à basse température[74].

La RMN du carbone 13 sur le F12H12 montre des déplacement chimiques isotropes indiquant que les chaines hydrogénées sont dans un état quasi liquide en dessous du point de fusion mais également en dessous de la transition solide/solide [92]. Ces observations viennent contredire les études Raman et SAXS précédemment menées [91]. Dans l'état proche du liquide, la RMN indique la présence de nombreux défauts gauche/trans parmi les chaines H de

la phase haute température du F12H12. Ces résultats s'opposent aux conclusions tirées des spectres Raman concernant l'absence de défaut gauche sur F12H8 [91], et montrent donc l'absence de chaines H solidifiées. L'hypothèse d'une modification de la maille est elle aussi contredite par ces résultats de RMN. La transition de phase solide/solide serait ainsi liée à une modification de l'arrangement moléculaire due à la liquéfaction des chaines hydrogénées.

De nouvelles études SAXS sur la phase basse température des F12Hm ont entrainé une redéfinition des groupes préalablement identifiés en fonction des comportements différents tels que m=6, 8≤m≤12 et m≥14 [98], [99]

Pour F12H8 et F12H10 l'étude de la phase à basse température conclut à l'impossibilité de la coexistence de 2 phases et du modèle de lamelles bicouche inclinées. L'allure des données obtenues grâce aux rayons X pousse Marczuk et al. à imaginer un modèle de maille oblique en 2 dimensions pour correspondre aux pics observés (Figure 22).

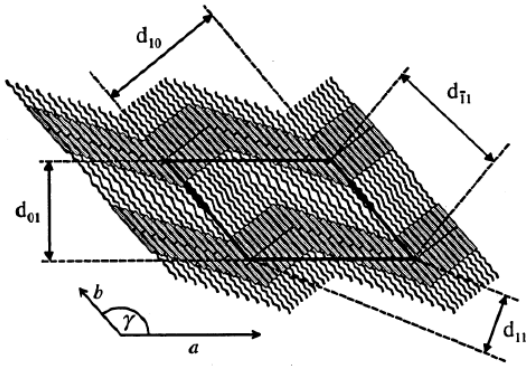


Figure 22 : Schéma d'une lamelle double couche oblique proposé par [98], [99]. Les rectangles sombres représentent les parties fluorées et les lignes ondulées les parties hydrogénées.

L'arrangement moléculaire proposé est décrit comme des lamelles doubles couches ondulées. Ni les parties hydrogénées ni les parties fluorées ne s'entrecroisent dans ce modèle. Le système, pressenti par Höpken et al. [92] en tant que « ripple phase », est similaire aux structures de cristaux liquides observés avec certains polymères blocs [102]. De plus, une telle structure est capable d'accepter un grand nombre de défauts gauche.

Les diagrammes SAXS de F12H6 et F12H8 ont également montré que les phases haute et basse température pouvaient coexister sur un même diagramme. Ce phénomène est très probablement lié à une cinétique de transition lente jusqu'à un état d'équilibre. Mais aucune information n'a pu être tirée sur le comportement latéral (c'est-à-dire le système d'organisation des molécules côte à côte dans les lamelles) de ces lamelles obliques. Du point de vue de la DRX, de nombreux pics dans la région de l'espace où d est compris entre 0,4 et 0,5 nm excluent l'existence d'une phase rotator à basse température [74], [99].

A haute température, les précédentes hypothèses d'une structure lamellaire monocouche formée de chaines F collées les unes aux autres et de chaines hydrogénées en désordre sont confirmées. En SAXS, les F12Hm avec m=6, 8 et 10 montrent un seul pic lié aux zones bien cristallisées des chaines F et correspondant à une distance caractéristique légèrement inférieure à la longueur d'un SFA totalement allongé. En DRX, les similitudes de positions et de formes entre les pics des SFA et celui du PTFE tendent à démontrer l'arrangement hexagonal non incliné des chaines F [99]. La différence entre la distance caractéristique interlamelles observée et la longueur théorique des SFA dans la phase haute température est

attribuée au désordre des chaines H plutôt qu'à une inclinaison des SFA. Cette phase est définitivement décrite comme un cristal liquide smectique de type B [74], [99].

Une étude plus récente sur les F12H12 confirme en partie les résultats de Höpken et Marczuk concernant les températures de fusion et de transition de phase solide/solide[103]. Nùñez et al. proposent un modèle à basse température où les chaines fluorées sont empilées côte à côte en doubles couches et inclinées dans des lamelles, comme proposé précédemment [99], mais séparés par les chaines hydrogénées entrecroisées, différant ici du modèle précédent. Lors de la transition de phase solide/solide, décrite sur la Figure 23, la structure passe d'une double couche de SFA à une monocouche en cohabitation avec une phase liquide.

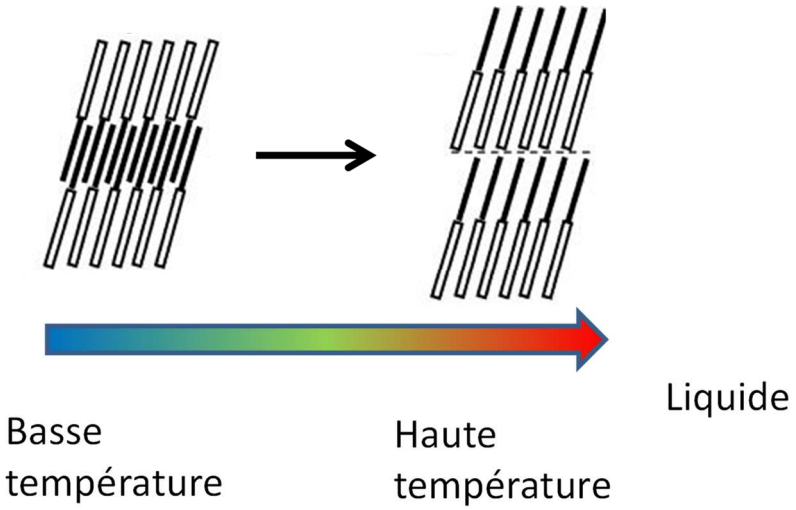


Figure 23 : Schéma de l'organisation des F12Hm en lamelles lorsque 8≤m≤14 en fonction de la température selon les descriptions [74], [103], en double couche à basse température et en monocouche à haute température

Dans la phase dite à haute température, l'utilisation de la diffusion Brillouin de la lumière (BLS) a permis d'identifier la coexistence et l'échange dynamique entre une phase solide et une phase liquide. La mésophase est constituée par des monocouches smectiques avec les chaines fluorées cristallisées et les chaînes hydrogénées plus mobiles d'une part, et d'une partie des SFA restée liquide dans des dimensions submicrométriques d'autre part [103]. Cette coexistence de phases solide et liquide entre la température de transition solide/solide et la température de fusion de F12H12 est attribuée à une cinétique très lente pour atteindre l'équilibre. Un mécanisme en deux étapes est proposé pour expliquer cette cohabitation.

Lorsque les molécules se réorganisent à la transition de phase solide/solide, deux phénomènes se produisent. En plus du passage des SFA de lamelles doubles couches à des lamelles monocouches lorsque la température augmente, un mécanisme « de fonte du film de surface » se produit. Les SFA en surface des cristaux sont plus enclins à la mobilité et à l'échange avec une phase liquide. En se rapprochant du point de fusion du SFA, c'est un phénomène assimilable à la fonte de joints de grain ou bien de la surface des cristallites qui se déroule pour passer à l'état totalement liquide du SFA [103].

Une preuve supplémentaire de la transition d'une structure lamellaire monocouche à haute température vers une structure lamellaire double couche à plus basse température dans les F12H12 est apportée par la RMN du ^{29}F [100]. Le suivi de l'environnement local des groupes CF_3 lors de la transition de phase solide/solide indique à haute température la présence à la

fois d'entités hydrogénées et fluorées autour des CF_3. Les SFA sont donc arrangés dans une structure lamellaire monocouche où les parties fluorées et hydrogénés sont respectivement entrecroisées, comme illustré sur la Figure 24.

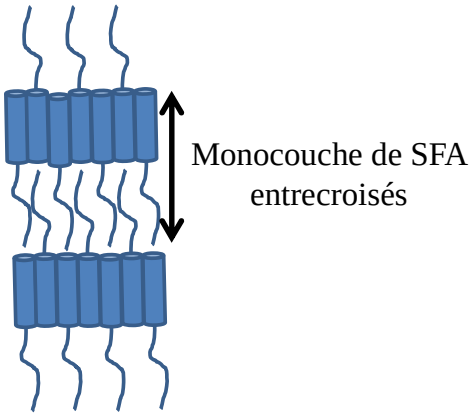


Figure 24 : Schéma de monocouches de SFA où les entités fluorées et hydrogénées sont respectivement entrecroisées

A basse température, le déplacement des pics vers les plus basses fréquences démontre un enrichissement de l'environnement local en groupements fluorés favorisé par un réarrangement de la structure en lamelles doubles couches. Néanmoins, l'auteur ne fait pas référence à l'hypothèse avancée par P. Marczuk concernant un arrangement oblique des SFA dans la lamelle double couche formée.

Au-delà des techniques expérimentales, des techniques de modélisation apportent également de nouveaux points de vue sur le comportement de F12H12 avec des simulations atomistiques basées sur la dynamique Monte Carlo et la dynamique moléculaire [104]. Les calculs confirment la formation de lamelles mono et doubles couches dans différentes directions en dessous du point de fusion du SFA. Le phénomène de transition solide/solide n'a pas pu être précisément observé par les modèles mis en œuvres, mais les auteurs décrivent tout de même une augmentation du nombre de lamelles doubles couches par rapport aux lamelles monocouches lorsque la température décroit. L'existence de lamelles inclinées [99] est également confirmée par ces calculs. Toutefois, selon les observations il n'y aurait d'entrecroisement ni entre chaînes fluorées, ni entre chaînes hydrogénées à basse température, contrairement aux récentes conclusions expérimentales [100], [103].

Malgré de nombreuses années de recherches sur ces composés, le comportement des F12Hm, avec m de longueur intermédiaire, suscite toujours des débats. Cependant, la capacité du modèle de maille lamellaire oblique, décrit sur Figure 22, à résoudre la majorité des pics observés en SAXS [99] représente une base intéressante pour la compréhension de l'organisation des SFA, et ce malgré les difficultés à déterminer l'organisation des molécules entre elles au sein de ces structures.

c) Chaines hydrogénées longues

Lors de l'étude de F12Hm avec $16 \leq m \leq 20$, la transition solide/solide observée sur les précédents F12Hm en DSC, en refroidissant le SFA fondu vers son état solide, n'est plus visible. Les diagrammes SAXS présentent un unique pic dont la distance caractéristique augmente lorsque m augmente et correspondant à un peu moins de deux fois la longueur de la molécule de SFA. L'hypothèse d'une structure lamellaire double couche est donc avancée,

soutenue par de grandes différences avec les précédentes observations sur les F12Hm plus courts en Raman et SAXS [91].

Dans le cas particulier du F12H20, le diagramme SAXS présente tout de même un pic de second ordre, en accord la précédente hypothèse. Ce dibloc a par la suite été étudié de manière plus approfondie, démontrant, entre autres, l'importance de « l'histoire thermique » de l'échantillon. En effet, des analyses DSC montrent que la recristallisation du F12H20 depuis un solvant présente un degré d'ordre plus élevé par rapport à une recristallisation après fusion à 100°C [97]. La cristallisation depuis la solution permet d'observer deux transitions solide/solide en plus du point de fusion, contrairement au cas où le SFA est porté au point de fusion puis refroidi. Lorsque le F12H20 est recristallisé en dessous de 35°C (soit la première température de transition solide/solide), il adopte une forme polymorphique qui subit une transition réversible à -23°C. Lorsque le SFA est amené au-delà de 35°C, la structure devient moins ordonnée, similaire à celle observée lorsque le dibloc est refroidi depuis le point de fusion. Ce changement de structure est alors irréversible, même lorsque l'on redescend en dessous de 35°C (Figure 25). L'explication tient au fait qu'en l'absence de solvant, le mécanisme d'organisation est modifié. Des analyses par RMN du carbone 13 confirment que la structure des chaines hydrogénées de F12H20 recristallisé en solution est dépendante de la température et peut adopter deux conformations différentes en dessous de -23°C.

Des analyses en MEB sur le F12H20 montrent une morphologie fibreuse alignée selon un ordre préférentiel dans la phase « haute température » [97]. La microscopie électronique en transmission couplée avec la cryofracture permet de déterminer une distance périodique de 24 nm attribuée au diamètre de cylindres réguliers organisés en couches et non pas à des lamelles (Figure 25). Höpken et al. proposent alors un modèle où les cylindres sont constitués de couches de SFA allongés d'environ 4 nm.

L'ordre lamellaire précédemment observé serait donc lié aux couches constitutives des cylindres. Incurver ainsi les lamelles permet également de résoudre le problème d'organisation des SFA malgré leur amphistéricité.

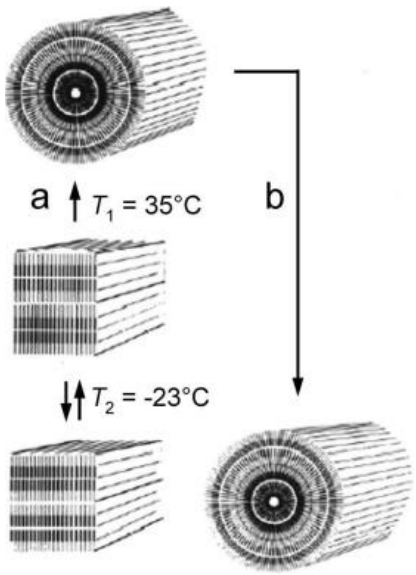


Figure 25 : Schéma d'organisation de F12H20 en fonction de la température selon [97], (a) la transition de phase solide/solide T1 n'est pas réversible une fois dépassée et (b) les lamelles de F12H20 forment des cylindres même lorsque la température diminue.

Un tel arrangement induit une modification progressive de l'empilement des molécules au fur et à mesure de l'éloignement de l'axe du cylindre, expliquant les signaux SAXS parfois mal définis. Des lamelles de 6nm sont également observées en TEM, pouvant être un reliquat de l'agencement mieux défini observé en dessous de 35°C [97].

Lorsque le F12H20 a été étudié par RMN du fluor 19 [100], la transition de phase solide/solide n'a pas été observée. Toutefois, les positions des pics attribués aux CF_3 indiquent que ce SFA adopte une structure lamellaire double couche en dessous de son point de fusion, cohérente avec les hypothèses de Höpken et al.

Le comportement des F12Hm est fortement lié à la longueur de la queue hydrogénée, dont le rôle dans la formation des structures à l'état solide est déterminant. Après plusieurs décennies de recherches, certains points concernant l'organisation des molécules entre elles sont encore débattus, soulignant la complexité inhérente à ces composés particuliers. Une autre famille de SFA, les F10Hm, a elle aussi suscité de nombreux débats pendant la même période.

2.2) La série des F10Hm

En parallèle des études menées sur les F12Hm dans les années 80, d'autres équipes [105]–[107] ont orienté leur enquête sur la famille des F10Hm. En particulier, la compréhension du comportement de F10H10 est sujette à controverse. Nous résumerons ici les principaux modèles proposés aux cours des 30 dernières années [74] afin de décrire la structure des phases solides de ces composés.

Comme certains F12Hm, le F10H10 présente en deçà de son point de fusion une transition de phase solide/solide. Une multitude de méthodes d'analyses ont été employées (SAXS, DRX, DSC, spectroscopie Raman, microscopie optique, simulations Monte Carlo, …) afin de décrire l'organisation des SFA dans les différentes phases solides. Plusieurs modèles ont été proposés, aujourd'hui encore certains sont sujets au débat alors que d'autres ont été écartés.

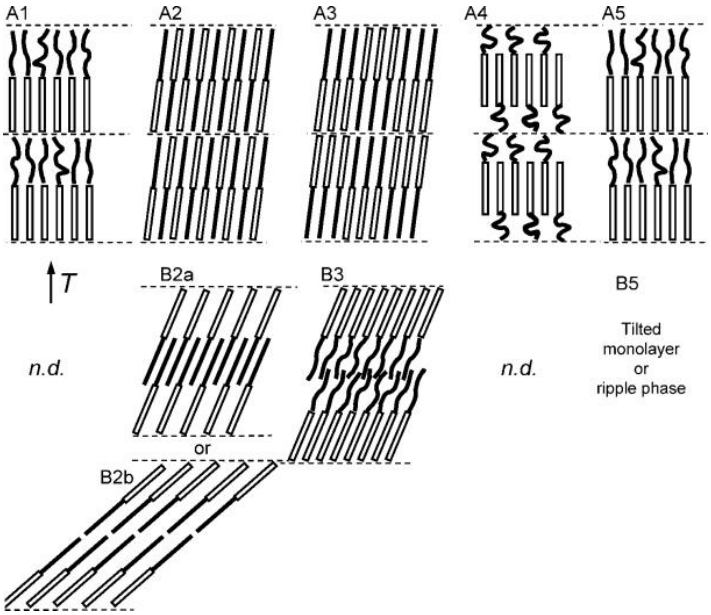


Figure 26 : Schéma récapitulatif des différents modèles d'organisation des de F10H10 en fonction de la température proposés au fil du temps [74]

En 1985, Mahler et al. [105] proposent un premier modèle de phase cristal liquide smectique B ou les SFA sont arrangés en lamelles monocouches (Figure 26, A1) pour le F10H10 avec un arrangement parallèle. Toutefois aucune mention d'une seconde transition de phase à plus basse température n'est faite.

Ce sont Viney et al. en 1989 [106], [107] qui décrivent une seconde phase cristal liquide à basse température et proposent un nouveau modèle pour chacune des deux phases du F10H10. Dans les deux cas les phases sont smectiques mais les SFA ne sont plus perpendiculaires au plan des lamelles. A haute température, le modèle suggère que les SFA sont en conformation antiparallèle et entrecroisée, les fluors et les hydrogènes n'étant pas séparés (Figure 26, A2). A basse température, deux possibilités sont évoquées : les diblocs sont maintenant parallèles mais les queues hydrogénées peuvent être entrecroisées (Figure 26, B2a) ou non (Figure 26, B2b) en fonction de l'angle d'inclinaison des SFA.

Ce modèle est contesté en 2004 par Escobedo et al. sur la base de simulations Monte Carlo, qui proposent à haute température un modèle d'arrangement « en damier » où les fluors et les hydrogènes sont partiellement séparés et les SFA inclinés (Figure 26, A3) [108]. A basse température, les SFA sont toujours inclinés mais l'on retrouve la séparation entre parties fluorées ordonnées, et hydrogénées désordonnées (Figure 26, B3).

F.G. Tournilhac en 2001 invalide les modèles où les SFA sont inclinés par analyse aux rayons X en redémontrant l'existence d'une phase smectique B à haute température [84]. Un modèle où les SFA sont organisés perpendiculairement au plan et arrangés en hexagones dans une conformation antiparallèle est proposé. Les parties fluorées sont rigides et séparées des parties hydrogénées très désordonnées (Figure 26, A4). Toutefois aucune proposition n'est faite concernant la phase à basse température.

Enfin en 2006, M. Fujiwara [89] réalise une étude approfondie sur une large gamme de F10Hm (m de 2 à 19) et propose un modèle très proche de celui initialement décrit par W. Mahler (Figure 26, A5). A haute température les parties F et H sont bien séparées, perpendiculaires au plan et dans un arrangement antiparallèle correspondant à une phase smectique B. La transition solide/solide n'est observée à basse température que lorsque $8 \leq m \leq 12$. La structure de la phase dépend alors de m, de l'histoire thermique et des cinétiques de transitions parfois lentes, pouvant entrainer une coexistence. Deux modèles de structure sont proposés à basse température, un système lamellaire oblique, ou bien une phase smectique inclinée.

La phase solide à haute température du F10H10 est donc probablement issue d'un arrangement côte à côte des chaines fluorées perpendiculaires au plan de la lamelle avec les chaines hydrogénées en désordre (Figure 26, A5), proche d'un état liquide, résultant en une phase cristal liquide smectique B. Les caractères parallèles ou antiparallèles de l'agencement des SFA restent tous les deux possibles dans cette configuration, bien que selon Krafft et al. [74], les données acquises favoriseraient le schéma antiparallèle. La détermination de la structure de la phase à basse température est quant à elle toujours sujette à discussion.

Le comportement des F10Hm a également été observé, notamment par Broniatowski et al. [109]–[111] par des méthodes optiques et par DSC afin d'étudier les phases smectiques formées, mais aussi la formation de films de SFA. Les résultats obtenus ont aussi servi de base comparative pour une autre famille de SFA, les F8Hm [110].

2.3) La série des F8Hm

La série des F8Hm, à laquelle appartiennent certains SFA que nous avons voulu utiliser dans ce travail de thèse, est beaucoup moins décrite dans la littérature.

Broniatowski et al. ont étudié les séries F8Hm et F10Hm par microscopie et décrivent des résultats similaires pour ces deux SFA [110]. Les diblocs forment une mésophase dans laquelle ils s'organisent en une phase cristal liquide smectique B selon les observations sous lumière polarisée lorsque $8 \leq m \leq 11$. Il est également observé que le comportement en température des diblocs F8H10 et F8H11 est significativement différent. Au-delà de m=12, le comportement de type cristal liquide n'est plus observé.

Parmi les F8Hm, le F8H16 à l'état solide est l'un des SFA les plus décrits dans la littérature, notamment par P. Lo Nostro au sein de diverses équipes [82], [90], [93], [112]–[115]. Des analyses DSC, de spectroscopie diélectrique et de RMN ont permis de déterminer l'existence de 3 transitions de phases solide/solide à -15, 2 et 24°C en plus du point de fusion à 52°C [114]. La RMN du fluor et de l'hydrogène suggère également que la transition observée à -15°C est uniquement due aux chaines hydrogénées alors que la transition observée à 2°C est attribuée conjointement aux chaines F et H, et que la dernière à 24°C est liée aux chaines fluorées. Les cinétiques de changement de phase sont toutefois décrites comme très lentes, pouvant s'étaler sur une large gamme de température notamment pour -15 et 24°C.

La structure formée par le F8H16 en phase solide a également été étudiée dans le cadre de mélanges dans des solvants hydrogénés et fluorés [90], [113]. Contrairement au schéma de cylindre proposé par J. Höpken [97] avec le F12H20, Lo Nostro et al. suggèrent que les lamelles de SFA s'organisent en rubans. Ces résultats seront plus amplement décrits dans la partie dédiée aux gels formés par les SFA. En se basant sur la position du pic de diffusion aux plus petits angles en SAXS, P. Lo Nostro propose un modèle d'organisation des SFA à l'intérieur des lamelles représenté sur la Figure 27. La distance caractéristique du pic observé correspond à environ deux fois la longueur de la partie fluorée plus une fois la longueur de la partie hydrogénée [90]. Il en est déduit une organisation parallèle des chaines fluorées côte à côte et tête à tête d'une part, et un entrecroisement des queues hydrogénées d'autre part.

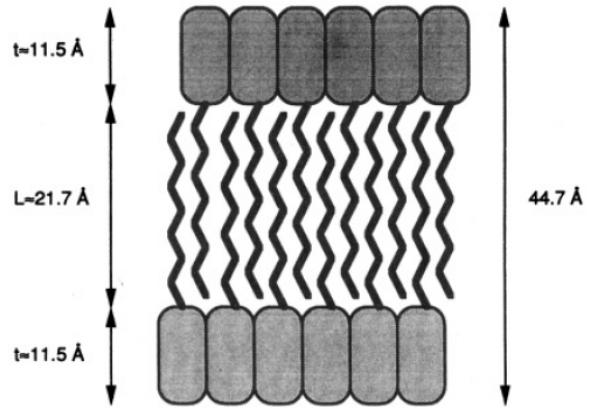


Figure 27 : Schéma de l'organisation de F8H16 dans les lamelles avec les parties fluorées représentées par les rectangles gris, et les parties hydrogénées représentées par les lignes en zigzag noires [90].

Toutefois, l'enchevêtrement des parties hydrogénées présente un problème d'encombrement stérique. Deux chaines H occupent une surface de l'ordre de 37 $Å^2$ alors qu'une chaine F

n'occupe que 28,4 Å². Les auteurs proposent deux hypothèses pouvant tout de même justifier l'enchevêtrement : soit les parties fluorées sont inclinées, occupant ainsi une surface plus importante (cependant la distance caractéristique ne correspond plus au schéma proposé), soit les chaines fluorées sont partiellement impliquées dans l'arrangement des parties hydrogénées pour combler les vides [113]. C'est cette dernière hypothèse que les auteurs ont retenue.

Néanmoins, comme l'avait démontré Höpken et al. [92], le pic de premier ordre observable en SAXS dépend de l'épaisseur des lamelles. Par conséquent, il n'est pas forcément proportionnel aux dimensions des SFA. Dans le cas des F12Hm, l'auteur avait ainsi démontré que les travaux de Rabolt et al. [91], [96] avaient négligé la possibilité d'une structure lamellaire oblique.

Bien que le modèle d'organisation du F8H16 proposé par P. Lo Nostro n'ait jamais été invalidé, de nouvelles possibilités impliquant une inclinaison des molécules subsistent. A ce jour, l'arrangement des F8Hm entre eux à l'état solide n'a pas été décrit de manière aussi précise que les F12Hm et F10Hm.

Les caractéristiques particulières des SFA (amphiphile, amphistérique, amphidynamique) rendent la compréhension de leur organisation à l'état solide difficile. Les modèles d'organisation proposés doivent prendre en compte à la fois la répulsion entre les parties fluorées et hydrogénées, mais aussi comment minimiser les espaces vides dans les structures imaginées. La forte dépendance des échantillons à l'histoire thermique complexifie également le problème.

D'une manière générale, il est admis que la transition de l'état liquide à l'état solide est induite par les chaines fluorées qui s'auto-organisent alors que les chaines hydrogénées sont encore à l'état liquide. A plus basse température, les SFA présentent d'autres transitions de phases et en particulier lorsque les longueurs des chaines fluorées et hydrogénées sont proches. Ces transitions solide/solide ne sont pas instantanées et parfois même cinétiquement lentes. Dans les phases solides, cristallines ou mésomorphiques, les blocs F restent bien organisés, souvent comparés à des bâtonnets rigides. Les blocs H sont généralement désorganisés, et décrits dans un état quasi liquide [74]. L'implication de l'une ou l'autre des parties constitutives des SFA dans les transitions de phases solide/solide n'est pas toujours bien déterminée.

Le schéma d'organisation des diblocs FnHm à l'état solide est un empilement des molécules côte à côte le long de leur axe principal de manière plus ou moins perpendiculaire au plan. Les lamelles ainsi formées se superposent et forment une phase cristalline. A l'intérieur des lamelles, l'empilement des molécules subit des contraintes à cause des différences de diamètres entres les deux parties constitutives du SFA. L'inclinaison des molécules par rapport au plan des lamelles, l'entrecroisement de certains blocs, le désordre des chaines H, ou bien encore la courbure des couches permettent de minimiser ces contraintes.

Lorsque les blocs F et H sont de longueur comparable (F12Hm $8 \leq m \leq 14$, F10Hm $6 \leq m \leq 12$, F8Hm $8 \leq m \leq 10$), les SFA forment une phase cristal liquide smectique. Les chaines fluorées organisées forment un noyau rigide alors que les chaines hydrogénées sont liquides et désordonnées, formant ainsi une mésophase en lamelles. Au contraire, quand l'un des blocs est significativement plus long que l'autre, aucune phase cristal liquide n'est observée. D'une manière générale, une longue chaine fluorée limite la capacité au désordre de la chaine

hydrogénée. L'effet inverse se produit quand la chaine hydrogénée est la plus longue, provoquant plus de désordre dans le milieu et diminuant le point de fusion du SFA.

Quand les chaines fluorées sont arrangées perpendiculairement au plan des lamelles, une phase smectique B est formée. Les blocs F sont empilés en ordre hexagonal alors que les blocs H dont le diamètre est inférieur sont désordonnés et à l'état liquide. Les SFA conservent toutefois une grande liberté de mouvement autour de l'axe principal dans les phases dites à haute et basse température, assimilable à un comportement de phase rotator.

Dans la référence [74], M.P. Krafft et J.G. Riess préviennent le lecteur de la complexité inhérente à l'étude des SFA. Malgré toutes les informations obtenues au cours des trente dernières années, les SFA gardent un caractère variable et incertain. La preuve en est les différentes conclusions sur le comportement de ces diblocs que différents auteurs ont pu tirer d'études similaires.

Tous s'accordent sur un point, les SFA s'arrangent en lamelles, mais une multitude d'organisations dans ces lamelles sont proposées : arrangement parallèle ou antiparallèle, molécules inclinées, parties enchevêtrées, mono ou bicouches, … les différences d'énergies entre ces arrangements sont trop proches pour permettre de les départager. L'arrangement des lamelles entre elles est également discuté : cylindres, rubans, lamelles obliques, coexistence de plusieurs structures, … font partie des modèles proposés. De plus, de nombreuses références mettent en avant l'importance de l'historique de l'échantillon. Les conditions de cristallisation (depuis une solution ou bien depuis l'état liquide), le chauffage ou le refroidissement lors de l'étude, ainsi que des cinétiques de réorganisation lentes sont des paramètres auxquels la structure des SFA est sensible.

Les diagrammes de DRX ne permettent généralement pas une indexation des pics de Bragg observés. En effet, ces pics apparaissent parfois dédoublés et sont reliés à des structures qui peuvent être multiples pour un même échantillon. Le pic de plus grande intensité est communément associé à une distance moyenne entre couches fluorées dans l'échantillon. Cette distance correspond environ à la valeur attendue entre deux chaines fluorées, et son intensité décroit lorsque m augmente.

Les SFA n'ont cependant pas été uniquement étudiés comme des corps purs. Les caractéristiques uniques de ces composés ont également été observées dans des solvants présentant une affinité pour l'une ou l'autre des partie F ou H, ou bien encore les deux à la fois.

3°) Les SFA en solution

Très peu de publications font mention du comportement des SFA purs au-delà du point de fusion. A l'état liquide, le composé correspond généralement à un liquide translucide isotrope. Par contre, plusieurs études ont incorporé des SFA dans des solvants alcanes et/ou perfluoroalcanes afin d'observer d'une part la formation de micelles de SFA à l'état liquide, et d'autre part la formation d'un gel lorsque la température diminue en dessous du point de fusion du mélange [113], [116].

Dans cette partie nous présenterons différents travaux et conclusions sur le comportement des SFA lorsqu'ils sont mélangés à d'autres solvants. Toutefois, décrire l'état liquide et

l'agrégation des SFA sans mentionner la formation du gel et inversement n'est pas toujours possible étant donné que ces phénomènes sont intimement liés. Nous anticiperons donc ponctuellement sur la partie dédiée aux SFA dans les gels.

3.1) Les SFA en mélanges binaires

Comme les surfactants conventionnels, les SFA présentent une tendance à la formation de micelles ou d'agrégats lorsqu'ils sont dispersés dans des solvants fluorés ou hydrogénés. Le terme approprié pour décrire les objets formés par les SFA en solution reste soumis au débat. Les termes d'agrégats et de concentration d'agrégation critique (CAC) sont préférés à ceux de micelle et de concentration micellaire critique (CMC) en raison des différences dont les SFA font preuve vis-à-vis des surfactants classiques [74], [116], [117], en particulier par rapport au faible nombre d'agrégation.

La CAC est définie par la concentration à laquelle les SFA se regroupent spontanément plutôt que de rester sous forme monomérique. L'agrégation est également dépendante de la température de Krafft (Tk), définie par la température à laquelle la solubilité d'un surfactant est égale à la CAC [74], [116]. En dessous de cette température, il n'y a pas formation de micelles mais plutôt un phénomène de démixtion ou de précipitation en fonction des surfactants. La Figure 28 représente un schéma idéal d'agrégats de SFA dans différents solvants.

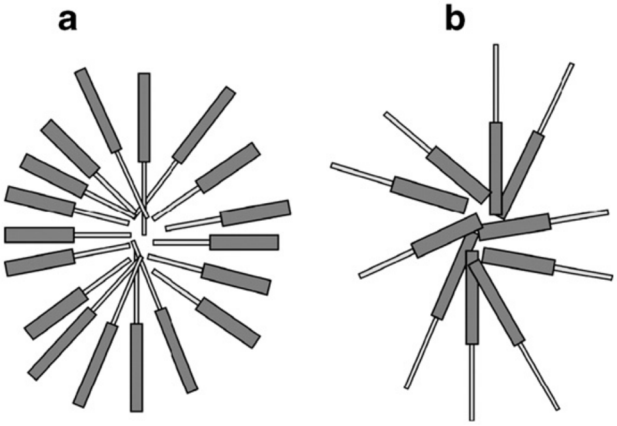


Figure 28 : Schéma en 2D d'agrégats idéaux formé par les SFA selon les types (a) « micelle directe » et (b) « micelle inverse » en fonction du solvant [79].

Les agrégats sont composés de 2 parties : le cœur où se regroupent les blocs incompatibles avec le milieu, et une couronne formée par les blocs compatibles avec le solvant qui isolent le cœur. La théorie voudrait que les SFA forment des couronnes hydrogénées et des cœurs fluorés dans des solvants hydrogénés, et inversement dans des solvants fluorés [79], [116]. En pratique, il apparait que la tendance des SFA à former des micelles dans des solvants est faible. Par comparaison avec les surfactants conventionnels dans l'eau, le nombre d'agrégation des SFA est peu élevé, et les caractéristiques physiques des solutions de SFA évoluent plus lentement en fonction de la concentration en surfactant [74], [116], [117]. Par exemple les courbes de solubilité (Figure 29), permettant la détermination de la CAC, montrent un point de rupture moins brusque que dans le cas des surfactants classiques. Cette évolution lente est caractéristique d'une agrégation faible [117].

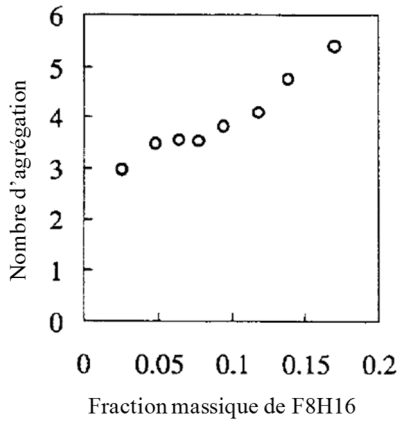


Figure 29 : Suivi de l'agrégation de F8H16 dans un solvant perfluorononane (F9) [117]

La nature des milieux dans lesquels se produit l'agrégation peut expliquer ce comportement différent. Dans les systèmes aqueux, les effets hydrophobes sont d'ordre entropique, mais dans les milieux non aqueux, l'association des SFA serait dirigée par des effets d'ordre enthalpiques uniquement. Par conséquent la présence d'agrégats en solution est directement liée à la température, et si cette dernière augmente trop, les agrégats finissent par se dissocier [74], [92].

D'une manière générale, les références à la présence d'agrégats de SFA en solution sont assez rares, d'autant que le comportement d'un SFA donné peut présenter de grandes variations de comportement d'un système à un autre [83].

En 1988, Turberg et Brady ont mené une série d'expériences sur les micelles de F8H12 et F8H16 dans divers solvants hydrogénés et fluorés par diffusion dynamique de la lumière (DLS pour dynamic light scattering), diffusion statique de la lumière (SLS pour static light scattering), RMN, spectroscopie de fluorescence et d'absorption UV-visible. Il a ainsi été mis en évidence la formation de micelles inverses de F8H12 dans la perfluorotributylamine et un nombre d'agrégation entre 4 et 6 a été estimé. Toutefois le caractère particulier de l'agrégation des SFA a empêché une détermination plus précise de la CAC, estimée à 4,5% massique, ou du nombre d'agrégation [83].

L'auteur suggère en effet que l'impossibilité de mesurer la taille des agrégats en DLS est liée à la nature des échanges entre les monomères et les agrégats formés. Les mouvements observés peuvent être de 2 natures : d'une part le déplacement des agrégats dans le milieu, et d'autre part l'échange des SFA seuls avec les objets formés. Dans le cas des SFA où le nombre d'agrégation est peu élevé, c'est l'échange entre monomères en solution et agrégats qui domine [83]. Ainsi la seule information accessible en DLS est le rayon hydrodynamique d'un monomère, F8H12 dans le cas de l'étude en question. Au-delà d'une certaine concentration en SFA, le système binaire F8H12/perfluorotributylamine démixe. Des nombres d'agrégation compris entre 4 et 6 ont été obtenus avec le système F8H16/perfluorooctane. Le F8H16 a aussi été testé dans du toluène où il présente des agrégats sous forme de micelles directes. Enfin, selon d'autres expériences réalisées dans du perfluorohexane, le F8H12 ne montrait aucun signe de séparation de phase sur toute la gamme de concentration monophasique [83].

En parallèle, Höpken et al ont publié leurs résultats sur une série de surfactants F12Hm [92]. Le but premier de ces travaux visait à la compréhension des mécanismes de formation du gel.

Des mélanges de F12H10 à l'état liquide ont été étudiés dans le toluène et l'octane par diffusion de la lumière. Les résultats dans l'octane confirment la présence d'agrégats à 35°C et permettent d'estimer un nombre d'agrégation de l'ordre de 130.Toutefois, ces résultats sont soumis à une forte incertitude expérimentale de l'aveu des auteurs. Il est également observé que l'augmentation de la concentration en SFA ne semble pas impacter significativement ce résultat. A 60°C dans l'octane, le nombre d'agrégation diminue fortement mais reste supérieur à 1. Dans le toluène à 60°C, les mesures semblent indiquer que le SFA se trouve à l'état monomérique. Ces observations confirment que l'agrégation des SFA est principalement dirigée par l'enthalpie et non l'entropie comme dans le cas des surfactants classiques. Par conséquent, l'élévation de la température du milieu provoque le désassemblage des agrégats de SFA jusqu'à l'état de monomères dans les systèmes cités [92].

En 1993, Lo Nostro et Chen ont présenté une étude de systèmes binaires F8H16 et F12H16 dans le perfluorooctane (F8) et l'isooctane (i-oct) [82].

Les paramètres structuraux des SFA y sont décrits en accord avec la relation de Tanford et un modèle théorique de l'agrégation des SFA dans le perfluorooctane a été proposé. Le cœur de la micelle serait occupé par les queues hydrogénées regroupées entre elles. La couronne extérieure serait composée des têtes fluorées entre lesquelles le solvant fluoré s'insère pour combler les espaces vides et former, idéalement, une sphère, similaire au dessin de la Figure 28. Les données collectées en DLS et SANS tendent à démontrer le modèle proposé par les auteurs, avec un nombre d'agrégation avoisinant 95 pour le système F8H16 (à 10% massique) dans le F8 et une CAC entre 4 et 6% massique [82]. Il est à noter que les résultats concernant le nombre d'agrégation sont nettement supérieurs à ceux proposé par Turberg et Brady en 1988 [83].

Bien que les démonstrations expérimentales fournies soient valides, certaines hypothèses dans ce modèle [82], [90] telles que la présence de queues hydrogénées totalement allongées à l'état liquide (sans défaut gauche) et un cœur de micelle homogènement dense seront critiquées [79] et les résultats contredits [116].

En marge du système F8H16/F8 principalement étudié dans cet article, les diagrammes de phases F8H16/i-oct et ceux du F12H16 dans le F8 et l'i-oct sont également décrits [82]. Une attention particulière a été portée sur la transition entre les phases gel et liquide visible sur la Figure 30. Le gel est décrit comme la formation d'un réseau de fibres de SFA cristallisés qui piège le solvant dans des cavités. La température de gélification dépend beaucoup des parties fluorées. Le F12H16 se liquéfie à plus haute température que le F8H16 dans les 2 solvants étudiés. De même, le gel se formera à de plus hautes températures dans le solvant fluoré par rapport au solvant hydrogéné. Les températures de gélification augmentent très rapidement à de faibles concentrations en SFA, puis la courbe de gélification atteint un régime linéaire à haute concentration.

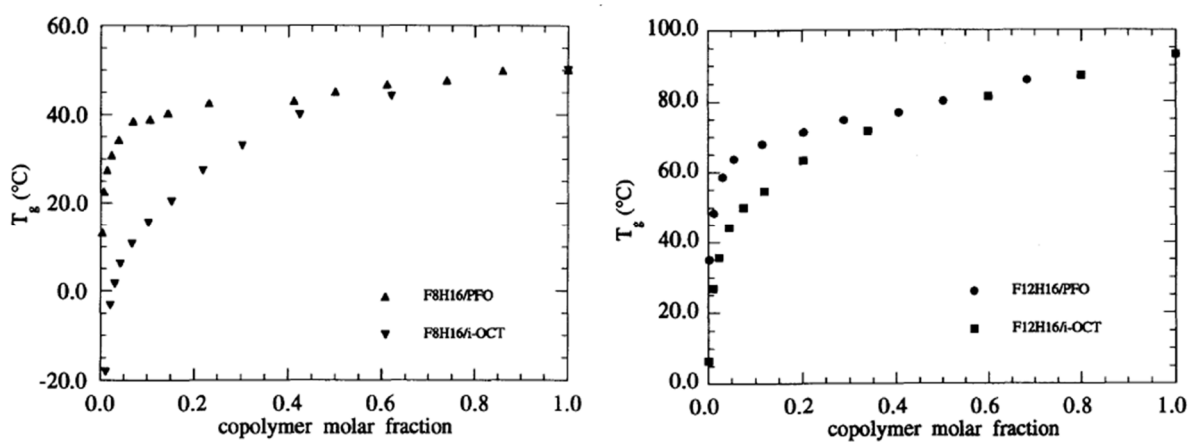


Figure 30 : Températures de transition de phase liquide-gel du F8H16 et du F12H16 dans le F8 et l'i-oct en fonction de la concentration en SFA [82], [112].

Ce comportement reflète les interactions intermoléculaires entre solvants et SFA, notamment du point de vue des libertés de conformation des molécules, et donc de l'entropie, dans le système. Ainsi les interactions entre les têtes fluorées et le F8 sont plus fortes qu'entre les queues hydrogénées et l'i-oct, notamment pour des raisons d'encombrement stérique[82].

En 1995, P. Lo Nostro publie également ses résultats sur le comportement du F8H16 dans des mélanges binaires et ternaires [90]. Le F8 et l'i-oct, ainsi que la majorité des solvants fluorés lorsqu'ils sont mélangés à des solvants hydrogénés, sont peu solubles l'un avec l'autre mais pas immiscibles [112], [118], [119]. Le diagramme de phase binaire de ces deux composés montre l'existence d'un état monophasique lorsque la température augmente.

Pour tout ratio de concentration F8/i-oct, la température de séparation des phases est abaissée lorsque le F8H16 est ajouté en faible quantité. Le F8H16 joue le rôle d'agent compatibilisant entre F8 et i-oct, mais la diminution de la température finit par séparer le mélange en deux phases liquides [90]. Si F8H16 est présent en trop faible quantité, la formation d'un gel ne sera pas observée en abaissant la température, et aucune formation d'agrégat stable ne sera relevée en DLS.

Lorsque de plus grandes quantités de F8H16 sont ajoutées, le mélange ne démixe plus. La limite de température de séparation en deux phases liquides devient une température de transition de phase liquide/gel [90], [112]. Au-dessus de la température de transition liquide/gel, des agrégats se forment afin d'optimiser la cohabitation des solvants grâce aux SFA. Les analyses SAXS et DLS ont permis d'estimer le rayon hydrodynamique des agrégats formés à environ 3 nm. Selon le modèle de simulation des diagrammes de diffusion proposé dans cette étude, la taille des agrégats ne varie pas en fonction de la quantité de F8H16 ajouté [90]. Un facteur de structure lié à la diminution des distances entre objets et à l'augmentation du nombre d'agrégats apparaît en augmentant la concentration de SFA et modifie l'allure du diagramme de diffusion. Ces micelles sont considérées comme les briques de départ pour la formation du gel lorsque la température diminue.

De plus amples informations sur la relation entre ces micelles et la formation du gel ont été apportées plus tard [113]. Constitués d'une vingtaine de monomères de F8H16, les agrégats adopteraient une forme cylindrique selon les modélisations des diagrammes SAXS réalisées sur des concentrations relativement faibles. A plus forte concentration, le modèle n'est plus adapté pour identifier les caractéristiques des agrégats à cause d'interactions plus complexes

entre micelles. Nous décrirons dans la partie consacrée aux gels comment ces micelles servent de base à la formation du gel[90], [113].

En 1997, Binks et al. publient une étude poussée sur le comportement des SFA, dont le F8H16, dans des systèmes binaires et ternaires. Les observations réalisées sont comparées aux cas dits « classiques » de mélanges de surfactants amphiphiles dans l'eau ou l'huile [116], [117].

La force d'un amphiphile dans un solvant peut être estimée par l'écart de solubilité, dépendante de la température, vis-à-vis d'un comportement idéal. Lorsqu'un composé présente une tendance à l'agrégation dans un solvant, la solubilité est généralement inférieure aux valeurs du comportement idéal. La variation idéale de la solubilité des SFA est calculée par l'équation suivante puis comparée aux résultats expérimentaux [116] :

$$\ln S = \frac{\Delta H_{fusion}}{R} * \left(\frac{1}{T_{fusion}} - \frac{1}{T}\right) \; avec \; T > T_{fusion} \qquad (7)$$

avec S la solubilité du SFA en fraction molaire, ΔH_{fusion} l'enthalpie de fusion du soluté, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et T_{fusion} la température de fusion. Certains résultats expérimentaux sont reportés et comparés aux valeurs calculées sur la Figure 31.

Toutefois, lorsque les SFA dépassent leur limite de solubilité, ils ne précipitent pas en une phase solide comme les surfactants traditionnels mais forment un gel par un réseau de fibres de SFA entrecroisées. Deux transitions de phase dans le solide sont attendues. La première transition est représentée par la température de fusion, la seconde par la transition solide/solide, aussi considérée comme une « pré-fonte » des chaines hydrogénées des SFA.

La formation et les caractéristiques de ce gel seront décrites plus tard, mais ce comportement implique l'ajout d'un facteur correctif pour les calculs de variation théorique de la solubilité. Ils prennent en compte la variation d'enthalpie liée à la liquéfaction des chaines H. Les auteurs ont modifié le terme ΔH_{fusion} en fonction des travaux de Hopken [92], [97] et Lo Nostro [82] pour prendre en compte ce facteur. Excepté dans le cas particulier du mélange F8H16/isooctane, les résultats expérimentaux montrent une forte déviation de la courbe de solubilité théorique des SFA.

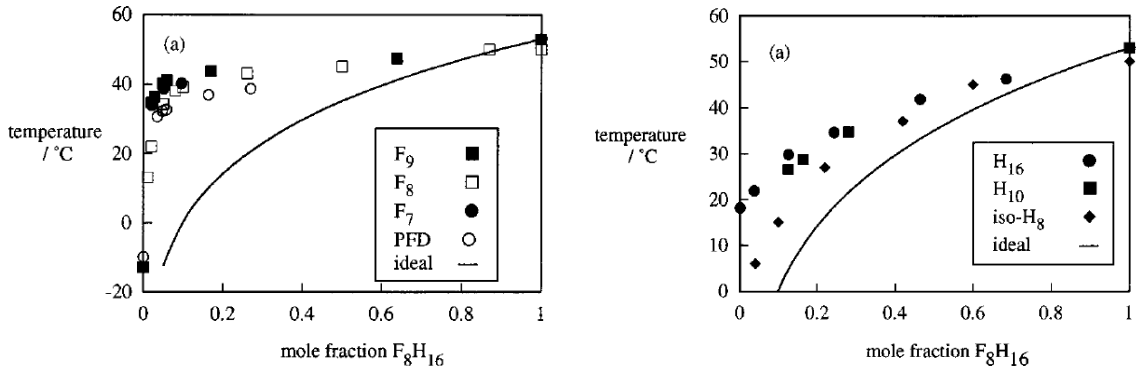


Figure 31 : Courbes de solubilité du F8H16 dans différent solvants comparées à un système idéal [116] avec F9, F8, F7 et PFD (perfluoro- nonane, octane, heptane et décaline) comme solvants fluorées, et H16, H8 et iso-H8 (hexadecane, octane et isooctane) comme solvants hydrogénés.

Les courbes de solubilité des SFA sont peu impactées par le changement de solvant fluoré et hydrogéné et le point de rupture observé est moins prononcé que dans les cas usuels de surfactants dans l'eau. Cela met en avant une tendance à l'agrégation plus faible de la part des SFA vis-à-vis des surfactants classiques. Le point de rupture dans les courbes de solubilité permet également de déterminer la valeur de la CAC à la température de Krafft. Il apparait que pour un SFA donné, les CAC dans différents solvants, hydrogénés ou fluorés, sont très proches. Concernant le mélange F8H16/i-oct, le comportement particulier de la solubilité est attribué à la faible longueur de chaine du solvant qui empêche donc moins la solubilisation de la partie fluorée du SFA [116], [117].

En complément des mesures de solubilités, les auteurs ont également réalisé des études sur l'agrégation des SFA par DLS sur certains mélanges. Concernant le F8H16, le nombre d'agrégation dans l'hexadecane déterminé par DLS est étonnamment élevé mais souffre d'une incertitude tout aussi importante : N_{agg} est de l'ordre de 250 +/- 200 (contre des valeurs habituellement comprises en dessous de 10) pour une CAC estimée à 14% molaire de SFA et à une température de 45°C. Les auteurs suggèrent un possible arrangement préférentiel expliquant ce résultat surprenant mais mettent le lecteur en garde de la nécessité de vérifier ces chiffres via d'autres techniques [116].

Afin de pousser plus loin l'étude de l'agrégation des SFA, des mesures par VPO (vapor pressure osmometry) ont été réalisées par l'équipe de Binks [116], [117]. Le mélange F8H16/H16 n'est toutefois pas compatible avec cette technique à cause d'une pression de vapeur saturante du H16 trop faible. Dans les solvants fluorés testés (F7, F8, F9) en VPO, le nombre d'agrégation ne dépasserait pas les 10 unités de F8H16. Les auteurs citent notamment l'étude de P. Lo Nostro [82] qui arrivait à des conclusions différentes sur le nombre d'agrégation dans le mélange F8H16/F8 et soutiennent les résultats avancés par M.P. Turberg [83]. Dans les solvants hydrogénés, les limites techniques ont contraint à une réduction des essais au F8H16/i-oct et F12H14/H12, mais les conclusions ne diffèrent pas des observations précédentes, avec un nombre d'agrégation dans ces systèmes inférieur à 10.

3.2) Les SFA en mélanges ternaires

Le comportement des SFA a également été étudié dans des systèmes ternaires et comparés avec le comportement généralement observé dans les mélanges eau/huile/surfactant. L'objectif est ici d'étudier la répartition du SFA entre les deux solvants avant d'atteindre un état monophasique.

Trois systèmes sont décrits : F8H16/F9/H16 à 45°C, F10H16/F9/H16 et F10H16/F9/H20 à 64°C, choisis pour les fortes incompatibilités entre les solvants et étudiés légèrement au-dessus des températures de Krafft respectives des SFA [116]. Les mélanges avec un ratio F/H constant et différentes concentrations en SFA sont biphasiques. Chacune des 2 phases est analysée par densimétrie et comparée à sa densité initiale afin de déterminer la répartition du SFA entre les phases.

Il apparait sur la Figure 32 que bien qu'ils se répartissent entre les 2 phases, les SFA affichent une préférence pour la phase hydrogénée plutôt que pour la phase fluorée lorsqu'ils sont encore sous forme monomérique. De même, lorsque que la CAC est atteinte, l'apparition

d'agrégats semble favorisée dans la phase hydrogénée mais existe tout de même dans la phase fluorée.

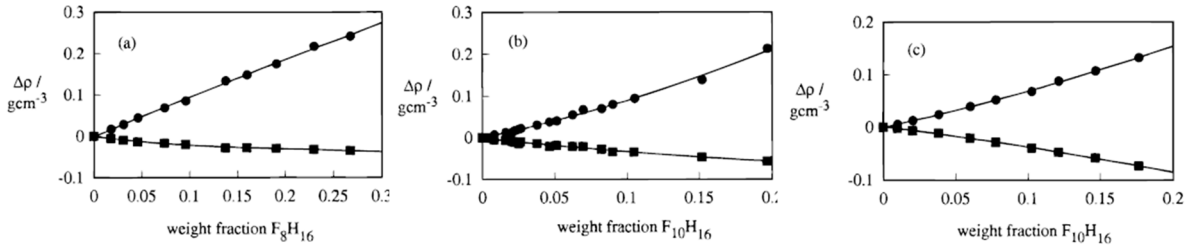


Figure 32 : Répartition de SFA entre la phase hydrogénée (ronds noirs) et la phase fluorée (carrés noirs) suivie par densimétrie avec a) F8H16/F9/H16, b) F10H16/F9/H16 et c) F10H16/F9/H20 [116]

Concrètement, l'antipathie fluor/hydrogène semble être le moteur de ce phénomène [116]. En effet, plus la chaine fluorée du SFA sera courte, plus le SFA aura tendance à se diriger dans la phase hydrogénée comme dans le cas du F8H16/F9/H16. Le F10H16 dans le même mélange F9/H16 sera toujours majoritaire dans le H16 mais la quantité de SFA dans le F9 sera plus importante. Enfin, lorsque le H16 et remplacé par du H20, la quantité de F10H16 en phase hydrogénée diminue encore au profit du F9 qui s'enrichit. La phase la plus riche en SFA sera également celle où la CAC est atteinte en premier en considérant les 2 phases non miscibles comme 2 mélanges binaires SFA/solvant.

D'un point de vue plus général, les trois systèmes ternaires étudiés démontrent à nouveau la faible tendance à l'agrégation des SFA en phase liquide. L'absence de changement brutal dans l'allure des courbes de solubilité obtenues par densimétrie indique que le processus est progressif, contrairement aux cas classiques où l'agrégation des surfactants dans l'eau ou l'huile est un phénomène observable dès le dépassement d'une concentration critique [116].

Cependant, nous devons nous attendre à des différences de comportement dans les cas que nous allons étudier par rapport à ceux que nous avons décrits et qui sont issus de la littérature. Le TSCH est un solvant original qui n'a jamais été étudié dans le cas de mélanges avec les SFA. Les analogies avec le CH doivent être considérées avec du recul étant donné le comportement atypique que peuvent adopter les SFA ainsi que la présence d'atomes de silicium dans le milieu, autant du point de vue des systèmes liquides que des gels formés par les SFA.

4°) Formation de gels à partir de SFA

La première référence à la formation d'un gel avec des SFA remonte à R.J. Twieg en 1985 [73]. Les auteurs mentionnent une phase possédant des caractéristiques similaires à un gel dans des mélanges binaires SFA/alcanes. Divers SFA sont mélangés dans des solvants alcanes et portés à une température supérieure au point de fusion des SFA pour former un liquide isotrope translucide. Lorsque la température diminue, le mélange forme un gel dont la texture et l'opacité dépendent des quantités de SFA introduites dans le mélange. La transition de phase liquide/gel est réversible, et les analyses par DSC indiquent un endotherme beaucoup plus large que dans le cas des SFA purs. Le gel formé se caractérise par une très grande viscosité, insensible à l'agitation manuelle. Selon les observations au microscope optique, la morphologie semble microfibrillaire. De plus, le gel apparait biréfringent lorsqu'il est observé

entre polariseurs croisés. Il est également observé que pour un même SFA (F12H10, cité en exemple par les auteurs), la nature linéaire ou cyclique du solvant hydrogéné testé modifie l'allure des diagrammes de phase binaire.

J. Höpken étudie en 1988 le comportement du F12H10 dans l'octane, le dodécane, mais aussi dans un solvant fluoré, la perfluorodécaline [92]. En DSC, la transition de phase liquide/gel est observée dans les trois cas, ainsi qu'une transition de phase dans le gel au-delà d'une certaine concentration en SFA. L'allure générale des diagrammes de phase est très ressemblante entre les trois solvants, seules les températures auxquelles ont lieu les transitions de phase diffèrent. L'impact du solvant sur la formation du réseau semble donc se limiter à une modification des températures de changement de phase. Le gel en lui-même se forme par cristallisation des SFA en longues aiguilles désordonnées de quelques micromètres à l'intérieur du milieu. Lors de la croissance des cristaux de SFA, les aiguilles s'entrecroisent, piégeant ainsi une partie du solvant encore à l'état liquide et conférant au gel des caractéristiques quasi solides. La transition de phase interne au gel se traduit par une modification de la structure du squelette cristallin de F12H10 en dessous d'une température donnée. La nature même de cette transition est de type solide/solide mais le milieu conserve les caractéristiques d'un gel car le solvant piégé est toujours à l'état liquide à ce moment.

La vitesse de refroidissement appliquée au liquide pour atteindre l'état gélifié a aussi un impact sur la formation du gel. Un refroidissement rapide favorise un réseau avec une taille de cristallites plus petite car les points de nucléation des cristaux sont multipliés [92]. La cristallisation du SFA est dirigée par l'organisation des parties fluorées en lamelles en dessous du point de fusion. Les cristaux grandissent ensuite dans une direction perpendiculaire au plan des lamelles pour former le squelette du gel. Le phénomène de nucléation est donc directement dirigé par l'agrégation des segments fluorés du SFA [74].

En 1993, P. Lo Nostro fait mention de la formation de phases gel lorsque les SFA F8H16 et F12H16 sont mélangés à l'i-oct ou au F8 [82]. De longues fibres cristallines de SFA forment un réseau et piègent le solvant dans des cavités. Mais le sujet principal de cette étude étant la formation d'agrégats, le gel sera plus amplement décrit dans d'autres publications.

En 1995, lors de l'étude de l'impact de F8H16 sur un mélange de solvants i-oct/F8, Lo Nostro et al. démontrent l'existence d'agrégats de SFA dans le mélange ternaire mais aussi la formation d'une phase gel en dessous de certaines températures[90], [112]. Il propose alors un modèle ou les agrégats préalablement observés dans la phase liquide servent de briques élémentaires du gel. En dessous de la température de transition liquide/gel, les agrégats de SFA grandissent et forment un réseau en forme de ruban où les F8H16 s'arrangent en lamelles. La Figure 33 résume les étapes décrites ci-dessus.

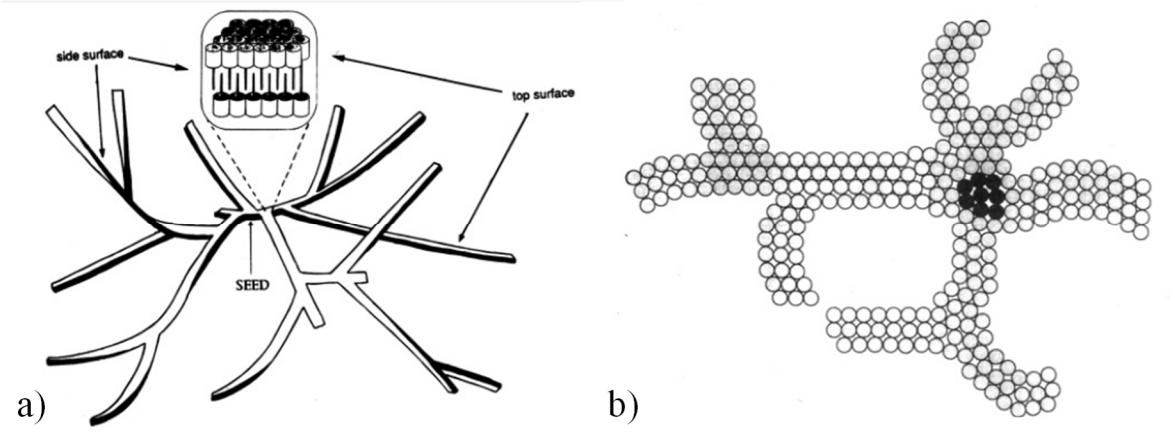


Figure 33 : (a) Schéma de la formation du squelette de gel, à partir d'un agrégat de SFA, le réseau croit dans toutes les directions. (b) agencement des molécules de SFA dans le squelette vu par le haut, les points noirs représentent l'agrégat de SFA de départ. [90]

En se formant et en grandissant dans toutes les directions, les réseaux se croisent et piègent le solvant. La structure des lamelles composant le squelette est proposée selon le modèle têtes fluorées côte à côte et queues hydrogénées entremêlées.

Ce modèle de gel est approfondi en 1997 lors d'une étude sur le F8H16 dans un mélange de solvants F8/i-oct par Ku et al. [113]. La formation du gel est suivie en SAXS et comparée à des courbes théoriques. Les auteurs confrontent les propositions de J. Höpken en 1992 pour un modèle de type cylindrique [97], et le modèle de type ruban [90] proposé par P. Lo Nostro en 1995. Les modèles considèrent à la fois la structure cristalline des SFA et la formation d'agrégats mésoscopiques menant ensuite à la formation des fibres pour les calculs théoriques respectifs des facteurs de forme et de structure attendus en SAXS. Le calcul comprend les différentes composantes dans le gel : les F8H16 cristallisés formant le squelette, et le liquide piégé entre les fibres (F8, i-oct, F8H16 en micelles et F8H16 en monomères). La contribution de chacune de ces composantes est prise en compte dans le calcul du contraste de densité électronique. Le modèle mathématique considère le réseau formé par le gel comme une succession de briques, cylindriques dans un cas et parallélépipédiques dans l'autre, collées les unes aux autres selon les schémas de la Figure 34.

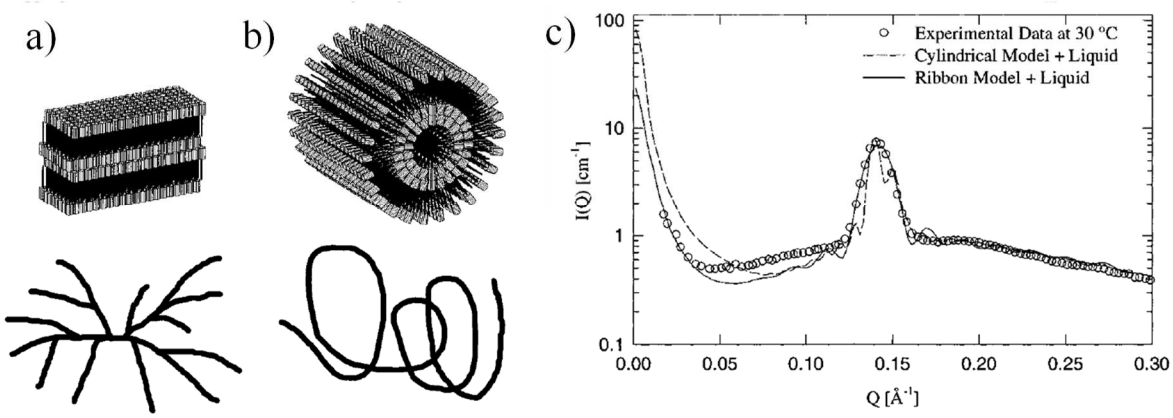


Figure 34 : Schéma des modèles de gels (a) en ruban proposé par Lo Nostro, (b) en cylindre proposé par Hopken et (c) diagrammes SAXS théoriques associés comparés aux données expérimentales [113].

La comparaison des deux modèles proposés penche sensiblement en faveur de la théorie du gel en forme de ruban telle que proposée par Ku et al. [113].

La formation du gel se déroulerait donc comme suit [113]: à l'état liquide coexistent des agrégats et des monomères de F8H16 dans les solvants F8 et i-oct. Lorsque la température décroît, le nombre et la taille des agrégats augmentent jusqu'à atteindre la température de transition liquide/gel. A ce moment-là, les monomères de F8H16 restants se regroupent autours des agrégats de F8H16 déjà formés par le côté le plus accessible, têtes fluorées côte à côte et queues hydrogénées entrecroisées. Des îlots de SFA se forment et se developpent dans toutes les directions pour devenir des bandes ou des rubans (Figure 33). Au fur et à mesure du processus, les bandes peuvent se séparer dans des directions différentes et s'épaissir en captant des SFA dans le sens perpendiculaire à l'élongation des cristallites pour donner la structure lamellaire. A la fin du processus, le réseau est formé de long rubans incurvés dont l'aspect dépend de la concentration initiale en SFA. Le liquide pris au piège entre les rubans contient encore quelques monomères de F8H16 ainsi que des agrégats (constitués d'environ 20 unités de F8H16) permettant le maintien de F8 et i-oct dans une même phase. Notons que le nombre d'agrégation donné ici a été revu à la baisse vis-à-vis des précédentes études [82].

Plus récemment, Tattini et al. ont mené une étude comparative sur le comportement de F8H16 dans divers solvants fluorés[115]. Comme observé par Binks et al. [116], les diagrammes de phases binaires expérimentaux dévient du schéma de solubilité idéale, indiquant la formation d'agrégats dans la phase liquide. La formation d'un gel est également observée et les différences de comportements en fonction du solvant sont interprétées du point de vue thermodynamique. Il apparait que ce sont l'énergie nécessaire à la création d'une cavité dans le solvant et les interactions SFA-solvant qui dirigent la formation du réseau du gel [115]. Ces interactions SFA-solvants sont dominées par les forces de van der Waals, et notamment les forces de dispersion de London. Ni le nombre d'agrégation, ni la structure des gels de F8H16 obtenus dans différents solvants fluorés ne sont plus précisément décrits.

Nous tenterons d'apporter de nouvelles données concernant la formation et la structure des gels à base de SFA au cours de notre étude. Pour ce faire, nous nous sommes également penchés sur les autres systèmes moléculaires menant à la formation de gels en solution ainsi que leurs applications.

5°) Description des organogels

La formation de gel avec les SFA n'est pas spécifique aux solvants alcanes et perfluorés ; Napoli et al. rapportent d'autres cas de formation de gel impliquant des F8Hm dans des alcools[120], [121]. La formation de gels de SFA dans ce type de solvants permet entre autres d'optimiser la purification des SFA lors de leurs synthèses.

De même, la formation de gel ne se limite évidemment pas aux molécules de SFA. Ces dernières appartiennent à une famille de molécules particulière : les organogélateurs à faible masse moléculaire [122]–[125], qui possèdent la capacité de former des gels.

Par exemple, l'acide N-lauroyl-L-glutamique di-n-butylamide dans un solvant propylène glycol forme un gel dont la description [126] se rapproche du modèle de gels décrit par Ku et al. [113]. Les mécanismes mis en jeu par ces composés sont principalement dirigés par des forces non covalentes, en opposition aux organogélateurs à liaisons covalentes. La réversibilité thermique du système est une des principales caractéristiques de ces gels. La

structure du gel est composée par des macrofibres interconnectées en trois dimensions, qui emprisonnent le solvant à l'état liquide par des forces de capillarité (Figure 35).

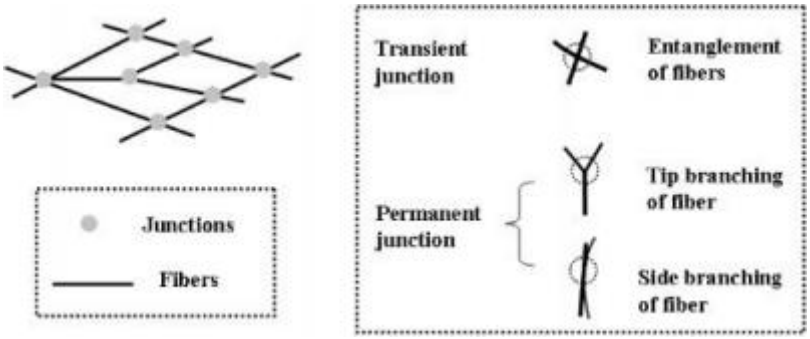


Figure 35 : Schéma du réseau de fibres interconnectées formant la structure du gel [126].

La construction de la structure du gel est décrite en trois étapes visibles sur la Figure 36. Tout d'abord l'agrégation des molécules d'organogélateurs constitue la structure primaire. Ensuite, l'assemblage unidirectionnel des objets (tels que des cylindres [97], des plaquettes [113],…) forme des fibres qui deviennent la structure secondaire du gel. Enfin, l'interconnexion de ces fibres mène à la structure tertiaire du gel et permet l'obtention du réseau final qui lui confère ses propriétés. [124], [126]

Selon les mêmes auteurs (Wang et al. [126]), il est possible de contrôler la morphologie du gel en ajustant les paramètres de concentration en surfactants d'une part, et en contrôlant la variation de température lors de la transition liquide /gel d'autre part (Figure 36). Le processus de nucléation lors de l'étape primaire du gel peut ainsi être orienté afin de contrôler l'étape de croissance du réseau.

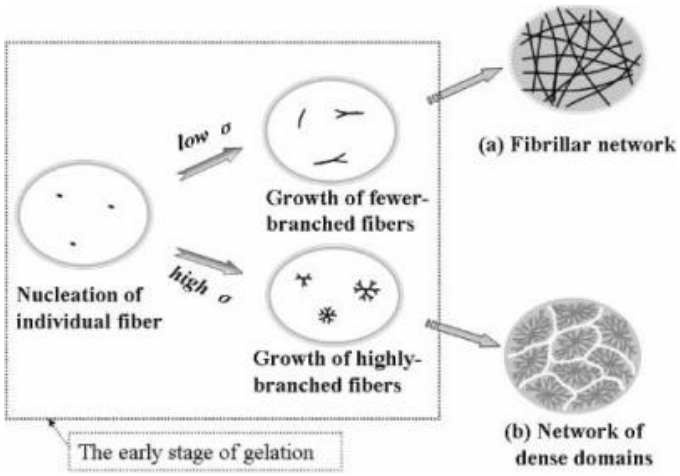


Figure 36 : Schéma des étapes de formation du réseau du gel selon différents modes en fonction des conditions de faible saturation (low σ) par une voie de croissance de fibre et forte saturation (high σ) par une voie de croissance sphérulitique [126]

Les résultats des travaux visant à contrôler la morphologie des gels à partir d'organogélateurs à faible masse moléculaire [125]–[128] laissent imaginer les possibilités d'applications aux SFA.

6°) Applications des SFA

Nous conclurons cette partie bibliographique par la présentation de quelques applications des molécules fluorées, en particulier dans le domaine de la synthèse de matériaux poreux.

Comme nous l'avons déjà fait observer, les SFA diblocs linéaires ne représentent qu'une infime partie de la famille des molécules perfluorées hybrides [74]. Pour ne citer que les plus récents, de nouveaux types de semifluoroalcanes jumeaux (Di-SFA), représentés sur la Figure 37, ont été synthétisés [129]. Leur étude en fonction de la température a permis de mettre en avant certains points communs avec les SFA linéaires comme l'existence de transitions de phase solide/solide, et de déterminer les structures solides ainsi que les transitions de phases de ces nouveaux composés [130].

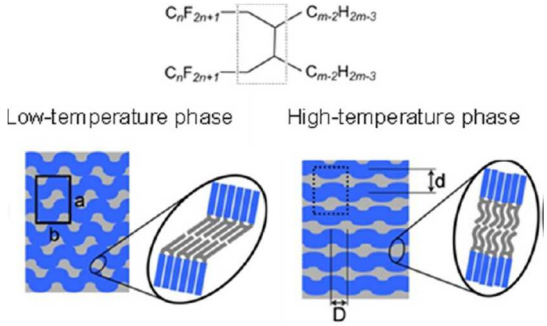


Figure 37 : Schéma de Di-SFA (haut) et des structures formées par le composé pur à basse et haute température dans la phase solide (bas) [130].

De nombreux autres types de molécules partiellement fluorées possèdent déjà des applications, notamment dans le domaine biomédical [131]–[133] mais également dans le domaine de la synthèse de matériaux, en particulier de silices mésoporeuses [75], [134]–[141].

Par exemple, la JLU-20 est une silice dont les mésopores sont arrangés dans une maille hexagonale, similaire à la SBA-15. L'utilisation d'agents structurants fluorés cationiques dans la synthèse a non seulement permis d'obtenir un matériaux poreux organisé, mais aussi d'en améliorer les caractéristiques telles que la résistance à l'altération par l'eau vis-à-vis des voies de synthèses classique. Le composé fluoré employé est le $(C_3F_7O(CFCF_3CF_2O)_2CFCF_3CONH(CH_2)_3N^+(C_2H_5)2CH_3I^-)$ mélangé avec le copolymère tribloc P123 [75], [135].

D'autres composés fluorés non ioniques tels que C_8F_{17}-C_2H_4-$(OC_2H_4)_9OH$, couplés ou non avec un cosurfactant, permettent également d'obtenir des silices poreuses organisées [137], [138], [140], [141]. Plusieurs paramètres modulables (pH, cosurfactant, température, temps de maturation, …) permettent de faire varier les caractéristiques finales des matériaux poreux. Il est ainsi possible d'obtenir des silices dont la mésoporosité est organisée dans une maille hexagonale, ou au contraire une structure désorganisée avec des pores inférieurs à 2nm [138]. L'utilisation d'agents structurants fluorés permet également de modifier les propriétés du matériau final. Ainsi par comparaison aux voies de synthèse de silices mésoporeuses classiques, l'utilisation de fluorés permet d'augmenter la résistance à l'altération de la silice dans l'eau [136].

Des silices organisées ont également pu être obtenues à partir de phases lamellaire formées par du perfluorooctanate de sodium comme surfactant et du perfluorooctan-1-ol en tant que cosurfactant[134]. L'utilisation de molécules fluorées dans le cadre de la synthèse de silices mésoporeuses permet d'améliorer la stabilité et l'activité catalytique, mais aussi de contrôler les tailles de pores et les mésostructures [139]. Toutefois, ces exemples ont recours à des molécules fluorées complexes, comportant généralement des groupements hydroxyles sur le reste de la chaine carbonée. Le transfert des systèmes présentés au cas des SFA et du TSCH ne peut qu'être spéculatif.

Au cours des trois dernières décennies, les SFA ont été étudiés de différentes manières et avec différents objectifs, mais toujours avec une volonté de comprendre les mécanismes régissant le comportement de ces composés atypiques. Les principaux points communs entre les différentes compositions que peuvent adopter ces molécules sont la rigidité des segments fluorés par rapport aux segments hydrogénés. L'absence d'affinité qui existe entre ces différentes parties les dote chacune d'un comportement distinct et quasi indépendant lorsqu'ils sont mis en présence d'un solvant. En fonction de la nature de ces solvants (fluorés ou hydrogénés), les SFA auront tendance à former des agrégats, selon un processus similaire aux micelles pour minimiser les interactions défavorables avec le milieu. Cependant nous préférerons les termes d'agrégat et d'agrégation à ceux de micelle et micellisation dans un souci de différenciation de ces phénomènes. L'agrégation des SFA a été mise en évidence à plusieurs reprises, mais la forme et la taille des objets formés est encore floue.

La capacité des SFA à former des gels thermiquement réversibles fait également partie des grands points communs que partage cette famille d'organogélateurs à faible masse moléculaire. Les parties fluorées en particulier semblent systématiquement être le moteur de la cristallisation des SFA menant à la formation du squelette solide du gel. Cependant la description de l'organisation des molécules au sein de la structure des gels formés par certains SFA conserve quelques points d'ombre que nous tenterons d'éclaircir au cours de nos travaux.

Nous utiliserons les données récoltées pour mieux appréhender et confronter les résultats expérimentaux, que nous allons maintenant présenter, sur le comportement de certains SFA en tant que composés purs, mais aussi au sein de mélanges à base de CH, F6 et TSCH.

II) Structure des phases de SFA purs

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à quatre SFA de type FnHm de formules chimiques différentes : le F8H16 1-(Perfluoro-n-octyl)hexadecane , le F8H10 1-(Perfluoro-n-hexyl)decane, le F6H14 1-(Perfluoro-n-hexyl)tetradecane, et le F6H10 1-(Perfluoro-n-hexyl)decane.

Les SFA F8H16, F8H10 et F6H14 sont solides à température ambiante. Lorsque la température est élevée au-delà de leurs points de fusion respectifs (53, 36 et 24 °C), les SFA deviennent liquides [92]. Le F6H10 est quant à lui déjà liquide à température ambiante (point de fusion -3°C).

Ces quatre SFA présentent des dimensions caractéristiques différentes, accessibles par le calcul selon l'équation (6). En se basant sur la relation de Tanford [74], [82], les longueurs respectives des SFA peuvent être estimées à l'état totalement allongé : F6H10 ~2,4 nm ; F6H14 ~2,8 nm ; F8H16 ~3,4 nm ; F8H10 ~2,6 nm.

Plus particulièrement, la contribution de la chaine fluorée est de l'ordre de 1,2 nm dans le cas de 8 carbones fluorés, et de 0,95 nm dans le cas de 6 carbones fluorés. Le diamètre d'une chaine carbonée fluorée terminée par un groupement CF_3 est estimé à 0,59 nm. On accorde couramment à la partie fluorée de ces molécules une forme cylindrique rigide, la partie hydrogénée quant à elle est généralement considérée comme plus libre de ses mouvements. Dans le cas d'une chaine alkyle classique, le diamètre est d'environ 0,49 nm [74]. La Figure 38 reporte les dimensions précédemment citées sur l'exemple d'une molécule de F8H16.

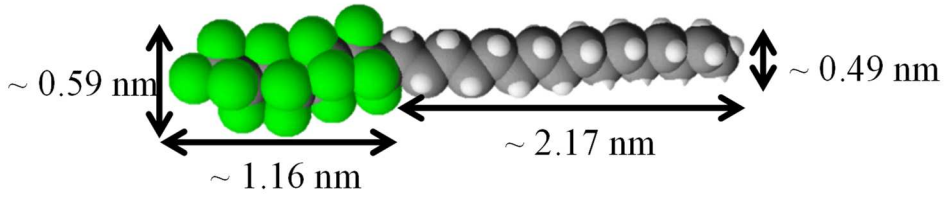


Figure 38 : Représentation d'une molécule de F8H16 et de ses dimensions géométriques. Les atomes de fluor, hydrogène et carbone sont respectivement représentés en vert, blanc et gris.

Afin de mieux appréhender et tenter d'anticiper le comportement des SFA lorsqu'ils sont mélangés à d'autres composés (CH, TSCH, F6), nous avons dans un premier temps observé leur comportement en tant que corps purs.

Dans cette partie nous décrirons les diagrammes SWAXS (par abus de langage nous les regrouperons sous l'acronyme SAXS dans la suite du document) en fonction de la température des SFA sélectionnés, à l'état liquide d'une part, puis à l'état solide lorsque des cristaux de structure lamellaire apparaissent.

Chapitre II : Étude et description du comportement des SFA

1°) Les SFA purs à l'état liquide

1.1) Analyse qualitative des diagrammes SAXS

Les diagrammes SAXS obtenus sur chacun des SFA à l'état liquide, représentés sur la Figure 39, mettent en évidence les différences de longueurs entre les molécules étudiées. Notons que les observations et conclusions que nous tirerons dans cette partie étant d'ordre qualitatif, nous décrirons les protocoles de traitement des données SAXS dans un autre paragraphe.

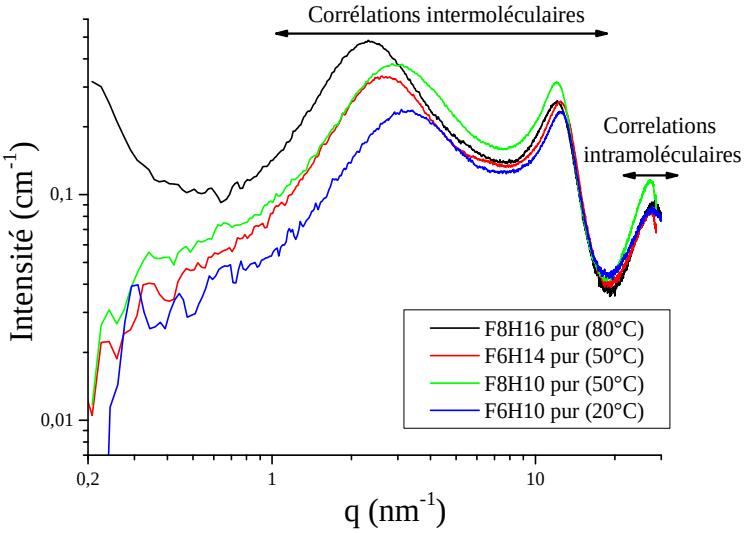


Figure 39 : Diagrammes SAXS de F8H16, F8H10, F6H14 et F6H10 à l'état liquide et distinction des différents domaines de corrélations issus de la variation densité électronique caractérisant le milieu.

L'allure du diagramme SAXS indique dans le cas de chaque SFA la présence de trois ensembles de distances caractéristiques liés à des corrélations de densité électronique différentes. Aux valeurs des vecteurs de diffusion comprises entre 1 et 5 nm^{-1}, la bosse observée correspond à des corrélations entre les groupes fluorés, variant selon la longueur moyenne des molécules de SFA, que nous avons estimée entre 2,4 et 3,4 nm. A des vecteurs de diffusion supérieurs, entre 10 et 13 nm^{-1}, ce sont des corrélations latérales entre les molécules qui sont à l'origine du signal, dépendantes donc des diamètres moyens des molécules. Une troisième bosse corrélation apparaît également aux plus grands vecteurs de diffusion, vers 28 nm^{-1}. Elles correspondent aux corrélations intramoléculaires, c'est-à-dire les distances moyennes interatomiques dans une molécule. Nous ne détaillerons pas cette dernière partie du diagramme, qui appartient plutôt au domaine de la diffraction des rayons X.

Les distances de corrélations caractéristiques correspondant aux molécules observées en SAXS peuvent être transposées de l'espace réciproque à l'espace réel par la relation suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q} \qquad (8)$$

avec d la distance caractéristique en nm, et q le vecteur de diffusion en nm^{-1} et sont récapitulées dans le Tableau 1 suivant.

	Distance intermoléculaire en nm (q = 1-5 nm^{-1})	Distance intermoléculaire en nm (q ~ 12 nm^{-1})	Longueur théorique de molécule en nm
F6H10	1,92	0,50	2,4
F6H14	2,36	0,50	2,8
F8H10	2,10	0,52	2,6
F8H16	2,71	0,52	3,4

Tableau 1 : Distances caractéristiques relevées sur les diagrammes SAXS des différents SFA

Bien que les valeurs estimées soient toujours plus faibles que celles calculées par la relation de Tanford, leurs variations respectives restent corrélées et liées à la longueur des molécules. Bien évidemment en phase liquide les chaines carbonées, et en particulier les hydrogénées, ont plus de degrés de liberté [79], [104] et ne sont pas dans leur conformation avec extension maximale. Il en va de même concernant les distances de corrélation plus faibles et que l'on peut considérer comme latérales et en lien avec les diamètres, moyennés selon les diamètres respectifs des groupements CF_3 et ceux des CH_3.

Malgré nos tentatives, proposer un modèle simple et cohérent de simulations des données collectées en SAXS pour les diagrammes de diffusion des SFA purs n'a pas été possible. Afin de mieux cerner qualitativement leurs comportements, nous nous sommes donc appuyés sur des données de la littérature, issues de modélisation en dynamique moléculaire.

1.2) Comparaison qualitative des données SAXS avec la simulation en dynamique moléculaire

Lorsque les SFA purs sont à l'état de liquide isotope, il devient particulièrement difficile de prédire leur organisation par des moyens de diffusion des rayons X seuls. A partir des images de modélisation par dynamique moléculaire réalisées par Tsourtou et al. sur les F12H12 et récemment publiés [104], nous pouvons tout de même proposer une origine aux signaux de diffusion indiquant une corrélation dans le milieu :

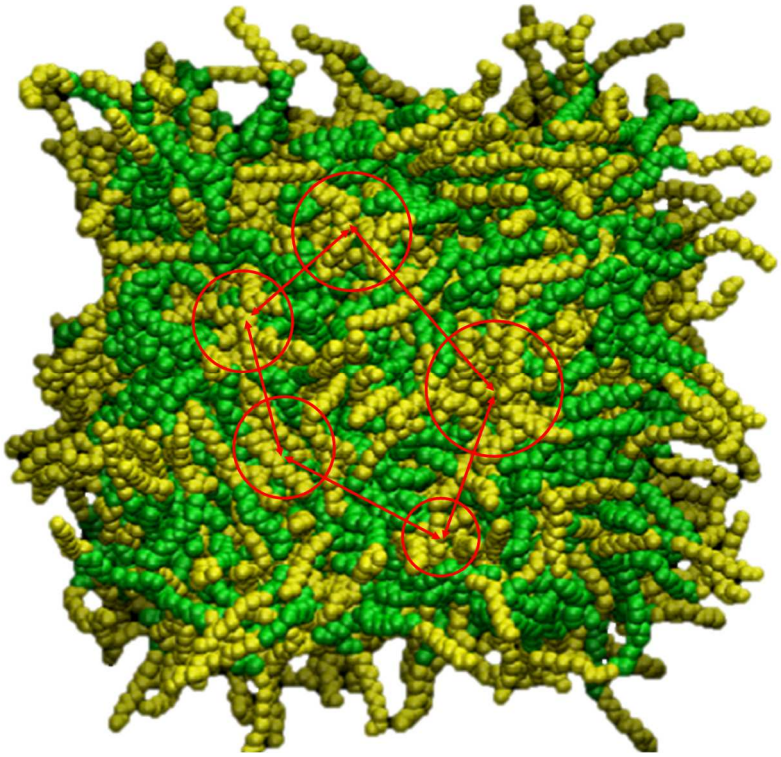


Figure 40 : Représentation de SFA F12H12 à l'état liquide par modélisation en dynamique moléculaire par Tsourtou et al. Les segments de molécules en jaune représentent les entités fluorées, en vert sont représentés les segments hydrogénés [104]. Les cercles rouges représentent des domaines riches en parties fluorées, et les flèches rouges signalent les distances centre à centre séparant ces domaines.

Le comportement du SFA dans ce modèle tend à former des nanodomaines de parties fluorées d'une part et hydrogénées d'autre part comme schématisé sur la Figure 40. Ainsi, chaque domaine d'une certaine constitution (par exemple fluoré, voir Figure 40) est séparé de son voisin de même constitution par un domaine contenant la partie opposée (selon l'exemple, hydrogénée). Ces nanodomaines sont donc de tailles relativement proches, à cause de la liaison covalente entre les différentes parties, et séparés par des distances variables, car le système est à l'état liquide. Ainsi, depuis le centre d'un domaine fluoré jusqu'au centre du domaine de composition identique voisin, la distance les séparant sera incompressible et limitée par la taille du domaine hydrogéné. Le raisonnement inverse est également valable. La conséquence directe de cette distance minimale à partir de laquelle les différents domaines sont incapables de se rapprocher est l'apparition d'un facteur de structure sur les diagrammes obtenus en SAXS, que nous avons attribué à la bosse de corrélation relevée entre 1 et 5 nm^{-1} (Figure 39).

Toujours selon l'observation des images de simulations par dynamique moléculaire, les parties hydrogénées présentent une faible tendance à rester aligner dans l'axe du segment fluoré, phénomène d'autant plus important que la partie hydrogénée sera longue. Il est donc raisonnable de supposer que les distances interdomaines ne dépasseront pas la longueur d'une molécule de SFA totalement allongée. Dans le cas de molécules à longues queues hydrogénées, l'on remarquera aussi que la bosse de corrélation correspondante est mieux définie, plus intense et moins large, que dans le cas de chaines hydrogénées plus courtes, conséquence d'une diminution des degrés de liberté de cette chaine. L'impact des chaines fluorées est également visible sur les diagrammes de diffusion : plus un segment fluoré sera

court, plus le volume et donc le « rayon » du domaine formé le sera aussi. Par conséquent, la distance centre à centre de ce ces domaines sera réduite.

La seconde bosse de corrélation observable sur les diagrammes SAXS vers 10 nm^{-1} (Figure 39) trouve également une explication dans les données présentées par Tsourtou et al. sur le modèle de F12H12.

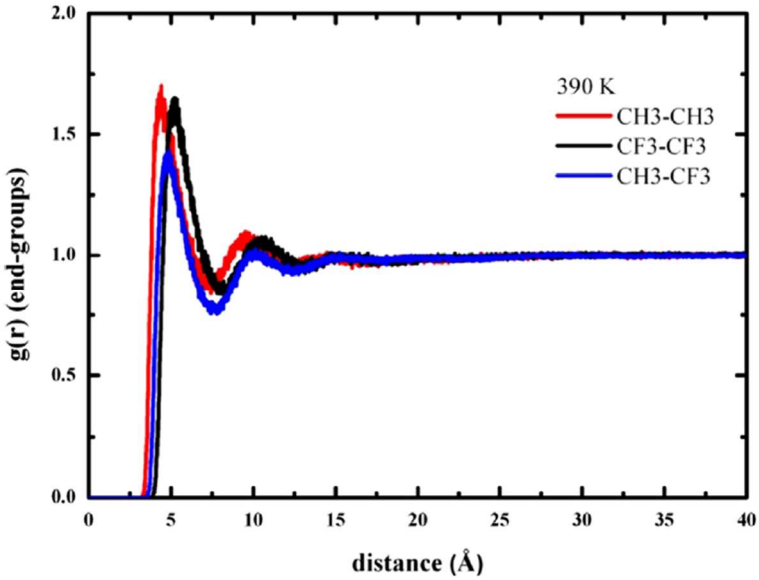


Figure 41 : Fonction de distribution de paires des groupes terminaux de F12H12 à 117°C (point de fusion F12H12 estimé à 90°C) [104].

Comme l'on peut le constater sur la Figure 41, les distances moyennes des groupements fluorés CF_3 entre eux avoisine 5 Å. Les distances entre groupements CH_3 sont du même ordre de grandeur, autour de 4 Å, et les distances entre CH_3 et CF_3 se situent à une valeur intermédiaire. Or le domaine caractérisant ces distances dans l'espace réciproque correspond à la zone aux alentours de 12 nm^{-1}, soit la position de la seconde bosse de corrélation que nous avons décrite. On remarquera également la présence d'une seconde bosse aux alentours de 10 Å sur la Figure 41 qui explique l'importante valeur de l'intensité absolue dans la zone allant de 5 à 10 nm^{-1} en SAXS (Figure 39), environ 10 fois supérieure au minimum détecté, par l'existence de « distances intermédiaires » entre les parties constitutives des SFA.

Vis-à-vis des SFA que nous avons étudiés, il semblerait donc que dans le cas de F8H16 et F6H14, la taille importante de la chaîne hydrogénée limite les possibilités de conformations des SFA à l'état liquide, résultant en une bosse relativement bien définie dans la région des petits vecteurs de diffusions. Dans le cas de F8H10 et F6H10 au contraire, la bosse est plus large, et moins intense, le milieu semble moins bien organisé car la courte chaîne hydrogénée éprouve plus de difficultés à optimiser la séparation des domaines, provocant du désordre dans le milieu. Ce paramètre de désordre plus important n'est pas à négliger pour la suite de notre étude, où des systèmes stables et organisés régulièrement seront préférables. Néanmoins, avant de s'aventurer dans l'observation du comportement des SFA en milieux liquides binaires, nous allons considérer l'état solide de ces SFA lorsqu'ils sont purs, et comment ces molécules s'organisent lors de leur cristallisation.

2°) Les SFA purs à l'état solide

Lorsque la température diminue et passe en dessous de leur point de fusion, les SFA forment spontanément des structures cristallines. Nous avons observé la formation et l'organisation de ces structures en SAXS afin d'avoir un point de référence lorsque les SFA se trouveront mélangés à d'autres composés.

La Figure 42 donne un aperçu de la rampe de température et de l'ordre dans lequel les diagrammes SAXS que nous allons présenter ont été obtenus :

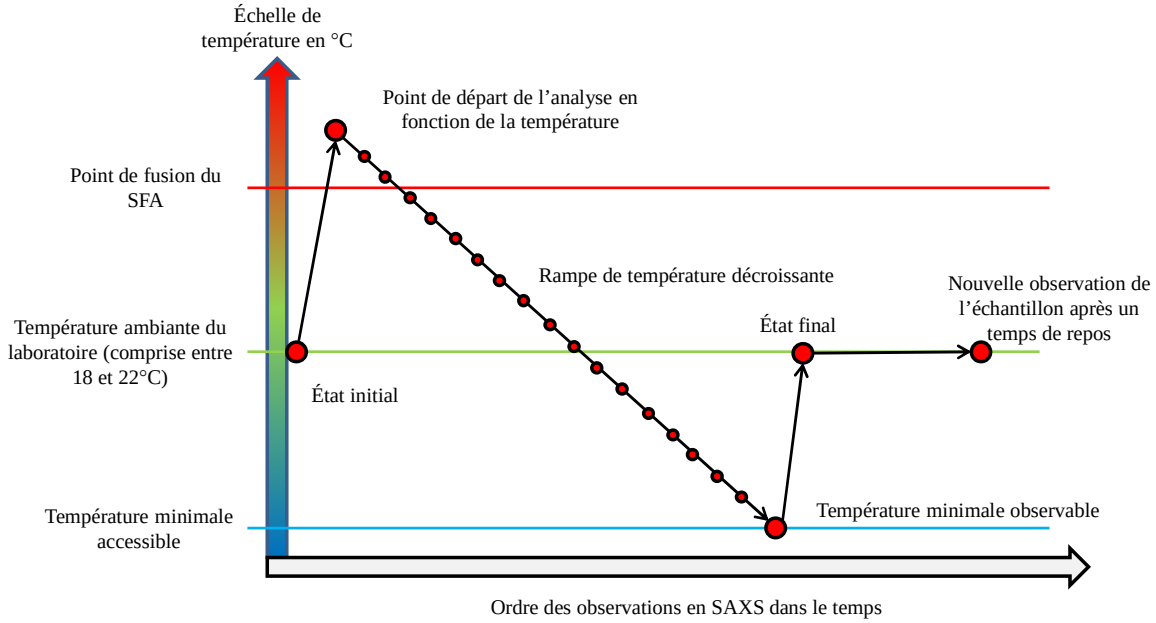


Figure 42 : Schéma de la méthodologie employée pour analyser les échantillons de SFA purs en fonction de la température. Note : dans le cas particulier de F6H10 le point de fusion est en dessous de la température ambiante.

L'échantillon est tout d'abord observé par diffusion des rayons X à température ambiante, soit entre 18 et 22°C selon les périodes de l'année. Puis la température est élevée au-dessus du point de fusion du SFA choisi, de manière à observer ce dernier à l'état liquide. Ce sont ces données que nous avons analysées dans la partie précédente. La température de l'échantillon est ensuite progressivement réduite selon une incrémentation de -2°C en enregistrant un diagramme SAXS pour chaque pas en température, jusqu'à la température minimale accessible par le système, soit -5°C. L'échantillon est ensuite ramené à température ambiante et un nouveau diagramme SAXS de l'état final du système est enregistré. Le temps d'acquisition d'un échantillon est de l'ordre de 1800 secondes, et nous accordons un intervalle de 300 secondes entre chaque changement de température pour que le système s'équilibre.

Dans certains cas nous avons également observé l'effet du temps sur l'organisation du SFA. Ainsi des échantillons ont été laissés au repos puis observés à nouveau afin de noter tout changement sur les diagrammes de diffusion qui pourraient être liés à une cinétique d'organisation lente.

Ce protocole nous a permis d'observer plusieurs phénomènes d'évolution des structures formées par les SFA en dessous du point de fusion. Lorsque débute la cristallisation des SFA, des pics de Bragg commencent à apparaitre sur les diagrammes SAXS. Au fur et à mesure que

la température décroit, ces pics évoluent, devenant plus intenses et se déplaçant parfois vers de nouvelles positions. Dans certains cas, il est également possible d'observer une transition de phase solide/solide, où une première structure cristalline disparait au profit d'une nouvelle.

Les structures solides des SFA F8H16, F8H10, F6H14 et F6H10 présentent quelques similitudes, mais aussi plusieurs différences notables que nous mettrons en avant dans la description du comportement de chacun. Ces spécificités pourront représenter des avantages ou des inconvénients dans l'optique de les utiliser comme templates pour obtenir des SiC poreux.

La description de ces molécules dans la littérature est inégale, le F8H16 a été largement décrit depuis les premières publications décrivant le comportement des SFA. Le F8H10 a été également étudié et comparé avec d'autres F8Hm dans les années 90 mais de manière beaucoup moins approfondie. Enfin les F6Hm n'ont jamais connu un franc succès dans la littérature, probablement à cause de leurs points de fusion trop proches voir inférieurs à la température ambiante.

2.1) Le F8H16

Le F8H16 est le SFA possédant le plus haut point de fusion dans notre gamme : 53°C. En dessous de cette température, les premiers pics de Bragg commencent à apparaitre, mettant en avant la transition de phase liquide/solide avec le début de la cristallisation des molécules (Figure 43).

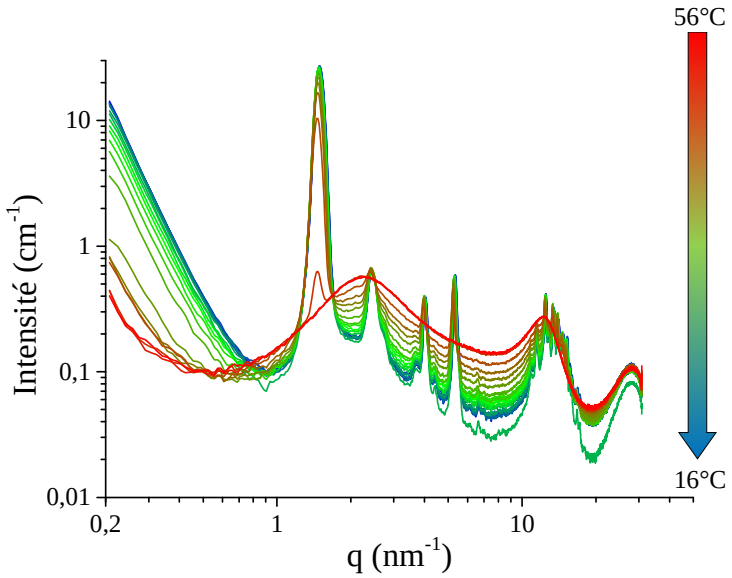


Figure 43 : Diagrammes SAXS de F8H16 pur en fonction de la température

Comme nous l'avons vu précédemment, ce phénomène est initié par les têtes fluorées de la molécule[74], [88]. Le suivi en température de l'évolution de la structure du F8H16 met en avant deux phénomènes lorsque que l'on observe le pic principal sur le diagramme SAXS situé vers 1,5 nm^{-1}.

D'une part, l'intensité des pics augmente lorsque la température décroit, impliquant une augmentation de la quantité de cristallites dans le milieu aux dépends de zones encore

liquides. Lorsque que le maximum d'intensité est atteint, il est raisonnable de supposer que la majorité des têtes fluorées sont impliquées dans la structure solide. De plus, la largeur du pic principal reste constante au cours de la décroissance en température, indiquant que la cohérence cristalline des cristaux n'évolue pas au cours de la cristallisation des SFA. D'autre part, l'augmentation de l'intensité aux petits vecteurs de diffusion traduit des inhomogénéités dans l'échantillon à une échelle supérieure à 30 nm, qui provient probablement de l'apparition des cristallites. Enfin, une fois que l'intensité du pic principal atteint un maximum, celui-ci est décalé vers les grands angles, signifiant une contraction du paramètre de maille caractéristique de cette structure. La Figure 44 a illustre ces comportements.

Ce changement de structure est attribuable au début de la cristallisation des chaînes hydrogénées, jusqu'alors présentes dans un état liquide. L'évolution de ce pic marque aussi une transition de phase solide/solide aux alentours de 24°C (Figure 44 b) [114].

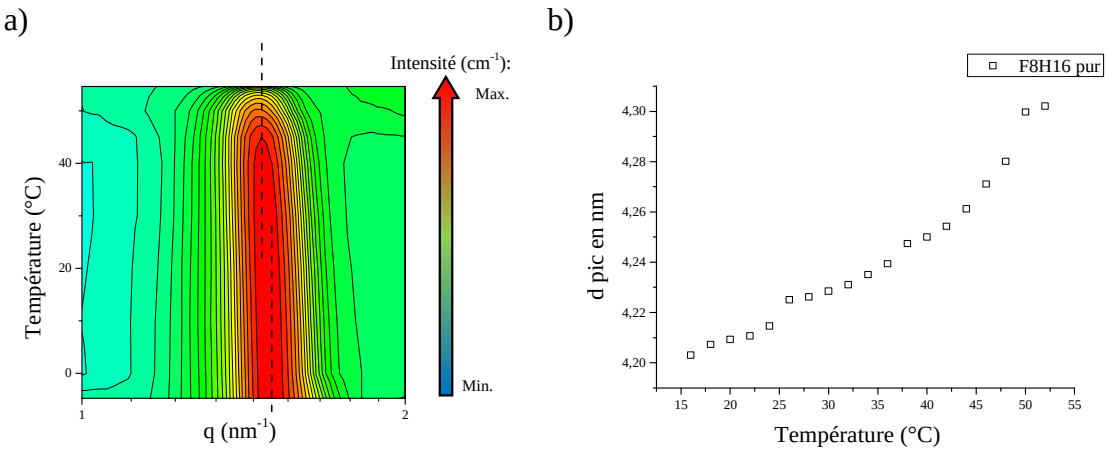


Figure 44 : Suivi du déplacement du pic principal de la structure de F8H16 selon la variation de l'intensité en fonction de la température (a) et de la distance caractéristique associée selon l'équation (8) au sein de la structure de F8H16 en fonction de la température (b).

Afin de mieux appréhender la structure et les paramètres de maille associés du F8H16, puis d'en proposer une représentation, nous avons tenté d'indexer les pics de Bragg (Figure 45 c). La structure solide du F8H16 était jusqu'à lors décrite dans une maille lamellaire. Toutefois il n'est pas possible d'indexer tous les pics dans une maille lamellaire simple (Figure 45 a), ce qui suggère une structure plus complexe, telle qu'une structure lamellaire oblique (Figure 45 b) comme celle décrite par Marczuk et al. dans la littérature[99].

La Figure 45 c indique que malgré les évolutions de la structure de F8H16 que nous avons pu observer lorsque la température diminue, la position des pics reste assez similaire pour pouvoir conclure que la température n'a pas d'impact majeur sur l'indexation. Par conséquent nous choisissons, dans un premier temps, le diagramme SAXS à 30°C, qui évolue peu par rapport au diagramme obtenu à 16°C, pour indexer les pics de Bragg.

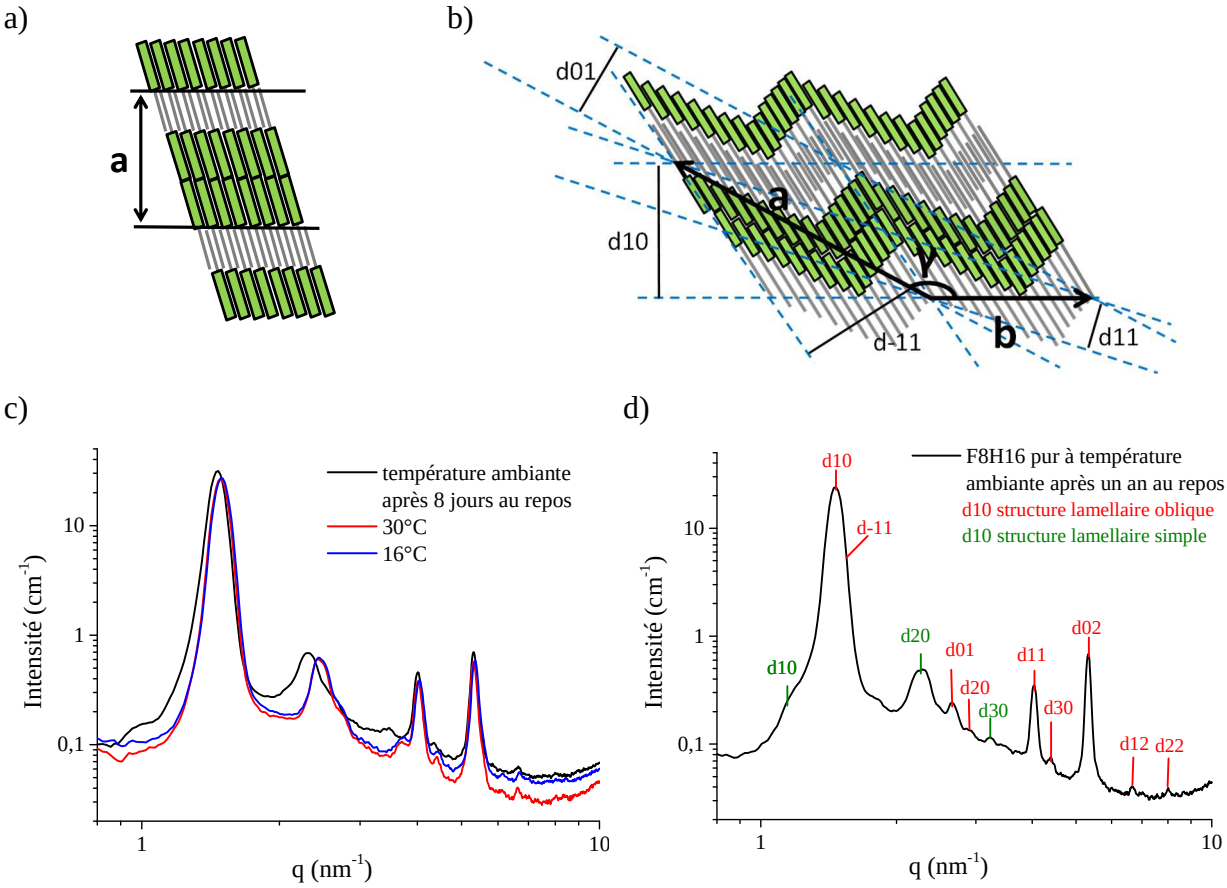


Figure 45 : Représentation schématique d'une maille lamellaire simple (a), d'une maille lamellaire oblique (b), diagrammes SAXS de F8H16 pur à différentes températures au cours du traitement thermique et après huit jours de repos (c), et diagrammes SAXS du F8H16 pur à l'état solide avec proposition d'indexation des pics de Bragg (d) (voir détails dans le texte).

L'indexation des pics de Bragg est réalisée par un procédé itératif. Dans notre hypothèse, les indices de Miller 10, 01 et 11 sont attribués aux pics que nous identifions dans nos diagrammes SAXS. Selon le modèle de maille lamellaire oblique proposé Figure 45 b, la distance réticulaire d10 doit être supérieure à la distance d10 et la distance d11 doit être inférieure aux deux précédentes. Afin de confirmer nos hypothèses, la position des autres pics de Bragg est calculée grâce aux indices de Miller par l'équation

$$q_{h,k} = \frac{2\pi}{sin\,\gamma}\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}-\frac{2hk}{ab}\cos\gamma} \qquad (9)$$

avec a et b les paramètres de maille en nm, γ l'angle entre les vecteurs de base en degrés, h et k les indices de Miller et $q_{h,k}$ les positions des pics en nm^{-1}. La comparaison des positions des pics théoriques et des pics expérimentaux permet alors de valider ou non l'attribution des indices de Miller 10, 01 et 11 dans notre première hypothèse. En cas de concordance négative, de nouvelles hypothèses d'attribution sont réalisées, et le raisonnement réitéré. Le Tableau 2 propose une indexation concordante avec nos hypothèses :

Paramètres de maille calculés			Indexation des pics de Bragg	
a (nm)	b (nm)	γ (°)	Position du pic q (nm^{-1})	Indice de Miller h et k
6,88	3,71	142	1,48	d10
			2,74	d01
			3,68	d-22
			4,01	d11
			4,41	d30
			5,3	d12
			5,53	d02
			6,62	d12
			8,02	d22

Tableau 2 : Indexation des pics de Bragg selon une maille lamellaire oblique à partir du diagramme SAXS de F8H16 à 30°C, avec les indices de Miller h et k, et les paramètres de maille associés a, b et γ.

Toutefois, il apparait que certains pics bien définis sur les diagrammes SAXS n'ont pas pu être indexés par cette méthode, tel que celui à 2,42 nm^{-1}. Nous supposons donc qu'une autre structure cristalline puisse coexister avec la première.

En effet, après l'analyse en température de l'échantillon de F8H16 pur en SAXS, celui-ci a été laissé 8 jours au repos à température ambiante. Après ce laps de temps, il a de nouveau été observé en SAXS, à température ambiante, afin de recontrôler sa structure. Comme le montre la Figure 45 c, la structure du SFA a évolué : un groupe de pics situés avant 4 nm^{-1}, qui n'avait pas encore été indexé, s'est déplacé vers les petits angles. On constate également que les pics situés au-delà de 4 nm^{-1} n'ont quant à eux pas ou peu bougé.

Enfin, le pic principal, situé vers 1,5 nm^{-1} initialement considéré comme unique, se révèlerait finalement être composite. En effet le maximum de ce dernier se décale vers les petits angles, mais s'élargit durant le processus, indiquant la présence d'un autre pic dont la position n'évolue pas à une position très proche.

L'évolution de la structure au cours du temps est probablement liée à la transition solide/solide se produisant à 24°C dans le F8H16 pur. A cette température, les parties hydrogénées jusqu'alors dans un état proche du liquide commencent elles-aussi à se solidifier, influençant la structure déjà formée. Toutefois la cinétique de cette transition de phases apparait très lente, expliquant pourquoi elle n'a pas été observée lors de l'étude en fonction de la température [92], [97], [114].

Il apparait donc clairement qu'une deuxième structure coexiste avec la première. Nous proposons donc une nouvelle indexation basée sur le système précédemment décrit mais à partir du diagramme SAXS de F8H16 à température ambiante après un long repos (Figure 45 d), et en recherchant deux structures différentes.

Les paramètres de maille de la structure lamellaire oblique précédemment décrites ont eux aussi évolué. Le léger déplacement du pic principal situé aux alentours de 1.5 nm^{-1} peut être attribué à une ouverture de l'angle γ, qui se répercute sur le paramètre de maille a.

Nos conclusions sont reportées dans le Tableau 3 et illustrées sur la Figure 45 d :

	Paramètres de maille calculés			Indexation des pics de Bragg	
	a (nm)	b (nm)	γ (°)	Position du pic q (nm^{-1})	Indice de Miller h et k
Structure lamellaire oblique (repères noir)	9,24	5,07	152	1,46	d10
				1,53	d-11
				2,66	d01
				2,92	d20
				4,01	d11
				4,39	d30
				5,31	d02
				5,47	d21
				6,63	d12
				8	d22
Structure lamellaire simple (repères verts)	5,32	x	x	1,15	d10
				2,3	d20
				3,45	d30

Tableau 3 : Répartition et indexation des pics de Bragg selon une maille lamellaire oblique et une maille lamellaire simple à partir du diagramme SAXS de F8H16 à température ambiante après 8 jours de repos, avec les indices de Miller h et k, et les paramètres de maille associés a, b et γ.

Dans cette nouvelle indexation, tous les pics observés sur les données expérimentales ont pu être attribués, malgré la superposition de certains pics. La structure lamellaire oblique pourrait donc coexister avec une structure lamellaire simple.

Enfin, les diagrammes de diffusion 2D du F8H16 pur, dont un exemple est représenté sur la Figure 44, révèlent une dernière caractéristique non négligeable sur les structures formées par ce SFA lorsqu'il se solidifie.

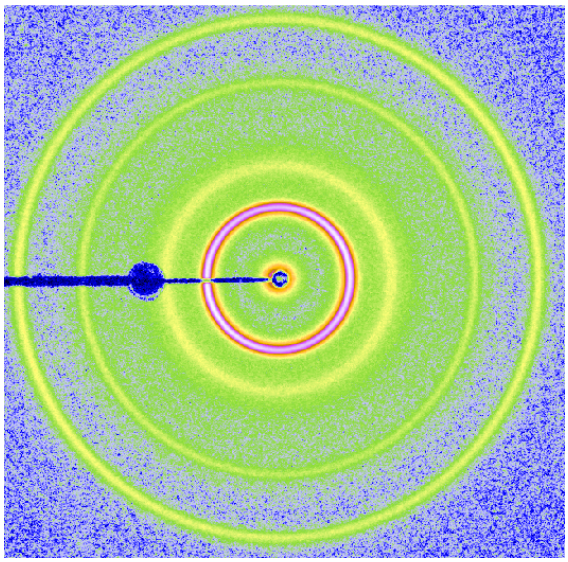


Figure 46 : Diagramme de diffusion 2D de F8H16 pur à température ambiante.

La présence d'anneaux de diffusion sur les diagrammes 2D indique que les structures lamellaires observées sont orientées de manière isotrope dans l'espace.

Il faut néanmoins garder à l'esprit que le travail d'indexation ainsi que les modèles de structures présentés ne sont que des propositions, basées sur plusieurs hypothèses mathématiques. Préciser le positionnement exact des SFA les uns par rapports aux autres n'est techniquement pas possible par cette méthode. De plus, une certaine désorganisation continue de régner entre les têtes fluorées. Aux grands angles (au-delà de 10 nm^{-1}), la multitude de pics observables ne peut pas être indexée. Ces pics trahissent une diversité d'organisations entre têtes fluorées à l'intérieur des lamelles [98], [99].

Toutefois, la bonne concordance entre les indexations que nous avons proposées et les résultats expérimentaux permettent de se représenter la structure des phases solides du F8H16 avec un bon degré de confiance. La méthodologie et le modèle d'indexation des pics de Bragg que nous venons de présenter ont par la suite été adaptés au cas des autres SFA.

2.2) Le F8H10

Le F8H10 pur est lui aussi solide à température ambiante, mais son comportement diffère grandement du F8H16 :

Le point de fusion du F8H10 se situe à 36°C, mais lorsque l'on étudie l'évolution de la structure en fonction de la température par SAXS (Figure 47), le changement d'état liquide/solide constaté optiquement ne se traduit pas par l'apparition de pics de Bragg aux petits angles, contrairement au cas précédemment décrit.

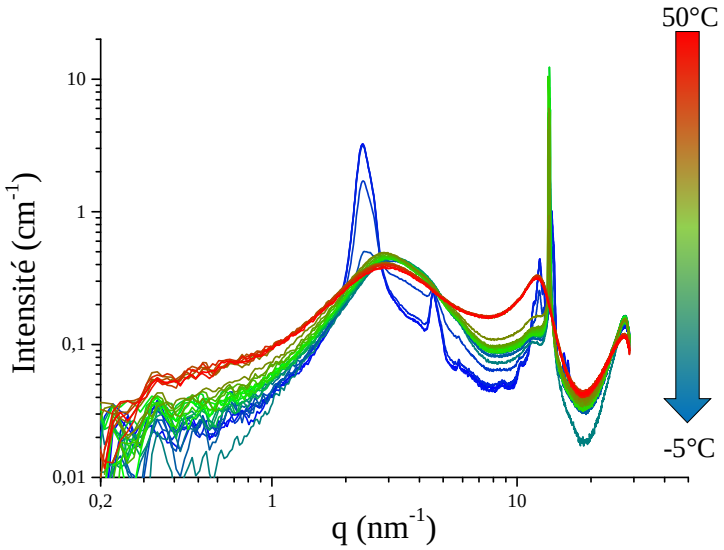


Figure 47 : Diagrammes SAXS de F8H10 pur en fonction de la température

Les diagrammes SAXS peuvent être séparés selon trois régimes dépendant de la température. Tout d'abord, à haute température, on trouve l'état liquide dont nous avons déjà discuté. Puis, à plus basse température, l'état solide, apparemment non organisé, où les facteurs de forme et de structure observés à l'état liquide sont déformés. Dans cet état intermédiaire, des pics de Bragg apparaissent également aux grands angles, soulignant un début d'organisation de la part des têtes fluorées des SFA. Toutefois, l'absence notable de pics aux petits angles indique invariablement une absence d'organisation à grande échelle. Enfin, à partir de 2°C, les premiers pics de Bragg apparaissent, mais sont larges et mal définis.

Le diagramme SAXS de F8H10 à température ambiante avant traitement thermique préalable indiquait pourtant une structure bien définie. Les pics à 2,5 nm^{-1}, 5 nm^{-1},7.5 nm^{-1} et même un pic de faible intensité à 10nm^{-1}, visibles sur la Figure 48, décrivent idéalement une structure lamellaire simple (voir Tableau 4). Ensuite, lorsque l'échantillon est chauffé au-delà du point fusion et progressivement refroidi jusqu'à 20°C, le diagramme SAXS ne présente plus de pic dans cette zone, seuls subsistent alors des pics aux grand angles. Au bout de l'étude en température, après la formation de larges pics de Bragg, l'échantillon est ramené à température ambiante. La structure lamellaire initiale n'est toujours pas reformée, mais un pic de faible intensité commence à apparaitre aux alentours de 2,5 nm^{-1}. Après 3 jours de repos à température ambiante, la structure lamellaire initiale est reformée dans le milieu. La Figure 48 regroupe les diagrammes SAXS relatifs aux étapes précédemment citées.

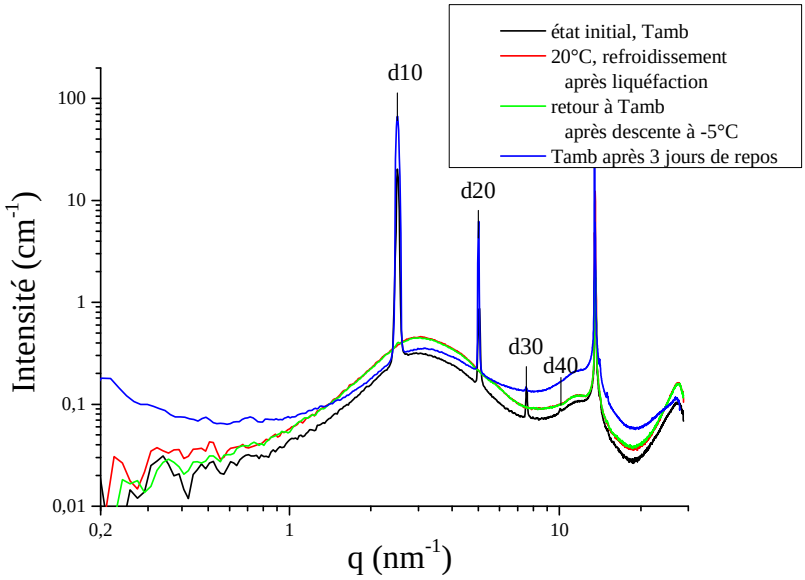


Figure 48 : Suivi de l'évolution des diagrammes SAXS de F8H10 pur à température environ équivalente et à différents instants, avant pendant et après le traitement thermique.

Indexation des pics de Bragg		Paramètre de maille calculé
Indice de Miller h et k	Position du pic q (nm^{-1})	a (nm)
d10	2,5	2,51
d20	5	
d30	7,5	
d40	10	

Tableau 4 : Indexation des pics de Bragg selon une maille lamellaire simple à partir du diagramme SAXS de F8H10 à température ambiante avant traitement thermique, avec les indices de Miller h et k, et le paramètre de maille associé a.

Il apparait que le paramètre de maille des lamelles formées par F8H10, soit a = 2,51 nm, correspond approximativement à la longueur d'une molécule de F8H10 totalement allongée [74]. Cette particularité recoupe certains schémas proposés pour l'organisation des F10Hm. Les chaines fluorées des SFA seraient alignées côte à côte et perpendiculaires au plan de la lamelle avec les chaines hydrogénées en désordre proche d'un état liquide, résultant en une phase de type cristal liquide smectique B [106], [107], [110].

En appliquant la formule de Scherrer, représentée par l'équation ci-dessous, au pic de Bragg de premier ordre sur le diagramme SAXS, il est possible d'estimer la taille t, en nm, des cristallites formées [142].

$$t = \frac{k * \lambda}{\sqrt{(H^2 - h^2)} * \cos\theta} \qquad (10)$$

avec k un facteur correctif constant égal 0,89, H la largeur à mi-hauteur du pic, h un facteur correctif lié aux instruments, et θ l'angle de diffusion, correspondant à la position du pic selon le vecteur de diffusion q par l'équation

$$q = \frac{4\pi * \sin\theta}{\lambda} \qquad (11)$$

Dans le cas du F8H10 pur avant l'étude en température, la taille les cristallites formées est de l'ordre de t = 100 nm (avec q = 2,5 nm^{-1} et H = 0,05 nm^{-1}), soit des lamelles composées d'une quarantaine d'unités de F8H10. Un phénomène similaire a déjà été observé dans le cas des F12Hm avec m =6, 8 et 10, révélant un comportement de type cristal liquide [74], [92], [99]. Ces constations sont également étayées par des observations en microscopie optique Figure 49.

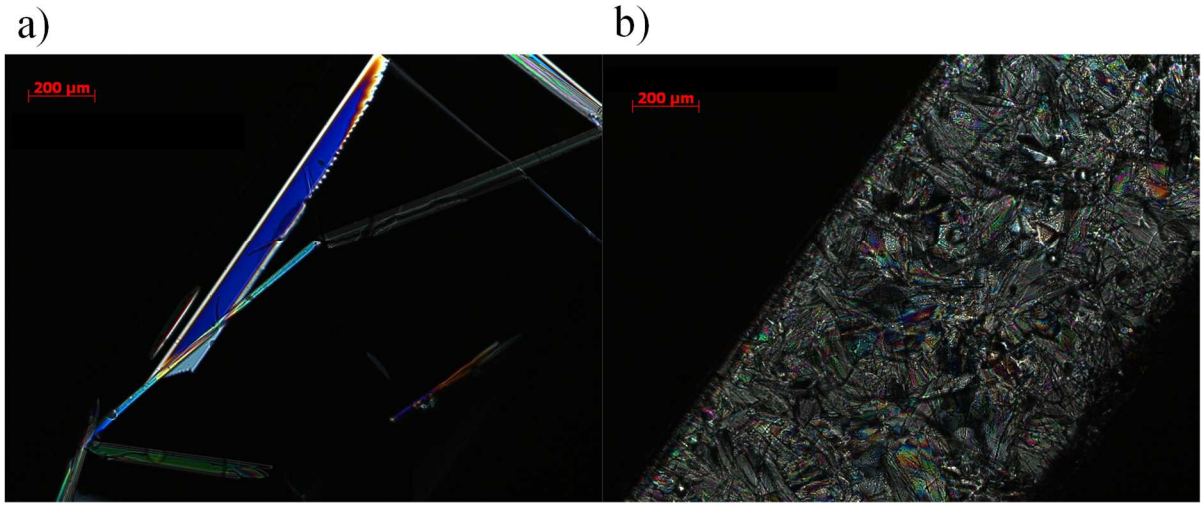


Figure 49 : Texture du F8H10 observé entre polariseurs croisés pendant le refroidissement de l'échantillon, avec formation de gros cristaux en « mosaïque » en dessous de 30°C représentant la phase smectique B métastable (a) et l'état intermédiaire avec apparition de craquelures indiquant la recristallisation après repos de l'échantillon (b)

La microscopie optique entre polariseurs croisés, dont Broniatowski et al. [110] se sont servis pour caractériser les F8Hm, confirme la présence d'une mésophase de type cristal liquide. De plus, les études menées en DSC par cette équipe ont démontré l'absence de transition de phase solide/solide à haute température lorsque le F8H10 est refroidi. Selon les auteurs, la transition de phase solide/solide, visible uniquement lorsque le milieu est chauffé depuis l'état cristallin vers son point de fusion, se traduit par une transition de phase cristalline (basse température), vers une phase smectique (haute température). La phase smectique B est caractérisée par l'aspect en mosaïque du composé sous polariseurs croisés. Puis, lorsque l'échantillon atteint la limite de transition de phase solide, des craquelures apparaissent sur

cette mosaïque, marquant le phénomène de cristallisation du SFA. La recristallisation est fortement dépendante de la rampe de température appliquée, et le comportement du F8H10 n'implique pas de changements brutaux dans le cas décrit par les auteurs, mais plutôt un processus de « Supercooling », au cours duquel une phase métastable de transition se forme, pour permettre un passage progressif d'une organisation smectique à un état cristallin [110].

La formation de la structure lamellaire simple observée en SAXS résulte donc d'un processus cinétiquement lent. La structure du F8H10 pur à haute température reste cependant différente de celle observée à basse température. Les positions des pics fins composant la structure lamellaire simple sont déplacées vers les petits angles, et les pics sont moins bien définis. Ce manque de définition empêche une indexation tel que réalisé dans le cas du F8H16 pur.

En prêtant attention aux diagrammes 2D reportés sur la Figure 50, il apparait que le F8H10 pur se solidifie progressivement, selon des directions préférentielles imposées par la présence d'un faible nombre de cristallites.

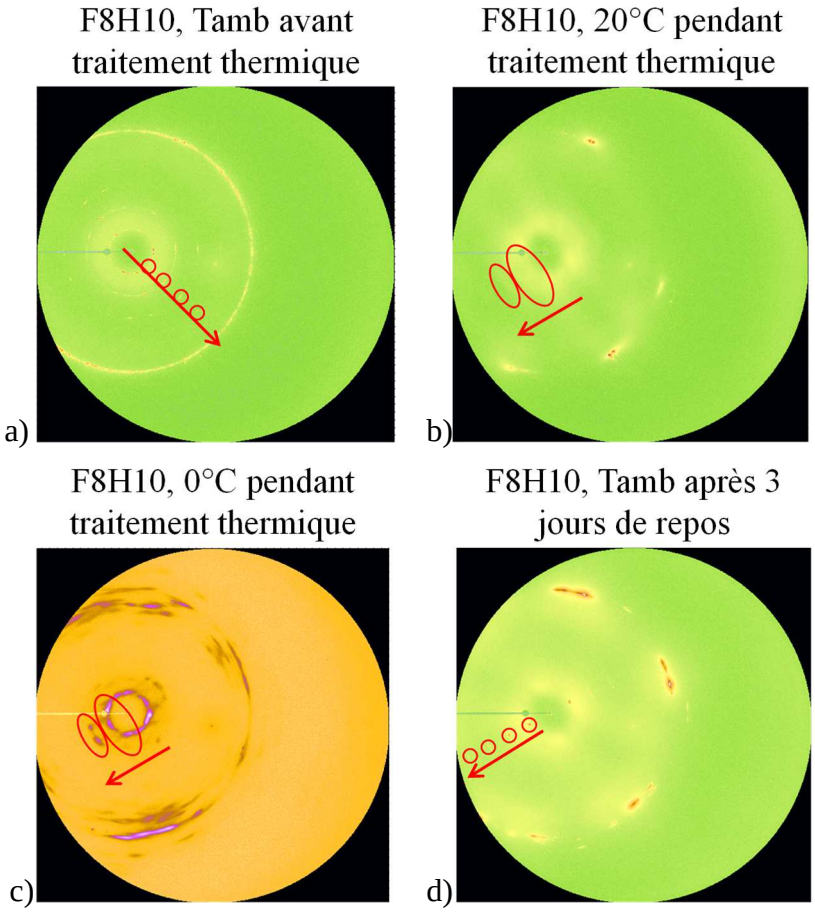


Figure 50 : Diagrammes 2D de diffusion des rayons X du F8H10 pur à différentes températures : à température ambiante avant le début de la rampe (a), pendant l'étude en température à 20°C (b) et à 0°C (c) et après traitement thermique à température ambiante après 3 jours de repos (d). La description de l'évolution du système se trouve dans le texte.

A température ambiante et avant le traitement thermique (Figure 50 a), des points plus intenses que d'autres dans les anneaux de diffusion indiquent la présence de cristallites orientées au sein du milieu. L'échantillon ne présente donc pas de cristallites orientées de manière isotrope dans sa structuration, et peut être qualifiée de mauvaise poudre. Lorsque l'échantillon est chauffé au-delà du point de fusion puis progressivement refroidi, les points

intenses laissent place à une large bosse de diffusion (Figure 50 b). A température suffisamment basse, ici 0°C, les pics se forment mais les signaux sont mal définis, empêchant une indexation à l'aide des indices de Miller (Figure 50 c). Un agencement préférentiel reste toutefois visible. Lorsque l'on retourne à température ambiante immédiatement après le traitement thermique, les pics sont toujours mal définis, comme précédemment à 20°C. Cependant, après 3 jours de repos, l'observation de l'échantillon à température ambiante nous permet de retrouver des pics de Bragg fins et bien définis selon une phase lamellaire simple (Figure 50 d). On note que l'échantillon présente toujours une faible diversité dans l'orientation des cristallites.

Ces observations confirment la cinétique lente de formation de la structure du F8H10 pur à haute température. Les pics de Bragg aux grands angles (>10 nm^{-1}) semblent pourtant indiquer un début d'organisation dans le milieu entre les têtes fluorées. L'absence de pics de Bragg aux petits angles indique que la structure formée est limitée à de petites zones non homogènes dans le milieu. Ce phénomène est certainement lié aux tailles respectives des deux parties constitutives du SFA. Les têtes fluorées, plus volumineuses et rigides, tendent à s'agréger. Cependant, les queues hydrogénées, trop courtes, empêchent le SFA d'adopter facilement une conformation stable à cause du manque de degrés de liberté. La formation de la structure est donc entravée et son temps de formation allongé.

La mauvaise définition des pics de Bragg du F8H10 pur observés à basse température empêche leur indexation selon des hypothèses raisonnables. Toutefois nous constaterons, dans une prochaine partie, que l'allure de la structure formée est très similaire lorsque le SFA est dilué dans un solvant. La présence d'autres molécules permet aux SFA de mieux se déplacer les uns par rapports aux autres dans le milieu et donc de former plus aisément les structures. Ces résultats d'indexation seront présentés dans la troisième partie de ce chapitre, consacrée aux mélanges binaires de SFA.

La comparaison des comportements à l'état solide des F8H16 et F8H10 démontrent encore une fois l'impact non négligeable de la partie hydrogénée des SFA sur leur mécanisme de cristallisation. Nous allons maintenant comparer ces résultats avec les F6Hm, donc les têtes fluorées sont plus courtes.

2.3) Le F6H14

Le perfluoro-n-hexyl tetradecane appartient à la famille de SFA F6Hm, très peu décrite dans la littérature. Bien que les résultats suivant puissent paraitre redondants vis-à-vis des précédents, les diagrammes SAXS du F6H14 n'ont à notre connaissance jamais été publiés à ce jour.

Les premiers pics indiquant la solidification du F6H14 apparaissent à 24°C. De nombreux pics de Bragg composent le diagramme SAXS de ce SFA, indiquant une structure complexe (Figure 51).

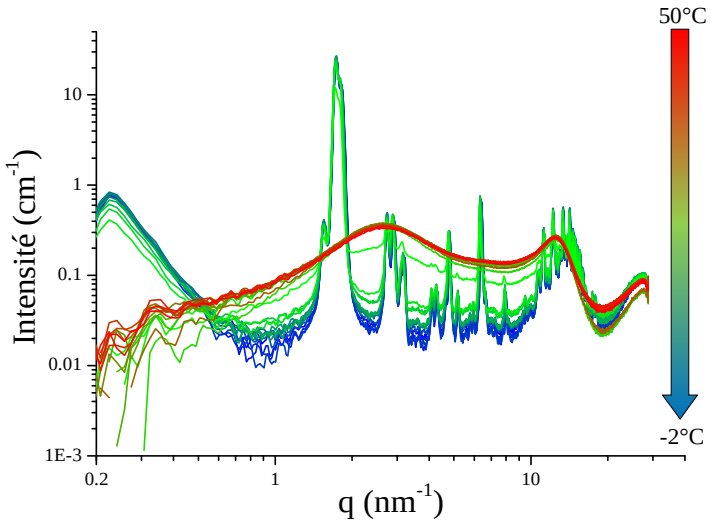


Figure 51 : Diagrammes SAXS de F6H14 pur en fonction de la température

L'évolution des positions des pics de Bragg lorsque que la température décroit présente un comportement particulier : tous les pics se déplacent avec une amplitude variable vers les grands angles, indiquant une contraction du réseau en fonction de la température. Puis, lors du retour à la température ambiante, la position des pics se déplace à nouveau vers les petits angles. L'allure du diagramme SAXS au-delà de 10 nm^{-1}, dans le domaine des grands angles, montre que les têtes fluorées cristallisent selon une multitude de structures différentes mais bien définies et répétables.

Les pics de Bragg relevés sur les diagrammes SAXS du F6H14 sont indexés sur la Figure 52.

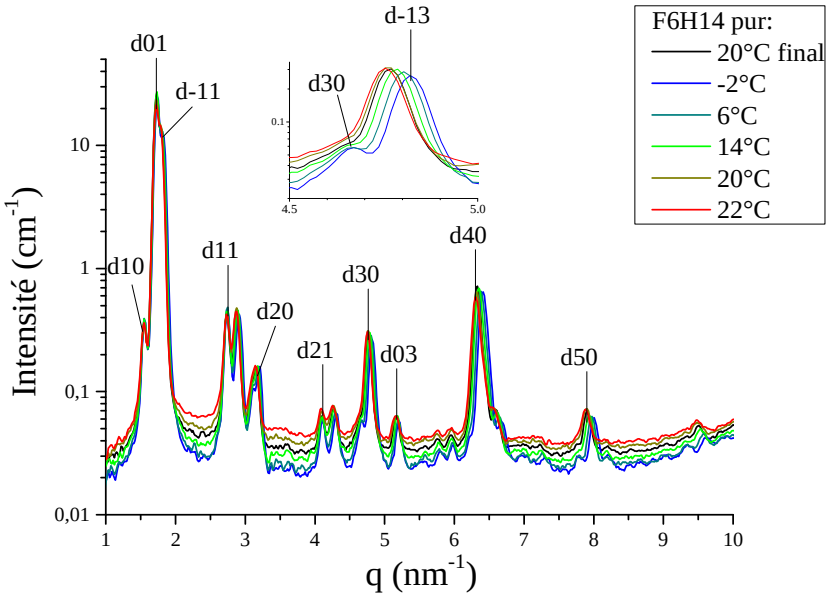


Figure 52 : Diagrammes SAXS du F6H14 pur à l'état solide avec proposition d'indexation des pics de Bragg selon une maille lamellaire oblique. L'agrandissement illustre la possibilité de distinguer les pics superposés grâce au déplacement de certains en fonction de la température. Par soucis de clarté tous les pics n'ont pas été identifiés sur le diagramme.

Notons qu'une fois le point de fusion dépassé et la structure solide formée, aucun pic de Bragg supplémentaire n'apparait ou ne disparait au cours de la rampe en température. Il est

donc raisonnable de considérer que le F6H14 ne présente pas de transition de phase solide/solide dans la gamme de température étudiée, contrairement au cas du F8H10.

Le phénomène de déplacement des pics de structure au cours de la rampe de température permet en outre de repérer certains pics jusqu'alors confondus. En effet la position de certains pics varie très peu (0.01 nm^{-1}) alors que d'autres sont décalés plus loin (0.08 nm^{-1}) et révèlent des pics jusqu'alors dissimulés (voir encadré sur la Figure 52). Les positions des pics ainsi que l'indexation correspondante sont reportées dans le Tableau 5.

Il est important de connaitre l'existence de ces pics confondus pour réaliser une indexation selon les indices de Miller, d'autant plus que le F6H14 présente un diagramme SAXS comprenant de nombreux pics.

Indexation des pics de Bragg				Paramètres de maille calculés	
Indice de Miller h et k	Position du pic q (nm^{-1})	Indice de Miller h et k	Position du pic q (nm^{-1})		
d10	1,55	d4-2	5,76		
d01	1,72	d13	5,95	γ en °	113,10
d-11	1,8	d40	6,33	a = en nm	4,41
d11	2,73	d1-4	6,45	b = en nm	3,97
d2-1	2,88	d-34	6,6		
d20	3,1	d4-4	7,23		
d-12	3,16	d50	7,76		
d21	4,1	d-25	7,9		
d12 ou d3-1	4,26	d33	8,2		
d30	4,67	d24	8,53		
d-13	4,76	d60	9,34		
d03	5,17	d43	9,5		
d3-3	5,56				

Tableau 5 : Indexation des pics de Bragg selon une maille lamellaire oblique à partir du diagramme SAXS de F6H14 à 20°C, avec les indices de Miller h et k, et les paramètres de maille associés a, b et γ.

L'indexation que nous proposons est basée sur le modèle de structure lamellaire oblique du F8H16 pur. Cependant ce modèle reste une proposition d'indexation. Il ne peut être exclu que plusieurs structures coexistent dans le milieu, le chevauchement des pics associés à l'une ou l'autre des structures rendant alors leur identification délicate.

Le F6H14 présente également un comportement particulier lorsqu'il est laissé très longtemps au repos (ici 1 an). La Figure 53 illustre une continuité dans l'évolution de la structure du F6H14 solide au cours du temps lorsque celui est laissé au repos.

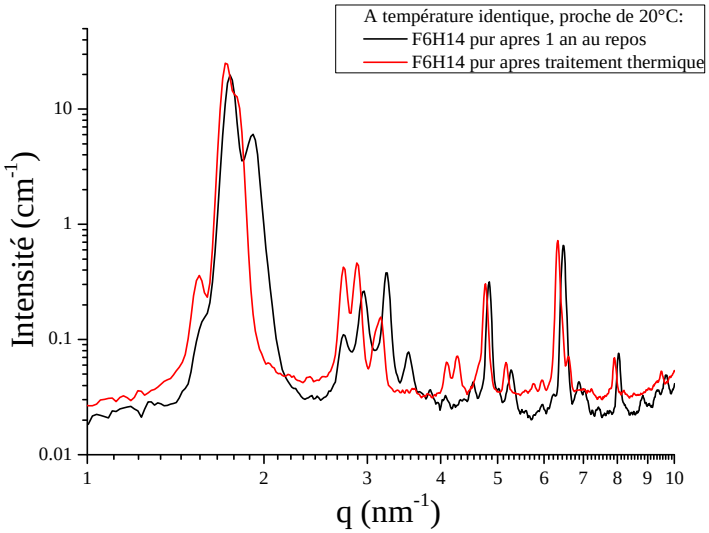


Figure 53 : Comparaison des diagrammes SAXS d'un même échantillon de F6H14 pur à température ambiante, après une longue période de repos, et immédiatement après traitement thermique à 20°C

Comme observé lors de l'étude en décroissance de température, les pics de Bragg du diagramme subissent un déplacement conséquent vers les grands angles lorsque l'échantillon reste au repos. La contraction du réseau de la structure est donc très certainement entrainée par l'existence d'un état plus stable. Cette évolution ayant lieu alors que le milieu est solidifié, elle est par conséquent très lente. Lorsque la température est ré-augmentée après la rampe, le réseau se dilate alors à nouveau jusqu'à sa position d'origine, formée juste en dessous du point de fusion.

Le diagramme de diffusion 2D du F6H14 pur après un long temps de repos (Figure 54 a) permet de distinguer le pic principal du diagramme SAXS en plusieurs pics qui étaient superposés lors du suivi en température (Figure 54 b).

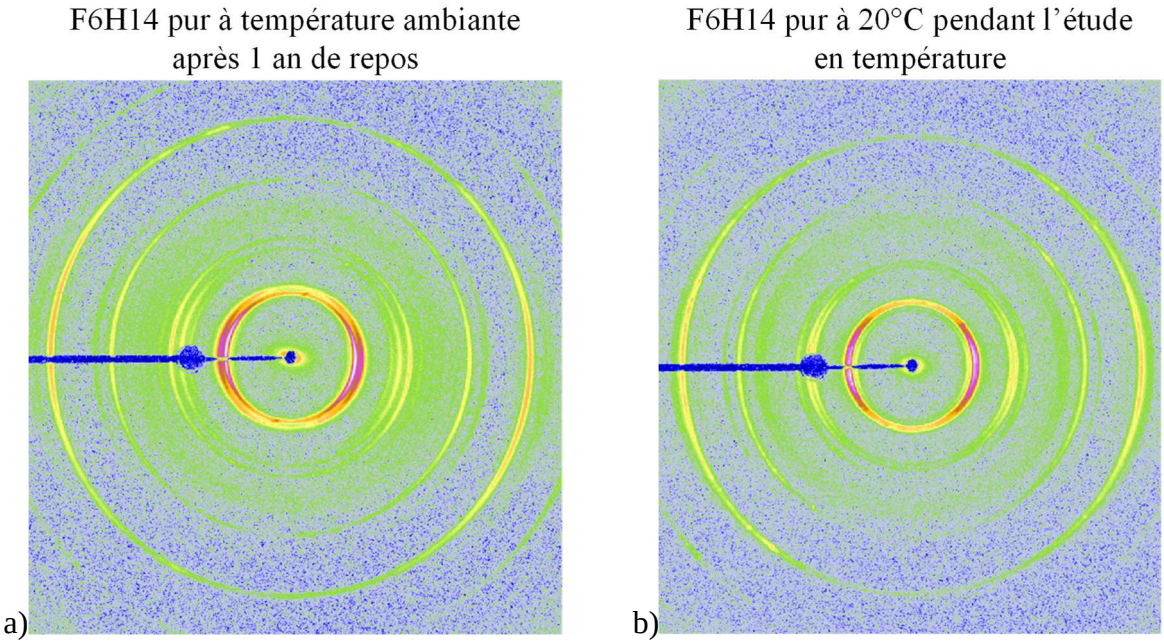


Figure 54 : Diagramme 2D de diffusion des rayons X du F6H14 pur, à température ambiante après traitement thermique et 1 an de repos (a) et pendant l'étude en température à 20°C (b)

La présence d'anneaux de diffusion continus mais moins intenses sur certaines régions des cercles indique que le réseau se forme dans toutes les directions de l'espaces, mais en conservant tout de même certaines orientations préférentielles dans le milieu. Ce comportement contraste avec les résultats obtenus pour le F8H16 pur, où l'intensité des anneaux de diffusion était homogènement répartie (Figure 46). Néanmoins, comme pour les F8Hm, nous allons maintenant voir que l'impact de la longueur de la queue hydrogénée des F6Hm est extrêmement important.

2.4) Le F6H10

Parmi les SFA précédemment décrits, le F6H10 à la particularité d'être liquide à température ambiante. Le premier pic de Bragg confirmant l'existence d'un état solide pour ce SFA apparait vers -3°C (Figure 55).

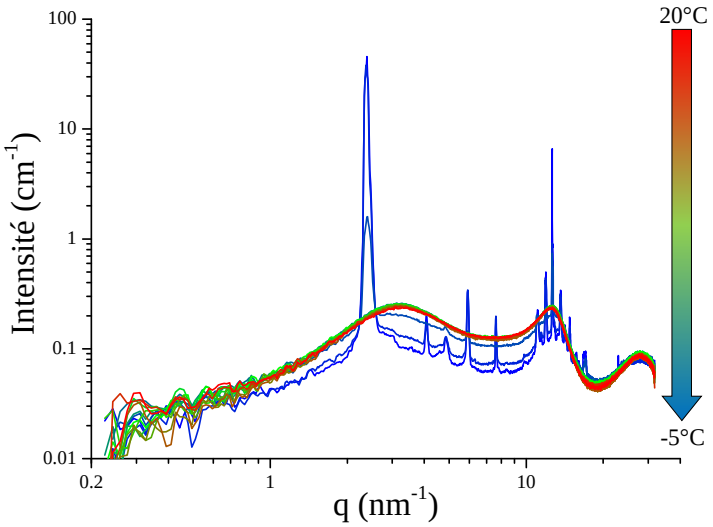


Figure 55 : Diagrammes SAXS de F6H10 pur en fonction de la température.

Travailler dans des conditions de températures telles que celles-ci représente une contrainte non négligeable, en particulier dans le cadre de la polymérisation du TSCH. Il est donc difficile d'envisager de répliquer l'empreinte d'un gel de F6H10 dans le TSCH. Toutefois nous étudierons tout de même cette molécule dans l'optique de former des agrégats en solution pour polymériser le TSCH autour de ces objets.

Concernant la structure solide du F6H10, la Figure 56 montre que relativement peu de pics de Bragg se forment.

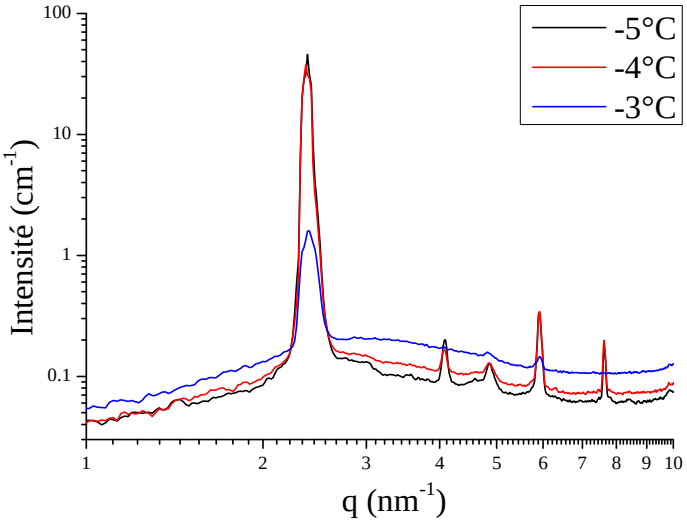


Figure 56 : Diagrammes SAXS de F6H10 pur à l'état solide, les pics ne sont pas indexés.

La disposition des pics sur le diagramme SAXS semble encore indiquer une structure lamellaire oblique. Toutefois le pic principal apparait anormalement large et intense en comparaison avec les pics secondaires. Les limites de l'appareillage ne nous permettent pas d'explorer la structure du composé à plus basse température, or nous nous situons relativement proche de la température de changement d'état du F6H10. Il est par conséquent envisageable que le processus de formation soit encore incomplet, expliquant la mauvaise définition de ce pic. De plus, l'observation des diagrammes 2D révèle que plusieurs cristallites de structure légèrement différente semblent se former lors de la cristallisation du F6H10.La Figure 57 illustre les différentes contributions des cristallites lors de la cristallisation.

a) b)

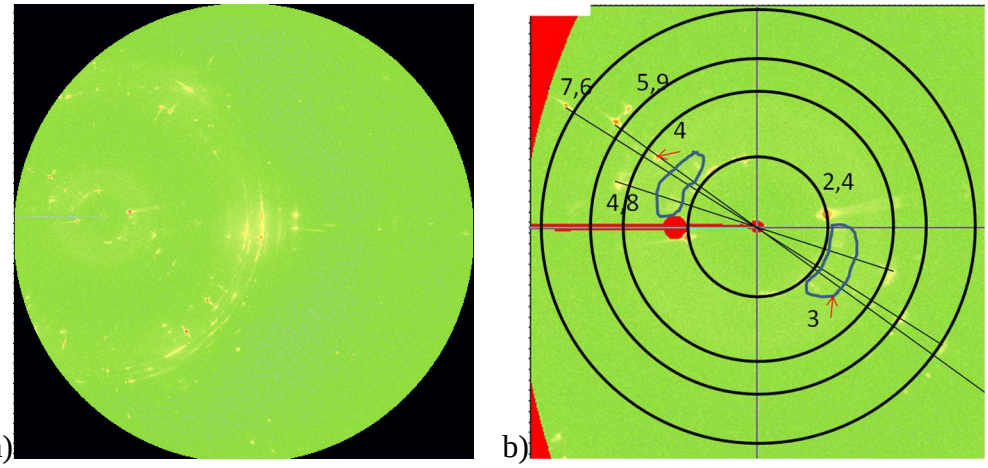


Figure 57 : Diagrammes 2D de diffusion des rayons X du F6H10 pur à -5°C (a) et agrandissement de la zone aux petits angles avec attribution des signaux aux positions des pics de Bragg (b)

Le pic principal que nous observons ne résulte donc pas d'une seule mais d'au moins trois structures coexistantes et dont le diagramme de diffusion est proche. Or une variation de paramètre de maille entre ces structures, même faible, peut visiblement décaler les pics les

uns par rapport aux autres. L'analyse attentive des diagrammes 2D montre effectivement que les points relevés ne sont pas parfaitement alignés sur un cercle. Nous choisissons donc de considérer séparément les différents diagrammes de diffusions pour tenter une indexation, reportée dans le Tableau 6.

	F6H10 pur -5°C	Paramètres de maille calculés	
d10 bis	2,35	γ en °	129,3 - 132,5°
d10	2,4	a = en nm	3,38 - 3,55
	2,47	b = en nm	2 - 2,1
d-11	3,03		
d01	4,08		
d20 bis	4,59		
d20	4,86		
d11	5,9		
	7,62		
	8,39		
d40	9,83		

Tableau 6 : Indexation des pics de Bragg selon une maille lamellaire oblique à partir du diagramme SAXS de F6H10 à -5°C, avec les indices de Miller h et k, et les paramètres de maille associés a, b et γ.

L'indexation et les paramètres de maille proposés souffrent d'une grande incertitude, certains pics ne pouvant pas être raisonnablement attribués à des plans. L'état de transition entre liquide et solide étant probablement en cours, les pics associés ne sont peut-être pas encore résolus. De plus, le chevauchement des pics, en particulier du pic principal, peut également masquer les indices permettant de déterminer l'appartenance de ces pics inconnus. Néanmoins, cette indexation propose le schéma réaliste d'une structure potentielle.

3°) Conclusions

Les caractéristiques des quatre SFA que nous venons de présenter dans leurs états liquides et solides respectifs serviront de base à l'étude de leur comportement dans des milieux binaires et ternaires.

En outre, nous pouvons d'ores et déjà noter l'impact des longueurs respectives des têtes fluorées et des queues hydrogénées sur les températures de fusion. La partie fluorée des SFA est majoritairement impliquée dans la détermination de la température de fusion. Pour une même partie hydrogénée, le point de fusion de F8H10 est nettement supérieur à celui de F6H10. L'implication de la queue hydrogénée reste tout de même importante puisque que ni les F8Hm, ni les F6Hm ne fondent à la même température dans une même famille. Concernant les molécules étudiées, nous avons donc T_{fusion} F8H16 > T_{fusion} F8H10 > T_{fusion} F6H14 > T_{fusion} F6H10.

L'impact de la taille des molécules se retrouve également lors des analyses SAXS. Dans l'état liquide, le facteur de structure de F8H16, molécule la plus longue, émerge aux plus petits angles que pour F6H14, F8H10 et F6H10, dans l'ordre respectif de longueur. Les calculs réalisés ont également permis de prouver la possibilité d'observer les d'objets grâce au contraste électronique important entre les atomes de fluor et les atomes d'hydrogène. Dans le

cas de mélanges binaires, ce contraste ne devrait pas être significativement modifié par le solvant, lui-même riche en hydrogène.

A l'état solide, chacun des SFA présente une structure (ou plusieurs) plus ou moins bien définie. A température suffisamment basse, les pics de Bragg sont indexables selon les indices de Miller dans une maille lamellaire oblique (excepté F8H10 pour lequel la résolution des pics est insuffisante). Les positions respectives des premiers pics de Bragg aux petits angles respectent l'ordre défini par les tailles de ces molécules. L'impact des différentes parties des SFA sur la structure cristalline est également déductible : le segment fluoré, plus rigide, est à l'origine de la symétrie de la maille, alors que la chaine hydrogénée engendre du désordre. Lorsque les deux parties sont de tailles comparables, les cristallites se forment selon des directions préférentielles dans le milieu (F8H10 et F6H10 à haute température). Dans le cas où les chaines hydrogénées sont plus longues que les chaines fluorées, les SFA s'arrangent immédiatement selon une maille lamellaire oblique, plus propice à limiter le désordre engendré.

Nous allons maintenant confronter nos observations des SFA en tant que composés purs à leur comportement au sein de mélanges binaires dans le cyclohexane, dans un premier temps, puis dans le 1,3,5 trisilacyclohexane.

III) Mélanges binaires et ternaires de SFA dans le cyclohexane et le perfluorohexane

Dans le cadre de notre étude, nous n'envisageons pas seulement le TSCH comme précurseur de SiC, nous le considérons également comme le solvant dans lequel les SFA vont s'auto organiser pour former des objets dispersés ou des gels. Étant donné la difficulté à le synthétiser ainsi que son prix élevé dans le commerce, nous avons utilisé le cyclohexane (CH) en tant que solvant « simulant » du TSCH. Cette étude se positionne aussi vis-à-vis de précédents travaux sur les systèmes F8H16/CH et F8H16/CH/F6 (perfluorohexane), pour lesquels une très forte variation de la diffusion des rayons X aux petits angles avait été observée (voir Figure 58) en phase liquide. Ces résultats présageaient d'une organisation prononcée du SFA en fonction des ratios CH et F6 (voir Annexe 6).

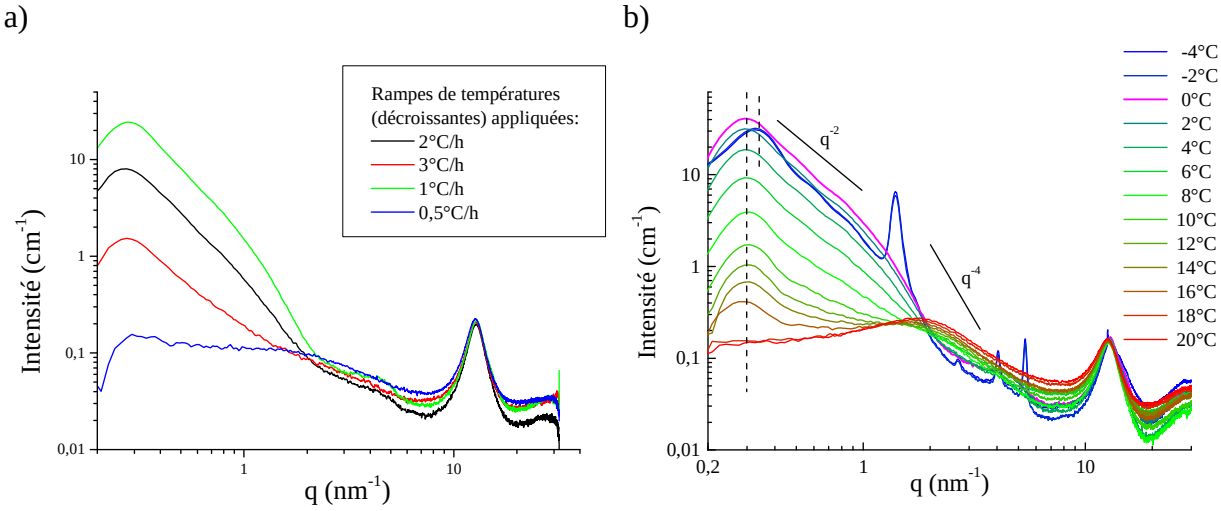


Figure 58 : Diagrammes SAXS d'un échantillon contenant 23% en masse de F8H16 dans le CH à la température précédant la transition de phase liquide/gel et en fonction de l'application de différentes rampes de températures (a) et diagrammes SAXS en fonction de la température d'un échantillon contenant 30% en masse de F8H16 dans un mélange CH/F6 de ratio 80/20 (b).

Pour ces raisons, nous avons étudié plusieurs mélanges binaires de SFA dans le CH et le F6, afin d'envisager la réalisation de mélanges ternaires SFA/F6/TSCH permettant de moduler la forme des agrégats et leur organisation dans ces deux solvants non miscibles.

Dans un premier temps, nous décrirons les fonctions analytiques nécessaires à l'analyse des données en SAXS, et les appliquerons sur l'exemple de mélanges binaires à base de F8H16. Sur la base de nos simulations, nous proposerons un schéma d'agrégation des SFA dans les mélanges binaires impliquant le CH, puis le F6.

Afin d'appréhender le comportement des SFA, et plus particulièrement de vérifier les capacités d'agrégation de ces molécules, plusieurs gammes de compositions variables ont été préparées et observées en fonction de la température par SAXS. Le F8H16 possédant le plus haut point de fusion et ayant déjà fait l'objet d'études, notamment dans des mélanges binaires avec des solvants alcanes ou perfluoroalcanes, a été notre composé de référence. [82], [90], [113].

1°) Mélanges binaires avec F8H16

La première étape concernant l'étude des mélanges binaires F8H16/CH et F8H16/F6 est consacrée au tracé des diagrammes de phases respectifs, exprimés en fractions massiques de SFA (les Annexe 10 et Annexe 11 présentent les correspondances en fraction molaires et volumiques).

Pour cela, une gamme d'échantillons contenant une fraction massique croissante de F8H16 dans du cyclohexane est préparée, puis observée en fonction de la température. Les températures de transition d'états sont dans un premier temps déterminées optiquement. En plongeant les échantillons dans un bain à température contrôlée, les états liquides ou solides sont ensuite déterminés visuellement. Afin de compléter ces mesures et de connaitre l'organisation des SFA dans le milieu pour diverses compositions, certains échantillons sont également observés en SAXS. La rampe de température considérée pour ces études est la même que précédemment (Figure 42). L'apparition de pics de Bragg sur le diagramme de diffusion lorsque la température décroit indique le passage à l'état solide. Les diagrammes de phases binaires en fonction de la température sont représentés dans la Figure 59.

a) b)

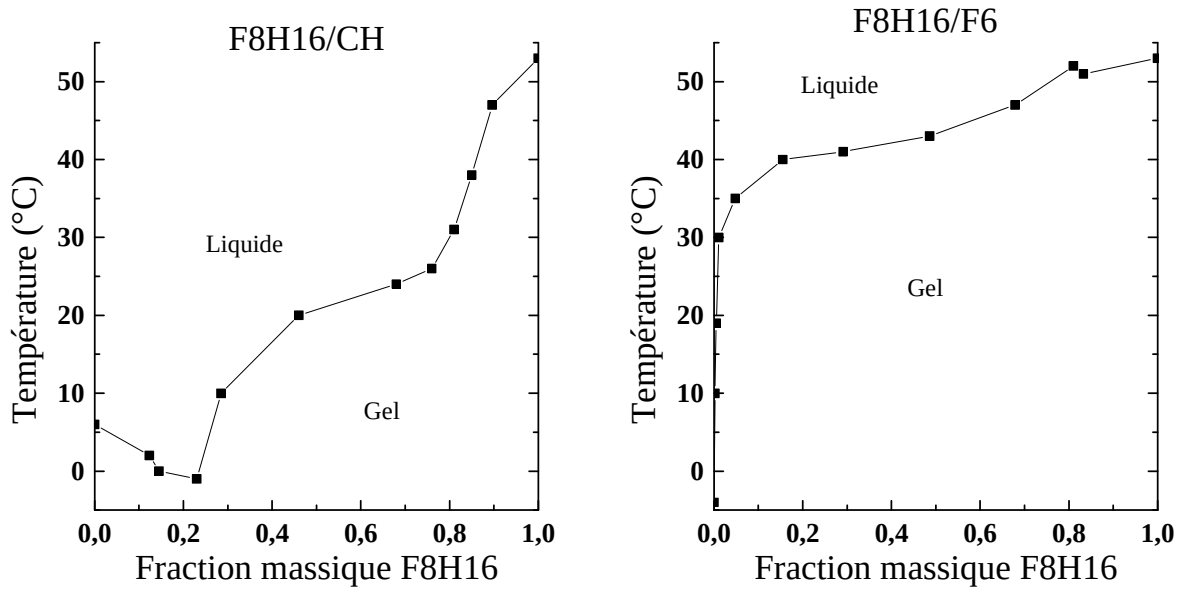


Figure 59 : Diagrammes de phases des mélanges binaires F8H16/CH (a) et F8H16/F6 (b).

Au-dessus de la température de transition de phase, le mélange se présente sous la forme d'un liquide homogène incolore. En dessous de cette température, la formation d'un solide blanchâtre est observée. Ce solide est en fait un gel [73], comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre.

Lorsque le CH est ajouté au F8H16, le point de transition liquide/gel du mélange est rapidement bien plus bas que la température de cristallisation du F8H16 pur. Au contraire dans le cas du mélange F8H16/F6, la température de changement d'état reste relativement

proche du point de fusion de F8H16 jusqu'à ce que le SFA soit fortement dilué (environ 20% en masse de F8H16).

L'interaction du solvant avec l'un ou l'autre des deux blocs du SFA semble donc être déterminante sur la température de gélification.

1.1) Etude structurale du mélange F8H16/CH

La Figure 60 représente l'évolution en température du diagramme de diffusion en SAXS d'un mélange de F8H16 à 30% en masse dans du CH.

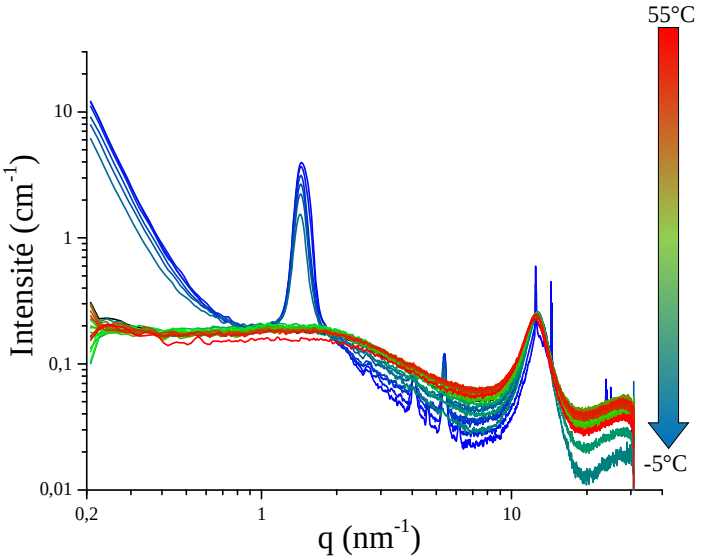


Figure 60 : Évolution du diagramme SAXS d'un mélange F8H16/CH à 30% en fonction de la température.

Cet exemple de diagrammes de diffusion illustre bien l'apparition de pics de Bragg, qui permettent de repérer aisément les températures de transitions de phase liquide/gel au sein des différents mélanges que nous allons étudier. Notons que cette transition lors de la décroissance en température est relativement abrupte.

Afin d'appréhender les capacités d'agrégation des SFA en phase liquide, nous avons tenté de retracer l'allure des diagrammes SAXS dans la gamme 0,2-5 nm^{-1} à l'aide d'un modèle analytique simple et pour plusieurs concentrations sur des mélanges F8H16/CH. Pour cela, nous allons brièvement présenter la méthode et les hypothèses nécessaires.

a) Éléments d'analyse

Pour analyser les courbes de diffusion, nous avons utilisé le logiciel libre SASfit, développé à l'institut Paul Scherrer par J. Kohlbrecher et I. Bressler, qui permet de tracer les diagrammes SAXS théoriques d'objets en fonction de modèles prédéfinis.

En SAXS, l'intensité I(q) en cm^{-1} du signal diffusé par une assemblée d'objets de symétrie sphérique peut s'exprimer par l'équation

$$I(q) = N * V^2 * \Delta\rho^2 * P(q) * S(q) \qquad (12)$$

avec N le nombre d'objets par unité de volume, V le volume des objets diffusants en nm^3, $\Delta\rho$ le contraste de densité de longueur de diffusion électronique en cm^{-2}, P(q) le facteur de forme (lié aux caractéristiques géométriques des objets et correspondant à la transformée de Fourier de la distribution de longueurs intra-objets) et S(q) le facteur de structure (lié à l'organisation et aux interactions des objets entre eux dans le milieu et donc correspondant à la transformée de Fourier de la distribution de longueurs inter-objets). Les facteurs de formes et de structures sont sans unités, et lorsque les objets observés sont dilués, c'est-à-dire sans interactions, S(q) vaut 1. Afin d'harmoniser les unités dans l'équation, N est corrigé et s'exprime en 10^{-42} objet/cm^3 [143] (plus de détails sont donnés en Annexe 2).

Certains de ces paramètres comme le nombre d'objets ou la densité de longueur de diffusion peuvent être estimés par le calcul en connaissant les caractéristiques du système (composition chimique, quantités introduites, masses molaires, …). D'autres paramètres tels que les longueurs caractéristiques intra et inter moléculaires peuvent être estimés par rapport aux données moléculaires.

Les tables de Fedors [85] recensent des données de volumes moléculaires déterminés à partir d'études thermodynamiques. Elles permettent à partir des formules chimiques de composés (ou de parties de composés) de déterminer les volumes molaires V_m associés et donc d'en déterminer la densité électronique. Cette densité électronique permet alors de calculer le contraste de diffusion qui, dans nos systèmes, provient de la différence de densité de longueur de diffusion entre parties fluorocarbonées et parties hydrocarbonées.

Dans le cas des SFA, les groupes CH_3 et CH_2 occupent respectivement des volumes de 33,5 et 16,1 cm^3/mol, et les groupes fluorés CF_3 et CF_2 occupent des volumes respectifs de 57,5 et 23 cm^3/mol. Il est donc ensuite possible de déterminer le volume propre à chaque partie constitutive d'un SFA ou du solvant selon l'équation :

$$V_{molécule} = \frac{V_m}{N_a} \qquad (13)$$

avec $V_{molécule}$ le volume d'une molécule ou d'une partie de molécule et N_a le nombre d'Avogadro. Connaissant les proportions molaires entre parties fluorées et hydrogénées dans un SFA, les fractions volumiques respectives peuvent être déduites, ainsi que le nombre d'objets par unité de volume. Le terme de contraste de longueur de diffusion électronique $\Delta\rho$ entre parties hydrogénées et fluorées inclus dans le calcul de l'intensité diffusée s'écrit

$$\Delta\rho^2 = (\rho_F - \rho_H)^2 \qquad (14)$$

avec ρ_F et ρ_H les densités de longueur de diffusion respectives des parties fluorées et hydrogénées en cm^{-2} [144]. Ces densités de longueur de diffusion sont déduites de la densité électronique de chaque entité diffusante via l'expression

$$\rho = \frac{n_e}{V_{molecule}} * r_e \qquad (15)$$

avec ρ la densité de longueur de diffusion, n_e le nombre d'électrons de l'espèce concernée, $V_{molecule}$ le volume d'une molécule en cm^3 et r_e le rayon classique de l'électron ($2{,}82*10^{-13}$

cm). Pour une molécule de F8H16, les densités de longueur de diffusion des parties fluorées et d'hydrogénées sont très différentes, avec des valeurs respectives de 15,6*10^{10} et 7,97*10^{10} cm^{-2}, ce qui permet de discerner la forme de ces objets dans le milieu.

Le facteur de forme P(q) choisi se base sur l'hypothèse où les têtes fluorées des SFA sont de petits cylindres. Dans le cas du F8H16, les paramètres géométriques des cylindres sont estimés à 0,3 nm de rayon et 1,2 nm de long.

Afin de représenter les interactions entre ces objets dans le système, un facteur de structure est introduit dans nos calculs. Nous avons choisi d'avoir recours au modèle dit de « sphères dures » (hardspheres, abrégé HS). Concrètement, ce facteur est la transcription dans l'espace de Fourier d'un potentiel infini répulsif en dessous d'une certaine distance, et d'un potentiel nul au-delà. Il caractérise la non-interpénétration de deux molécules ou assemblage de molécules sphériques. L'expression du facteur de structure hardsphere prend en compte la fraction volumique des objets diffusants et le rayon de répulsion R_{HS}.

Dans notre cas, il est vrai que les objets qui sont susceptibles d'interagir sont plutôt de forme cylindrique, ce qui paraît en contradiction avec l'emploi d'un modèle dit de sphères dures. Ils sont cependant suffisamment courts pour qu'au premier ordre ce potentiel reste valable [145]. Néanmoins, nous sommes conscients que les conclusions qui pourront être en tirées devront donc être considérées avec prudence.

La présence de solvant dans le milieu entraine également quelques étapes préalables avant de pouvoir comparer les données expérimentales, exprimées en unités absolue, aux courbes calculées. Dans un premier temps, la contribution au signal du solvant pur doit être soustraite si on le considère comme un continuum dans lequel les agrégats sont dispersés et n'interfèrent pas avec les objets diffusants. Un échantillon de solvant pur est donc observé en SAXS puis traité pour être exprimé en unités absolues. Il est ensuite soustrait au diagramme SAXS du mélange binaire associé en fonction de la fraction volumique occupée par le solvant dans l'échantillon (voir Annexe 4).

Dans nos calculs, nous considérons que les densités de longueur de diffusion des queues hydrogénées des SFA et du solvant sont assez proches pour être confondues. En effet, les valeurs des densités de longueur de diffusion de la partie H16 du SFA et du CH sont respectivement calculées à 7,97*10^{10} et 7,55*10^{10} cm^{-2}. Mais pour prendre en compte cette légère différence, ces valeurs ont été moyennées en pondérant chacune des contributions par rapport à leur fraction volumique, en particulier vis-à-vis de la contribution nettement plus importante d'un F8 dont la densité de longueur de diffusion est calculée à 15,6*10^{10} cm^{-2}. Ainsi, la densité électronique du solvant est obtenue par l'équation

$$\rho_{solv} = \rho_{CH} * \varphi_{CH} + \rho_H * \varphi_H \qquad (16)$$

avec φ représentant les fractions volumiques de H16 et CH tel que $\varphi_{CH} + \varphi_H = 1$. Le contraste électronique du milieu est ensuite défini par l'équation (14) vue précédemment.

De plus amples informations sur la conversion de l'intensité mesurée en unités absolues et les équations des facteurs de formes cités sont disponibles dans les Annexe 1 et Annexe 3. Nous allons désormais appliquer ces quelques éléments analytiques à la simulation des données expérimentales issues de mélanges binaires à base de F8H16.

b) Phase liquide

Le diagramme SAXS à 20°C d'un mélange F8H16/CH à 20% massique de SFA est choisi pour déterminer le modèle général. L'intérêt particulier de cette composition est l'absence apparente de facteur de structure sur le diagramme SAXS en fonction de la température. Nous pouvons donc considérer que seule la contribution d'un facteur de forme est à prendre en compte.

Le diagramme SAXS présente une saturation aux petits angles puis une décroissance de l'intensité à partir de 1,5 nm^{-1}. Ce comportement indique typiquement la présence d'objets dilués en solution. Deux hypothèses concernant la forme de ces objets ont été émises et comparées : objets de type sphériques ou cylindriques.

La Figure 61 représente la confrontation de ces deux hypothèses avec d'une part un facteur de forme représentant une sphère de 0,4 nm de rayon, et un facteur de forme cylindrique de 1,16 nm de long et 0,28 nm de rayon.

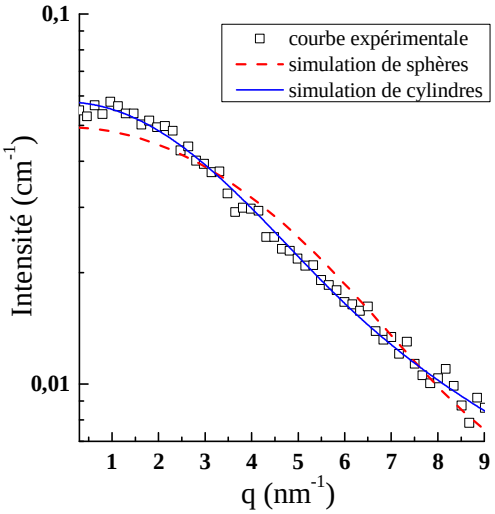


Figure 61 : Diagramme SAXS expérimental typique, exprimé en unités absolues et simulé par un modèle de sphères et de cylindres pour un mélange F8H16/CH à 20%, à 20°C

Le diagramme SAXS calculé pour des objets cylindriques est en meilleur accord avec les données expérimentales que le modèle sphérique. De plus, les dimensions des objets cylindriques simulés correspondent à celles estimées pour une tête fluorée de F8. A 20°C, le F8H16 est donc présent sous la forme seulement de monomères dispersés dans le CH. La remontée aux petits angles de la diffusion des rayons X ne semble donc pas être liée à un phénomène d'agrégation pour ce mélange.

Cependant, à plus forte teneur en F8H16, la prise en compte de molécules de SFA sous forme de monomères seuls ne permet plus de simuler les courbes de diffusion. La Figure 62 montre clairement qu'un facteur de structure caractérisé par l'apparition d'un maximum de diffusion autour de $2nm^{-1}$ est à prendre en compte, mais nous verrons aussi par les simulations que des petits agrégats de SFA sont à considérer.

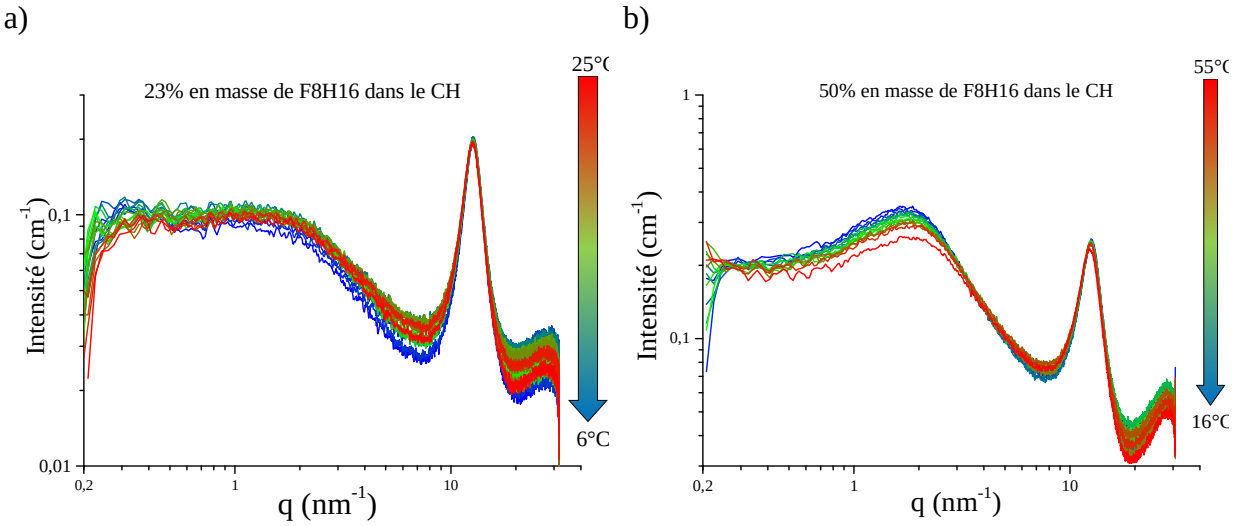


Figure 62 : Évolution des diagrammes SAXS de mélanges F8H16/CH à 23% (a) et 50% (b) en masse de SFA en fonction de la température.

Il nous sera donc nécessaire de considérer deux populations d'objets de tailles différentes. Nous allons faire l'hypothèse que ces deux populations n'interfèrent pas entre elles. La validité de cette hypothèse, qui limite le nombre de paramètres, sera discutée plus loin. La Figure 63 confronte les données expérimentales et simulées selon les considérations précédemment décrites.

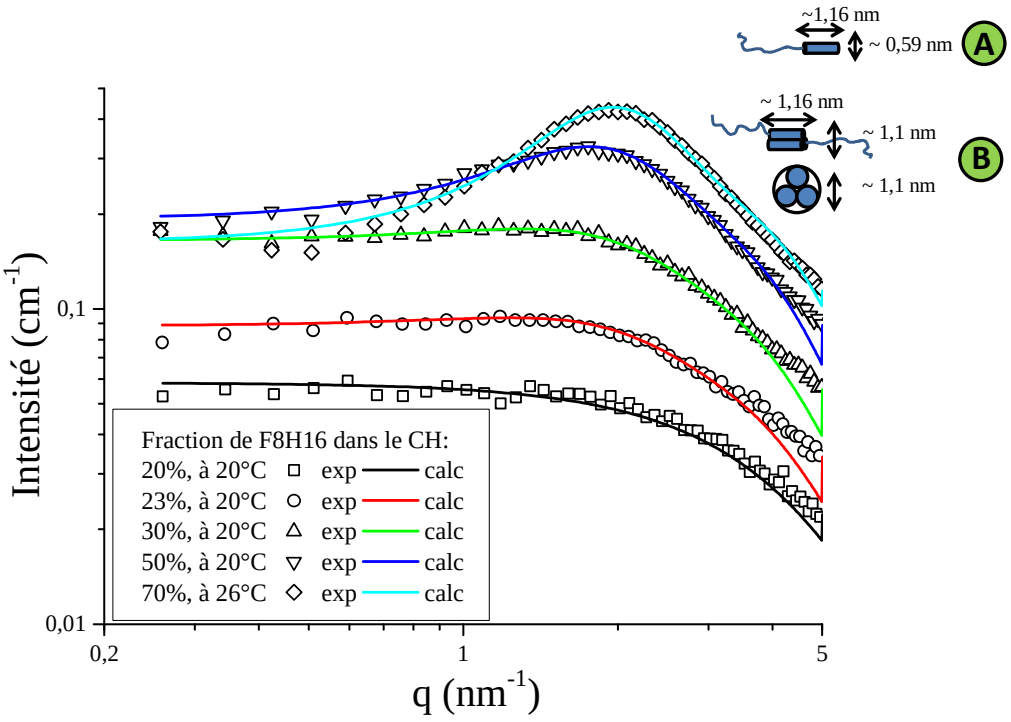


Figure 63 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20, 23, 30, 50% (à 20°C) et 70% (à 26°C) en masse de F8H16 dans le CH. Le schéma représente les objets de types monomères (A) et trimères (B) contribuant à la diffusion selon les calculs de simulations.

L'ensemble des paramètres utilisés dans les simulations est rassemblé dans le Tableau 7. Rappelons qu'après quelques tests, les paramètres géométriques des objets ainsi que le contraste électronique sont des paramètres fixes dans les simulations, et que les paramètres de nombre d'objets, fraction volumique et rayon de répulsion (si l'on prend en compte les interactions) sont modulés dans des limites préalablement fixées.

Indépendamment des grandeurs caractéristiques extraites de la simulation, nous avons dû considérer deux populations d'objets diffusants pour le modèle : monomère d'une part (population A) et agrégats de 3 monomères d'autre part (population B), schématisés sur la Figure 63 (les contributions individuelles des populations citées sont fournies en Annexe 5). La fraction de ces deux populations évolue en fonction de la concentration totale en SFA dans le mélange binaire. En effet, nous ne sommes pas en présence d'un agent de type tensioactif, dont le comportement typique au-delà d'une concentration critique se traduirait par une concentration de monomères constante et une évolution du nombre d'agrégats dont le nombre d'agrégation resterait constant. Ici, le comportement observé est plutôt comparable au cas d'agrégation de molécules extractantes utilisées en extraction liquide/liquide [146], [147].

Echantillons et N_{th} ($*10^{-24}$)	Objets	N ($*10^{-24}$)	R (nm)	L (nm)	$\Delta\rho$ (cm^{-2})	R_{HS} (nm)	fp
20% F8H16 dans CH à 20°C (N_{th} = 158)	A	110	0,28	1,16	8,06E+10	x	x
23% F8H16 dans CH à 20°C (N_{th} = 181)	A	130	0,28		8,03E+10	1,5	0,037
	B	5	0,55			1,5	0.005
30% F8H16 dans CH à 20°C (N_{th} = 239)	A	190	0,28		8,02E+10	1,5	0,05
	B	14	0,55			1,5	0,015
50% F8H16 dans CH à 20°C (N_{th} = 430)	A	290	0,28		7,97E+10	1,3	0,08
	B	32	0,55			1,5	0,1
70% F8H16 dans CH à 26°C (N_{th} = 629)	A	500	0,28		7,91E+10	1,3	0,14
	B	34	0,55			1,5	0,155

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des paramètres employés pour simuler les données expérimentales des échantillons de F8H16 dans le CH représentées Figure 63. Les fractions de F8H16 sont données en masse et N_{th} représente le nombre total d'objets par unité de volume dans le milieu calculé selon les masses expérimentales de F8H16. Les types d'objets A et B considérés font référence aux schémas de monomères et trimères de la Figure 63.

Il est important de noter que le nombre de densité total issus des simulations et celui déterminé par la composition des échantillons sont du même ordre, même si les N simulés sont toujours légèrement sous-évalué (cf. Figure 64). Les distances minimums d'interactions R_{HS} entre les monomères de SFA ou entre les agrégats sont quasi identiques, supérieures à la taille de la partie fluorée d'une molécule et peu dépendantes de la concentration puisque les objets ou agrégats ne changent pas de taille. Cette distance d'interaction prend en compte les parties aliphatiques H16 autour des parties fluorées. Le volume d'exclusion de ces chaines H16 est alors sensiblement réduit lorsque la fraction de solvant dans le mélange diminue.

Par contre, les fractions fp extraites des facteurs de structure simulés sont fortement sous-estimés car comparables à celles des parties fluorées seulement, et non aux volumes d'exclusions de sphères de rayons R_{HS}. De plus, au travers des outils de simulations utilisés, nous n'avons considéré que les interactions monomères/monomères (espèces majoritaires) et trimères/trimères (espèces minoritaires), et les interactions monomères/trimères ont été

négligées. L'erreur introduite dans les calculs, dont nous avons conscience, devient difficile à estimer et ces résultats doivent donc être considérés comme qualitatifs

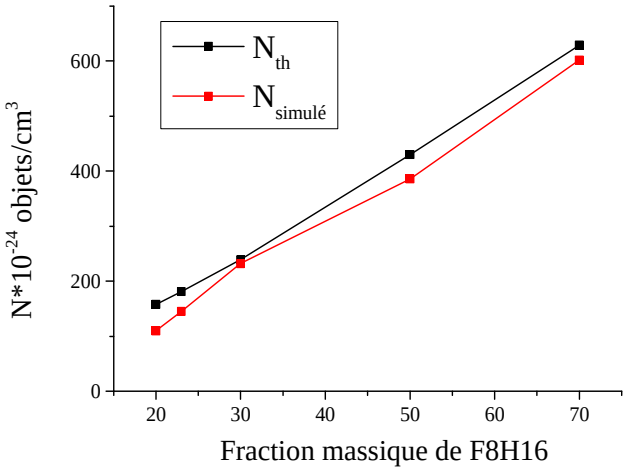


Figure 64 : Comparaison des valeurs des paramètres N_{th} calculés à partir des masses initiales de SFA (en noir) et $N_{simulé}$ (correspondant à $N_{monomère}$+ 3*$N_{trimère}$) utilisés dans les simulations des données expérimentales (en rouge).

A l'état liquide, les échantillons les plus concentrés de la gamme F8H16/CH, c'est-à-dire 50 et 70% en masse de F8H16, sont également les plus sensibles à la température. En prenant en compte les limites de notre approche, la simulation des courbes SAXS comme illustré sur la Figure 65 nous a amené à considérer une variation de la distribution monomères/trimères en fonction de la température dans l'analyse des courbes de diffusion, variation qui n'est somme toute pas incohérente.

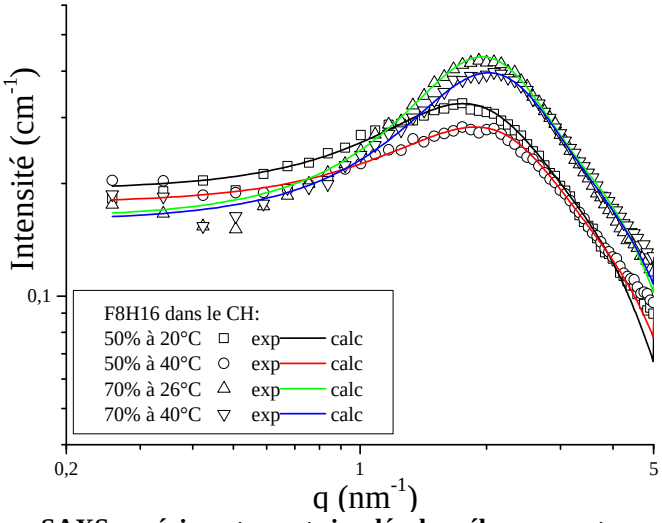


Figure 65 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 50 et 70% en masse de F8H16 dans le CH en fonction de la température. A titre indicatif, les fractions volumiques que représentent les têtes fluorées dans le milieu sont respectivement de l'ordre de 15 et 22% (soit 35 et 51 % en tout pour la part des SFA).

Plus la température d'observation est élevée, plus la probabilité d'agrégation est faible, et donc plus la fraction de monomères sera élevée. Le phénomène inverse est observé lorsque la

température diminue. Le Tableau 8 illustre le phénomène de redistribution en fonction de la température que nous venons de décrire. La constance des valeurs de R_{HS} entre les différentes températures abonde en ce sens. Ce phénomène est observable également dans le cas du mélange F8H16/CH à 30% en masse, mais il est de plus faible intensité.

	Objets	N ($*10^{-24}$)	R (nm)	L (nm)	Δρ (cm^{-2})	R_{HS} (nm)	fp
F8H16/CH 50% 20°C	A	290	0,28	1,16	7,97E+10	1,3	0,08
	B	32	0,55			1,5	0,1
F8H16/CH 50% 40°C	A	350	0,28			1,3	0,115
	B	21	0,55			1,5	0,05
F8H16/CH 70% 26°C	A	500	0,28		7,91E+10	1,3	0,14
	B	34	0,55			1,5	0,155
F8H16/CH 70% 40°C	A	550	0,28			1.3	0,14
	B	25	0,55			1,5	0,14

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des paramètres employés pour simuler les données expérimentales en fonction de la température des échantillons de F8H16 dans le CH représentés Figure 65.

Il est néanmoins important de noter qu'à 70% en masse de F8H16 dans le CH, il devient difficile de conserver la cohérence dans les données de simulations. Le milieu ne peut plus être considéré comme suffisamment dispersé pour que nos précédentes approximations puissent rester valables. Les résultats présentés ci-avant à forte teneur en F8H16 doivent donc être considérés avec prudence.

La variation des facteurs de forme pour une même composition en fonction de la température reste cependant de faible intensité. L'agrégation du F8H16 dans le CH n'est donc pas aussi importante que nous l'attendions, notamment vis-à-vis de certaines publications [82], [90]. Nos observations tendent plutôt à confirmer le modèle proposé par l'équipe de Binks et al. considérant des nombres d'agrégation des SFA inférieurs à 10 [116], [117].

c) Phase gel

Lorsque la température diminue suffisamment, le F8H16 cristallise et forme un gel [115] dans lequel le CH est encore sous forme liquide, comme le représente la Figure 66.

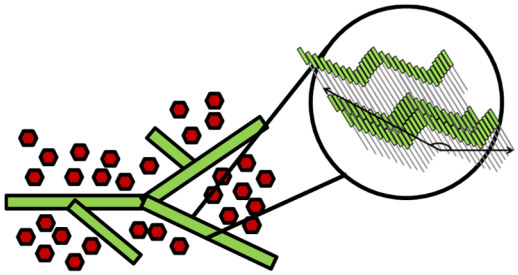


Figure 66 : Schéma de la structure d'un gel de SFA dans le cyclohexane, les segments verts représentent le squelette solide du gel formé par les SFA organisés en structures cristallines lamellaires, les hexagones rouges représentent le solvant sous forme liquide CH (ou TSCH), piégé par le squelette cristallin.

La transition liquide/gel est observable en SAXS grâce à l'apparition de pics de Bragg sur le diagramme de diffusion des mélanges binaires. Afin de déterminer l'impact de l'ajout de solvant sur la structure adoptée par le F8H16, les diagrammes de diffusion des mélanges sont comparés à celui du F8H16 pur précédemment étudié (Figure 67).

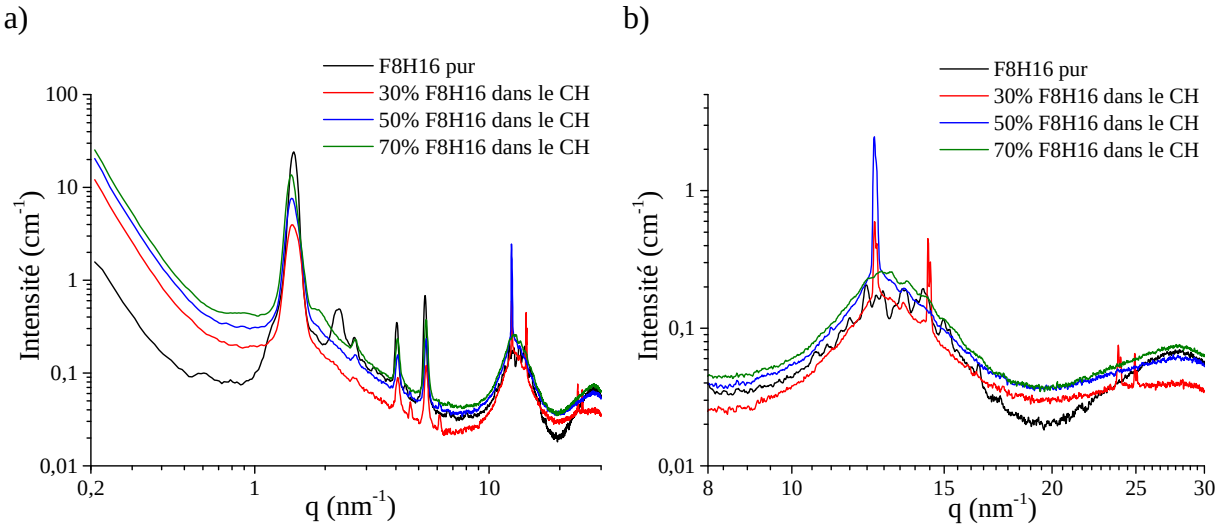


Figure 67 : Diagrammes SAXS des phases gels pour les compositions en F8H16 de 30, 50, 70% en masse dans le CH collectés à -5°C et F8H16 pur à température ambiante (a) et zoom sur la partie grands angles (b).

Au premier abord, les diagrammes de diffusion à basse température des gels de mélanges binaires et du F8H16 pur solide sont très similaires dans la partie 0,2-10 nm^{-1} (Figure 67 a). Le pic situé vers 2,2 nm^{-1} disparait en présence de CH, mais comme nous l'avons montré dans la partie précédente (II-2) ce pic correspondait à la présence d'une autre phase lamellaire liée à l'histoire thermique du composé. La série de pic principale étant identique, on peut en déduire que la symétrie de la fraction cristalline dans la phase gel est la même quelle que soit la fraction de solvant et la température, soit une symétrie lamellaire oblique. Par contre, en observant plus précisément les corrélations intermoléculaires visibles aux grands angles dans la partie 10-20 nm^{-1} des diagrammes (Figure 67 b), des différences apparaissent, en particulier à basse température.

Dans le système pur, on observe une forêt de pics sur une bosse amorphe dans cette zone du diagramme. Lorsque la fraction de CH est augmentée (ici pour 70% en masse de SFA), les pics deviennent moins visibles, signe d'une perte d'ordre intermoléculaire soit entre les chaines fluorées, soit entre les chaines hydrogénées. On peut supposer que c'est le deuxième cas qui prédomine puisque l'on ajoute un solvant hydrogéné. A plus forte concentration de solvant, de nouveaux pics de Bragg apparaissent, indiquant la formation d'une nouvelle structure cristalline intermoléculaire. Un comportement similaire a déjà été observé dans la littérature, mais aussi le cadre des travaux de T. Nardin [148], sur des SFA de types F12Hm. Il est attribué à une organisation intermoléculaire entre les parties fluorées, formant un réseau hexagonal dans le plan des lamelles. Dans le cas présent, l'organisation des parties fluorées de F8H16 n'est pas suffisamment ordonnée pour être indexée.

En prenant en compte ces observations et analyses, il est alors possible alors de comprendre qualitativement la variation de la température de transition liquide/gel en fonction de l'ajout de CH dans le système F8H16 pur (cf. Figure 59a). La forte décroissance de la température de transition liquide/gel serait tout d'abord liée à une perte de corrélation locale dans la structure cristalline du squelette du gel et en particulier entre les chaines hydrogénées. Les segments fluorés deviendraient alors plus sensibles à la cristallisation, ce qui expliquerait pourquoi la

température de transition liquide/gel se stabilise à plus forte concentration en solvant, jusqu'à une nouvelle limite à forte dilution.

Nous observons aussi sur la Figure 68 que la position des pics de la structure lamellaire oblique et en particulier celle du pic principal vers 1,5 nm^{-1} varie légèrement en fonction de la fraction de solvant.

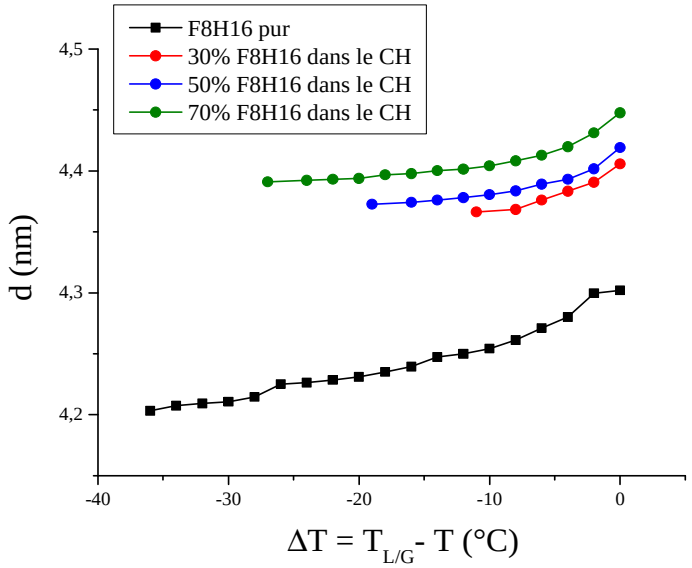


Figure 68 : Evolution de la position du pic de structure principal (~1,5 nm^{-1}) en fonction de l'écart de température avec la formation du gel pour les compositions à 30, 50 et 70% en masse de F8H16 dans le CH et du F8H16 pur (avec $T_{L/G}$ la température d'apparition du premier pic de Bragg et T la température réelle d'observation).

Lorsque du solvant est ajouté, l'amplitude de la variation de d est du même ordre de grandeur qu'une variation en température sur le composé pur. Le CH ne modifie donc pas ou très peu la structure formée par le SFA, mais son intercalation a le même effet qu'une augmentation de température de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius. Les molécules de CH pénètrent donc sensiblement dans la structure cristalline formée par le SFA sans induire un gonflement significatif des lamelles. Par contre les parties fluorées sont soumises à moins de contraintes de positionnement, elles peuvent donc s'organiser en interagissant plus favorablement pour cristalliser et donc densifier les lamelles, entrainant une distance interlamellaire plus importante à 70% en masse de SFA qu'à 30%.

1.2) Etude structurale du mélange F8H16/F6

Comme indiqué en introduction de cette partie, l'impact du solvant sur la structure formée par le F8H16 a également été testé dans un solvant perfluoré, le perfluorohexane, abrégé F6. Le but de cette étude est d'identifier la possibilité de moduler l'agrégation ou les paramètres de maille de la structure lamellaire oblique formée dans le gel de SFA, grâce à un solvant ayant des affinités avec la tête fluorée plutôt qu'avec la queue hydrogénée. Néanmoins, le comportement à l'état liquide des mélanges binaires SFA/F6 n'a pas été étudié de manière aussi approfondie que les mélanges SFA/CH, l'objectif initial étant la comparaison des modèles de solvants CH et TSCH.

a) Phase liquide

Comme précédemment, nous avons suivi l'évolution des diagrammes SAXS de différents mélanges binaires F8H16/F6 sur une certaine gamme de température. Les premières observations générales des diagrammes SAXS à l'état liquide révèlent une différence de comportement du F8H16 entre le CH et le F6 (Figure 69).

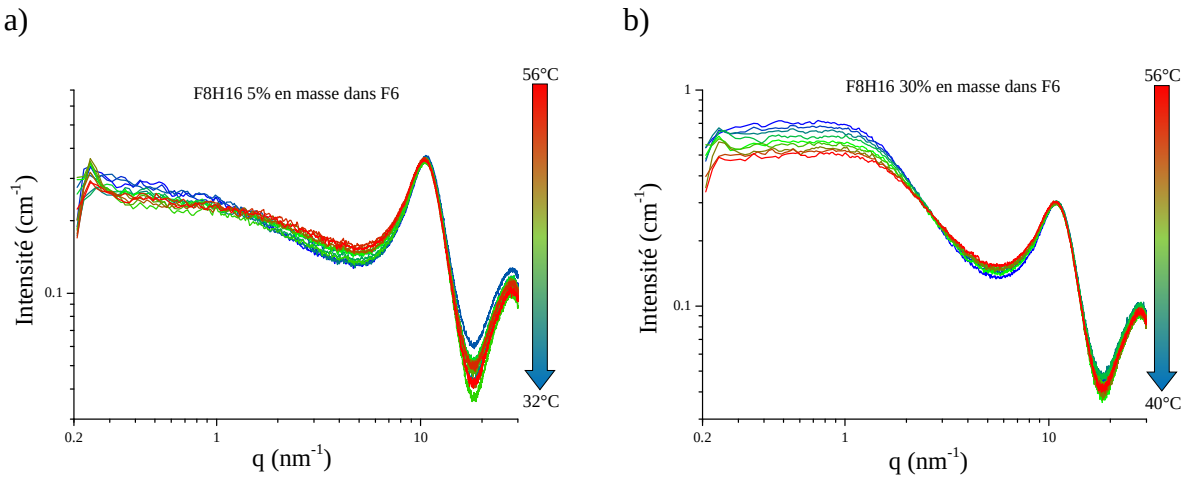


Figure 69 : Diagrammes SAXS de mélanges F8H16/F6 contenants 5 et 30% en masse de SFA en fonction de la température dans une gamme d'existence de l'état liquide.

Dans le CH (cf. Figure 62), la variation de l'intensité diffusée aux petits angles est, logiquement, différente en fonction de la concentration. Cependant, elle ne varie que peu en fonction de la température lorsque ce paramètre est modulé dans la phase liquide. Dans le cas d'un mélange de SFA avec un solvant perfluoré, la phase continue est inversée : le volume occupé par les composés fluorés devient rapidement majoritaire vis-à-vis des parties hydrogénées lorsque le solvant fluoré est ajouté au SFA pur. De plus, considérant que la différence de densité électronique entre les molécules de F6 et les parties F8 des SFA est relativement faible (respectivement $1{,}36*10^{11}$ et $1{,}56*10^{11}$ cm^{-2}) vis-à-vis de la différence entre partie fluorées et hydrogénées, nous supposons que le contraste peut être modélisé par un créneau à une seule marche, comme schématisé sur la Figure 70. Cette hypothèse est confirmée à posteriori par les simulations.

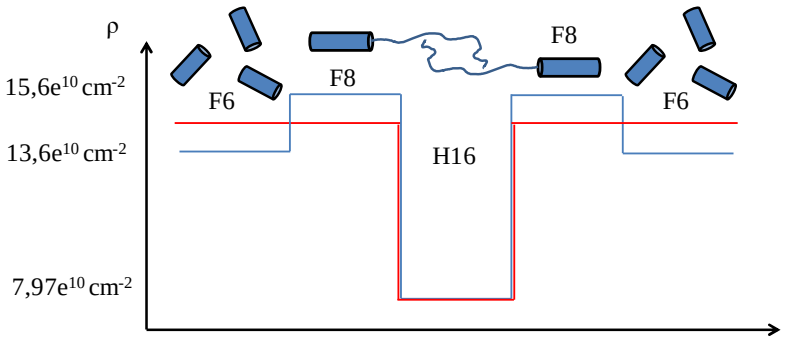


Figure 70 : Schéma du gradient de longueur de densité électronique entre les différents constituants du milieu diffusant. La ligne rouge symbolise la valeur de ρ, choisie proche de la longueur de densité électronique du F6, considérée pour les simulations à venir.

Dans le cas où il y aurait effectivement de l'agrégation, le corps des objets diffusant est donc composé des parties hydrogénées des SFA. La flexibilité plus grande des chaines hydrogénées par rapport aux parties fluorées nous permet également de considérer des facteurs de forme de géométrie sphérique.

Dans le but d'appréhender le comportement des SFA en milieu fluoré, nous avons tenté de retracer par le calcul l'allure des diagrammes SAXS des mélanges F8H16/F6 de 5% en masse de SFA. Comme dans le cas du CH, la contribution du solvant au diagramme SAXS est préalablement soustraite afin d'identifier les objets formés sans interférences du milieu. Ici, le signal du F6 pur est donc retiré en fonction de la fraction volumique qu'il représente au sein de l'échantillon.

A faible teneur en F8H16 dans le F6, les interactions sont négligeables et le facteur de structure vaut 1. La fraction massique de F8H16 est de l'ordre de 5%, et la fraction volumique occupée par les H16 de l'ordre de 4,6%. Comme indiqué ci-avant, un modèle sphérique de facteur de forme convient à décrire simplement les données de diffusion aux petits angles en échelle absolue (Figure 71).

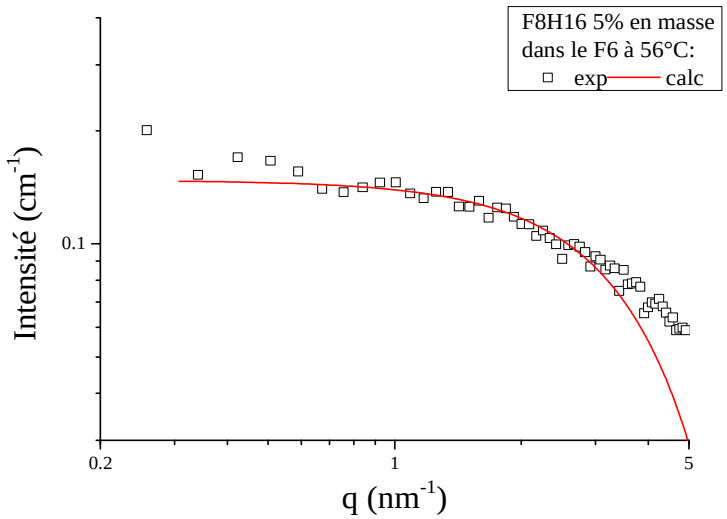


Figure 71 : Diagrammes SAXS expérimental et calculé pour un échantillon de F8H16 à 5% massique dans le F6 à 56°C, simulé par un facteur de forme sphérique.

Les paramètres permettant cette simulation sont rassemblés dans le Tableau 9. Ces données désignent des objets sphériques avoisinant 0,53 nm de rayon. Le volume attribué à de tels objets correspond à un peu plus d'une fois (~1,3 fois) le volume d'une chaine hydrogénée H16. Ce signal semble donc provenir de monomères ou peut être de quelques dimères dans le solvant fluoré.

Lorsque la fraction massique de F8H16 augmente, l'augmentation de l'intensité lorsque q tend vers 0 indique soit simplement une densité de monomères qui augmente, soit une agrégation des monomères. Cependant à 30% en masse de F8H16 dans le F6, une légère décroissance de l'intensité aux petits angles apparait, signe d'une interaction entre objets. Afin de simuler les courbes de diffusion pour les systèmes supérieurs à 20% en masse, nous avons donc pris en compte un facteur de structure de type hardsphere, comme précédemment dans le cas des mélanges F8H16/CH. De plus nous avons considéré des objets soit sphériques

soit cylindriques, et il est apparu que les assemblages sont plutôt de forme cylindrique. Les simulations dans le cas d'un mélange à 30% en masse sont présentées sur la Figure 72 pour deux températures, et les paramètres sont reportés dans le Tableau 9 plus bas dans le document.

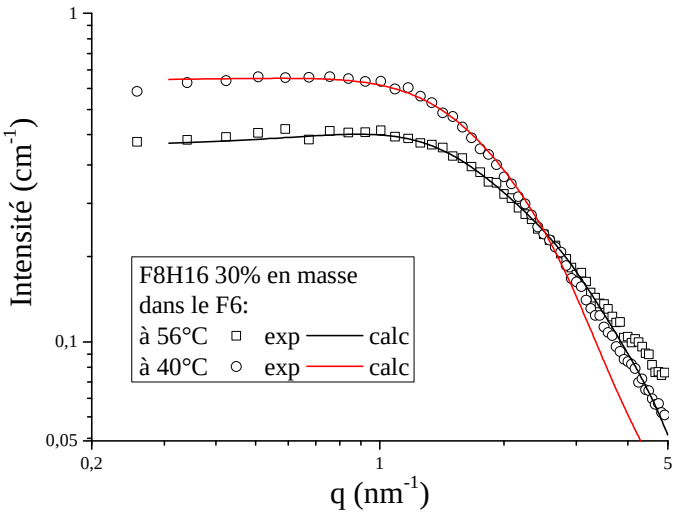


Figure 72 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés par des objets cylindriques en interaction pour un échantillon de F8H16 à 30% massique dans le F6 à 40 et 56°C simulés.

A haute température (56°C), nous n'avons considéré qu'une seule population d'objets, correspondant à une agrégation de trois à quatre chaines hydrogénées regroupées dans des cylindres de 0,4 nm de rayon et 2,1 nm de long. Puis lorsque la température est abaissée à 40°C, les simulations suggèrent l'apparition d'une seconde population d'agrégats plus gros comprenant environ 10 chaines hydrogénés dans des cylindres de 0,85 nm de rayon mais avec toujours 2,1 nm de long. Notons que la longueur des cylindres simulés est proche des longueurs théoriques des chaines H16. Pour plus de clarté ces objets sont schématisés plus bas sur la Figure 74.

Pour résumer, et en comparaison avec le comportement des F8H16 dans le CH, l'agrégation du SFA est plus marquée dans le F6 que dans le CH, mais augmente de la même façon lorsque la température décroit.

En regardant plus attentivement les paramètres obtenus (listés dans le Tableau 9), les nombres de densité totaux de F8H16 sont sous-estimés par rapport aux valeurs calculées à partir des masses initiales. Cependant les paramètres entre facteurs de forme et facteurs de structure restent cohérents.

Pour une fraction massique de F8H16 de 50%, le facteur de structure apparait de manière plus franche sur les diagrammes SAXS et évolue toujours en fonction de la température. Nous avons reproduit les courbes expérimentales de la même manière que précédemment sur la Figure 73 et reporté les valeurs numériques des calculs au sein du Tableau 9.

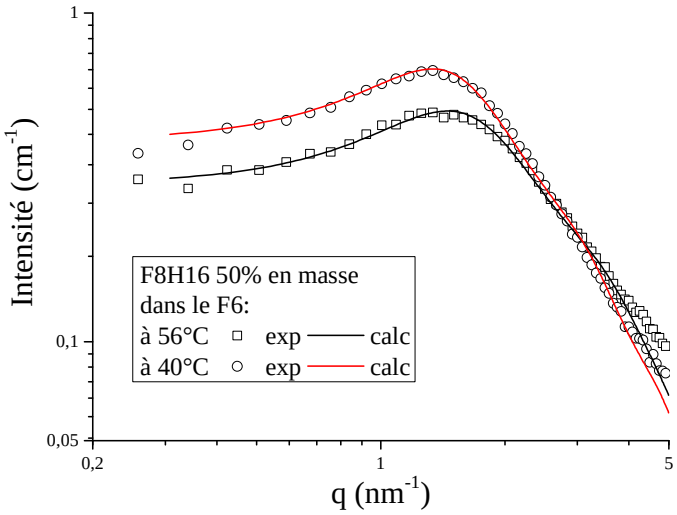


Figure 73 : Diagrammes SAXS expérimentaux et calculés pour un échantillon de F8H16 à 50% massique dans le F6 à 40 et 56°C, simulés par des objets cylindriques.

A 50% en masse de F8H16 dans le milieu, nous reconnaissons que les hypothèses d'objets ou agrégats dispersés ne sont plus valables. Néanmoins, à partir des diagrammes SAXS simulés nous obtenons un jeu de paramètres qui suggèrent un comportement similaire à celui décrit pour 30% en masse, avec simplement une fraction d'objets plus importante. Par contre, à 70% notre méthode d'analyse ne permet plus de simuler les diagrammes avec des paramètres cohérents, d'autant que l'allure du diagramme SAXS associé est très proche du F8H16 pur.

Echantillons et N_{th} ($*10^{-24}$)	N ($*10^{-24}$)	R (nm)	L (nm)	$\Delta\rho$ (cm^{-2})	R_{HS} (nm)	fp
5% F8H16 dans F6 à 56°C N_{th}= 101	110	0,53	x	5,70E+10	x	x
30% F8H16 dans F6 à 56°C N_{th}= 438	125	0,4	2,1	6,00E+10	2,1	0,03
30% F8H16 dans F6 à 40°C N_{th}= 438	75	0,4			2,1	0,02
	5,5	0,85			2,1	0,025
50% F8H16 dans F6 à 56°C N_{th}= 609	165	0,4			1,7	0,1
50% F8H16 dans F6 à 40°C N_{th}= 609	140	0,4			1,9	0,14
	4	0,85			2,1	0,05

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des données appliquées aux simulations réalisées sur les mélanges binaires F8H16/F6 précédemment présentées.

Pour résumer l'ensemble des observations et analyses du F8H16 dans le F6 nous proposons le schéma comme ci-après :

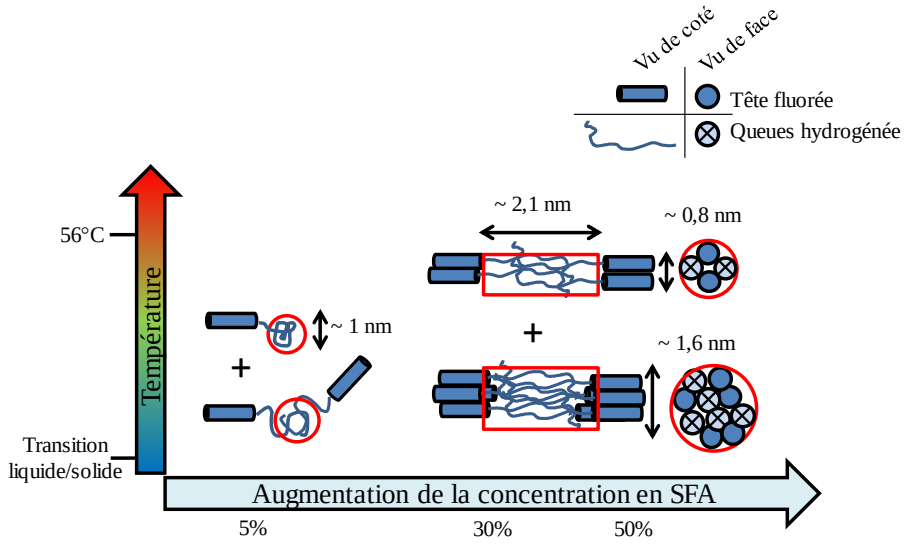


Figure 74 : Schéma récapitulatif des divers modèles d'agrégation proposés pour le F8H16 dans le F6 en fonction de la composition et de la température des échantillons.

Les interactions solvant/F8H16 sont donc énergétiquement moins favorables dans le cas du F6 que dans le cas du CH. En effet, on constate que l'agrégation des SFA par les parties hydrogénées consomme quasiment l'intégralité des monomères de F8H16. Au contraire dans le CH, les monomères de F8H16 représentent toujours l'espèce diffusante majoritaire dans le milieu, qui coexiste avec des agrégats estimés comme étant des trimères composés par les parties fluorées.

b) Phase gel

Nous avons observé une forte dépendance de la nature du solvant vis-à-vis de chacune des parties du SFA à travers l'évolution de la température de la transition liquide/gel pour différents mélanges (cf. Figure 59). Contrairement à ce qui a été observé dans le CH, dans le cas du système avec F6, la température de transition liquide/gel ne décroit que légèrement lorsque le solvant est ajouté au SFA pur (dans la gamme 100 - 30% en fraction massique de F8H16). Les diagrammes SAXS, en particulier aux grands angles, font apparaitre à basse température une superposition d'un ordre liquide et d'un ordre cristallin. L'ordre liquide est lié à la présence de la phase liquide de F6 et l'ordre cristallin est lié aux corrélations intermoléculaires entre les SFA. L'intensité des pics représentant cet ordre cristallin s'atténue progressivement au fur et à mesure que la quantité de F6 est augmentée (Figure 75 b).

a) b)

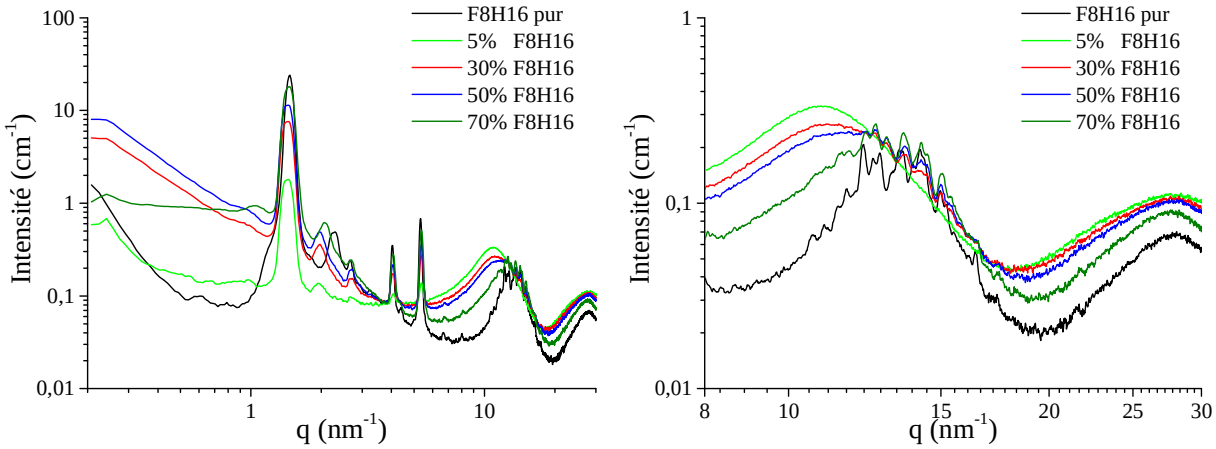


Figure 75 : Diagrammes SAXS des phases gels pour les compositions en F8H16 de 5, 30, 50, 70% en masse dans le F6 collectés à -5°C et F8H16 pur à température ambiante (a) et zoom sur la partie grands angles (b).

La position du pic de Bragg principal ainsi que des pics associés à la phase lamellaire oblique dans le cas du F8H16 pur ne semblent pas être significativement déplacés. Le suivi attentif du déplacement du pic à 1,5nm^{-1} (Figure 76) révèle cependant une modification du paramètre de maille, certainement dû à l'intercalation d'une fraction minoritaire de F6 entre les têtes fluorées. Toutefois, comme dans le cas du CH, l'impact sur la structure finale reste mineur.

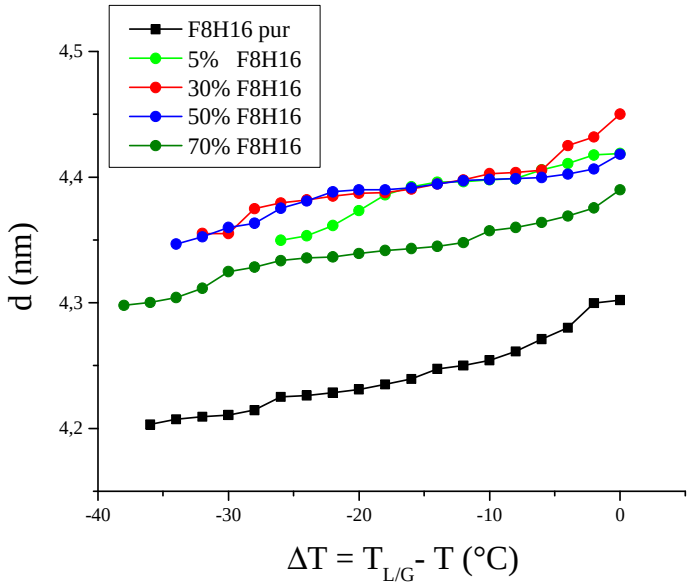


Figure 76 : Evolution de la position du pic de structure principal (~1,5 nm^{-1}) en fonction de l'écart de température avec la formation du gel pour les compositions à 5, 30, 50 et 70% en masse de F8H16 dans le F6 et du F8H16 pur (avec $T_{L/G}$ la température d'apparition du premier pic de Bragg et T la température réelle d'observation).

Si on compare ces variations de distances interlamellaires entre les systèmes dans le CH et dans le F6, les variations sont similaires. Cependant ces distances croissent avec l'ajout de F6 contrairement à ce qui a été observé avec le CH. La faible pénétration du solvant F6 dans la structure cristalline n'induit aucune modification locale, comme dans le cas du CH.

1.3) Aperçu du diagramme ternaire F8H16/F6/CH

Les capacités d'agrégation du F8H16 ont également été testées dans un milieu ternaire, où le F8H16 joue désormais le rôle d'agent comptabilisant entre les solvants CH et F6. La Figure 77 résume les compositions étudiées du mélange F8H16/CH/F6.

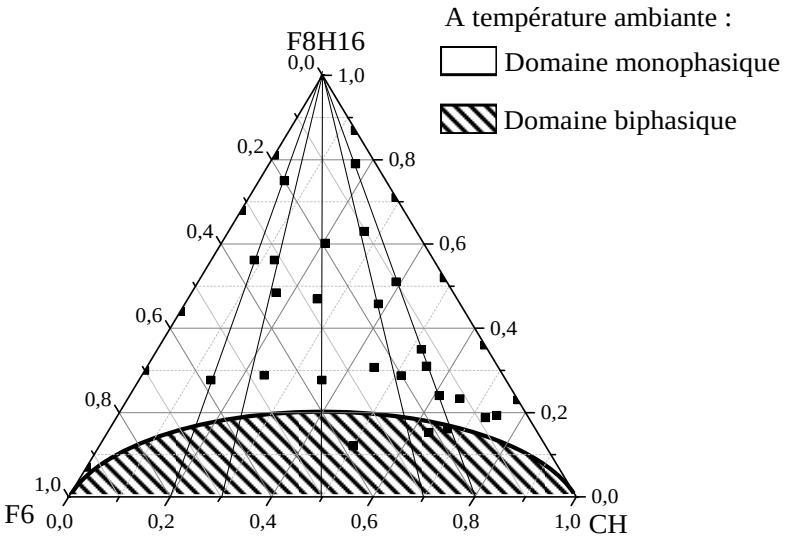


Figure 77 : Diagramme ternaire exprimé en fractions massiques du système F8H16/F6/CH à température ambiante.

L'observation de certaines compositions en SAXS nous a permis d'observer la formation de plus gros objets que dans le cas de mélanges binaires, comme l'illustrent les diagrammes SAXS de la Figure 78 ci-dessous, donnés à titre d'exemples.

Nous ne tenterons pas de reproduire ces résultats par des méthodes de simulations, le système à trois composants devenant trop complexe pour que nous puissions y appliquer un modèle simple comme précédemment. Il est néanmoins raisonnable de considérer que les agrégats formés soient de types « micelles », isolant les parties fluorées des SFA ainsi que le solvant fluorés dans l'excès de CH, et inversement dans l'excès de F6.

A faible fraction massique de F8H16 (30%, Figure 78 a et c), l'augmentation de l'intensité I_0 quand q tend vers 0 lorsque la température décroit est en accord avec les observations réalisées sur les mélanges binaires. De plus, les valeurs extrapolées de I_0 semblent indiquer que le volume des objets diffusants est plus important que dans les systèmes à 2 composants. A plus forte fraction de F8H16, (60%, Figure 78 b et d), les interactions entre objets sont très marquées, et la variation de température ne permet plus de faire évoluer l'agrégation. On constate au contraire une modulation du signal au sein de la phase gel, indiquant que la fraction de solvant piégée à l'état liquide continue à évoluer malgré la cristallisation des SFA.

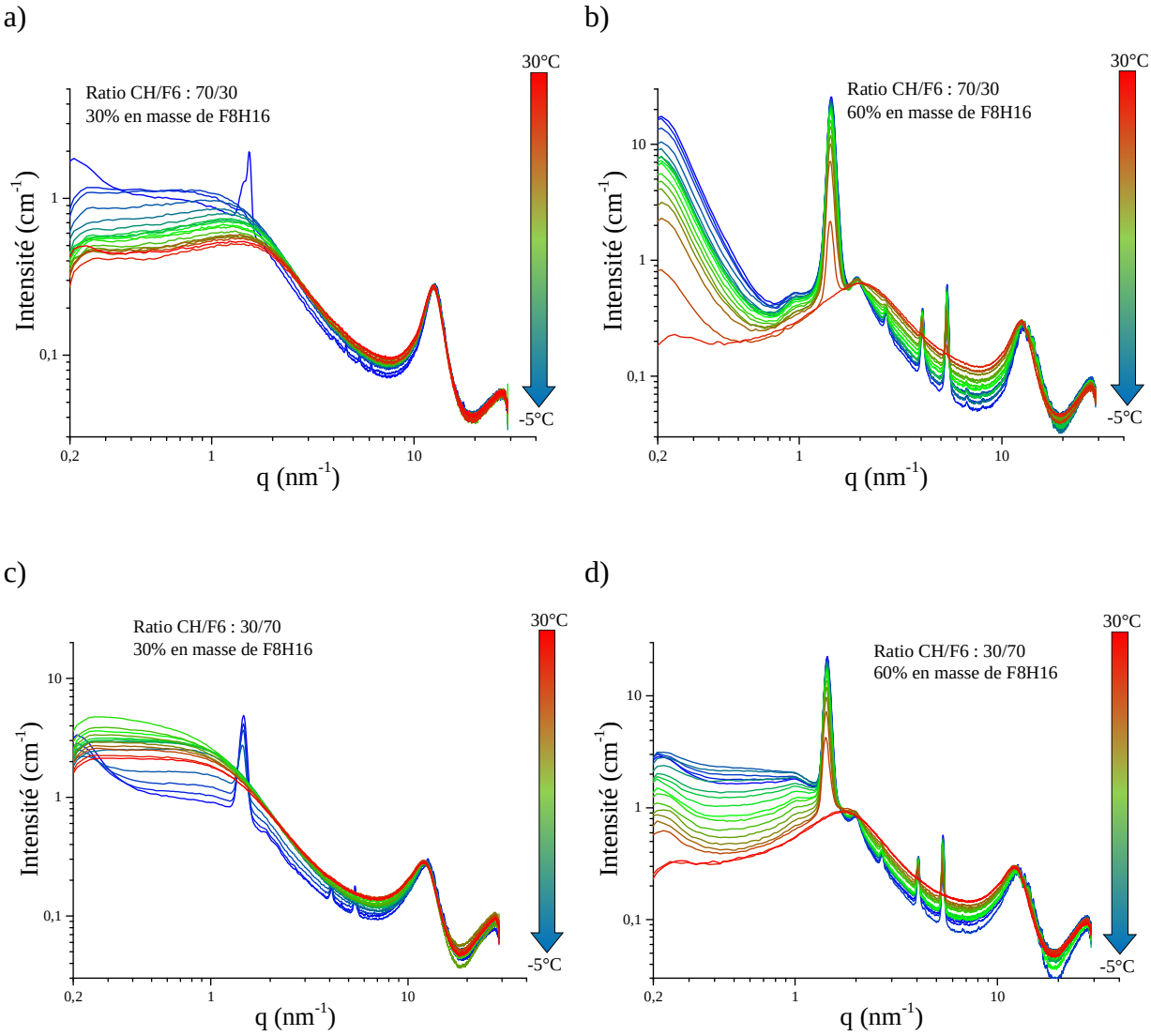


Figure 78 : Diagrammes SAXS en fonction de la température de mélanges ternaires F8H16/CH/F6 à diverses compositions : 30% (a) et 60% (b) en masse de F8H16 dans un mélanges CH/F6 de ratio massique 70/30, et 30% (c) et 60% (d) en masse de F8H16 dans un mélange CH/F6 de ratio massique 30/70

Cependant, la variation de l'intensité I_0 reste inférieure à ce que nous avions pu constater dans les résultats de J. Molina (cf. Figure 58). Nous n'avons pas été en mesure de retrouver la forte tendance à l'agrégation du F8H16 que nous cherchions à reproduire vis-à-vis d'études antérieures, et ce malgré l'exploration du diagramme ternaire F8H16/F6/CH présenté sur la Figure 77.

Nous avons tenté de comprendre les raisons ayant empêché de reproduire les résultats expérimentaux que nous recherchions, nos comparaisons et analyses ont été reportées en Annexe 6. La conclusion à laquelle nous sommes arrivés est que le composé F8H16 commercial utilisé au cours des travaux initiaux était différent du nôtre. L'origine de cette différence n'a cependant pas pu être déterminée avec précision, bien que nos soupçons soient dirigés à l'encontre soit d'une pollution du produit, soit d'un lot défectueux caractérisé par une composition chimique différente des spécifications.

Les mélanges ternaires impliquant le solvant CH avec les autres SFA ne seront pas présentés, nous avons préféré nous focaliser sur ce type de systèmes en employant directement le TSCH, comme nous le verrons dans une prochaine partie de ce chapitre (V). Néanmoins, le F8H16 n'est pas le seul SFA dont nous avons observé les capacités d'agrégation et de formation de gel dans le CH.

2°) Autres mélanges binaires : F6H10, F6H14 et F8H10 dans le CH

Les autres SFA, dont nous avons présenté les caractéristiques lorsqu'ils sont purs dans la seconde partie de ce chapitre, ont également été observés dans des mélanges impliquant le CH. Cependant, nous ne les décrirons pas de manière aussi extensive que nous venons de le faire pour le F8H16, principalement car leurs comportements respectifs sont similaires, et que notre objectif final reste l'observation de ces mélanges dans le TSCH.

Nous présenterons tout de même brièvement quelques-unes de leurs caractéristiques méritant d'être mentionnées.

2.1) Le F6H10

Dans le cas du F6H10, la gamme de températures accessibles grâce à notre cellule thermostatée ne permet pas d'observer une quelconque formation de gel ou autre structure solide dans le milieu. En phase liquide, la variation de température a peu d'impact sur les courbes de diffusion, comme l'illustre la faible variation d'intensité sur la Figure 79. Par rapport à nos précédentes analyses sur le F8H16, nous pouvons qualitativement indiquer que l'équilibre entre monomères et petit agrégats varie vers une légère augmentation du nombre d'agrégats lorsque la température diminue. Enfin comme pour le F8H16, les interactions entre objets augmentent avec la concentration.

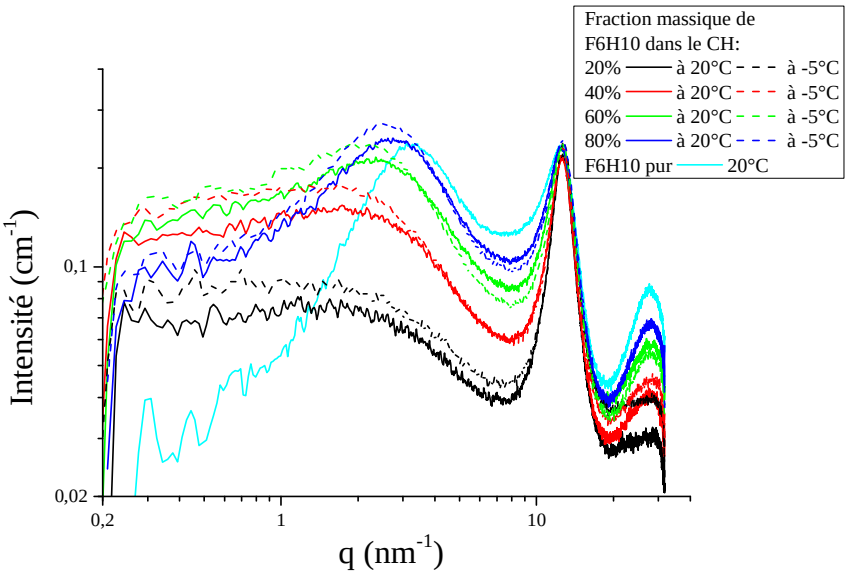


Figure 79 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H10/CH de différentes compositions à l'état liquide, à 20 et -5°C. Le diagramme SAXS du F6H10 pur liquide à 20°C est également représenté pour comparaison.

2.2) Le F6H14

La transition liquide/gel dans le système F6H14 dans le CH n'est atteignable qu'aux fractions supérieures à 20% en masse, et pour des températures très basses. Dans la phase liquide, le comportement structural est similaire à celui du F6H10 ou F8H16, comme l'on peut le constater sur la Figure 80.

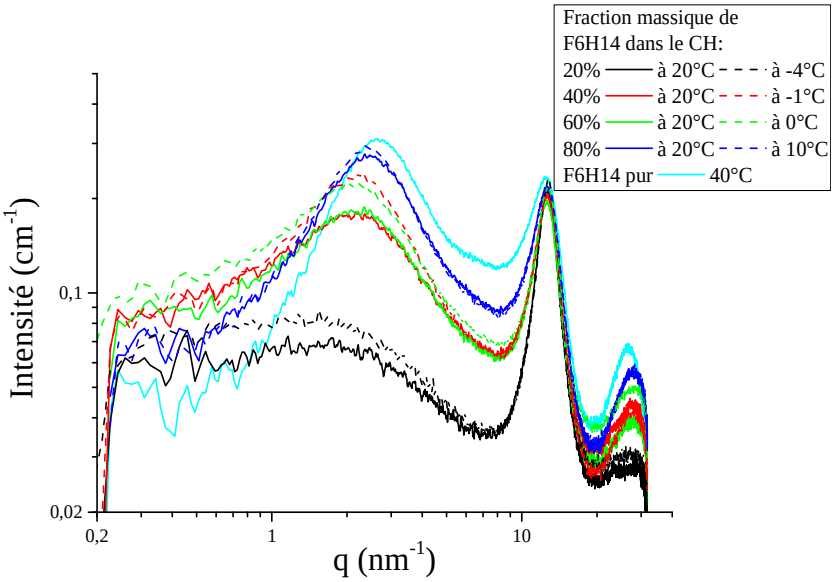


Figure 80 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H14/CH de différentes compositions à l'état liquide, à 20°C et avant la gélification du milieu. Le diagramme SAXS du F6H14 pur liquide à 40°C est également représenté pour comparaison.

Concernant la phase solide du F6H14, lorsque que la concentration en SFA est assez importante pour permettre d'observer la cristallisation, les positions des pics sont très proches de celles déjà relevées dans le cas du F6H14 pur, comme le montre la Figure 81. Il semble donc n'y avoir aucune modification dans les paramètres de maille de la structure lamellaire oblique lors de la formation du gel.

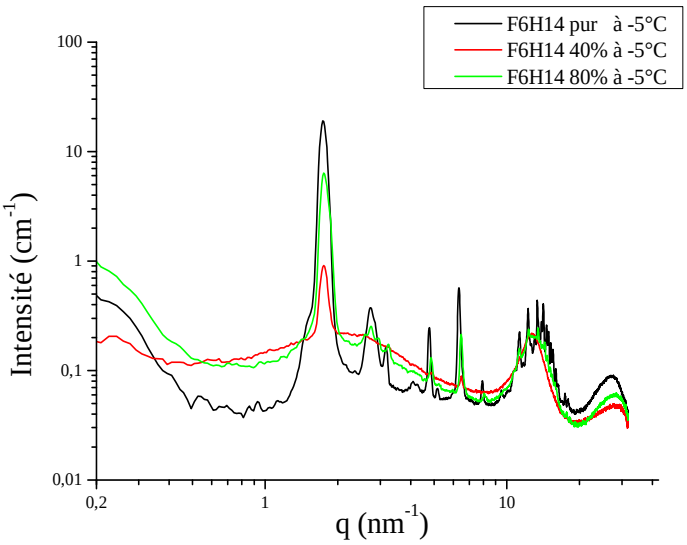


Figure 81 : Diagrammes SAXS des états gels et solide de mélanges F6H14/CH et F6H14 pur à -5°C.

2.3) Le F8H10

Comme pour le F6H14, nous n'avons pu observer la transition liquide/gel du F8H10 dans le CH que pour de fortes concentrations en SFA, supérieures à 40% en masse. Cependant la transition vers le gel de F8H10 présente un comportement différent des autres SFA lors de la cristallisation. En phase liquide, le comportement observé est proche de celui des autres SFA déjà décrits, mais l'agrégation du F8H10 semble plus importante que précédemment aux faibles teneurs en SFA lorsque la température évolue, comme le montre la Figure 82.

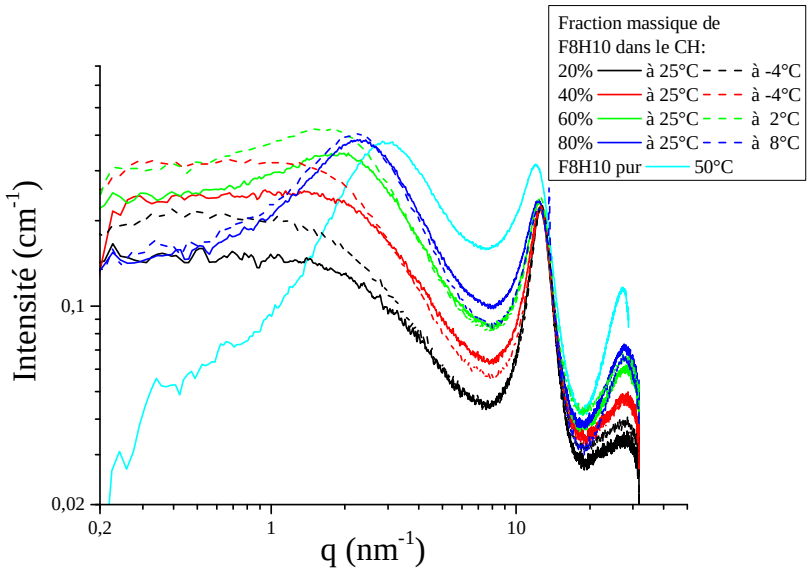


Figure 82 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10/CH de différentes compositions à l'état liquide, à 25°C et avant la gélification du milieu. Le diagramme SAXS du F8H10 pur liquide à 50°C est également représenté pour comparaison.

Il est intéressant de noter que la bosse de corrélation marquant les interactions entre objets diffusants dans le milieu apparait ici à fraction de SFA ajoutée bien plus importante que dans le cas du F8H16. Ce sont donc bien les parties hydrogénées en H16, plus longues que les H10 du F8H10, qui provoquent des interactions, et donc justifient les précédentes distances de corrélations supérieures aux tailles des objets cylindriques considérés.

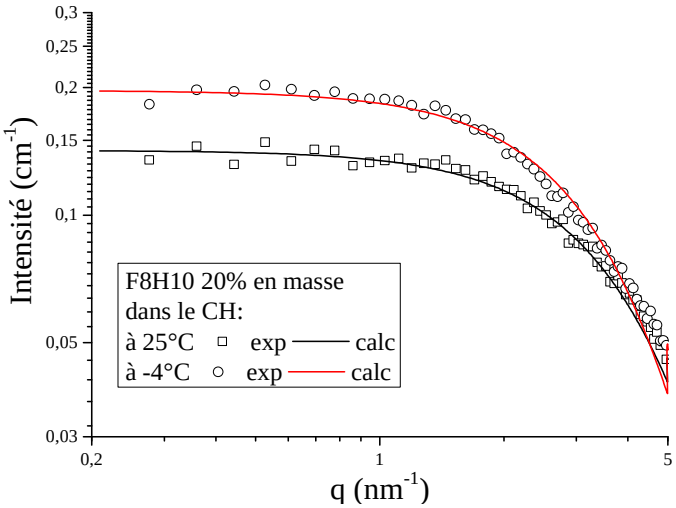


Figure 83 : Diagrammes SAXS expérimentaux et calculés pour un échantillon de F8H10 à 20% massique dans le CH à -4 et 25°C simulés par des objets cylindriques.

Enfin il est également notable que le modèle de petits cylindres dispersés dans le milieu s'applique parfaitement aux têtes fluorées de F8H10 comme le démontre la Figure 83.

A 25°C, ces simulations impliquent des cylindres de 0,3 nm de rayon pour 1,2 nm de long, $\Delta\rho$ est fixé à $8,06*10^{10}$ cm^{-2} et N vaut $1,9*10^{-22}$ pour un N_{th} de $1,8*10^{-22}$. Ces résultats confirment l'existence des F8H10 sous forme monomérique. A -4°C, le modèle considère un début d'agrégation avec des objets équivalents à des trimères cylindriques de 0,55 nm de rayon et 1,2 nm de long pour $N = 0,1*10^{-22}$ coexistant avec des monomères dont le N est de $1,5*10^{-22}$. Nous sommes donc en mesure de retrouver le modèle d'agrégation précédemment décrit pour les mélanges F8H16/CH avec les mélanges F8H10/CH.

Lorsque la quantité de F8H10 dans le CH est suffisante pour observer la formation du gel, les pics sont beaucoup mieux définis que lorsque le SFA est pur. Dans le cas du F8H10 pur, nous avions observé la formation successive de deux phases solides. A haute température, les pics de Bragg étaient indexables selon une maille lamellaire simple. A basse température, la structure de la maille était modifiée mais les pics n'étaient pas assez bien résolus pour être indexés.

Avec le mélange binaire F8H10/CH contenant 80% en masse de SFA, les premiers pics de Bragg du système apparaissent vers 8°C. La première structure formée correspond toujours à une maille lamellaire simple dont les pics d10 et d20 peuvent respectivement être indexés à 2,45 et 4,85 nm^{-1}, soit une différence de l'ordre de 0,05 nm^{-1} sur la position du pic d10 par rapport au SFA pur, probablement due à une intercalation du CH en faible quantité dans la structure. A partir de 4°C, une seconde structure, plus complexe, apparait sur le diagramme SAXS du mélange F8H10/CH concentré à 80% en masse.

La superposition des pics de Bragg de ce mélange avec ceux du F8H10 pur, présentée sur la Figure 84, montre une bonne corrélation, à haute comme à basse température : les structures formées semblent donc identiques.

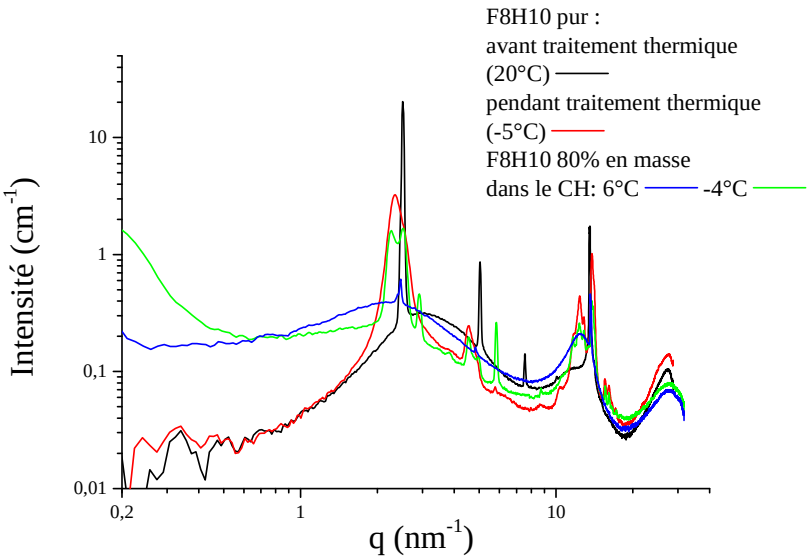


Figure 84 : Comparaison des diagrammes SAXS du F8H10 pur à l'état solide et d'un mélange contenant 80% en masse de F8H10 dans le CH à l'état de gel.

En comparant la position de ces pics dans le gel à 80% de F8H10 et dans le F8H10 pur, nous avons donc pu identifier la symétrie de la maille cristalline à basse température. En dessous de

la température de transition solide/solide, l'intensité du pic principal à haute température diminue et de nouveaux pics apparaissent. Comme dans le cas des autres SFA, nous nous sommes basés sur un modèle de maille lamellaire oblique pour indexer les pics de la phase à basse température dans le Tableau 10.

Indice de Miller h et k	Position du pic q (nm^{-1})	Paramètres de maille calculés	
d-11	2,27	γ en °	130,7-131
d10	2,52	a (nm)	3,29-3,30
d01	2,9	b (nm)	2,86-2,87
d-21	3,87		
d-12 (d-22)	4,53		
d11	4,93		
d02	5,81		
d03	8,66		

Tableau 10 : Indexation des pics de Bragg dans une maille lamellaire oblique à partir du diagramme SAXS de F8H10 80% en masse dans le CH, à -4°C, avec les indices de Miller h et k, et les paramètres de maille associés a, b et γ.

Le passage vers la phase gel basse température entraine une réorganisation quasi homogène de la structure dans toutes les directions contrairement à la direction préférentielle affichée à haute température. Les diagrammes 2D de diffusion (Figure 85) mettent en évidence ce phénomène, et sont comparables à ceux exposés précédemment pour le F8H10 pur.

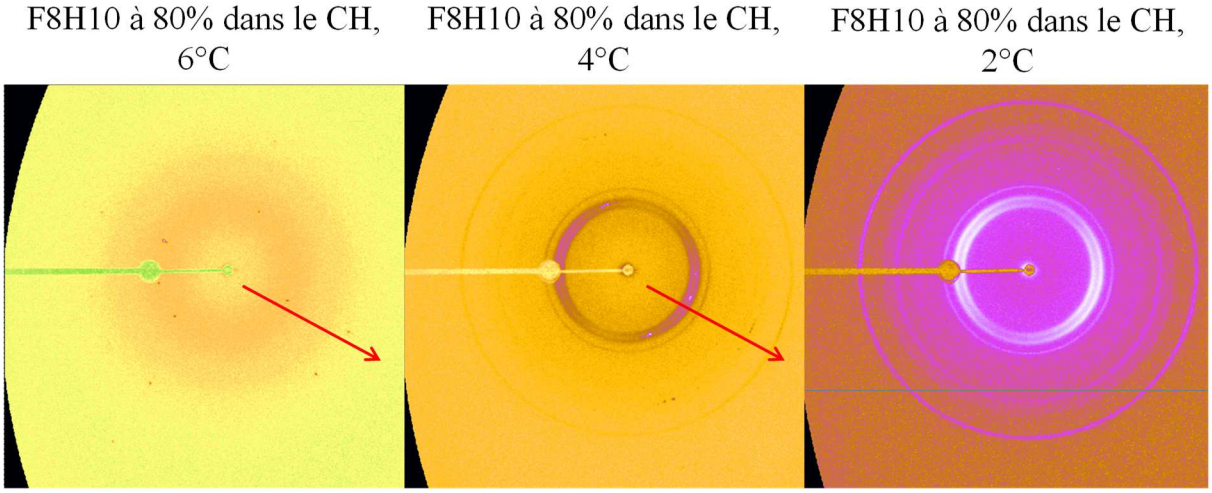


Figure 85 : Diagrammes de diffusions en 2D de l'échantillon contenant 80% en masse de F8H10 dans le CH lors de la transition de phase gel/gel à 6, 4 et 2°C.

Les cercles observables sur les diagrammes de diffusion en 2D à 2°C indiquent une répartition de la maille dans quasi toutes les directions de l'espace au sein du milieu. La disparition progressive des points de diffusion plus intenses entre 6 et 2°C semble désigner une disparition de la maille lamellaire simple au profit du système oblique.

La présence du solvant dans le milieu explique la possibilité d'observer une transition de phase solide/solide mieux définie dans le cas du binaire F8H10/CH à 80%. Lorsque le F8H10 est pur, les H10 n'ont pas assez de libertés de mouvement pour pouvoir se réorganiser à leur guise dans le milieu à cause de la prédominance des F8. Lorsque l'on ajoute du CH, la

fraction, même minoritaire, de solvant capable de s'insérer entres les chaines hydrogénées permet alors au H10 de se mouvoir, et donc d'atteindre plus facilement la conformation en lamelles obliques.

3°) Conclusions

L'étude de l'organisation et de l'agrégation des SFA F8H16, F8H10, F6H10 et F6H14 dans le CH nous a permis de collecter une première série de données intéressantes en vue de la poursuite de notre étude.

Tout d'abord, nous avons pu démontrer la capacité de cette gamme de SFA à former des mélanges homogènes dans le solvant CH en toutes proportions, et à toute température, permettant au milieu d'exister à l'état liquide. Dans cet état, nous avons également été en mesure de retracer l'allure des diagrammes SAXS expérimentaux par le calcul pour des mélanges binaires F8H16/CH, et d'approximer le schéma d'agrégation des SFA dans ce solvant, mais aussi dans le F6. Ce modèle d'agrégation a également pu être confirmé dans le cas d'un mélange F8H10/CH. Ces données nous ont donc permis de tracer les premières lignes d'un modèle commun, que nous souhaitons désormais appliquer au cas de mélanges binaires impliquant SFA et TSCH.

Dans ce modèle, les têtes fluorées de ces molécules amphiphiles particulières s'agrègent sous forme de petits objets cylindriques dispersés dans le CH, mais coexistent toujours avec des monomères présents en majorité. Au contraire dans le F6, les agrégats sont formés par les queues hydrogénées des molécules, et consomment la quasi-totalité des monomères pour former de plus gros objets. Nous avons également constaté que ces objets saturent rapidement le milieu et se retrouvent forcés à interagir entre eux, causant l'apparition d'une bosse de corrélation sur les profils SAXS. Dans le CH, ces interactions sont fortement liées aux longueurs des chaines aliphatiques des SFA, qui déterminent la distance moyenne entre les objets. Enfin, au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de SFA dans le système, l'allure des diagrammes SAXS se rapproche logiquement du comportement observé précédemment dans le cas des SFA purs.

Néanmoins, nous n'avons pas été en mesure de reproduire une partie des données expérimentales ayant permis la naissance de ce projet, qui projetait entre autres une mésostructuration du gel. Cette impossibilité technique à retrouver les résultats obtenus lors du stage de J. Molina en 2011 est très probablement due à une différence entre les produits employés à l'époque et ceux en notre possession (cf. Annexe 6)

Enfin concernant les structures solides formées par les SFA lorsque le milieu passe de l'état de liquide à celui de gel, nous n'avons pu constater qu'un faible impact du solvant sur les positions des pics de Bragg observés en SAXS. Il semblerait donc que seule une faible quantité de solvant CH soit en mesure de s'intégrer entre les lamelles de SFA. L'impact principal de cette insertion n'est par conséquent pas un gonflement des lamelles comme nous l'espérions, mais une facilitation du mouvement des SFA pour se réarranger entre eux au sein de la structure formée. Cet impact sur la cristallisation des SFA est particulièrement visible aux grands angles sur les diagrammes SAXS, où l'évolution de l'organisation intermoléculaire du F8H16 peut être observée. Il semble donc que le solvant ne s'intercale pas

entre les lamelles, mais entre les molécules de SFA, entrainant peu de modifications sur la structure lamellaire oblique.

Nous allons maintenant comparer ces résultats obtenus dans le CH, considérés comme des modèles, avec ceux obtenus dans le TSCH.

IV) Mélanges binaires de SFA dans le TSCH

Dans la partie précédente, nous avons décrit le comportement de certains SFA dans un solvant modèle pour simuler le TSCH, et dans le F6. Nous allons désormais comparer ces résultats avec le comportement des SFA en présence de TSCH dans des mélanges binaires SFA/TSCH d'une part, mais également dans des mélanges ternaires SFA/TSCH/F6 dont nous avons exploré quelques points sur le diagramme ternaire. (Les correspondances fractions massiques vers fractions molaires et volumiques sont données en Annexe 12)

1°) Mélange binaire F8H16/TSCH

La première étape de cette partie de nos travaux a été de déterminer la solubilité du F8H16 dans le TSCH, puis d'en reporter les résultats dans le diagramme de phases binaire, représenté Figure 86.

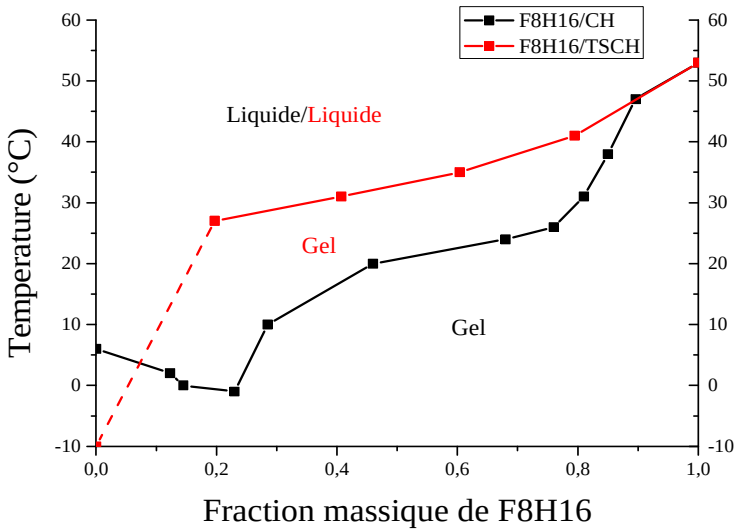


Figure 86 : Diagrammes de phases binaires F8H16/TSCH et F8H16/CH

Il apparait que le TSCH et le F8H16 sont miscibles sur toute la gamme de concentration étudiée. Lorsque la température est assez élevée, le mélange F8H16/TSCH se présente sous la forme d'un liquide monophasique translucide. Puis lorsque la température diminue, les SFA forment un gel blanchâtre, comme dans le cas des mélanges F8H16/CH. Notons toutefois que le point de fusion du TSCH pur est donné à -10°C par le fournisseur, Gelest. Néanmoins nous avons pu observer la cristallisation de ce composé à des températures supérieures dans nos conditions de stockage au réfrigérateur (4-5°C). Nous avons conclu de nos observations que la cristallisation du TSCH dans ces conditions est cinétiquement longue (plusieurs heures). La

Figure 87 montre la formation du réseau solide du gel de F8H16 (20% en masse) dans le TSCH.

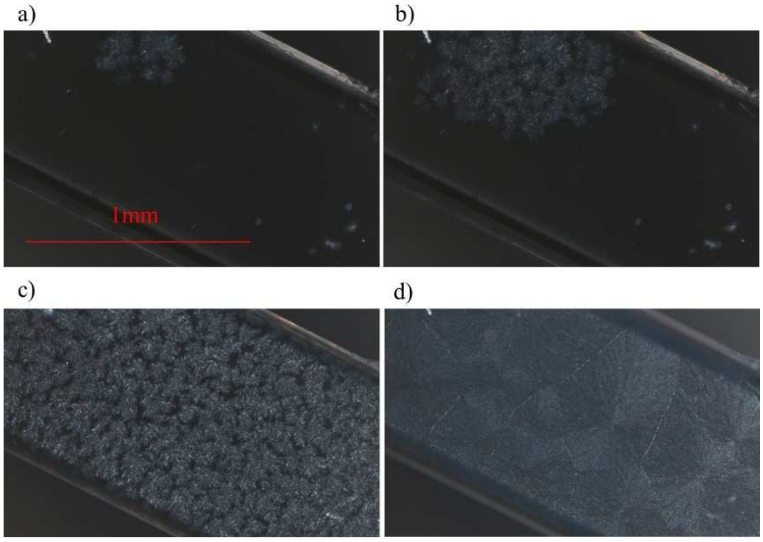


Figure 87 : Suivi de la formation du gel contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH par microscopie optique avec polariseurs croisés aux premiers instants (a, b, c) et après une période de repos d).

La Figure 87 (a, b et c) montre bien qu'à partir du point de nucléation, le squelette solide du gel croît sous forme de sphérulites dans toutes les directions pour piéger le solvant encore liquide. La Figure 87 d montre bien les bordures entre les différents domaines où les sphérulites ont grandi [115].

La comparaison des diagrammes de phases F8H16/TSCH et F8H16/CH met également en lumière une différence de comportement. Les températures de transitions d'état liquide/gel sont plus élevées dans le cas du TSCH que dans le cas du CH. Ce phénomène est très probablement lié aux différences d'affinités mises en jeux dans le milieu, la présence d'atomes de silicium dans le TSCH diminue l'affinité des chaines hydrogénées par rapport au CH ne contenant que des atomes de carbone. Il faut donc augmenter davantage la température pour dissocier les agrégats de SFA dans le cas où le solvant est le TCSH.

1.1) État liquide

A l'état liquide, nous constatons sur la Figure 88 ci-dessous qu'un facteur de structure apparait progressivement lorsque le milieu devient concentré, comme dans le cas de notre système modèle. Le déplacement vers les grands vecteurs de diffusion du maximum du facteur de structure est cohérent avec une diminution de l'espace entre les objets au fur et à mesure de l'ajout de F8H16. Les objets diffusants sont de plus en plus nombreux et sont par conséquent forcés d'interagir. La modification du facteur de forme en fonction de la diminution de la température avait elle aussi été observée plus tôt dans le CH pour les fortes concentrations en SFA. Dans le TSCH, un phénomène similaire est visible pour de plus faibles concentrations comme le montrent les diagrammes SAXS du mélange contenant 20% en masse de F8H16. Il semblerait donc que le TSCH facilite l'agrégation des SFA par rapport au CH. Nous nous sommes focalisés sur cette composition particulière afin d'estimer l'agrégation dans le milieu, notamment via la simulation des données expérimentales. A partir de ces simulations, nous souhaitons anticiper la formation d'objets dans le TSCH pouvant

ensuite créer une porosité dans le pTSCH, puis un SiC, comme nous le verrons dans le troisième chapitre. Néanmoins, nous limiterons ici le recours aux simulations à quelques cas particuliers, plutôt qu'à une application systématique.

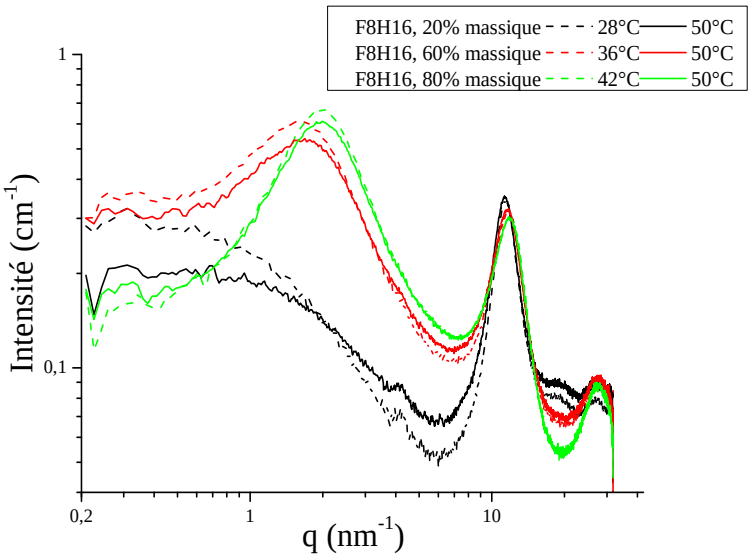


Figure 88 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H16/TSCH à l'état liquide à température proche de la transition liquide/gel (pointillés) et à 50°C (ligne pleines) pour différentes compositions

L'observation de l'évolution des diagrammes SAXS de mélanges F8H16/TSCH en fonction de la température confirme la réduction de l'affinité entre SFA et TSCH par rapport au CH. En effet, dans les échantillons relativement peu concentrés en F8H16, nous n'avions pu constater que peu ou pas d'augmentation de l'agrégation dans le milieu lors de la décroissance en température. Or dans le cas du TSCH, dès 20% en masse de F8H16 dans le milieu (soit 4,8% en molaire dans le TSCH, notons que la même fraction massique de F8H16 représente 3,2% molaire dans le CH), l'intensité du signal en SAXS augmente progressivement au fur et à mesure de la diminution de la température, indiquant une augmentation de la taille des objets dans l'échantillon comme le montre la Figure 89.

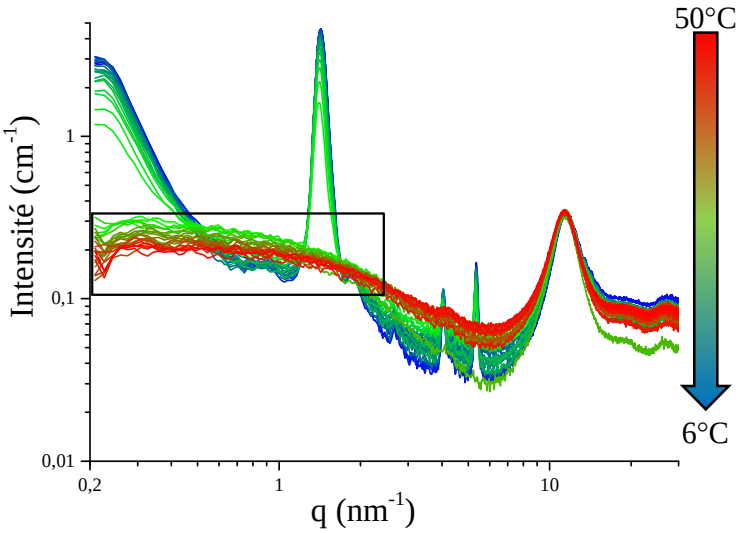


Figure 89 : Evolution des diagrammes SAXS d'un mélange contenant 20% en masse F8H16 dans le TSCH en fonction de la température. L'encadré noir indique la zone du diagramme où se constate une augmentation de l'intensité du signal décrite dans le texte.

Il est également particulièrement intéressant de noter l'absence apparente de facteur de structure sur les diagrammes SAXS ci-dessus, alors que pour une fraction molaire équivalente dans le CH, le facteur de forme était déformé par un facteur de structure. Cette particularité conforte notre hypothèse d'affinité réduite entre F8H16 et TSCH : les objets formés dans le milieu sont plus volumineux, impliquant donc plus de SFA et limitant ainsi les possibilités d'interactions des objets, dispersés et maintenus à distance par le solvant entre eux. Comme précédemment, nous avons tenté de retrouver par le calcul l'allure de nos données expérimentales, afin d'estimer la taille et la forme de ces objets.

Les densités de longueur de diffusion du TSCH ($8{,}3*10^{10}$ cm^{-2}) et de la queue hydrogénée H16 du SFA ($7{,}97*10^{10}$ cm^{-2}) sont assez proches pour que nous les considérions toutes deux comme appartenant au solvant. Les entités responsables de la diffusion des rayons X sont donc les têtes fluorées des SFA. Concernant les autres paramètres et hypothèses nécessaires à la simulation des données expérimentales, nous nous appuierons sur les données définies dans la troisième partie de ce chapitre, consacrée au binaires SFA/CH.

La Figure 90 représente les données expérimentales et simulées pour un échantillon contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH à différentes températures.

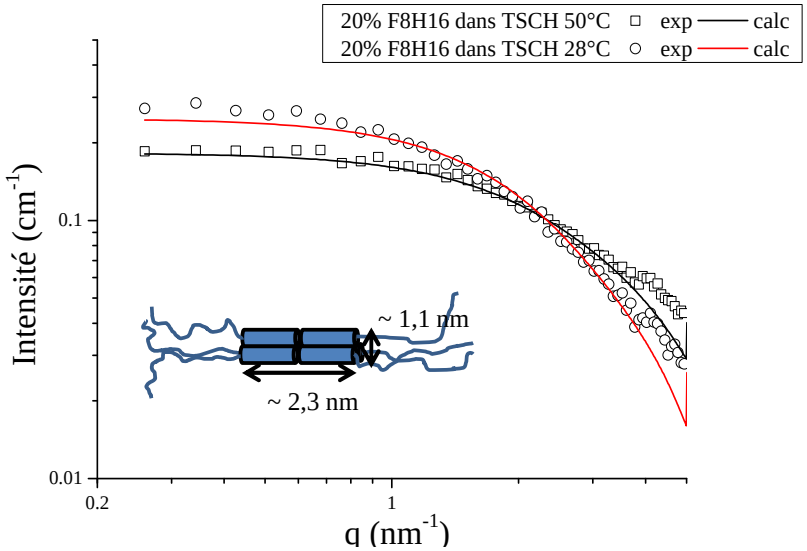


Figure 90 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH à 28 et 50°C. Le schéma représente les objets de types hexamères contribuant à la diffusion selon les calculs.

	T (°C)	Objets	N ($*10^{-24}$)	R (nm)	L (nm)	Δρ (cm^{-2})
F8H16, 20% en masse (Nth = 177 $*10^{-24}$)	50°C	mono	140	0,3	1,2	7,34E+10
		hexa	5	0,5	2,4	
	28°C	mono	30	0,3	1,2	
		hexa	12	0,5	2,4	

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des paramètres employés pour simuler les données expérimentales de l'échantillon contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH. Les abréviations « mono » et « hexa » désignent respectivement les objets de type monomères et hexamères formés par les F8H16.

Deux contributions d'objets cylindriques de taille différente, répertoriés dans le Tableau 11, sont nécessaires pour obtenir ces résultats. Tout d'abord à 50°C, une partie des F8H16 est toujours présente sous forme de monomères dans le milieu et représente la majorité des

espèces diffusantes. Cependant pour parvenir à reproduire ces données par le calcul, la contribution d'une seconde espèce, minoritaire à 50°C a été ajoutée au calcul. Contrairement au cas du CH où nous observions des trimères de F8H16 dans le milieu, l'allure du diagramme SAXS indique une tendance à la formation d'objets plus longs dans le TSCH. La Figure 90 représente l'un de ces objets tels que nous les avons imaginés. Composés de six F8H16, ils correspondent à l'agrégation face à face de deux trimères tels que nous les avions décrits précédemment. Lorsque la température diminue à 28°C, juste avant l'apparition des premiers pics de Bragg, les simulations indiquent que la quantité de monomères contribuant à la diffusion dans le milieu diminue au profit d'une augmentation du nombre d'hexamères, ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'agrégation telle que nous la supposions.

Bien que la précision de ces calculs ne se veuille pas parfaite, nous sommes en mesures de proposer un schéma cohérent des mécanismes régissant le comportement du F8H16 dans le TSCH.

1.2) Impact de la température

L'impact de la rampe de température sur le comportement d'un échantillon contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH a également été étudié. Nous avions observé dans le cas des lots de F8H16 défectueux que la vitesse à laquelle l'échantillon était refroidi pouvait impacter son comportement (voir Annexe 6). Nous avons ici tenté de vérifier l'existence de cet effet sur nos lots de F8H16 dans le TSCH. Les diagrammes tracés sur la Figure 91 représentent un même échantillon soumis à trois traitements thermiques différents : une trempe, pendant laquelle l'échantillon est porté de 35°C à -5°C sans transition, et deux rampes de température décroissante de 0,5 et 1°C/h.

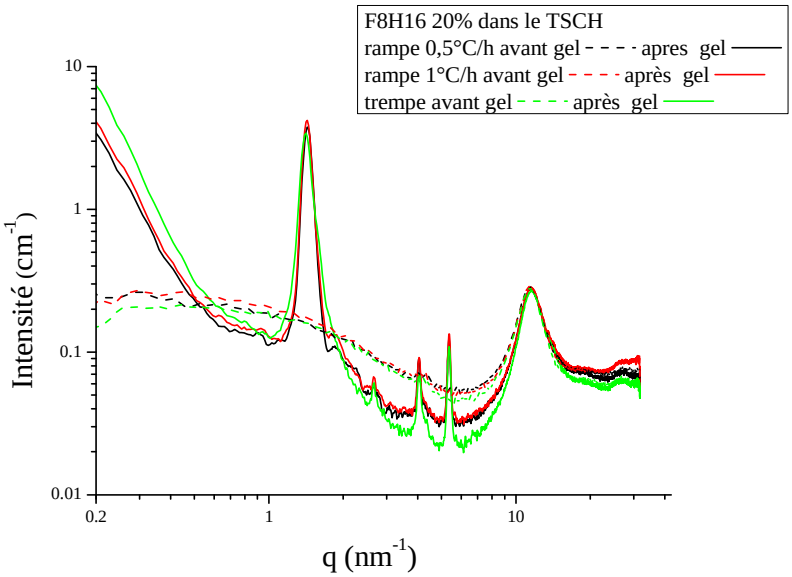


Figure 91 : Diagrammes SAXS de mélanges contenant 20% en masse de F8H16 dans le TSCH avant et après différents traitements thermiques

Il apparait que l'impact de la vitesse de refroidissement n'est plus aussi visible. A l'état liquide, le facteur de forme des objets diffusants n'est pas modifié en fonction de la rapidité avec laquelle la température de transition d'état est atteinte. L'agrégation des F8H16 n'est donc pas impactée. De même à l'état solide, la position et le nombre des pics de Bragg entre

les rampes de température sont identiques. Cependant, une légère différence apparait dans le cas de l'échantillon trempé, qui présente moins de pics de Bragg. A cause de la rapidité du changement de température, il est possible que les SFA n'aient pas pu se réorganiser correctement lors du changement d'état, entrainant la formation de pics de structure moins bien résolus. Au vu du comportement du F8H16 pur lorsqu'il est laissé au repos, il est raisonnable d'envisager que la structure continuera à évoluer dans le système afin de trouver un état d'équilibre, et présentera en définitive les pics absents.

1.3) État solide

L'étude préliminaire du F8H16 dans le CH nous avait permis de constater peu ou pas de modifications de la structure formée lorsque le milieu devient un gel. Les pics de Bragg relevés sur les diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H16/TSCH à diverses concentrations sont comparés à ceux du SFA pur et des précédents mélanges F8H16/CH. La Figure 92 regroupe ces informations :

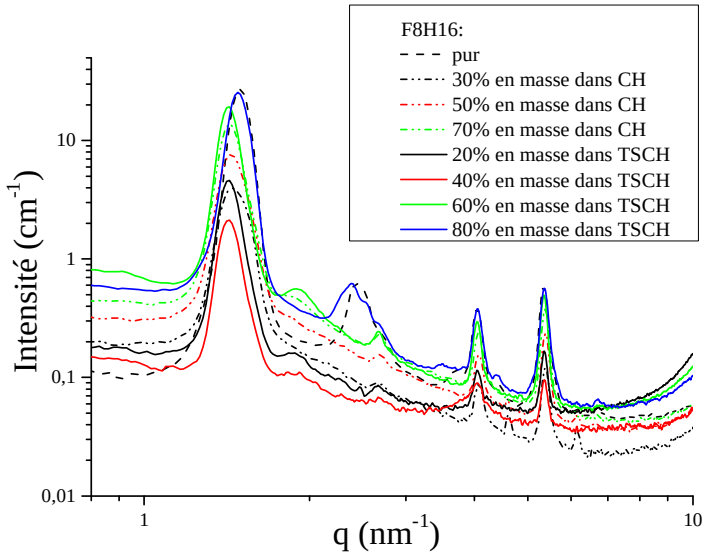


Figure 92 : Comparaisons des diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H16 dans le TSCH (ligne pleines) et CH (pointillés) à l'état de gels pour différentes compositions.

La ressemblance entre les diagrammes SAXS du F8H16 dans le TSCH et dans le CH est frappante. Les similitudes entre les positions des pics selon les différents solvants, mais également vis à vis du F8H16 pur indiquent que la structure formée correspond au même modèle de lamelles obliques que nous avions décrit. Pour la gamme de concentrations allant de 20 à 60 % en masse de F8H16 dans le TSCH, la position du pic principal est très proche de ce que nous avions observé dans le cas du CH. Le peu de variation discernable sur la position du principal pic de Bragg aux alentours de 1,42 nm^{-1} indique que cette fois encore, très peu de solvant est capable de s'insérer entre les lamelles de F8H16 qui forment le gel. Lorsque la concentration de F8H16 dépasse cette gamme, comme dans l'exemple à 80% massique, l'allure du diagramme se rapproche clairement de celle du F8H16 pur. Il devient alors raisonnable de supposer que le TSCH est totalement exclu du squelette solide de SFA lorsque le gel se forme dans de telles proportions de F8H16.

En guise de conclusion préliminaire, il apparait donc que le TSCH présentant moins d'affinité avec les SFA, les objets formés à l'état liquide soient potentiellement plus gros que dans le CH. Concernant la formation du gel, la structure des lamelles formant le squelette ne semble pas être impactée par le changement de solvant. Néanmoins, le domaine d'existence du gel en fonction de la température se trouve rehaussé de quelques degrés. Ce dernier phénomène n'est pas sans importance, le F8H16 a en effet été l'objet d'une attention particulière pour sa capacité à former un gel dans le CH à assez haute température, ce qui n'était pas toujours le cas des autres SFA étudiés. Nous nous attendons donc à ce que les observations sur les autres mélanges SFA/TSCH soient du même acabit, et nous permettent de déterminer de nouvelles zones d'intérêt dans les diagrammes de phases binaires dans l'optique finale d'obtenir des SiC poreux.

2°) Mélange binaire F8H10/TSCH

Le suivi des températures de transition liquide/gel du F8H10 dans le TSCH nous a permis de tracer le diagramme de phases binaire en fonction de la température pour ces composés. En effet, par rapport à nos expériences dans le CH, les températures de transitions liquide/gel sont ici nettement supérieures. Nous avons également pu différencier le domaine d'existence des deux types de structures que nous observions en SAXS : d'une part la structure lamellaire simple, observable à haute température, et d'autre part la structure lamellaire oblique qui apparait suite à une transformation de type solide/solide, ou plus précisément dans notre cas, gel/gel. Le diagramme de phase binaire F8H10/TSCH tracé en accord avec ces observations est reporté dans la Figure 93.

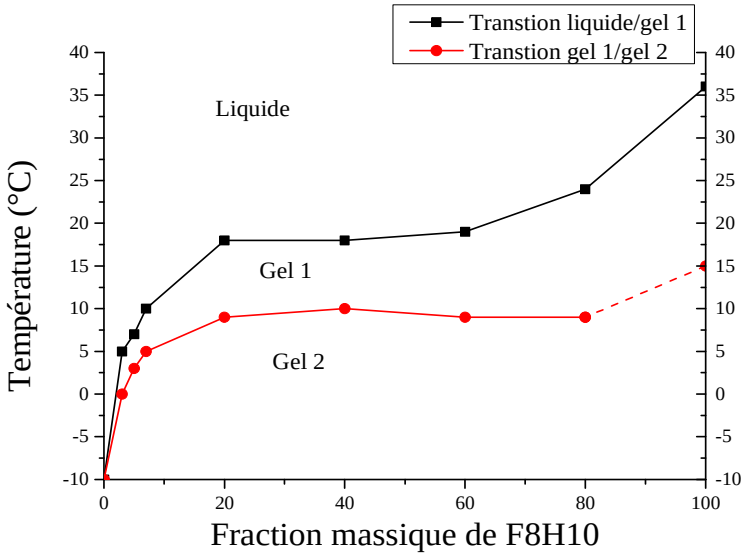
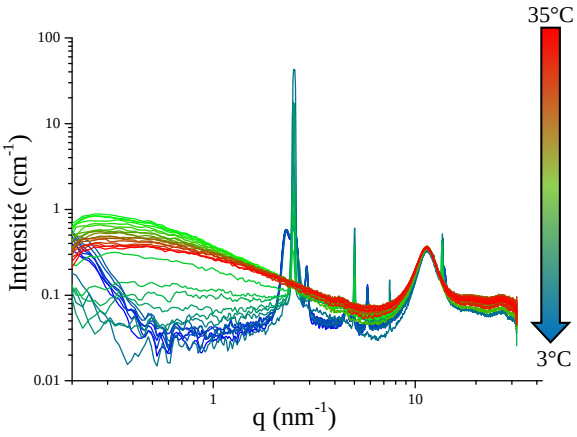


Figure 93 : Diagramme de phases binaire F8H10/TSCH représentant les transitions de phases liquide/gel 1 (ligne noire) et gel 1/gel 2 (ligne rouge). Le point de transition solide/solide du F8H10 pur à 15°C provient de données DSC de la littérature [110].

La Figure 94 a représente une série typique de diagrammes SAXS d'un mélange F8H10/TSCH contenant 20% en masse de F8H10 recueillis au cours du suivi de l'évolution du milieu en fonction de la température. Les variations dans l'allure des courbes nous ont permis d'identifier les différentes zones du diagramme binaire. Nous avons également suivi

l'évolution en fonction de la température de cet échantillon dans le TSCH par microscopie optique. Les images obtenues sans filtres et entre polariseurs croisés sont reportées dans la Figure 94 b.

a)



b)

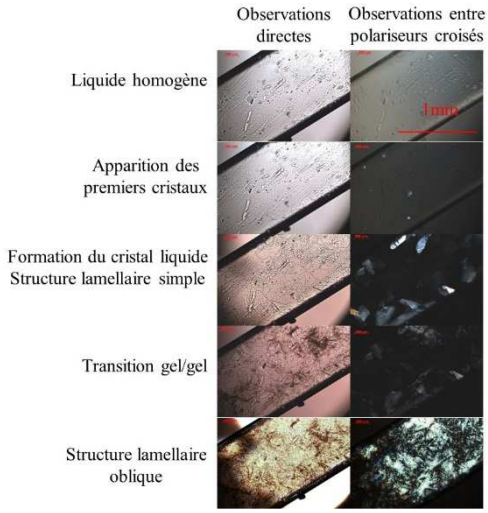


Figure 94 : Evolution des diagrammes SAXS d'un mélange contenant 20% en masse de F8H10 dans le TSCH en fonction de la température (a) et cliché au microscope optique grossi 10 fois de ce même mélange à différentes étapes de transitions (b)

Les diagrammes du même type que celui représenté ci-dessus en guise d'exemple, fournissent de nombreuses informations sur le comportement du F8H10 dans le TSCH. Nous les avons découpés en trois parties distinctes, correspondant aux références liquides, gel 1 et gel 2 représentées sur la Figure 93. Chacune des transitions d'états précédemment citées peuvent être corrélées à une modification visuelle de l'échantillon sur ces clichés. L'étape que nous avons nommée gel 1 correspond à une phase cristal liquide smectique, alors que le gel 2 peut être assimilé à une cristallisation en 3 dimensions selon des lamelles [109], [110], [115].

Les phénomènes décrits ci-dessus ont déjà été observé dans le CH, mais dans le cas du TSCH, ils sont amplifiés, et nous permettent des observations plus précises, en particulier concernant la formation du gel.

2.1) L'état liquide

Dans un premier temps, nous constatons une forte augmentation de l'intensité aux petits vecteurs de diffusion lorsque la température diminue, indiquant un phénomène d'agrégation des SFA dans le milieu bien plus marqué que ce que nous avions observé dans le CH comme on peut le constater sur la Figure 95 ci-après.

Les échantillons composés de 20 et 40% en masse de F8H10 présentent l'augmentation d'intensité la plus marqué. Nous nous attendons à ce que la taille des objets diffusants subisse une croissance brutale au cours de la diminution de la température afin de justifier ces observations.

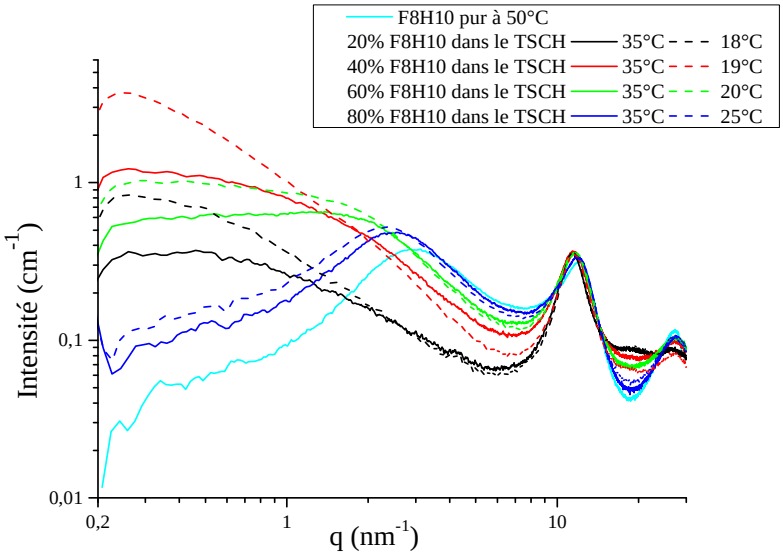


Figure 95 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10/TSCH à l'état liquide à des températures proches de la transition liquide/gel (pointillés) et à 35°C (ligne pleines) pour différentes compositions.

Afin de mieux appréhender le phénomène d'agrégation du F8H10, nous avons encore une fois eu recours au système de simulation des données par le logiciel SASfit. Les hypothèses concernant la taille des têtes fluorées ainsi que le contraste électronique n'ont pas été modifiées. Afin de simplifier nos recherches, nous nous sommes focalisés sur deux échantillons en particulier. Tout d'abord un mélange de 7% en masse de F8H10 dans le TSCH, que nous supposons assez dilué pour être en mesure d'observer les cylindres de F8 à l'état de monomère. Puis l'échantillon à 20% massique de F8H10 dont nous avons déjà décrit les diagrammes SAXS ainsi que les clichés en microscopie optique Figure 94. Ces deux échantillons présentent un avantage majeur pour les simulations : le facteur de forme visible sur les diagrammes SAXS ne semble pas être modifié par un facteur de structure. Par conséquent, déterminer la nature des objets diffusants par leurs contributions au signal SAXS devrait être plus aisé. Ces résultats sont résumés dans la Figure 96.

a) b)

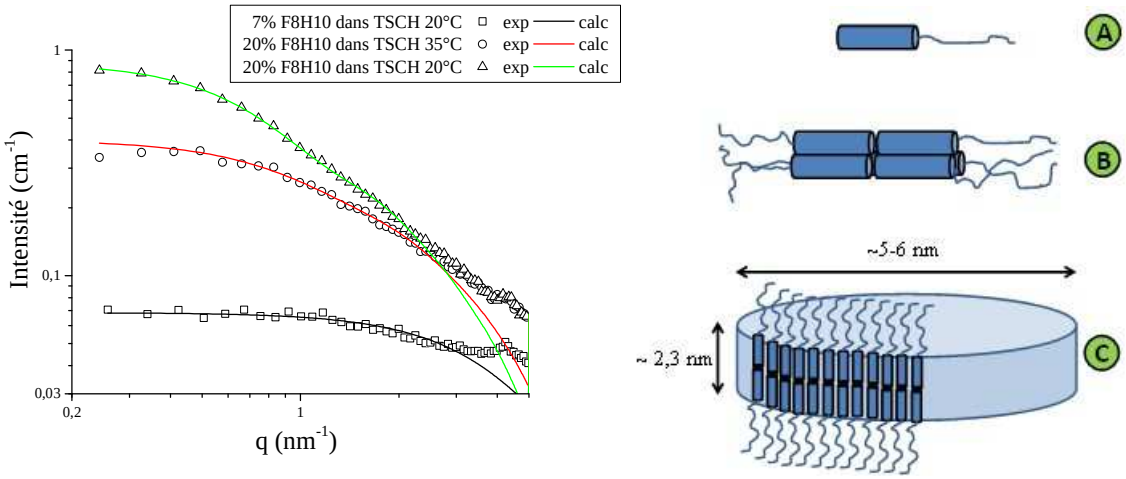


Figure 96 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 7 et 20% en masse de F8H10 dans le TSCH (a) et schémas des objets A (monomères), B (hexamères) et C (disques) contribuant à la diffusion (b).

Echantillons et N_{th} ($*10^{-24}$)	Objets	N ($*10^{-24}$)	R (nm)	L (nm)	$\Delta\rho$ (cm^{-2})
F8H10 7% 20°C (Nth = 77)	A	93	0,3	1,2	7,32E+10
F8H10 20% 20°C (Nth = 210)	A	60	0,3	1,2	7,35E+10
	B	13	0,53	2,3	
	C	0,02	3,15	2,3	
F8H10 20% 35°C (Nth = 210)	A	145	0,3	1,2	
	B	7,5	0,53	2,3	
	C	0,011	2,6	2,3	

Tableau 12 : Tableau récapitulatifs des paramètres employés pour simuler les données expérimentales des échantillons contenant 7 et 20% en masse de F8H10 dans le TSCH.

Dans le cas de l'échantillon peu concentré, l'allure des données expérimentales a pu être retracée grâce un simple facteur de forme cylindrique de taille correspondant à une tête fluorée F8. Les objets diffusants semblent donc bien provenir des parties fluorées des F8H10 à l'état de monomères. A 20% massique de F8H10, et dès 35°C, le facteur de forme que nous observons est issu de la contribution de plusieurs objets diffusants. La forte amplitude du signal lorsque q tend vers 0 en fonction de la température nous pousse à chercher des objets plus imposants que les trimères ou hexamères précédemment décrits. Etant donnée la capacité du F8H10 à former des lamelles simples en première transition liquide/gel, nous avons imaginé des objets plats sous forme de disques, qui pourraient ensuite initier la cristallisation des SFA en s'empilant. Ces gros objets, schématisés Figure 96 b, cohabitent avec des entités de types monomère et trimères. Au fur et à mesure de la diminution en température, les monomères disparaissent au profit de plus gros objets en solution (Tableau 12).

Le modèle que nous présentons ci-dessus reste schématique, une multitude d'entités de plus ou moins grande taille pouvant certainement coexister au sein du milieu. Nous ne pouvons qu'approximer l'agrégation des F8H10, le diagramme de diffusion étant plus vraisemblablement issu d'une large distribution d'objets de tailles différentes. Néanmoins, nos résultats restent empreints d'assez de cohérence pour que nous les considérions comme valides dans la description du comportement des SFA en liquide, jusqu'aux premiers signes d'apparition du gel.

2.2) Le premier gel

Lorsque les premiers pics de Bragg apparaissent dans les mélanges F8H10/TSCH, leur indexation selon les indices de Miller désigne dans un premier temps une structure lamellaire simple. Une telle structure a déjà été décrite dans le cas de F8H10 pur, la Figure 97 permet de constater que la position des pics de Bragg est identique dans les deux cas.

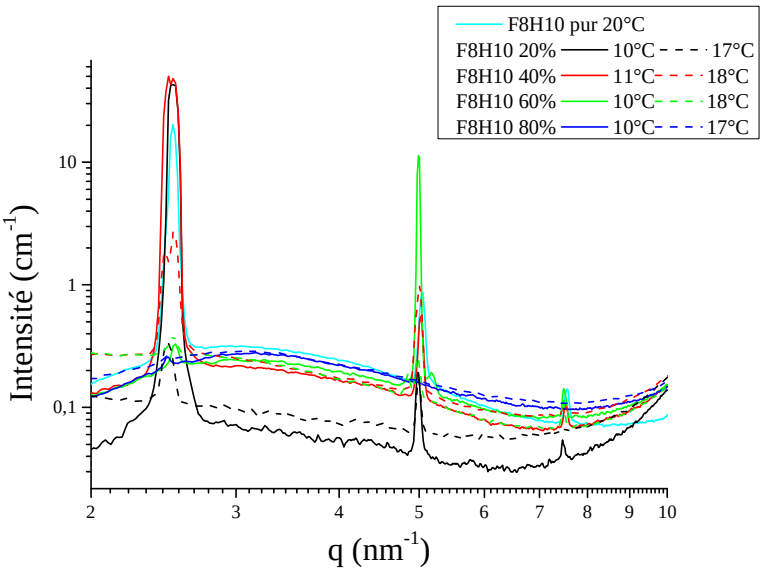


Figure 97 : Comparaison des diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10 dans le TSCH au début (pointillés) et à la fin (lignes pleines) de l'existence de la phase gel 1 pour différentes compositions.

Nous avions également constaté dans le cas du F8H10 pur que la transition par une structure lamellaire simple entre l'état liquide et la structure lamellaire plus complexe (identifiée comme lamellaire oblique) était cinétiquement lente et par conséquent difficile à observer. Il en résultait des diagrammes SAXS mal définis et difficiles à interpréter. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en F8H10 dans le TSCH, ce même phénomène se reproduit : les pics de Bragg du gel 1 apparaissent mais sont de très faible intensité à haute concentration, alors que les pics de Bragg à basse température sont immédiatement fins et bien définis. Le TSCH tient ici le rôle d'agent facilitant l'organisation des F8H10 dans le milieu. En effet, les molécules de SFA ne se gênent pas lors de l'auto organisation au sein du milieu grâce au solvant. En outre, l'absence de déplacement du pic principal de cette structure ainsi que des pics de réflexion indiquent que le solvant est exclu de la formation des lamelles. Le TSCH, toujours sous forme liquide, se retrouve alors piégé entre des macro-domaines lamellaires de F8H10 formant le squelette solide du gel. Cependant, il est évident au vu des diagrammes SAXS Figure 94 a que ce squelette de F8H10 continue d'évoluer une fois formé.

2.3) Le second gel

Lorsque l'on atteint une température assez basse, la structure du gel 1 subit une transformation vers le gel 2. Le squelette du gel 2 est toujours constitué des F8H10 ayant adopté une nouvelle structure, déterminée comme étant lamellaire oblique, selon la disposition des nouveaux pics de Bragg qui la caractérisent. La Figure 98 représente les diagrammes SAXS associés au gel 2 pour différents mélanges F8H10/TSCH.

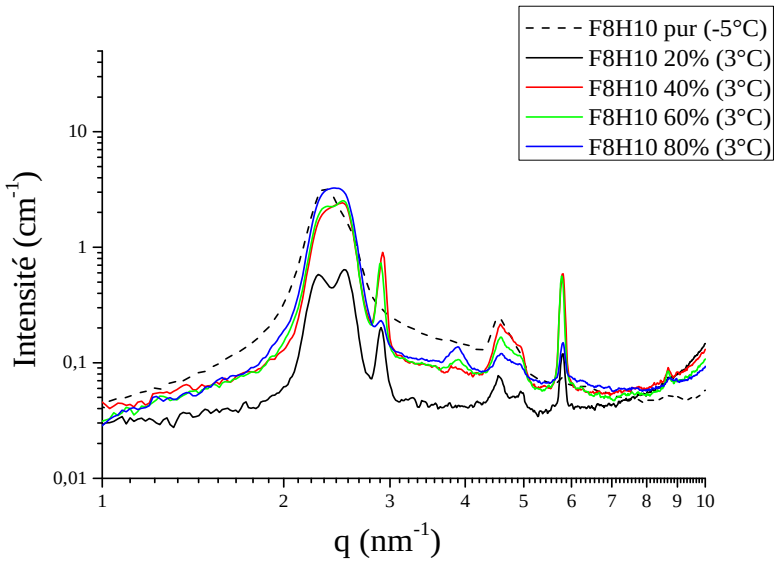


Figure 98 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F8H10 dans le TSCH à 3°C dans le domaine d'existence du gel 2 pour différentes compositions.

La position des pics de Bragg a déjà été reportée et indexée dans la partie précédente, la structure formée dans le TSCH est la même que dans le CH. Encore une fois, l'absence de déplacement des pics de Bragg en fonction de la concentration indique que le solvant n'est pas inclus dans la transformation des lamelles. La ré-observation de ce processus dans un solvant autre que le CH nous permet d'affirmer nos premières conclusions sur la structure adoptée le F8H10.

Les F8Hm que nous venons de décrire présentent donc une organisation très similaire, que ce soit en tant que corps purs ou bien mélangés aux solvants CH ou TSCH, lorsque ces SFA cristallisent pour former leurs structures lamellaires respectives. A l'état liquide, l'impact du milieu est plus visible, que ce soit par l'augmentation des températures de transition de phases en fonction du solvant, ou bien par la propension à l'agrégation, toutes deux plus importantes dans le TSCH plutôt que dans le CH. Outre l'impact du solvant, les simulations réalisées sur les diagrammes de diffusion SAXS de F8Hm nous permettent également de constater que le F8H10 présente la capacité de former de plus gros objets que le F8H16. La chaîne hydrogénée plus courte du F8H10 ne permet pas à ce SFA de bien se mélanger aux solvants, contrairement à la chaîne hydrogénée du F8H16, plus longue. Par conséquent le F8H10 peut s'agréger en de plus gros objets pour limiter les interactions du fluor avec le milieu, car il subit moins l'influence de sa chaîne hydrogénée. Au contraire, le F8H16 a du mal à rester agrégé car sa chaîne hydrogénée présentant des affinités pour le solvant le rend plus mobile dans le milieu liquide, et ce jusqu'au début de la cristallisation des têtes fluorées des SFA.

Dans le cas des F6Hm, les têtes fluorées étant plus courtes que précédemment, les probabilités d'observer la formation de plus gros agrégats qu'avec les F8Hm sont donc moindre.

3°) Mélange binaire F6H14/TSCH

Comme pour le F8H10, l'utilisation du TSCH au lieu du CH entraine une augmentation des températures de transition entre les phases liquide et gel. Nous avons donc été en mesure de tracer le diagramme de phase binaire du F6H14 dans le TSCH, reporté sur la Figure 99, pour une plus grande gamme de compositions.

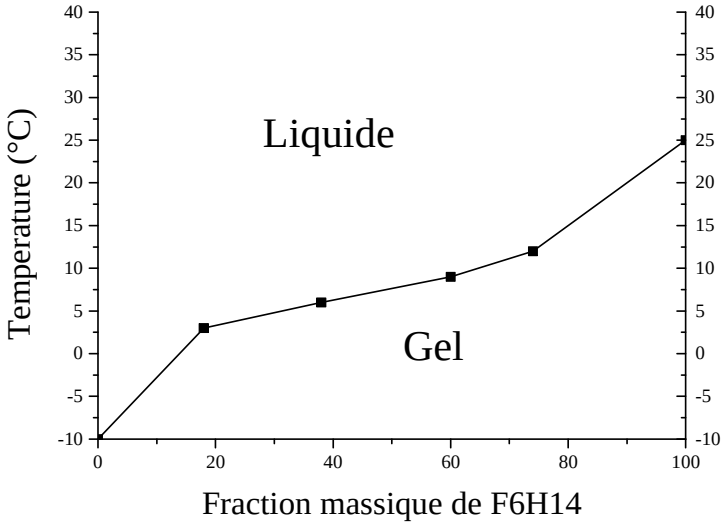


Figure 99 : Diagramme de phases binaires F6H14/TSCH

Encore une fois nous attribuons cette élévation des températures de transition à une diminution de l'affinité entre le SFA et le solvant. Comme le F8H10, le F6H14 semble plus enclin à s'agréger dans le TSCH que dans le CH, comme le montre l'augmentation de l'intensité aux petits vecteurs de diffusions lorsque le système se trouve à l'état liquide, représentée pour plusieurs échantillons sur la Figure 100.

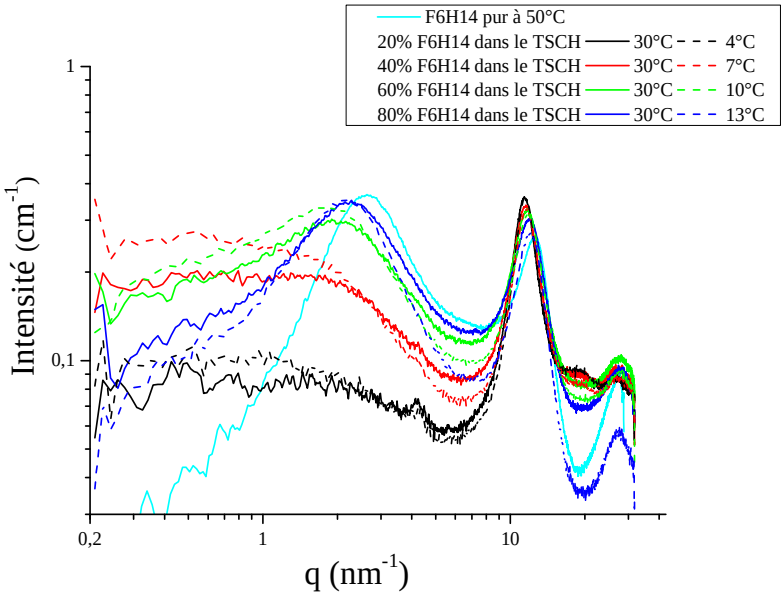


Figure 100 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H14/TSCH à l'état liquide à des températures proches de la transition liquide/gel (pointillés) et à 30°C (ligne pleines) pour différentes compositions

L'intensité du signal proche de q = 0 nm^{-1} de l'échantillon contenant 20% en masse de F6H14 dans le TSCH évolue peu en fonction de la température, contrairement à la pente du facteur de forme entre 1 et 5 nm^{-1}. Au contraire, lorsque l'échantillon contenant 40% en masse de SFA est refroidi, l'intensité augmente mais la pente évolue peu. Nous avons tenté de retracer l'allure de ces courbes expérimentales par le calcul, les résultats sont présentés sur la Figure 101.

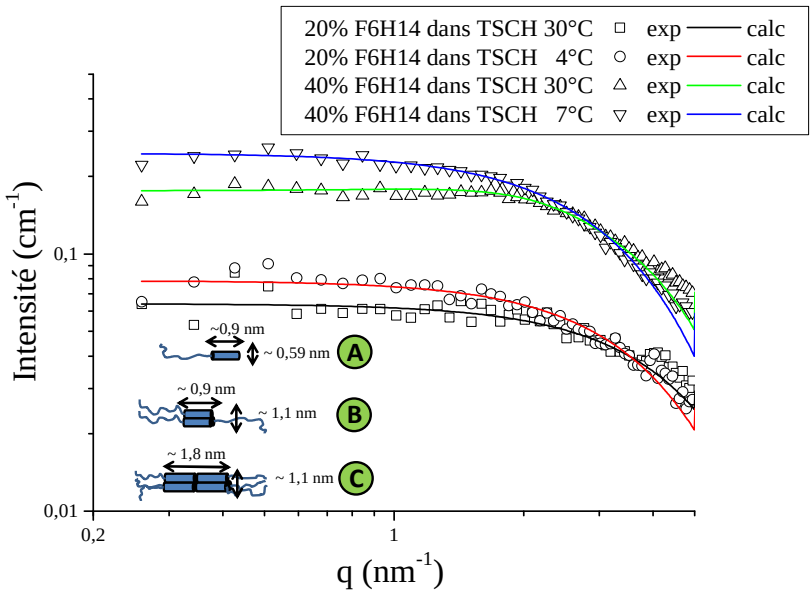


Figure 101 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20 et 40% en masse de F6H14 dans le TSCH à différentes températures. Le schéma représente les différents types d'objets contribuant à la diffusion selon les calculs : monomères (A), trimères (B) et hexamères (C)

	T (°C)	Objets	N (*10^{-24})	R (nm)	L (nm)	Δρ (cm^{-2})	R_{HS} (nm)	fp
F6H14 20% en masse (Nth = 200*10^{-24})	30°C	A	215	0,3	0,9	6,78E+10	x	
	4°C	A	140	0,3	0,9			
		B	11	0,55	0,9			
F6H14 40% en masse (Nth = 450*10^{-24})	30°C	A	300	0,3	0,9	6,84E+10	x	
		B	38	0,53	0,9		1,3	0,035
	7°C	A	150	0,3	0,9		x	
		B	48	0,53	0,9			
		C	5	0,53	1,8			

Tableau 13 : Tableau récapitulatifs des paramètres employés pour simuler les données expérimentales des échantillons contenant 20 et 40% en masse de F6H14 dans le TSCH.

A faible concentration (20%) et haute température (30°C), le facteur de forme que nous observons est uniquement dû aux contributions d'espèces monomériques de F6H14, que nous avons simulées grâce à des objets cylindriques aux proportions proches d'une tête fluorée de F6. Lorsque la température diminue, jusqu'à 4°C, il est possible de retrouver l'allure des données expérimentales en considérant qu'une partie des monomères se sont agrégés pour donner des objets de types trimères dans le milieu. Quand la concentration de F6H14 est élevée à 40% de la masse en TSCH, deux types d'objets, monomères (majoritaires) et trimères (minoritaires), coexistent en solution à 30°C. Le recours à la contribution d'un facteur de structure pour reproduire les données expérimentales à cette température indique

que les objets sont dispersés dans le milieu et assez concentrés pour interagir. Cependant, avant l'apparition du gel à 7°C, la contribution du facteur de structure semble avoir disparu au profit de la considération d'un troisième type d'objet diffusant dans le milieu, de type hexamère. Lorsque la température diminue, l'agrégation des F6H14 en de plus gros objets permet d'espacer les objets diffusants, et donc d'atténuer le facteur de structure, jusqu'à le faire disparaitre.

Enfin, à température suffisamment basse, l'apparition de pics de Bragg sur le diagramme SAXS indique sans équivoque la formation d'un gel où le F6H14 se solidifie et piège le TSCH encore liquide. La comparaison des diagrammes SAXS dans la zone où apparaissent les pics de Bragg (Figure 102) montre qu'une petite quantité de solvant s'insère dans les lamelles formées.

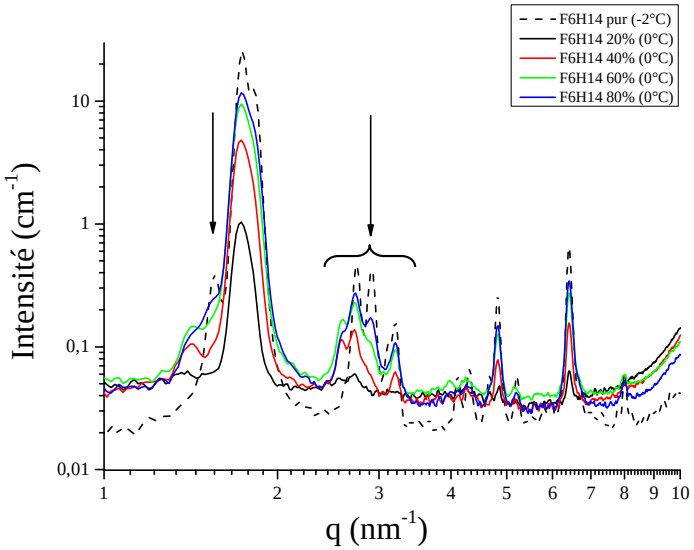


Figure 102 : Comparaisons des diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H14 dans le TSCH (ligne pleines) pour différentes compositions à l'état de gels et du F6H14 pur solide. Les flèches noires marquent les zones les plus marquées par l'évolution du système.

En effet le pic principal de la structure du squelette de SFA formant le gel est identique à celui que nous avions observé dans le cas du F6H14 pur. Cependant certains pics de plus faible intensité montrent une tendance à se décaler vers de plus petits vecteurs de diffusions. Si le TSCH avait été en mesure de s'insérer en grande quantité entre les queues hydrogénées, un déplacement du pic principal indiquant une modification des paramètres de maille aurait dû être visible. Ici, le squelette solide renfermant le TSCH sous forme liquide évolue peu d'un mélange à l'autre, semblant démontrer la présence de TSCH en faible quantité entre les queues hydrogénées du SFA, entrainant un léger gonflement des lamelles. Nous avons reproduit l'indexation des pics de Bragg comme dans le cas du F6H14 pur, et calculé les paramètres de maille à partir des distances inter réticulaires d10, d01, d11 et d-11, pour le mélange binaire afin de vérifier la cohérence de notre premier modèle de maille. Les résultats sont reportés dans le Tableau 14 :

		F6H14 pur	F6H14/TSCH
	Indice de Miller h et k	Position du pic q (nm^{-1})	
	d10	1,55	1,4
	d01	1,72	1,72
	d-11	1,8	1,78
	d11	2,73	2,58
Paramètres de maille calculés	γ en °	113	111
	a = en nm	4,41	4,81
	b = en nm	3,97	3,91

Tableau 14 : Comparatifs des paramètres de maille calculés selon les distances inter réticulaires d10, d01, d11 et d-11 pour le F6H14 pur et le mélange F6H14/TSCH

Notre première conclusion est que l'indexation selon les nouvelles positions des pics de Bragg reste cohérente avec une maille lamellaire oblique. De plus, le décalage des pics vers les petites valeurs de vecteurs de diffusion est cohérent avec un gonflement des lamelles, qui augmente leur épaisseur d'environ 0,4 nm, et referme l'angle de la maille de 2° environ. Le paramètre b, correspondant au pic le plus intense du diagramme, reste pour sa part quasi constant. La Figure 103 illustre de manière simplifiée les modifications engendrées sur la maille initiale lors de l'ajout de TSCH au F6H14.

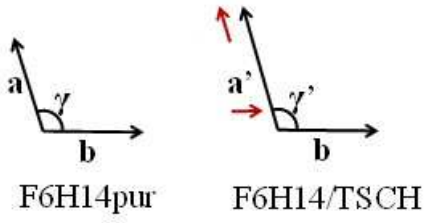


Figure 103 : Schéma de la modification des paramètres de la maille lamellaire oblique

Néanmoins, il est difficile de quantifier l'insertion du TSCH au sein des lamelles, d'autant qu'une grande partie reste à l'extérieur de la structure, piégée entre les branches du squelette solide formé par le F6H14. La possibilité d'insertion du TSCH dans les lamelles par rapport aux F8Hm précédemment décris est très certainement liée aux combinaisons des caractéristiques de ce SFA : une tête fluorée plus courte, et donc moins encombrante, ainsi qu'une queue hydrogénée proportionnellement plus longue (rapport H/F de 2 pour le F8H16 contre 2,33 pour le F6H14) permettant une meilleure affinité avec le solvant.

Lors de notre étude dans le cyclohexane, nous n'avions pas détecté ce comportement, probablement à cause de la proximité entre les températures de transition d'état liquide/gel et nos limites d'analyses en SAXS fixées à -5°C, qui ne permettaient pas d'obtenir une assez bonne résolution de l'ensemble du diagramme, ou bien de former complètement la structure lamellaire oblique.

Comme nous allons malheureusement le constater, nous ne serons pas en mesure de comparer la structure de ce SFA avec un autre F6Hm.

4°) Mélange binaire F6H10/TSCH

Dans le cas des mélanges F6H10/TSCH, nous n'avons pas été en mesure de tracer le diagramme de phases binaire de ce composé. Le phénomène de rehaussement des températures de transitions de phases lors du changement de solvant n'est pas suffisant pour entrer dans les limites d'analyses accessibles. Cependant, comme le démontre la Figure 104, l'agrégation des F6H10 dans le milieu est loin d'être négligeable, et nous avons reproduit par le calcul l'allure des diagrammes SAXS à 20 et 40% en masse de F6H10 sur une gamme de température allant de -5 à 25°C dans la Figure 105.

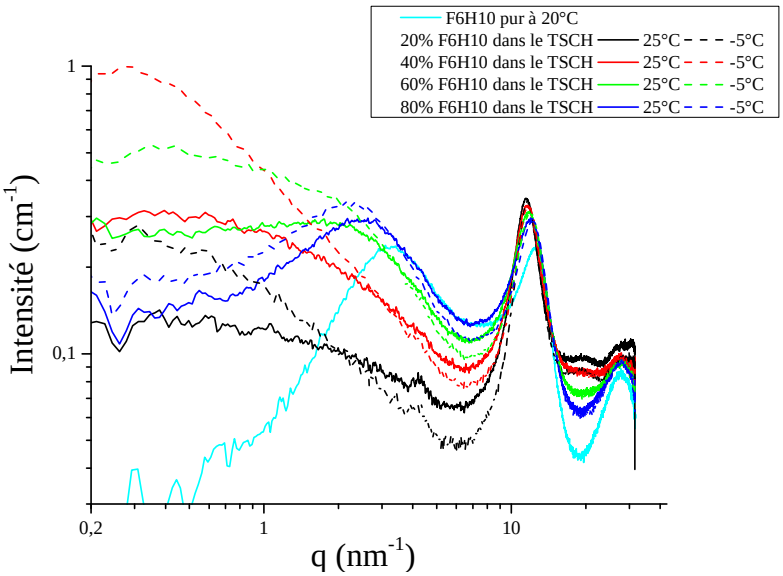


Figure 104 : Diagrammes SAXS de mélanges binaires F6H10/TSCH à l'état liquide à -5°C (pointillés) et à 25°C (ligne pleines) pour différentes compositions

a)

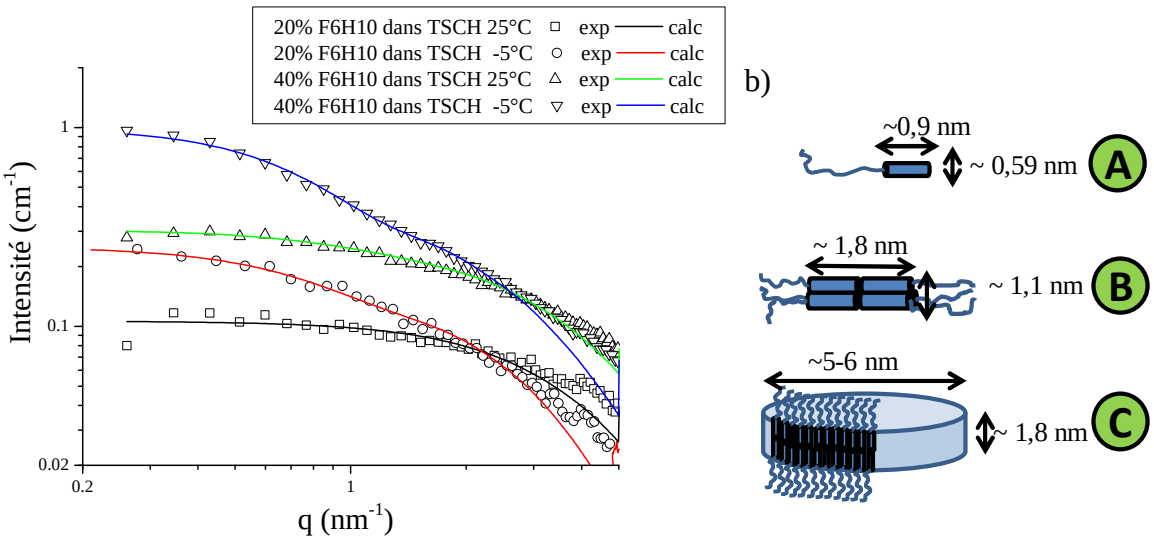


Figure 105 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges contenant 20 et 40% en masse de F6H10 dans le TSCH à différentes températures (a) et schémas des différents types d'objets contribuant à la diffusion selon les calculs (b) : monomères (A), et hexamères (B) et disques (C).

Les valeurs nécessaires à la réalisation des calculs sont répertoriées dans le Tableau 15.

	T (°C)	Objets	N ($*10^{-24}$)	R (nm)	L (nm)	$\Delta\rho$ (cm^{-2})
F6H10 20% en masse (Nth = $262*10^{-24}$)	25°C	A	200	0,3	0,9	6,80E+10
		B	5	0,5	1,8	
	-5°C	A	50	0,3	0,9	
		B	10	0,53	1,8	
		C	0,01	3	1,8	
F6H10 40% en masse (Nth = $541*10^{-24}$)	25°C	A	450	0,3	0,9	6,86E+10
		B	8	0,55	1,8	
		C	0,01	2,5	1,8	
	-5°C	A	210	0,3	0,9	
		B	18	0,55	1,8	
		C	0,05	3,1	1,8	

Tableau 15 : Tableau récapitulatifs des paramètres employés pour simuler les données expérimentales des échantillons contenant 20 et 40% en masse de F6H10 dans le TSCH.

Contrairement au cas de F6H14 il est impossible d'approximer les diagrammes SAXS de F6H10 en ne considérant que des espèces monomères. Le raccourcissement de la queue hydrogénée semble donc grandement favoriser l'agrégation des F6H10. Alors que nous nous trouvons à plus de 30°C d'écart avec la température de gélification, les simulations tendent à indiquer la coexistence dans ces mélanges de plusieurs contributions d'objets de tailles variables. A 25°C, le diagramme SAXS calculé prend en compte les contributions d'objets de types mono et hexamères pour la composition à 20% en masse de SFA, et d'objets de types mono et hexamères ainsi que de gros objets plat (disques) pour l'échantillon à 40%. Ces derniers correspondent aux schémas de la Figure 105 b, le Tableau 15 résume la hauteur des contributions de chacun de ces objets à la diffusion du signal. A plus basse température, la proportion de la contribution des objets similaires à des disques devient de plus en plus importante dans les deux échantillons que nous avons décrits.

5°) Conclusions

Ce schéma d'agrégation brutal n'est pas sans rappeler le cas des mélanges F8H10/TSCH, d'autant plus que F6H10 et F8H10 sont deux molécules relativement proches du point de vue composition. La capacité du F8H10 à se solidifier dans le TSCH, alors que le F6H10 en est incapable, démontre bien l'absence totale d'affinité entre les têtes fluorées et le TSCH. Les entités F8- (plus longues et volumineuses) forment un gel à plus haute température que les F6- (au contraire plus courtes), qui peuvent coexister plus longtemps sous forme liquide grâce à leur plus petite taille. Les F8Hm présentent donc la capacité des têtes fluorées à s'auto organiser spontanément en macrostructures plus aisément que les F6Hm dans le TSCH. De plus, la capacité de F6H10 à former de plus gros objets que F6H14 en milieu liquide met en lumière le rôle de la queue hydrogénée, capable d'inhiber l'agrégation mais pas d'empêcher la cristallisation des espèces fluorées. Dans le TSCH, c'est d'ailleurs cette même partie hydrogénée qui permet la formation du gel de F6H14 mais pas de F6H10.

Chapitre II : Étude et description du comportement des SFA

Tout au long de ce chapitre, nous avons réalisé un tour d'horizon du comportement des SFA dans le CH, le TSCH, et dans une moindre mesure le F6. Nous avons ainsi pu confronter les différences et points communs de ces molécules en fonction des différents solvants.

A l'état liquide, nous avons vu qu'il est possible de suivre l'agrégation des SFA en fonction du système. Le TSCH semble permettre aux SFA de former de plus gros objets que dans le CH. La présence de silicium dans la composition de la molécule diminue probablement l'affinité du solvant avec les SFA, forçant la formation de plus gros objets afin de minimiser le contact avec les parties fluorées. La longueur de la chaine hydrogénée est également un facteur impactant la taille des objets formés : plus la chaine hydrogénée du SFA est courte, plus les objets seront gros. En effet la partie hydrogénée du SFA permet d'accroitre l'affinité entre ces molécules et le solvant : dans le cas de queues H14 et H16, la taille et la forme des objets selon nos simulations se sont révélées systématiquement inférieures aux objets se formant avec des SFA possédant une chaîne H10. Une longue chaine hydrogénée ayant une bonne affinité avec le solvant, les SFA ont alors moins tendance à se regrouper et sont entrainés dans le solvant. Au contraire, lorsque la chaine hydrogénée est courte, les têtes fluorées des SFA poussent à l'agrégation car les queues hydrogénées n'ont plus assez d'affinité avec le solvant pour lutter contre l'antipathie du fluor envers le milieu.

A l'état solide, il apparait peu probable de moduler la structure solide des lamelles de SFA en fonction du solvant. En effet peu (ou pas du tout) de solvant est en mesure de s'insérer pour modifier les structures formées lors du passage de l'état liquide vers le gel. Cependant, les gels de type SFA/TSCH ayant un domaine d'existence à plus haute température que dans le CH, il nous est possible d'envisager une synthèse de SiC dans cet état de la matière.

Plus haut dans ce manuscrit, lors de l'étude d'une série de mélanges binaires F8H16/F6, nous avons également révélé la possibilité d'agrégation des SFA par les parties hydrogénées plutôt que par les fluorées.

Le F6 et le TSCH étant immiscibles à température ambiante, les phénomènes d'affinité et de répulsion entre les différentes parties du SFA pour un solvant donné ne seraient alors plus en concurrence, mais agiraient de concert afin de rendre les deux composés miscibles selon un rôle d'agent compatibilisant. L'ajout de F6 au milieu dans le cadre de mélanges ternaire pourrait également être un bon moyen de moduler la taille de ces agrégats.

En étudiant le comportement de mélanges ternaires SFA/F6/TSCH, nous avons effectivement pu constater un accroissement de la taille des objets consécutif à l'ajout de ce produit.

V) Mélanges ternaires de SFA dans le TSCH et le F6

Dans des conditions normales de pression et de température, les perfluoroalcanes sont immiscibles dans les alcanes [119]. Le processus de démixtion de ces mélanges binaires peut être enrayé par l'ajout d'un troisième composant jouant le rôle de tensioactif. Dans notre cas, les SFA sont des candidats idéaux, car ils possèdent à la fois une partie lipophile et une partie fluorophile. L'ajout de SFA en quantité suffisante dans ces milieux mènerait donc théoriquement à un mélange ternaire monophasique

Nous avons observé l'impact de l'ajout des SFA dont nous avons étudié les propriétés plus haut dans des mélanges de TSCH et de F6. Une attention particulière a été portée sur la possibilité d'utiliser ce type de compositions pour contrôler les tailles et les formes des objets en solution, dans l'objectif ultime de contrôler la structure des SiC que nous souhaitons obtenir.

Le tracé des diagrammes ternaires que nous allons présenter est basé sur l'observation des échantillons à l'œil nu et à température ambiante. Plus précisément, cette température est comprise entre 18 et 22°C, en fonction des périodes de l'année, nous l'estimons en moyenne autour de 20°C dans nos locaux. Le protocole de préparation des échantillons est relativement simple : un mélange binaire de TSCH et de F6 (biphasique) est préparé. Puis le SFA est introduit pas ajouts successifs, en contrôlant l'aspect de l'échantillon entre chaque ajout pour en reporter l'évolution. Afin de permettre une détermination optimale des compositions où ont lieu les transitions entre les états biphasiques et monophasiques dans ces conditions, nous nous sommes particulièrement intéressés aux cas où les échantillons se présentent à l'état liquide. En effet, la détermination de la concentration de transition de phase dans le cas d'échantillons solides nécessite un protocole plus élaboré. Il est en particulier nécessaire d'augmenter la température pour amener l'échantillon à l'état liquide et permettre d'homogénéiser le milieu avant de pouvoir conclure sur le nombre de phases. La principale conséquence de ces contraintes est que nous ne présenterons pas le diagramme de phase du mélange F8H16/TSCH/F6 car les différentes phases du milieu gélifient avant de passer à l'état monophasique. Cela empêche la détermination de l'état d'équilibre, à partir duquel nous pouvons identifier le nombre de phases en présence.

Cependant, ce problème ne s'est pas présenté dans le cas des SFA F8H10, F6H14 et F6H10 que nous décrirons ici. Afin d'approfondir ces observations, nous avons également étudié quelques-uns de ces échantillons en fonction de la température par SAXS et microscopie optique. Le choix de ces échantillons se portera préférentiellement sur les compositions riches en TSCH, afin de garder en vue notre objectif principal : polymériser puis calciner ce composé pour obtenir un SiC. Néanmoins, nous ne tenterons pas de retracer l'allure des diagrammes SAXS par simulation comme nous l'avions fait précédemment, le système ternaire étant plus bien plus complexe que le binaire pour conserver un modèle simple et justifiable.

1°) F8H10/TSCH/F6

Le F8H10 pur est solide à température ambiante, cependant il se dissout rapidement dans le TSCH et le F6.

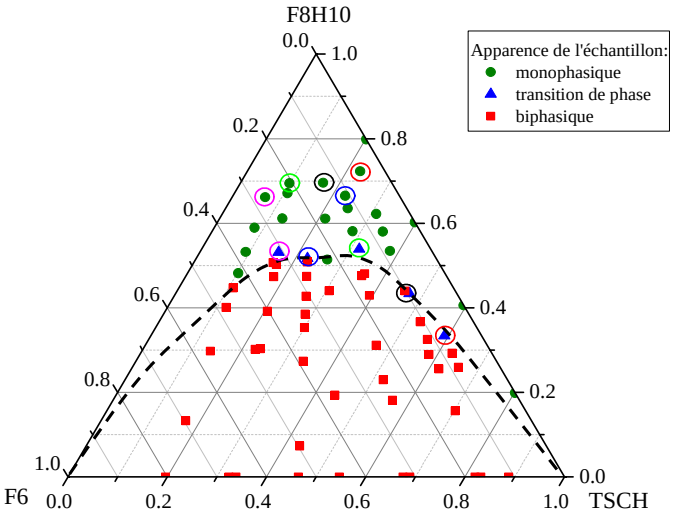


Figure 106 : Diagramme de phase ternaire TSCH/F8H10/F6 à 20°C. Les diagrammes SAXS des deux séries de compositions entourées (points verts et triangles bleus) sont décrits plus bas dans le texte.

L'observation du diagramme présenté sur la Figure 106 montre qu'une importante quantité de F8H10 est nécessaire afin de rendre le TSCH et le F6 miscibles. Ce SFA possédant des parties fluorées et hydrogénées de longueurs sensiblement proches (respectivement 1,2 et 1,4 nm), ce phénomène n'est pas étonnant. Les affinités du F8H10 pour les deux constituants du système lorsqu'il est biphasique sont quasi-équivalentes, il est par conséquent plus difficile de favoriser la miscibilité d'une phase dans l'autre lorsque les deux composés immiscibles sont présents en proportions équivalentes.

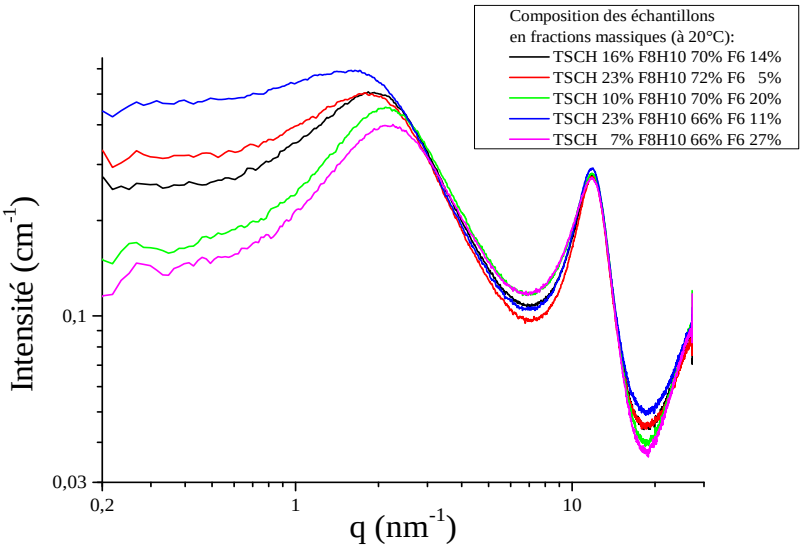


Figure 107 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 à forte concentration en F8H10. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (points verts entourés).

La prédominance d'un solvant sur l'autre a également des effets sur la taille et la forme des objets formées, et donc aussi sur l'agrégation dans le milieu, comme le montrent les diagrammes SAXS présentés ci-dessus. A très forte teneur en F8H10, les mélanges sont liquides et monophasiques à température ambiante. La Figure 107 met en évidence un facteur de structure très marqué sur les diagrammes SAXS de cette série de mélanges ternaires. Il est intéressant de noter que ce facteur de structure est d'autant plus marqué que la teneur en F6 de l'échantillon est importante vis-à-vis du TSCH.

Le milieu étant néanmoins fortement concentré en F8H10, il semble peu propice à l'agrégation dans cette gamme de compositions. L'observation des diagrammes SAXS dans une gamme de concentrations proches de la zone de transition entre les états biphasique et monophasique montre cependant un comportement radicalement différent. La Figure 108 regroupe les diagrammes SAXS d'une gamme de compositions où les mélanges sont monophasiques mais proches de la limite de démixtion à une température de 20°C :

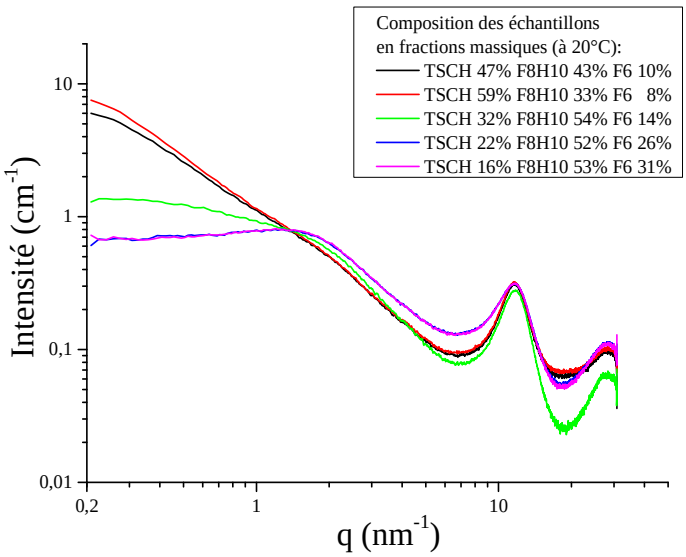


Figure 108 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 proches de la transition entre les états bi et monophasiques du système. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (triangles bleus entourés).

Lorsque le TSCH est le solvant majoritaire dans le milieu, le facteur de structure est absent ou bien fortement masqué par le facteur de forme des objets diffusants. Au regard de l'intensité proche de q = 0 nm^{-1}, la taille des objets contribuant à la diffusion dans ces mélanges riches en TSCH se révèle largement supérieure à celle des monomères fluorés. Afin de miscibiliser le F6 dans le milieu, le F8H10 semble donc former de gros objets dans le milieu. Quand la teneur en F6 augmente dans le milieu, la taille des objets diffusants semble diminuer, et lorsque le F6 devient majoritaire vis-à-vis du TSCH, un facteur de structure apparait dans les diagrammes SAXS. Le milieu semble alors composé d'objets diffusants plus petits et interagissant entre eux. L'agrégation dans les milieux ternaires est également très dépendante de la température comme l'illustre la Figure 109 .

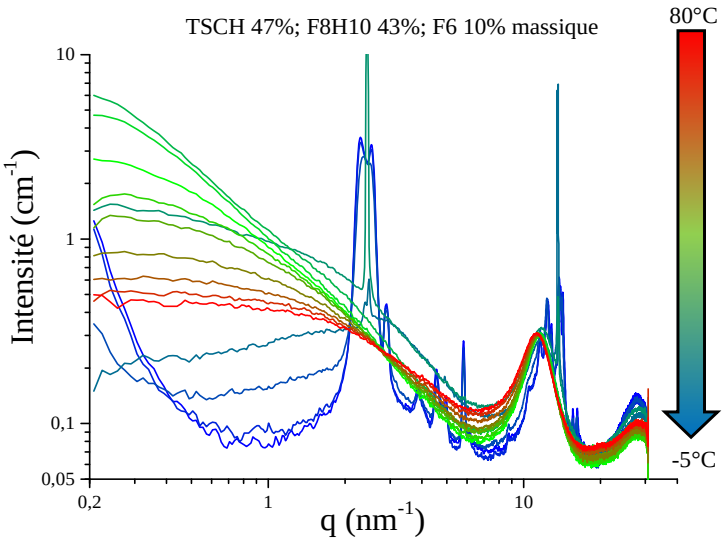


Figure 109 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 47% de TSCH, 43% de F8H10 et 10% de F6 en masse en fonction de la température.

A haute température, l'allure des diagrammes SAXS se rapproche de celle de monomères et de mélanges de « petits objets » que nous avions pu observer précédemment dans le cas de mélanges binaires F8H10/TSCH. Au fur et à mesure de la diminution de la température, la taille des objets diffusants augmente fortement, indiquant une taille croissante des objets. L'ajout de F6 à un mélange binaire TSCH/F8H10 semble donc augmenter significativement les capacités d'agrégation de ce SFA. L'évolution des diagrammes SAXS en fonction de la température, montrée en exemple sur la Figure 109, nous permet également de retrouver les différentes étapes (liquide, gel 1 et gel 2), présentés dans la partie IV précédente, consacrée au binaire F8H10/TSCH. Bien que nous n'ayons pas tenté de quantifier cette agrégation dans le cas des mélanges ternaires, l'utilisation d'un troisième constituant dans les mélanges semble être un système prometteur pour moduler la taille des agrégats en phase liquide.

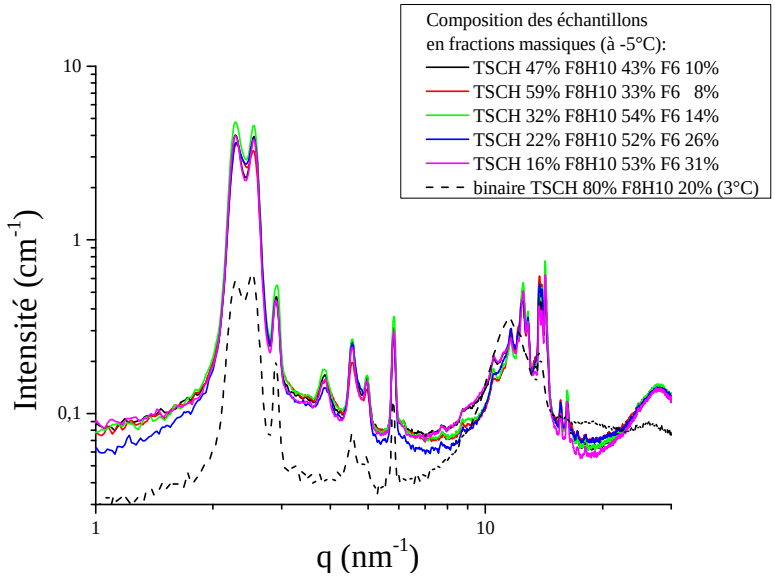


Figure 110 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 proches de la transition entre les états bi et monophasiques du système à l'état de gel. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (triangles bleus entourés).

Cependant, comme l'illustre la Figure 110, l'impact du système ternaire sur la structure des gels de SFA semble négligeable. Lorsque la température diminue, les échantillons de la gamme proche de la ligne de démixtion passent de l'état liquide vers un gel comme nous l'avions déjà constaté dans les systèmes binaires. La position des pics de Bragg entre 1 et 10 nm^{-1} ne révèle aucune différence dans les paramètres de maille attribués au squelette du gel de F8H10 d'une composition à l'autre. De plus, la comparaison des pics de Bragg relevés sur les mélanges ternaires avec ceux d'un mélange binaire (Figure 110, courbe en pointillés) démontre que les SFA sont organisés selon une structure lamellaire oblique avec les mêmes paramètres de maille que décrits dans les parties précédentes de notre étude (le pic à 3,86 nm^{-1} n'est pas résolu dans le binaire à 20% de F8H10 mais le devient à plus forte teneur sur les autres diagrammes, cf. Figure 98). Par conséquent il apparait évident que ce type de mélange ne permet pas de favoriser l'insertion de TSCH entre les lamelles de SFA. Néanmoins quelques différences mineures, mais significatives, sont observables sur les pics de diffractions visibles au-delà de 10 nm^{-1}, c'est-à-dire dans la zone correspondant à l'arrangement des têtes fluorées entre elles. L'intensité des pics relevés dans cette zone varie en fonction de la concentration en F6 dans le milieu, il est donc raisonnable d'attribuer ce phénomène à l'intercalation des entités F6 dans la structure du gel, sans pour autant que cela ne modifie pas la maille lamellaire oblique précédemment décrite.

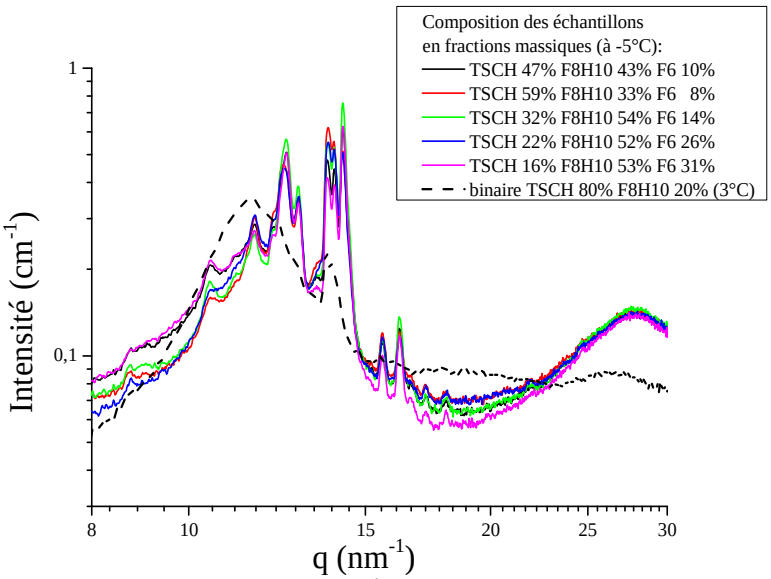


Figure 111 : Agrandissement de la zone 8-30 nm^{-1} des diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 proches de la transition entre les états bi et monophasiques du système à l'état de gel. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 106 (triangles bleus entourés).

Cette observation permet de résoudre en partie les interrogations concernant la répartition des deux solvants lorsque le milieu gélifie. Bien que rien ne nous permette d'affirmer qu'il ne reste pas de F8H10 et de F6 dilués dans les cavités contenant le TSCH au sein du gel, nous pouvons affirmer qu'une partie au moins des F6 contribue à la formation du squelette solide en s'insérant entre les têtes fluorées de F8.

A ce stade de notre étude, l'intérêt principal entre les systèmes binaires et ternaires semble donc se limiter à la modulation de la taille des objets en phase liquide. Nous allons maintenant comparer ces observations avec le cas des F6Hm sélectionnés.

2°) F6H14/TSCH/F6

Nous avons déjà évoqué dans le cas des mélanges binaires la possibilité que le F6H14 présente plus de facilité à se miscibiliser avec le TSCH en raison d'une queue hydrogénée plus longue et une tête fluorée plus courte que dans le cas du F8H10. Le diagramme de phase ternaire représenté Figure 112 confirme cette tendance. En effet la quantité de F6H14 nécessaire à l'obtention d'un mélange monophasique est moindre que dans le cas de F8H10. Ce type de comparaison étant peu pertinent en fraction massique, nous allons les présenter en fraction molaire : dans le cas de F8H10, la courbe de démixtion culmine aux alentours de 50% massique, soit de l'ordre de 30% en molaire, et pour F6H14, la courbe de démixtion avoisine les 40% massiques, soit environ 20% en molaire.

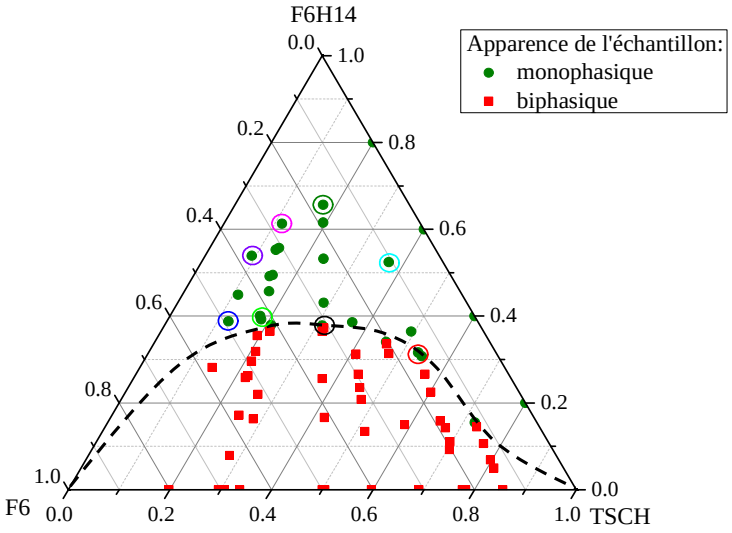


Figure 112 : Diagramme de phase ternaire TSCH/F6H14/F6 à 20°C. Les diagrammes SAXS des séries entourées sont décrits plus bas dans le texte.

Comme dans le cas précédent, nous constatons qu'à forte teneur en F6H14, l'allure des diagrammes SAXS des échantillons concernés (Figure 113) présente un facteur de structure bien marqué sur le facteur de forme, les objets diffusants sont donc assez proches les uns des autres pour donner lieu à des interactions. Au contraire lorsque l'on considère les diagrammes SAXS de compositions proches de la limite de démixtion, les facteurs de formes associés aux différents échantillons semblent n'indiquer aucune interaction entre les objets au sein du milieu (Figure 113). L'allure de ces diagrammes n'est pas sans rappeler ceux précédemment observés dans les mélanges binaires F6H14/TSCH, où le facteur de structure, bien que peu visible, contribuait de manière discrète au facteur de forme.

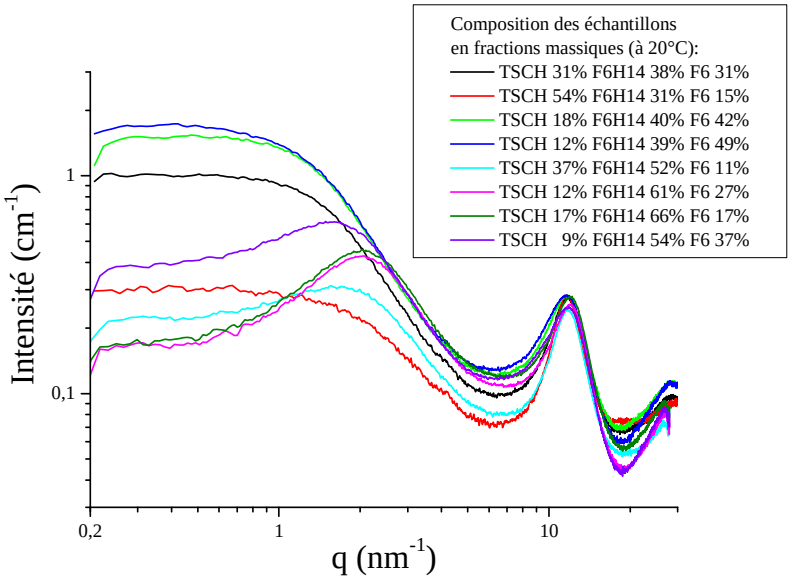


Figure 113 : Diagrammes SAXS des mélanges ternaires TSCH/F8H10/F6 à forte concentration en F6H14. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 112 (points verts entourés).

Une autre caractéristique particulièrement intéressante que nous retrouvons dans les mélanges ternaires est la formation d'agrégats de taille croissante lorsque la température diminue, comme l'illustre la Figure 114.

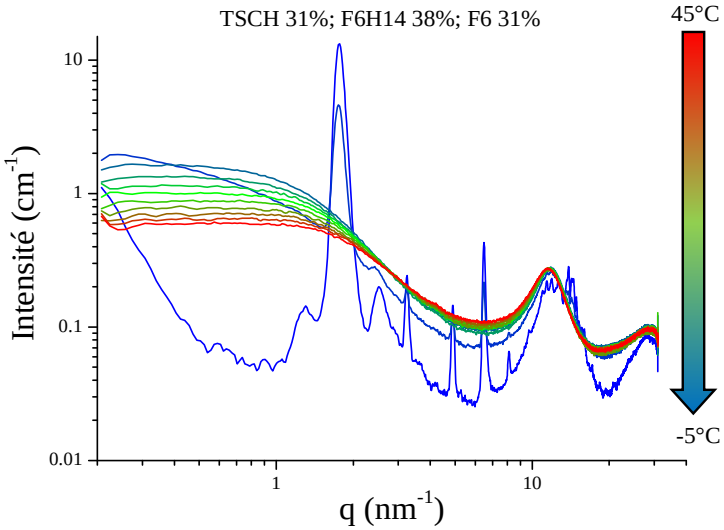


Figure 114 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 31% de TSCH, 38% de F6H14 et 31% de F6 en masse en fonction de la température.

L'augmentation de l'intensité dans la région des petits vecteurs de diffusion est cohérente avec une augmentation du volume des objets diffusants consécutive à la diminution de la température du milieu. De plus, il apparait que lorsque la température diminue assez, les pics de Bragg caractérisant la structure du squelette du gel sont visibles. La Figure 115 recense quelques diagrammes SAXS de mélanges ternaires TSCH/F6H14/F6 à l'état de gel.

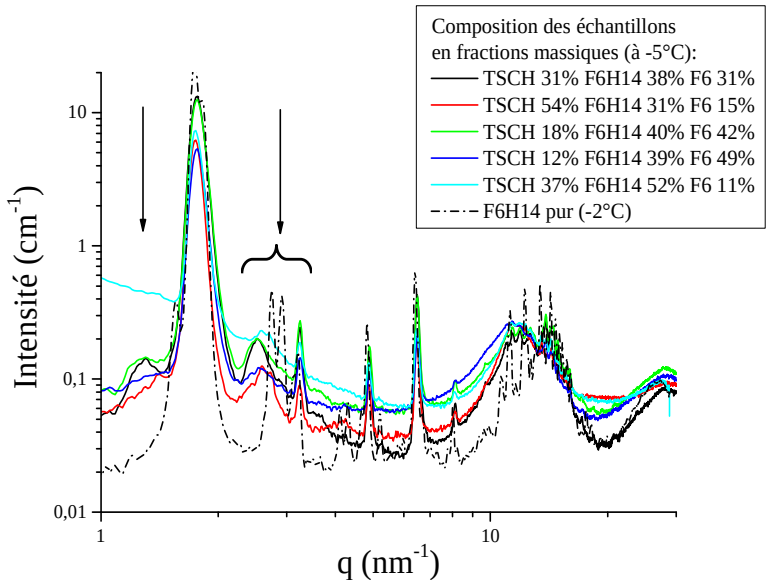


Figure 115 : Diagrammes SAXS de mélanges ternaires TSCH/F6H14/F6 lorsque le milieu gélifie et de F6H14 pur cristallisé. Les positions correspondantes dans le diagramme de phase sont reportées en fonction des couleurs sur la Figure 112 (points verts entourés). Les flèches noires marquent les zones les plus marquées par l'évolution du système.

Le passage de mélanges binaires à ternaires impacte peu la position du pic de Bragg principal, et l'allure générale du diagramme de diffusion reste la même. Cependant un léger décalage dans la position de certains pics, mis en évidence sur la Figure 115, indique une modification des paramètres de maille. Ces modifications avaient déjà été observées précédemment mais leur amplitude dans les mélanges binaires était plus faible. Nous avions jugé ces observations concordantes avec une insertion du TSCH au sein des lamelles. Dans le cas des mélanges ternaires, ce phénomène est plus prononcé, semblant indiquer qu'une plus grande quantité de solvant est capable de s'insérer au sein des lamelles.

Nous avons vu dans le cas de F8H10 pur que le F6 est très certainement capable de s'intégrer à la formation de la structure lamellaire oblique sans en changer les paramètres de maille. Dans le cas du F6H14 tout porte à croire que le même phénomène est possible. Les queues hydrogénées étant plus longues, l'ajout de F6 entre les têtes fluorées des SFA crée un « vide » dans la partie du motif lamellaire réservée aux segments hydrogénés. Le TSCH a alors la possibilité de s'insérer au sein de ces espaces afin de les combler et d'assurer la stabilité de la structure, entrainant la modification des paramètres de maille (cf. Figure 103). Le pic le plus intense conservant une position constante sur le diagramme SAXS, il est envisageable que la modification de la maille soit due à un gonflement des lamelles entrainant une augmentation de la distance interlamellaire et une modification de l'angle entre les vecteurs définissant la maille, comme vu précédemment. Afin de résoudre cette question, nous avons recalculé les paramètres de maille en accord avec les nouvelles positions des pics de Bragg dans le Tableau 16 :

		F6H14 pur	F6H14/TSCH	TSCH/F6H14/F6
	Indice de Miller h et k	Position du pic q (nm^{-1})		
	d10	1,55	1,4	1,3
	d01	1,72	1,72	1,72
	d-11	1,8	1,78	1,74
	d11	2,73	2,58	2,5
Paramètres de maille calculés	γ en °	113	111	111
	a = en nm	4,41	4,81	5,18
	b = en nm	3,97	3,91	3,91

Tableau 16 : Comparatifs des paramètres de maille calculés selon les distances inter réticulaires d10, d01, d11 et d-11 pour le F6H14 pur et les mélanges F6H14/TSCH et TSCH/F6H14/F6

Il apparait que le paramètre de maille a augmente par rapport au cas des binaires, alors que l'angle γ et le paramètre b restent constants, une plus grande quantité de TSCH s'est donc introduite entre les lamelles de F6H14. Notons que dans le F8H10, les queues hydrogénées étant trop courtes pour assimiler le TSCH au sein des lamelles, le système est plus stable en refusant l'insertion de TSCH malgré la création de « vides ».

3°) F6H10/TSCH/F6

Nous clôturerons ce chapitre avec quelques observations sur un dernier système ternaire composé de F6H10, TSCH et F6, dont le diagramme de phase est représenté sur la Figure 116.

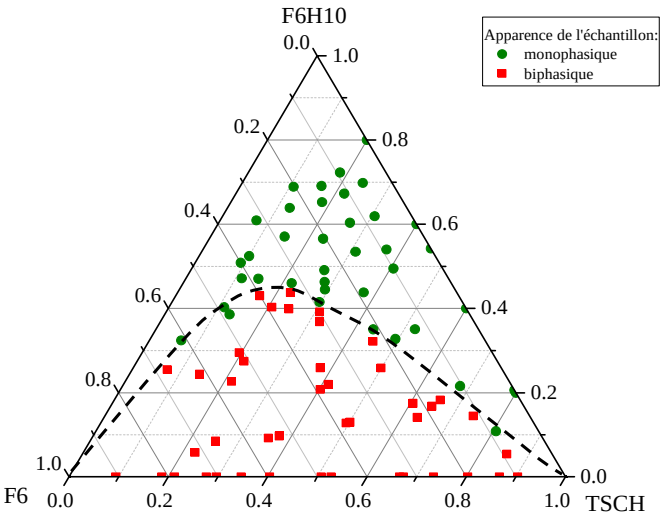


Figure 116 : Diagramme de phase ternaire TSCH/F6H10/F6 à 20°C.

Dans les mélanges binaires avec le TSCH, le F6H10 présente une forte tendance à l'agrégation, qui pourrait être mise à profit pour former la porosité des futurs SiC. Cependant l'observation des diagrammes SAXS de ce SFA nous a révélé un défaut majeur à son utilisation :

Bien que nous soyons en mesures de constater un phénomène d'agrégation en fonction de la température pour ce composé, celle-ci est beaucoup plus faible dans le cas de mélanges ternaires à forte teneur en TSCH, comme le montre la Figure 117 **:**

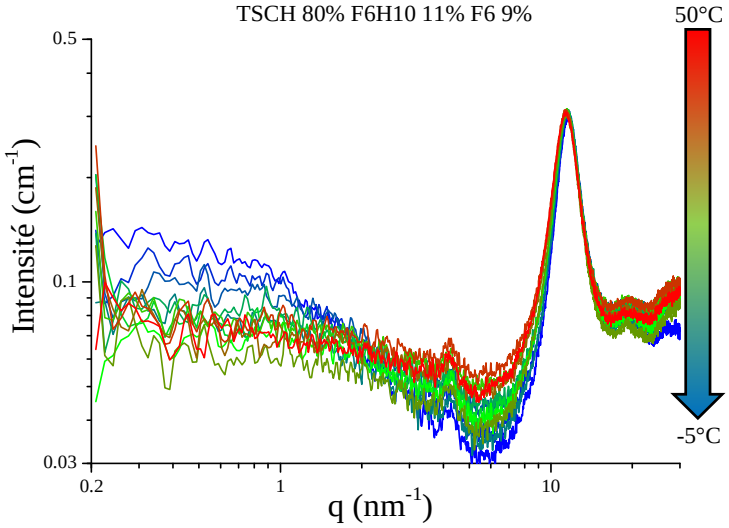


Figure 117 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 80% de TSCH, 11% de F6H10 et 9% de F6 en masse en fonction de la température.

Au lieu de favoriser l'agrégation, l'utilisation de deux solvants semble dans ce cas la limiter, en particulier au vu des résultats précédents. L'augmentation de la quantité de F6 dans le milieu semble pourtant, selon la Figure 118**,** être un moteur favorable à l'agrégation.

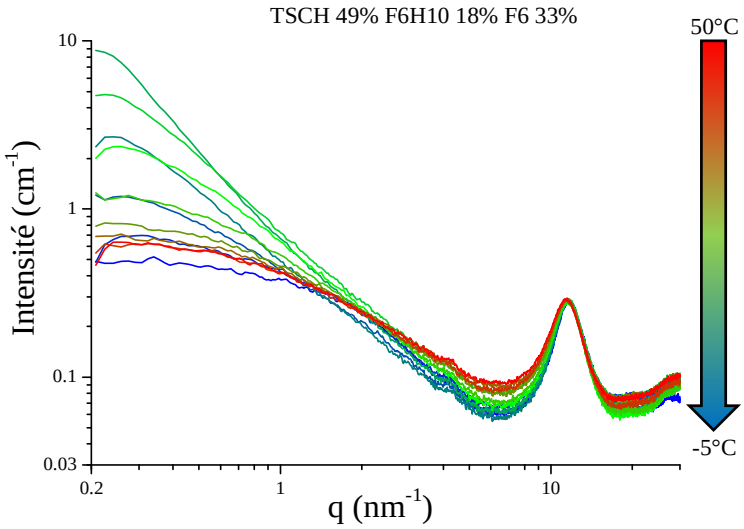


Figure 118 : Diagrammes SAXS d'un mélange contenant 49% de TSCH, 18% de F6H10 et 33% de F6 en masse en fonction de la température.

Cependant, au cours du suivi de l'évolution de certains diagrammes SAXS en température, un phénomène inattendu se produit. Après avoir un maximum en intensité proche de q = 0 nm^{-1}, signifiant la formation de gros objets en solution, l'intensité aux petits vecteurs de diffusion s'effondre brutalement. Ce phénomène correspond tout simplement à une démixtion du milieu, comme on peut l'observer sur les photographies de la Figure 119.

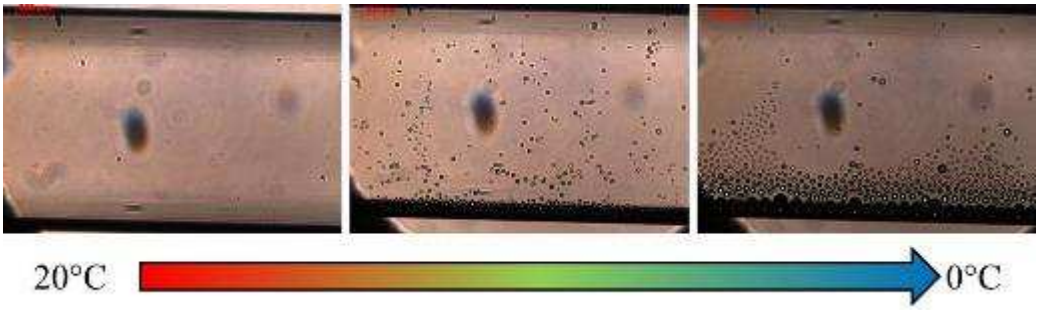


Figure 119 : Observations du phénomène de démixtion en fonction de la température d'un mélange contenant 19% de F6H10, 6% de F6 et 75% de TSCH en masse.

A trop basse température, les mélanges ternaires TSCH/F6H10/F6 sont incapables de former un réseau solide et atteignent un stade où le F6H10 ne suffit plus à maintenir les deux solvants dans le même milieu, entrainant la séparation des 2 phases. L'utilisation du F6H10 dans ce type de système pour obtenir des SiC ne sera donc plus envisagée dans la suite de ce travail.

5°) Conclusions

A priori, les systèmes ternaires basés sur les mélanges SFA/TSCH/F6 nous offrent donc un moyen de contrôler le volume des objets dans le milieu en modulant la température ainsi que les ratios entre constituants. Dans la gamme que nous avons étudiée, le F8H10 semble être le SFA le plus enclin à former de gros agrégats dans le TSCH. En effet, le F6H10 est écarté à cause de sa tendance à démixer dans les systèmes ternaires. Concernant le F6H14, les agrégats formés semblent de taille moins importante, cependant l'apparition d'un impact sur la structure du gel en fonction des quantités de solvant reste digne d'intérêt dans l'idée d'utiliser la phase gel comme phase structurante des SiC. Malheureusement, les températures d'existence de ce gel sont relativement basses, créant un potentiel verrou technique pour la polymérisation du TSCH comme nous allons le voir dans la partie suivante.

En plus des quatre précédemment décrits, deux autres SFA possédant des groupements particuliers ont également été étudiés selon un protocole similaire : le (perfluorohexyl)benzène (F6benz), doté d'un groupement benzène en guise de queue hydrogénée, et le 1-(perfluoroisopropyl)-1-hexène (iF3H6) dont la tête fluorée très courte n'est pas alignée avec la queue hydrogénée mais perpendiculaire. Cependant, l'absence de résultats notables nous a poussés à écarter ces données de ce manuscrit. D'une part, le F6benz n'est que très peu soluble dans le TSCH ; un phénomène de démixtion est observé dans les mélanges binaires de ces composés, nous signifiant rapidement leur incompatibilité. D'autre part, l'iF3H6 ne présente que très peu d'agrégation dans le TSCH en milieu binaire, et démixe facilement lorsque la température diminue dans les mélanges ternaires (quelques figures concernant cette étude sont présentées en Annexe 7). Enfin, aucune structure solide n'a pu être observée avec ces composés, y compris lorsqu'ils étaient purs.

Parmi les autres résultats que nous avons volontairement écartés, un autre solvant perfluoré a été également envisagé et partiellement testé dans l'étude des systèmes ternaires, la perfluorodécaline. Nous n'avons pas reproduit l'intégralité de l'étude avec ce solvant et l'avons arrêtée prématurément car les résultats étaient semblables à ceux obtenus avec le F6. L'autre raison de l'abandon de ce système est directement liée à l'avancée de nos travaux sur la synthèse de SiC à partir de systèmes incluant des SFA, qui est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III : Synthèse de SiC à partir de TSCH en présence de SFA

L'idée initiale de ce projet consiste à utiliser des mélange binaires ou ternaires comprenant du TSCH et des SFA (que nous avons décrits dans le chapitre précédent) pour obtenir des SiC poreux et/ou à haute surface spécifique par conversion du TSCH en pTSCH, puis en SiC par calcination. Les SFA sont supposés former des objets en phase liquide ou bien un squelette solide en phase gel, dont les empreintes pourraient être transmises aux matériaux, jouant ainsi le rôle de template.

Ce chapitre se consacre donc au second grand objectif de nos travaux après la compréhension de l'auto organisation des SFA : l'obtention de SiC poreux. Dans une première partie, nous rechercherons tout d'abord à obtenir et à caractériser un échantillon de SiC de référence afin de pouvoir le comparer aux futurs matériaux que nous synthétiserons en présence de SFA, dans une seconde partie. Enfin, nous tenterons d'expliquer les limites de ce mode opératoire, et le comparerons aux résultats obtenus selon d'autres procédés.

I) Synthèse et caractérisation d'un SiC par polymérisation du TSCH

Dans cette partie, nous reprendrons plus en détails les protocoles de polymérisation du TSCH en pTSCH, puis la calcination de ce dernier en SiC (évoquée dans le premier chapitre de ce manuscrit). Nous décrirons ensuite les caractérisations des produits initiaux, intermédiaires et finaux utilisés et obtenus au cours de la synthèse.

1°) Protocole détaillé

Afin d'obtenir un carbure de silicium, le TSCH doit préalablement être polymérisé en pTSCH, le polymère précurseur du SiC. Nous avons déjà décrit dans le premier chapitre de ce document les mécanismes réactionnels permettant de passer du TSCH au pTSCH par une réaction catalytique avec un titanocène, le $Cp_2Ti(OPh)_2$. La Figure 120 rappelle le schéma réactionnel.

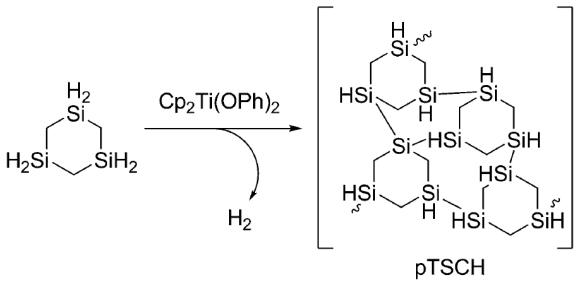


Figure 120 : Schéma réactionnel de la polymérisation du TSCH en pTSCH par déshydrocondensation catalytique

Chapitre III : Synthèse de SiC à partir de TSCH en présence de SFA

Le protocole expérimental consiste à introduire le TSCH dans un réacteur clos sous atmosphère inerte, de l'azote dans notre cas, et à y ajouter le catalyseur. En guise de réacteur, nous utilisons des tubes à essais à usage uniques, dont les bouchons sont équipés de joints en téflon et peuvent être vissés. L'étanchéité de ce système a été démontrée empiriquement par la surpression observée dans le réacteur à l'ouverture des tubes en fin de réaction, provoquée par le dégagement de H_2 lors de la polymérisation. Les principales raisons de ce choix résident dans la possibilité de réaliser nos expérimentations sur de petites quantités d'échantillons et d'en multiplier le nombre grâce à ces économies de matières.

Le catalyseur au titane, particulièrement hygroscopique, est préalablement séché sous vide afin d'éviter au maximum la présence d'eau au cours de la réaction. En effet, si cette étape n'est pas respectée il est possible que le catalyseur ne soit pas en mesure de s'activer une fois en présence du TSCH. Typiquement, quelques minutes sous vide avec un chauffage « doux » sont suffisantes pour éliminer l'eau du produit en petites quantités. Nous utilisons pour cela un pistolet chauffant réglé à 80°C, dont le flux est orienté par alternance sur le contenant sous vide, un chauffage prolongé trop élevé pouvant en revanche causer la dégradation du catalyseur.

Lorsque le catalyseur séché est ajouté au TSCH, le réacteur est rempli d'azote puis scellé. En raison des faibles quantités de réactifs mises en jeux, il est difficile de quantifier l'ajout de catalyseur au système. L'expression populaire dans le monde de la chimie, « une pointe de spatule », permet d'en donner une assez bonne description. Le catalyseur est ensuite activé en chauffant le mélange au-delà de 55°C, l'activation est marquée par un changement de couleur orange (désactivé) à noire (activé) ainsi qu'un dégagement gazeux d'hydrogène. Une fois la réaction amorcée, il est possible de ramener l'échantillon à une température inférieure à la température d'activation. Ceci est particulièrement pratique lorsque l'on souhaite réaliser une polymérisation du TSCH au sein d'un SFA sous forme de gel, et non à l'état liquide du mélange binaire.

Une fois le catalyseur activé, le temps nécessaire à la réaction de polymérisation est directement lié à la température à laquelle est soumis l'échantillon. Dans le cadre de notre étude, nous modulons la température de nos échantillons à l'aide de plaques chauffantes, contrôlés par une sonde de température plongée dans le bain marie avec les échantillons. Ce dispositif permet également de réguler l'agitation du milieu, qui fait partie des paramètres de synthèse que nous avons testés.

Lorsque la réaction de polymérisation est assez avancée, le catalyseur est désactivé à l'ouverture du réacteur par contact avec l'air. Il est cependant difficile de connaitre l'état d'avancement de cette réaction. Pour pallier à ce problème, nous nous sommes fiés à des observations empiriques : nous considérons le pTSCH comme assez réticulé lorsque le milieu reste solide à haute température (c'est-à-dire que le produit est insensible à l'agitation et reste collé au fond du tube sans écoulement lorsque le réacteur est retourné). Notons qu'un suivi de l'avancement de la réaction par spectroscopie infrarouge, par exemple, aurait également pu nous renseigner sur l'état du système dans le temps. Néanmoins, dans ces conditions le prélèvement d'échantillons pour analyse aurait également mis en péril la suite de la réaction de polymérisation par exposition à l'air. Le pTSCH récupéré est ensuite transféré dans un creuset en alumine, pour calcination au sein d'un four tubulaire sous courant d'argon à 1000°C, selon une rampe de température de l'ordre de 100°C/h, représenté en Figure 121. Ces

paramètres de calcination sont inspirés de précédents travaux sur la polymérisation de TSCH en vue d'obtention de SiC [55].

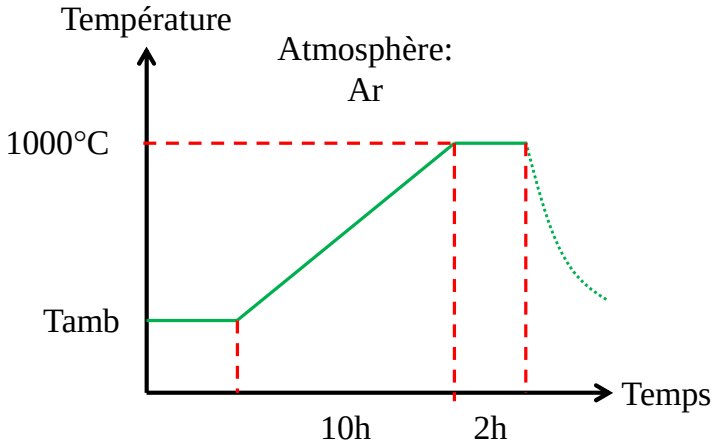


Figure 121 : Schéma illustratif de la rampe de calcination principalement utilisée au cours de nos synthèses de SiC.

Le contrôle de l'atmosphère lors de la calcination, ici sous flux d'argon, est primordial en vue d'éviter la formation d'oxycarbures à la surface du matériau. Cette étape permet de créer les liaisons Si-C au sein du pTSCH et d'éliminer les liaisons C-H et Si-H restantes.

Afin de mieux comprendre, et par la suite de pouvoir contrôler la synthèse de SiC en présence de template, la caractérisation des différentes étapes de synthèses de SiC à partir de TSCH représente une étape importante.

2°) Suivi et caractérisation des produits intermédiaires et finaux

Les différentes étapes du processus ont été suivies par spectroscopie infrarouge (ATR) pour un échantillon de référence ne contenant que du TSCH, et reportées en Figure 122 :

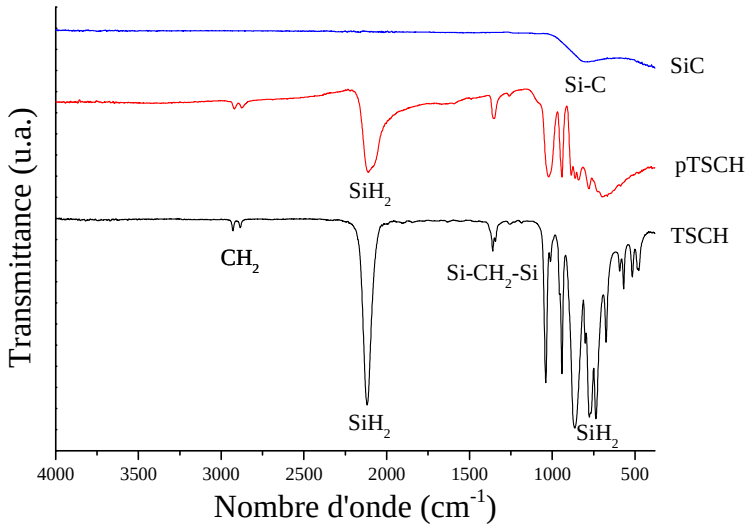


Figure 122 : Spectres IR du TSCH, pTSCH et SiC obtenus à partir d'un échantillon de TSCH seul polymérisé.

Dans le TSCH pur, les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons CH_2 (2930 et 2885 cm^{-1}), SiH_2 (2113 cm^{-1}) et Si-CH_2-Si (1364 et 1344 cm^{-1}) inhérentes aux polycarbosilanes sont bien visibles [36], [43], [50], [149]. D'autres signaux présents sur le spectre du TSCH caractérisent les liaisons déjà citées selon d'autres modes de vibration, comme la conformation cyclique de cette molécule entre 1000 et 380 cm^{-1} [50]. Cependant les 3 zones déjà citées nous suffiront pour suivre l'évolution du TSCH lors de la polymérisation. Après l'étape de polymérisation, les pics du pTSCH associés aux liaisons CH_2 et Si-CH_2-Si sont toujours présents, et les signaux attribués au CH_2 n'ont pas évolué, comme attendu. En revanche l'intensité du pic correspondant aux liaisons SiH_2 a fortement diminué et un épaulement apparait désormais sur ce pic centré à 2100 cm^{-1}. Cette altération est liée à la diminution des espèces SiH_2 dans le milieu au profit de la formation de liaisons Si-Si et au départ des hydrogènes sous forme de H_2 pendant la réaction de polymérisation [36], [55][36]. Enfin après l'étape de calcination à 1000°C sous argon, les bandes caractéristiques des liaisons CH_2, SiH_2, SiH et Si-CH_2-Si ont toutes disparu du spectre infrarouge en faveur d'une bosse large, centrée aux alentours de 800 cm^{-1} et correspondant aux liaisons Si-C formant le SiC [43], [64]. La largeur relativement importante de cette bosse est également révélatrice d'un état de cristallisation du SiC peu avancé.

En effet, à 1000°C nous ne nous attendons pas à un SiC cristallin mais à un SiC amorphe partiellement cristallisé en β-SiC [150]. Enfin, l'absence de pics caractéristiques de liaisons Si-O aux alentours de 1070-1080 cm^{-1} sur le spectre IR semble indiquer une formation d'oxycarbures très limitée dans notre protocole [61], [64], [151], [152]. Cette dernière observation est importante car l'utilisation des SFA est également censée nous permettre de limiter l'introduction d'oxygène dans le milieu. Il semble donc que le protocole soit adapté à nos exigences sur ce point. Afin de déterminer l'état de cristallisation du SiC de manière plus précise, celui-ci a été caractérisé par DRX (Figure 123) :

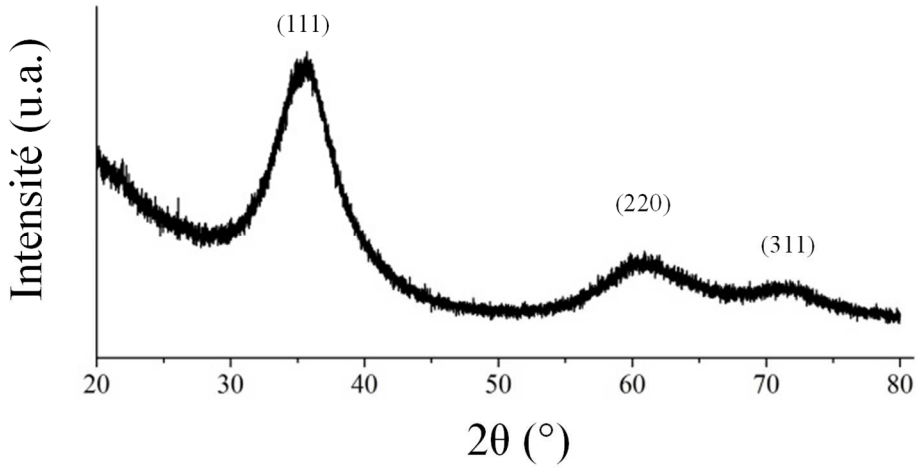


Figure 123 : Diagrammes de diffraction de SiC obtenu à partir de TSCH seul (λ = 1,542 Å).

Les pics de diffraction larges et mal définis obtenus par DRX confirment que le matériau final n'est que partiellement cristallisé. Cependant, les positions des pics en 2θ aux alentours de 35°, 60° et 72° sont cohérentes avec les plans (111), (220) et (311) attribués à la formation de β-SiC après calcination du pTSCH [61], [64], [153]. Le matériau obtenu est donc bel et bien un SiC amorphe partiellement cristallisé en β-SiC. A plus grande échelle, le SAXS ne nous permet pas d'observer d'organisation particulière au sein du SiC après calcination du pTSCH à 1000°C.

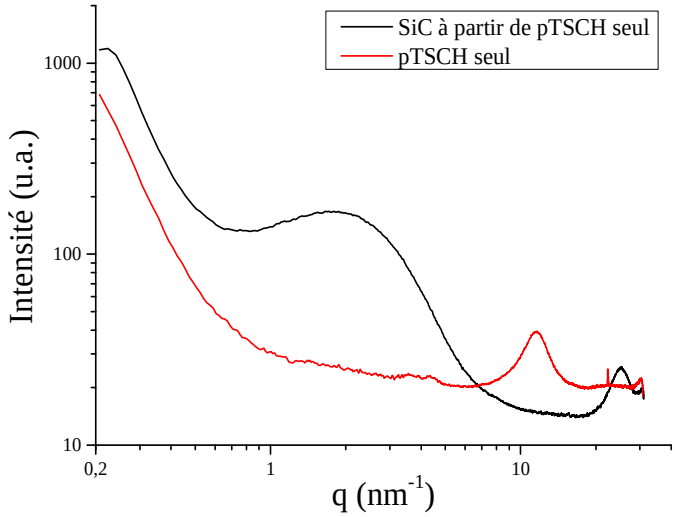


Figure 124 : Diagrammes SAXS non normalisés du pTSCH avant et après calcination à 1000°C.

Sur la Figure 124, le diagramme SAXS du pTSCH avant calcination ne présente qu'un seul pic de Bragg de faible intensité à 23,3 nm^{-1}, que nous avons attribué à la présence en faible quantité de catalyseur au titane au sein de l'échantillon. En effet, au cours de la polymérisation, celui-ci se retrouve piégé dans la matrice du pTSCH, et ne peut en être extrait. Nous ne nous attendons pas à retrouver systématiquement ce signal sur les profils de diffusion des échantillons. La quantité de catalyseur étant faible (entre 5 et 20 mg en moyenne) dans le milieu, la présence de ce pic est probablement un artefact lié à la mauvaise dispersion d'un grain avant le début de la polymérisation. Concernant le diagramme du SiC obtenu à partir du pTSCH, une large bosse de diffusion centrée aux alentours de 1,8 nm^{-1} est visible. Elle correspond à la distribution de distances centre à centre entre les cristallites de β-SiC, soit en moyenne 3,5 nm, que nous avons observée en DRX [54]. Aux plus grands vecteurs de diffusion, le signal observé correspond en fait au premier pic de diffraction que nous avons relevé sur les diagrammes de DRX précédents. Le SiC obtenu à partir de pTSCH calciné à 1000°C ne présente donc pas de structure mésoscopique organisée. Ce matériau a également été observé en MEB, afin d'en observer la surface. Les clichés sont présentés sur la Figure 125 :

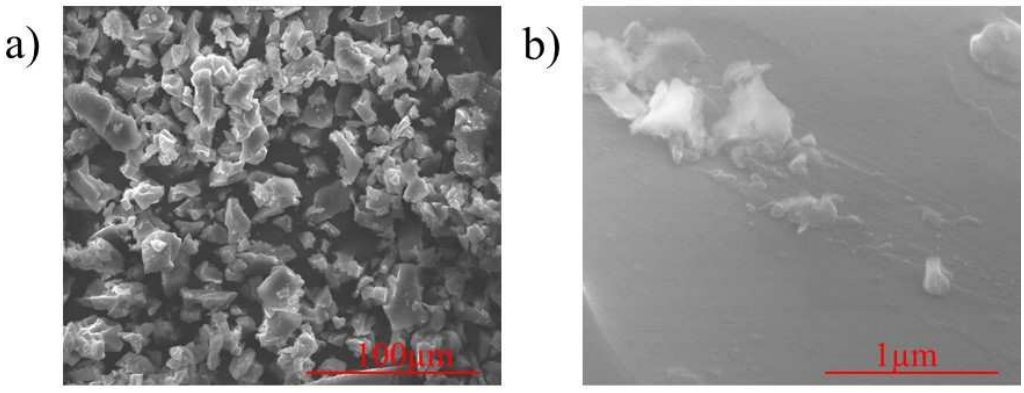


Figure 125 : Clichés MEB d'un plan large (a) et à fort grossissement (b) de SiC obtenus à partir de TSCH.

Selon nos observations le SiC ainsi obtenus semble être doté d'une surface lisse, les analyses d'adsorption et désorption d'azote ne révèlent d'ailleurs aucune surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Les données acquises par ATR et DRX nous permettent donc d'affirmer que la calcination du pTSCH après polymérisation du TSCH mène effectivement à l'obtention d'un matériau SiC amorphe, présentant un début de cristallisation en β-SiC. Concernant la structuration native du matériau, aucune organisation, porosité ou surface spécifique n'ont pu être relevées en SAXS et en BET. C'est ce dernier paramètre que nous souhaitons désormais modifier en formant le pTSCH puis le SiC en présence de SFA. En effet, notre objectif premier ne concerne pas le degré de cristallinité du SiC, mais la création et le contrôle d'une porosité. Ainsi un SiC amorphe poreux représenterait une première avancée significative dans nos recherches.

II) Synthèse de SiC en présence de SFA

Le protocole expérimental de synthèse de SiC en présence de SFA à partir de TSCH est très proche de celui précédemment décrit, mais les quelques modifications apportées doivent tout de même être citées. Nous nous consacrerons ensuite à la caractérisation des matériaux de SiC obtenus ainsi qu'à la compréhension des mécanismes et interactions prenant part au processus. Afin d'orienter notre discussion, nous ne présenterons pas les résultats selon un ordre chronologique, mais sélectionnerons des données adéquates pour servir nos démonstrations.

1°) Modifications du protocole

La première étape consiste à préparer le mélange binaire (ou ternaire) SFA/TSCH dans les proportions voulues : dans nos premiers essais, nous nous sommes orientés vers des proportions massiques de SFA comprises entre 5 et 30% de SFA. Les mélanges sont vivement agités afin de veiller à l'homogénéisation du milieu, en particulier dans les cas où le SFA est doté d'un point de fusion élevé, tels que le F8H16. Quel que soit l'état (solide ou liquide) du système, le catalyseur peut être ajouté au milieu. En effet les gels de SFA étant thermoréversibles, il suffit d'augmenter la température du milieu une fois le réacteur passé sous atmosphère inerte pour pouvoir mélanger le catalyseur au système. De plus une étape de chauffe est forcément nécessaire pour activer le catalyseur.

Nous avons réalisé plusieurs séries de test de polymérisation du TSCH en présence de SFA en faisant varier différents paramètres : température de polymérisation, état physique du système, concentration en SFA et agitation. Lorsque les conditions nous l'ont permis, chacun de ces systèmes a été mené au terme du processus avec l'étape de calcination. La Figure 126 regroupe les spectres infrarouges des composés purs, du produit de la polymérisation puis du SiC final.

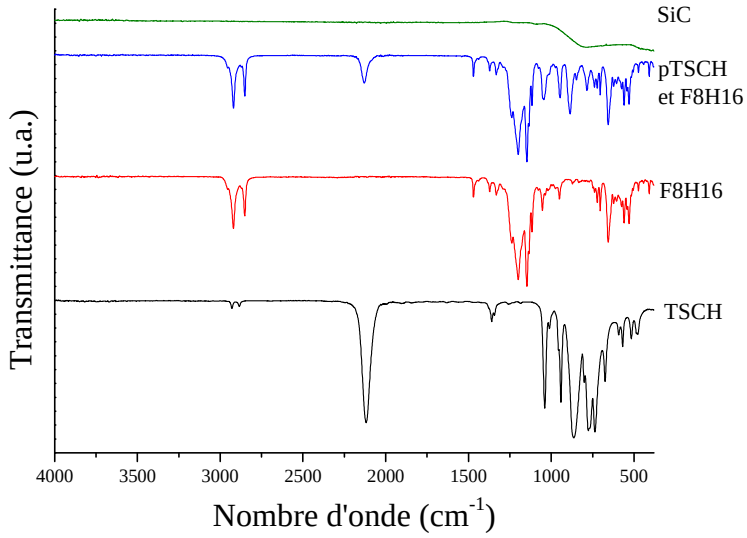


Figure 126 : Spectres IR des différents composés caractérisés séparément avant la polymérisation, combinés après la polymérisation et enfin du SiC final obtenu après calcination du pTSCH

Outre les pics de vibration des espèces CH_2 vers 2900 cm^{-1}, les spectres IR du TSCH et du F8H16 représentés en exemple se distinguent aisément les uns des autres : les pics d'absorption situés entre 1250 et 1000 cm^{-1} sont typiques des liaisons C-F [154]. Après l'étape de polymérisation du TSCH, la formation de pTSCH est confirmée par l'altération du pic des SiH_2, et nous constatons que la signature du SFA est toujours présente sur le spectre. Il en est déduit que les deux composés sont encore mélangés à cette étape du processus. Après calcination du pTSCH (nous détaillerons le retrait des SFA de la matrice de pTSCH dans un autre paragraphe), le spectre infrarouge du SiC final présente les mêmes caractéristiques que précédemment observé dans le cas de la conversion du TSCH seul, indiquant le retrait total des molécules fluorées. En accord avec nos hypothèses initiales, il semblerait donc que l'utilisation de SFA lors de la polymérisation et la conversion du TSCH en SiC ne favorise pas la formation d'oxycarbures au sein de notre matériau.

Nous avons donc réalisé plusieurs tentatives de polymérisation de TSCH en présence des SFA F6H14, F8H10 et F8H16. Plusieurs paramètres de synthèses ont été testés afin d'en déterminer l'impact sur les produits finaux de SiC. Ces paramètres sont entre autres : i) les rapports massiques SFA/TSCH, et parfois FA, ii) l'agitation du milieu, qui peut certes homogénéiser le milieu, mais également en déformer l'organisation macroscopique, et iii) la température du milieu. Comme nous l'avons vu, ce dernier paramètre en particulier peut permettre au système de réagir à l'état liquide, ou bien sous forme de gel. La recherche de porosité et structuration au sein des matériaux synthétisés sera principalement menée par des mesures de surface spécifique, SAXS et MEB.

2°) Premiers essais, étude de l'impact des paramètres de synthèses sur le pTSCH et le SiC

2.1) Polymérisation dans un système ternaire et étude de l'impact de l'agitation.

L'une des premières problématiques à s'être présentée à nous a été de déterminer l'intérêt ou non d'agiter le système lors des synthèses. Afin de déterminer l'impact de l'agitation du système par un barreau magnétique, nous avons comparé deux séries de trois échantillons identiques soumis à la réaction de polymérisation, l'une avec agitation, et l'autre sans agitation. Les six échantillons préparés sont des mélanges ternaires F6H14/F6/TSCH selon les proportions massiques présentées dans le Tableau 17.

n°	F6H14	F6	TSCH
1	30%	15%	55%
2	17%	13%	70%
3	42%	17%	41%

Tableau 17 : Récapitulatif des compositions des mélanges ternaires F6H14/F6/TSCH polymérisés à 60°C avec et sans agitation. Notons qu'une attention particulière a été portée sur l'ajout de masses de catalyseurs identiques pour pouvoir comparer correctement les échantillons.

Les réacteurs sont préparés simultanément et placés à 60°C pour activer le catalyseur. Cette température sera également choisie comme température de polymérisation jusqu'à l'arrêt de la réaction, le but de cette expérience étant de former des agrégats en solution et de polymériser le TSCH autour. Au premier abord, il semble que l'agitation magnétique inhibe l'activation du catalyseur. Plusieurs minutes séparent l'activation du catalyseur dans les réacteurs non agités, activés en premier, de celles des réacteurs sous agitation magnétique. Lorsque toutes les réactions sont initiées, les mélanges sont laissés plusieurs jours à 60°C afin de maximiser l'avancement de la réaction.

La réaction de polymérisation est arrêtée lorsque le milieu réactionnel est solidifié, c'est-à-dire lorsque le barreau aimanté est immobilisé par la matrice de pTSCH, ou bien en l'absence de ce dernier lorsque le milieu est insensible à l'agitation manuelle. Le pTSCH est alors retiré du réacteur puis lavé au pentane pour en retirer le F6H14 et le F6. Il se présente alors sous plusieurs formes en fonction de l'échantillon et des conditions :

- Sans agitation, l'échantillon de composition n°1 se présente sous la forme d'un bloc noir gélatineux relativement mou, alors que le n°2 est un bloc noir très dur. L'échantillon n°3 pour sa part se présente sous forme biphasique, avec un bloc noir se divisant en plus petits grains lors du lavage, et d'une phase liquide translucide surnageante. Cette phase liquide provient d'un phénomène de démixtion du système, cette gamme de composition ne semble donc plus miscible lorsque le TSCH commence à polymériser.

- Avec agitation, la composition n°1 forme un bloc noir plus dur que sans agitation, et la n°2 est plus longue à se solidifier que dans le cas précédent. Pour l'échantillon n°3 dans ces conditions, le même phénomène de démixtion est observé entre la phase liquide translucide et des blocs noirs relativement mous.

Nous avons choisi d'approfondir la caractérisation de l'impact de l'agitation sur le milieu à travers l'exemple de la composition n°1, dont les spectres IR du pTSCH après lavage au pentane sont présentés sur la Figure 127.

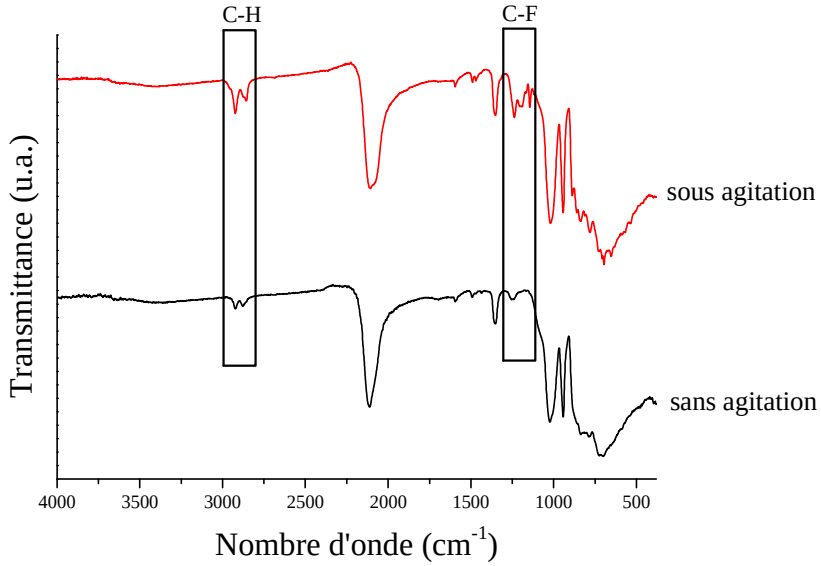


Figure 127 : Spectres IR de pTSCH issus de compositions massiques initiales de 30% F6H14, 15% F6 et 55% TSCH après lavage au pentane.

Dans les deux cas, les pics des groupements SiH_2 présentent la forme altérée caractéristique du pTSCH. Cependant, alors que le spectre obtenu sur le composé non agité ne présente plus de traces de composés fluorés, l'échantillon soumis à l'agitation possède les pics indiquant la présence de résidus de F6H14 sur le produit lavé. L'agitation semble donc améliorer l'insertion des fluorées dans le pTSCH, signe a priori encourageant dans l'optique de laisser l'empreinte des SFA sur les matériaux. Toutefois, ce phénomène n'a pas de répercussions sur les diagrammes SAXS de ces composés, reproduits sur la Figure 128, autant sous forme de pTSCH, que de SiC.

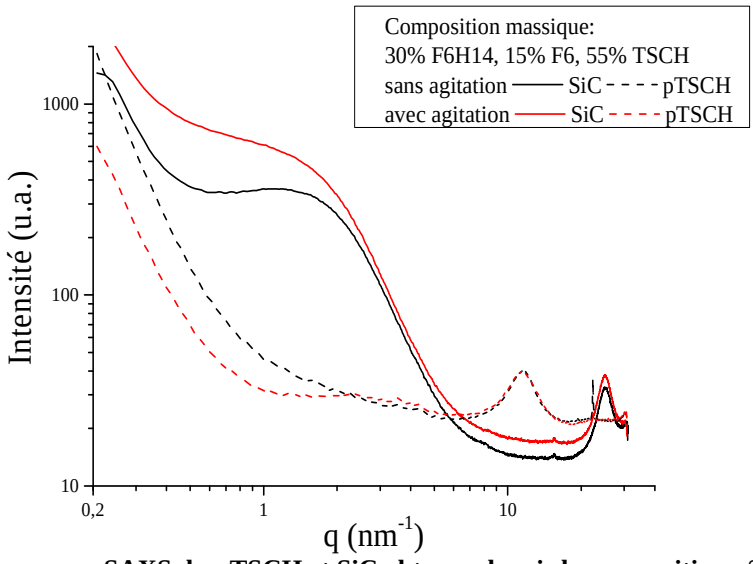


Figure 128 : Diagrammes SAXS du pTSCH et SiC obtenus depuis la composition n°1 avec et sans agitation du milieu lors de la réaction de polymérisation.

Aucune structuration à l'échelle mésoscopique n'a été obtenue sur ces échantillons. Dans le cas du pTSCH polymérisé sous agitation, il est également intéressant de noter que même la structuration du F6H14 n'apparait pas alors que ce composé est visible en ATR. L'explication la plus plausible est que le mélange ternaire F6H14/F6/TSCH ou pTSCH peu polymérisé soit présent sous forme liquide ou très désordonnée à température ambiante, justifiant qu'aucun pic de Bragg ne soit visible.

Nous avons également observé les échantillons de SiC obtenus après calcination de ces matrices en MEB, afin d'examiner de plus près la surface des matériaux :

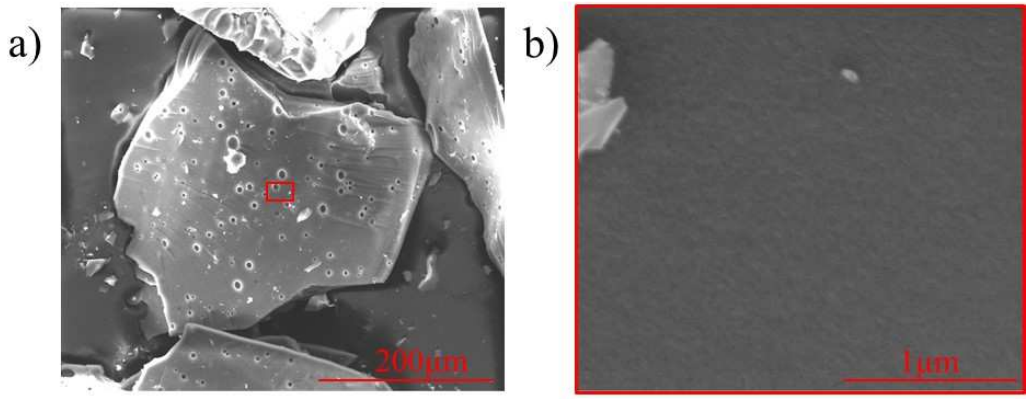


Figure 129 : Clichés MEB en plan large (a) et à fort grossissement (b) de SiC obtenus à partir du mélange n°1 sans agitation. Le cadre coloré identifie la zone agrandie.

Sur la Figure 129, la surface du SiC observée à fort grossissement apparait légèrement bosselée, contrastant avec la surface relativement lisse précédemment observée sur un échantillon à base de TSCH uniquement (Figure 125). L'ajout de F6H14 et de F6 aurait donc été en mesure de laisser une empreinte sur la surface du SiC, néanmoins, aucune porosité n'est observable à cette échelle. Sur le plan plus large de cet échantillon, quelques trous de plusieurs micromètres de diamètre irrégulièrement répartis sont visibles en surface du matériau. Le dégazage de H_2 pendant la polymérisation pourrait en être à l'origine, mais la formation de gouttelettes d'entités fluorées au sein d'une seconde phase ne peut pas être exclue. L'utilisation d'un mélange ternaire F6H14/F6/TSCH non agité ne semble, à première vue, pas impacter la structure du matériau final.

La Figure 130 révèle quelques zones particulièrement intéressantes dispersées sur la surface, lorsque le même échantillon est agité lors de la polymérisation.

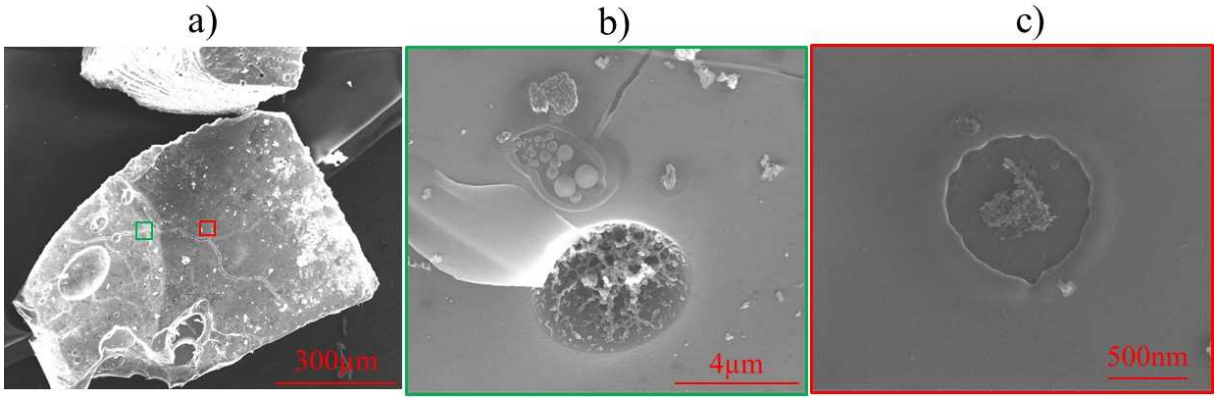


Figure 130 : Clichés MEB en plan large (a) et à fort grossissement (b et c) de SiC obtenus à partir du mélange n°1 avec agitation. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies.

Bien que réparties de manière aléatoire et peu représentatives de l'aspect général de l'échantillon, des zones mésostructurées sont visibles en surface du SiC sur les clichés de la Figure 130 b et c. La forme de ces zones laisse à penser qu'elles sont le résultat d'un phénomène de séparation de phase entre le pTSCH et les entités fluorées, par la suite prises au piège dans la matrice solide. De plus, la Figure 130 a révèle une surface généralement plus accidentée que dans le cas précédent. Les SFA seraient donc en mesure de laisser une empreinte sur le SiC après calcination, mais au prix d'une séparation de phase entre le template et le polymère.

Enfin, malgré la présence d'une surface non lisse, les analyses d'adsorption et désorption d'azote menées en parallèle sur l'ensemble des échantillons décrits dans ce paragraphe n'ont détecté aucune surface spécifique selon la méthode BET.

Le possible phénomène de séparation de phases entre les F6H14 et F6 avec le pTSCH observé dans ces systèmes est inquiétant. Nous avons néanmoins continué notre étude dans la même voie afin d'obtenir plus d'informations. Les mélanges binaires ont été privilégiés vis à vis des ternaires afin, entre autres, de réduire le nombre d'éléments pouvant introduire des inconnues dans l'analyse des résultats. A première vue, l'agitation du milieu semble, logiquement, favoriser l'homogénéisation du système lors de la polymérisation, permettant d'observer de petites zones mésostructurées plus régulièrement à la surface des SiC. Néanmoins ce type de structuration aléatoire ne convient pas à nos objectifs initiaux de SiC poreux organisés, et il n'est donc pas possible de conclure sur l'intérêt ou non d'une agitation du système.

Nous avons par conséquent continué d'appliquer un système comparatif avec et sans agitation sur quelques systèmes supplémentaires, d'autant plus que le problèmes d'entités fluorées résiduelles dans le pTSCH après lavage au pentane a débouché sur une résolution inattendue.

2.2) Séparer les SFA du pTSCH : impact du lavage des produits

Dans les cas classiques de procédés de soft templating, les templates sont soit lavés par un solvant permettant de les extraire de la matrice, soit sacrifiés par traitement chimique ou thermique. Les SFA étant tout de même des molécules onéreuses, nous avons cherché un moyen de les retirer sans dégradations une fois le pTSCH formé. Dans un premier temps, nous avons utilisé un solvant pour laver le pTSCH en extrayant les SFA : le pentane. Une fois les SFA extraits, il est alors possible de les récupérer par évaporation du solvant puis de les réutiliser. Les spectres typiques obtenus par ATR pour des échantillons avant et après lavage ainsi que sur les résidus de lavages sont présentés sur la Figure 131.

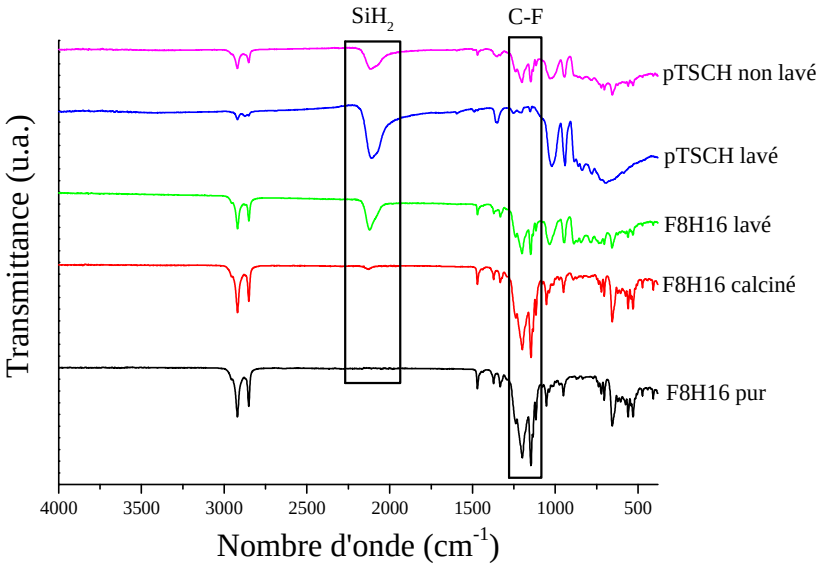


Figure 131 : Spectres IR du suivi des étapes de séparation du pTSCH et F8H16

Lorsque le pTSCH est extrait du réacteur avant d'être calciné, nous avons déjà constaté la présence de pics caractéristiques du SFA au sein de la matrice. Lorsque le pTSCH est lavé au pentane, l'intensité des signaux dans la zone entre 1250 et 1000 cm^{-1} attribuée aux groupements C-F des SFA, dans notre exemple du F8H16, diminue jusqu'à disparaitre presque totalement. En parallèle, nous avons récupéré le F8H16 lavé au pentane après évaporation du pentane. L'allure du spectre n'indique pas d'altération lorsqu'il est comparé à celui du produit pur, cependant la bande d'absorption caractéristique des liaisons SiH_2 est également présente sur le spectre du F8H16 après lavage. Il est très peu probable que la réaction de polymérisation ait altéré l'intégrité du SFA, nous avons donc attribué ce phénomène au passage d'une fraction de TSCH non polymérisé ou de pTSCH peu polymérisé dans la phase liquide lors du lavage au pentane. Le solvant est donc en mesure de solubiliser non seulement les templates, mais aussi une partie du produit de réaction intermédiaire en fonction de l'avancement de la polymérisation. En effet, si le degré d'avancement de la réaction de polymérisation du TSCH est faible, variable que nous avons peu de moyens fiables de connaitre, le lavage au pentane est susceptible de dissoudre l'intégralité de l'échantillon. Cela a par ailleurs été le cas lors de certains essais pendant l'étape de lavage où l'intégralité de l'échantillon de pTSCH fut dissoute dans le pentane.

Nous avons par conséquent imaginé un autre procédé, permettant de contourner l'étape de lavage au pentane. Les SFA sont des molécules particulièrement résistantes à la température, et contrairement aux idées reçues, elles ne se décomposent pas en HF lorsqu'elles sont portées à haute température [139], [155], [156]. De ce fait, nous avons tout simplement supprimé l'étape de lavage au pentane pour passer directement à l'étape de calcination. L'idée n'est plus de retirer les SFA avant la calcination mais bien pendant la calcination, en faisant passer les SFA de l'état liquide à l'état gazeux lors de la montée en température. La Figure 132 illustre la faisabilité de ce protocole :

Figure 132 : Photographie de l'extrémité du tube en quartz servant à calciner le pTSCH, la flèche rouge indique la zone ou les SFA (ici F8H16) se déposent par recondensation en sortie de four.

Grâce au flux d'argon, les SFA une fois passés à l'état gazeux sont transportés vers la sortie du tube. La géométrie des fours tubulaires provoque un gradient thermique entre le centre du four et la sortie, permettant aux SFA d'être recondensés en sortie. Ils sont alors aisément récupérables et réutilisables, sans utilisation de solvants organiques. De plus, le spectre IR du F8H16 récupéré après l'étape de calcination ne présente plus de bande d'absorption liée au SiH_2, mais seulement quelques traces résiduelles (Figure 131).

Selon ce protocole, les SFA récupérés présentent donc non seulement un degré de pureté plus élevé que par la voie de lavage au pentane, mais aussi un risque limité de détérioration du pTSCH avant la calcination. La méthode de calcination puis récupération des SFA en sortie de four a été adoptée pour toutes les expérimentations suivantes.

3°) Liquide ou gel, impact de l'état du système

Le choix du paramètre de température est crucial dans le cadre de cette étude. En effet comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédent, l'état du système en est extrêmement dépendant.

Les résultats de polymérisation et conversion en SiC précédemment décrits sont partie intégrante d'une série d'expérience plus large concernant l'utilisation de mélanges binaires de type F8H16/TSCH pour obtenir des SiC. Les paramètres de température ont été modulés de manière à polymériser le TSCH lorsque le milieu est à l'état liquide d'une part, et sous forme de gel d'autre part. Le F8H16 représente le candidat idéal pour une tentative de polymérisation en présence d'un gel de SFA car, comme nous l'avons déjà discuté, il présente le point de fusion le plus élevé de la gamme étudiée. Nous avons également remarqué que ce SFA est capable de former des petits agrégats en phases liquide dans des mélanges binaires F8H16/TSCH, capacité que nous avons tenté de mettre à profit.

3.1) Etat liquide

Nous avons rapidement focalisé notre attention sur le F8H16 en tant que template en vue de la création de porosité au sein des SiC. Les SFA F8H10 et F6H14 feront tout de même l'objet d'un résumé rapide des résultats observés par la suite.

a) Synthèse de SiC à partir d'un mélange F8H16/TSCH liquide

La polymérisation du TSCH en présence de F8H16 a été réalisée à 80°C afin de concerter rapidité de réaction et état liquide du système. Afin d'appuyer notre démonstration dans ce paragraphe, les échantillons décrits, au nombre de quatre, sont répartis selon deux séries : avec et sans agitation, et composés de 10 et 20% en masse de F8H16 dans le TSCH.

Parmi les observations expérimentales notables, il est apparu que le pTSCH récupéré sous la forme d'un solide noir plus ou moins dur se trouvait en présence d'un liquide translucide au moment de sa récupération dans le réacteur. L'origine de ce liquide a été attribuée à un phénomène de démixtion du milieu au cours de la réaction de polymérisation du TSCH en présence de SFA. Nous avons cependant mené le protocole de calcination et la caractérisation des produits jusqu'à leur terme dans l'espoir qu'une quantité suffisante de F8H16 soit restée au sein de la matrice afin de jouer le rôle de template. Les spectres infrarouges (Figure 133) ainsi que les diagrammes SAXS (Figure 134) réalisés sur ces échantillons à l'étape pré-calcination du pTSCH tendent à confirmer la présence de F8H16 dans la matrice polymérisée :

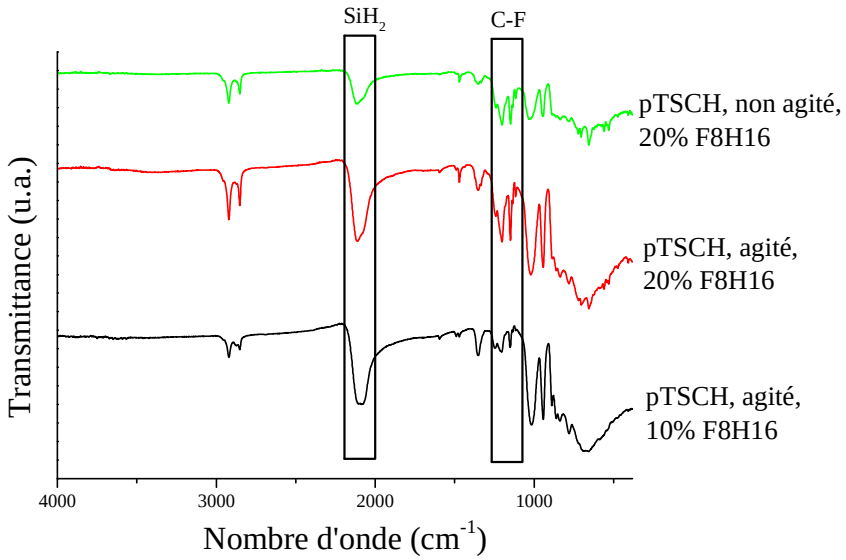


Figure 133 : Spectres IR de pTSCH contenants du F8H16 avant polymérisation à hauteur de 10 ou 20% en masse et polymérisés avec ou sans agitation.

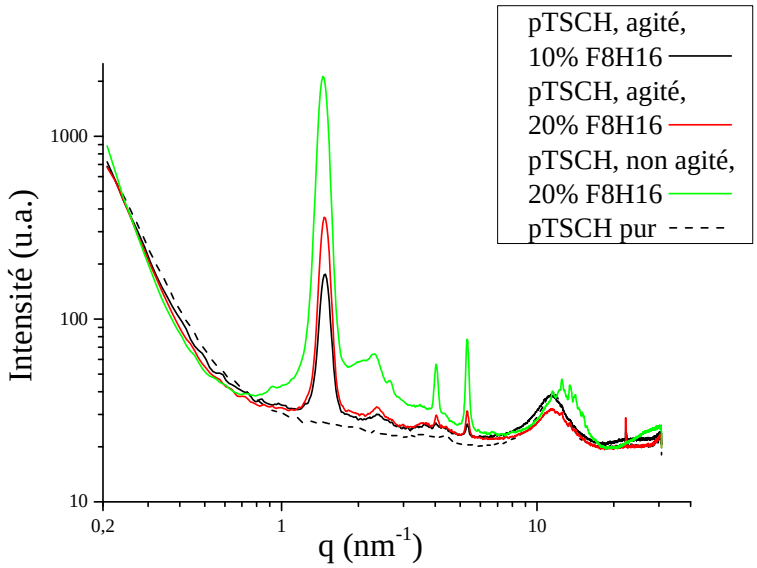


Figure 134 : Diagrammes SAXS de pTSCH pur et contenant du F8H16 avant polymérisation à hauteur de 10 ou 20% en masse et polymérisés avec ou sans agitation.

La coexistence sur un même spectre IR des signaux caractéristiques de liaisons C-F et Si-H indique que les composés F8H16 et pTSCH sont encore mélangés à cette étape. De plus, la présence des pics de Bragg caractéristiques de la structure solide du F8H16 est visible sur les diagrammes SAXS. Il n'est cependant pas possible à partir de ces résultats de déterminer comment le pTSCH est impacté par cette structuration du SFA.

Lorsque ces polymères sont calcinés, à 1000°C sous argon et sans lavage préalable au pentane, nous espérons par conséquent retrouver l'empreinte du F8H16 initialement présent sur ces matériaux. Les analyses d'absorption/désorption d'azote n'ont néanmoins révélé aucune surface spécifique selon ce protocole, tout comme les diagrammes SAXS des SiC ne présentent pas de signes de mésostructuration (Figure 135).

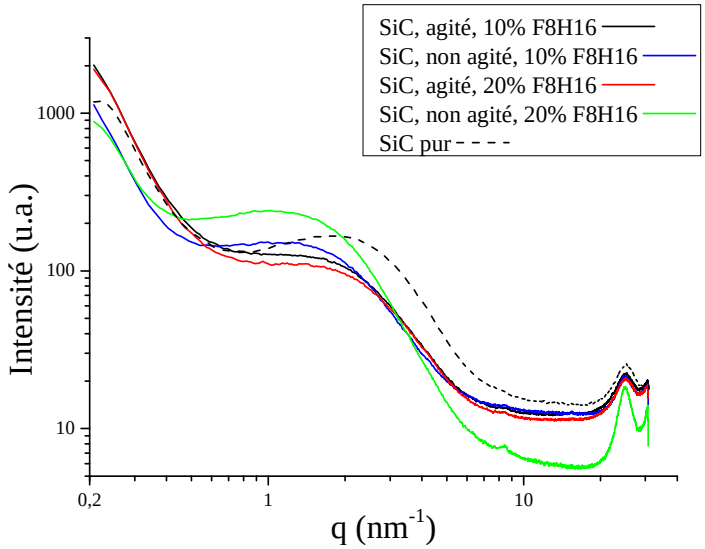


Figure 135 : Diagrammes SAXS de SiC à base de TSCH, pur et contenant initialement du F8H16 avant polymérisation à hauteur de 10 ou 20% en masse et polymérisé avec ou sans agitation.

Malgré cela, l'observation de ces échantillons, sans broyage, en MEB apporte de nouvelles données intéressantes :

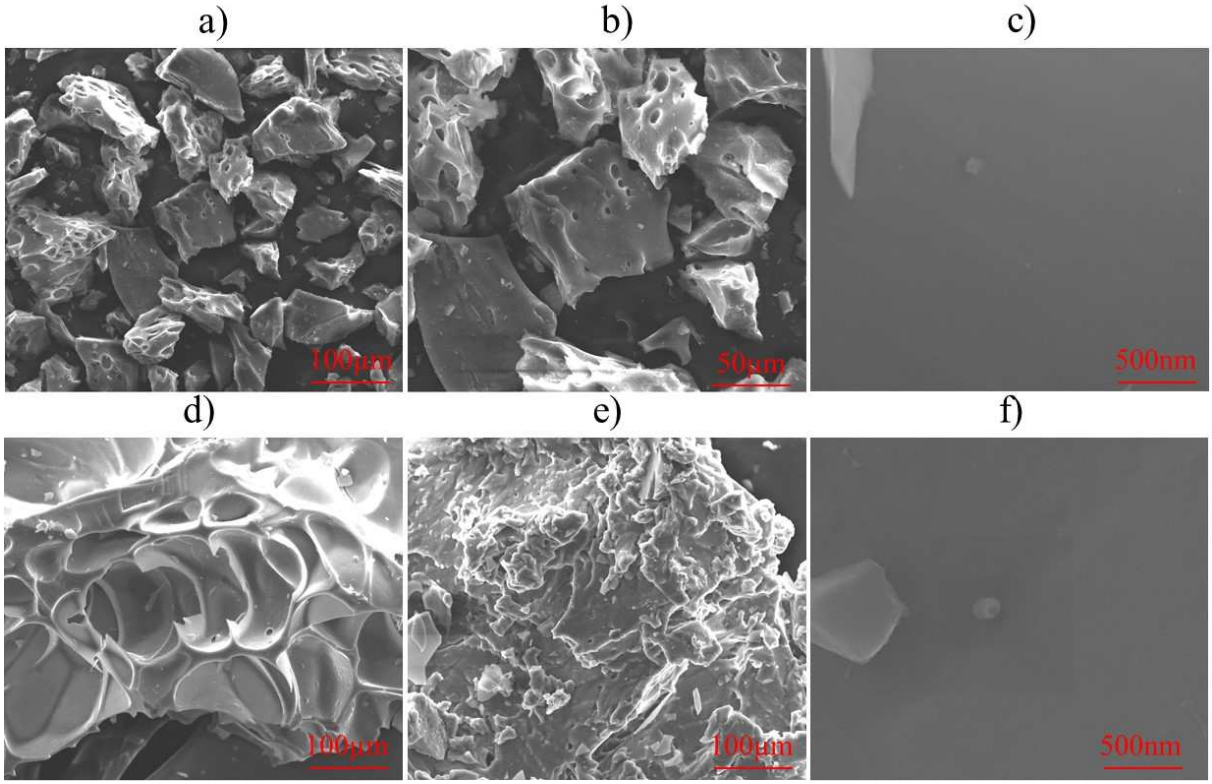


Figure 136 : Clichés MEB a divers grossissements de SiC obtenus a partir de mélanges contenant 10% de F8H16 dans le TSCH avec (a, b, c) et sans (d, e, f) agitation.

L'échantillon contenant 10% en masse de F8H16 dans le TSCH et polymérisé à 80°C sous agitation puis calciné (Figure 136 a,b,c) montre une surface typiquement lisse. Vu en plan large, les grains de SiC dans ce matériau sont répartis en tailles équivalentes de l'ordre de 100 µm aux bordures relativement régulières, ils montrent la présence de larges trous aléatoirement répartis sur la surface. L'échantillon identique polymérisé sans agitation (Figure 136 d,e,f) présente lui aussi une surface lisse. Néanmoins la taille des grains de SiC est nettement supérieure. De plus, les bordures des grains sont cette fois plus accidentées et d'aspect variable. Le cliché Figure 136 e représente très certainement le cœur des grains de SiC, déformés par le template de SFA, alors que le cliché de la Figure 136 d, a une apparence plus lisse. Les trous marquant la surface du SiC dans ces 2 échantillons peuvent avoir plusieurs sources : d'une part le marquage du template de SFA, qui formerait au cours du processus des objets beaucoup plus gros que ceux observés dans les mélanges binaires, ou bien les chemins de dégazage produits par le dégagement de H_2 au cours de la réaction. Dans le cas de la première hypothèse, cela signifierait donc l'existence d'un phénomène de séparation de phases au sein des mélanges binaires au cours de la polymérisation.

Enfin, la taille des grains de SiC obtenus est impactée par les conditions : sous agitation les grains de SiC sont plus petits et plus réguliers que sans agitation, où les grains sont plus gros mais à l'aspect moins homogènes. De plus, les orifices en surface des matériaux apparaissent plus dispersés en présence d'agitation plutôt que sans. L'impact de l'agitation sur la taille des grains de SiC se constate également lorsque la fraction massique de F8H16 est augmentée à 20% dans le TSCH :

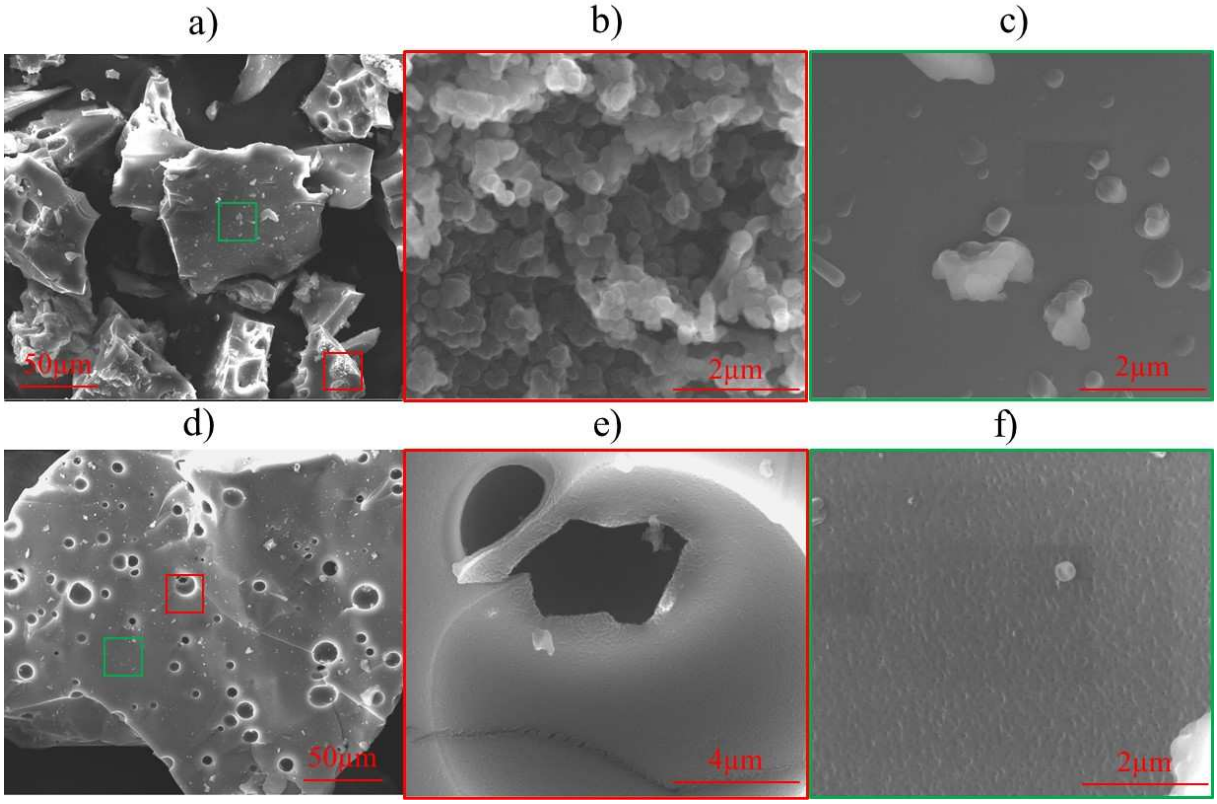


Figure 137 : Clichés MEB a divers grossissements de SiC obtenus a partir de mélanges contenant 20% de F8H16 dans le TSCH avec (a, b, c) et sans agitation (d, e, f). Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies.

En effet comme le montre la Figure 137 a et d, la taille des grains de SiC soumis à l'agitation reste inférieure à celles des blocs obtenus sans agitation une fois le pTSCH calciné. A fort grossissement cependant, l'aspect de ces échantillons diffère. Avec agitation, la surface des grains est majoritairement lisse (Figure 137 c), ne présentant que peu d'aspérités, à quelques exceptions près montrant une microstructure désordonnée en forme de sphères agglutinées (Figure 137 b). Ce type d'artefact non représentatif du matériau en général, et déjà observé précédemment, est issu de l'empreinte du gel de F8H16 laissée sur le matériau. Ce comportement non homogène sur la totalité de l'échantillon semble confirmer un phénomène de séparation de phases durant la formation de pTSCH. Sans agitation, l'aspect général de la surface du SiC est parsemé de points nanométriques désordonnés (Figure 137 f), contrairement au cas précédent où la surface du SiC était lisse. Bien que ces observations puissent être interprétées comme la présence de (macro)porosité, l'absence de surface spécifique va à l'encontre de cette explication. De plus, sur la Figure 137 d, l'échantillon non soumis à l'agitation présente un aspect de gruyère. Nous avons dans ce cas pu observer plus attentivement les trous visibles sur la surface et écarter l'hypothèse selon laquelle ils auraient pour origine la création de chemins d'évacuation de H_2. En effet, comme le montre la Figure 137 e, l'intérieur des cratères est marqué par la présence de bourrelets sur la surface. Nous avons déduit de ces observations que l'origine des trous en surface des SiC pouvait, certes, être partiellement liée à l'évacuation de l'H_2 du milieu, mais également être due à un phénomène de démixtion du milieu entrainant la formation de microdomaines contenant le SFA. Lors de la calcination, avec le passage du F8H16 à l'état gazeux, ces bulles de SFA dans la matrice se vident et laissent une empreinte.

La polymérisation du TSCH autour d'agrégats de SFA parait donc fortement compromise par l'absence d'affinités suffisamment fortes entre ces molécules et le milieu lors de la formation du pTSCH. Cela est d'autant plus problématique que le F8H16 représente, avec le F6H14, les SFA ayant le plus d'affinités avec le TSCH selon nos conclusions du second chapitre.

b) Synthèse de SiC à partir de mélanges d'autres SFA dans le TSCH

Nous avons tout de même réalisé l'expérience avec un mélange F8H10/TSCH de l'ordre de 10% en masse de SFA. La réaction de formation du pTSCH a bien eu lieu, mais comme nous le craignions, le F8H10 a été massivement éjecté du polymère, le produit final étant composé d'un solide noir baignant dans un liquide translucide. Le F8H10 a donc été écarté de notre étude.

Le F6H14, dont la longue queue hydrogénée et la courte tête fluorée sont supposées faciliter la miscibilité au sein du TSCH a également été utilisé dans des proportions allant de 13 à 30% en masse de SFA dans le TSCH, polymérisés sans agitation. Des résidus de liquides ont été observés autour du pTSCH lors de son extraction du réacteur mais en plus faibles quantités que dans le cas du F8H10. Nous avons donc poussé l'étude jusqu'à la calcination des polymères. L'observation de ces échantillons de SiC en SAXS, dont les diagrammes sont reportés sur la Figure 138, n'a révélé aucune structuration particulière dans les matériaux.

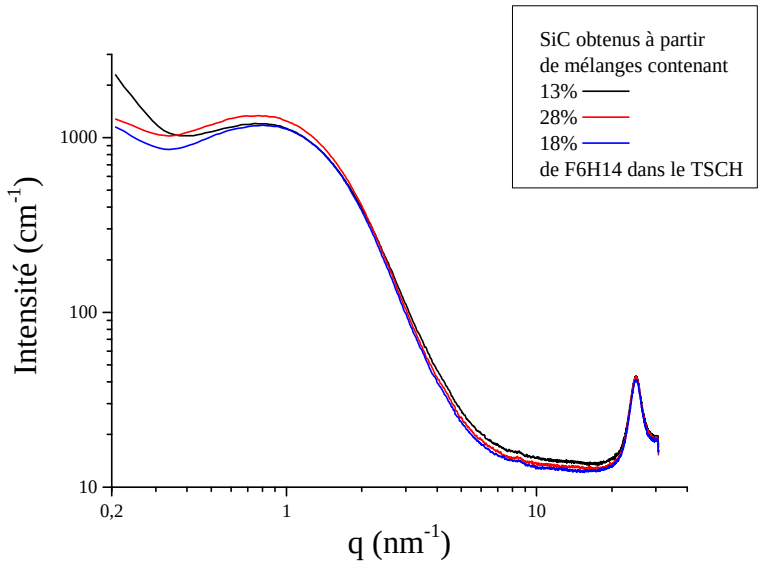


Figure 138 : Diagrammes SAXS de SiC à base de TSCH, pur et contenant initialement du F6H14 avant polymérisation à hauteur de 13, 18 et 28% en masse.

En parallèle, aucune surface spécifique n'a pu être détectée par mesure d'absorption et désorption d'azote. Ce sont finalement les observations réalisées en MEB qui nous ont fourni le plus d'informations :

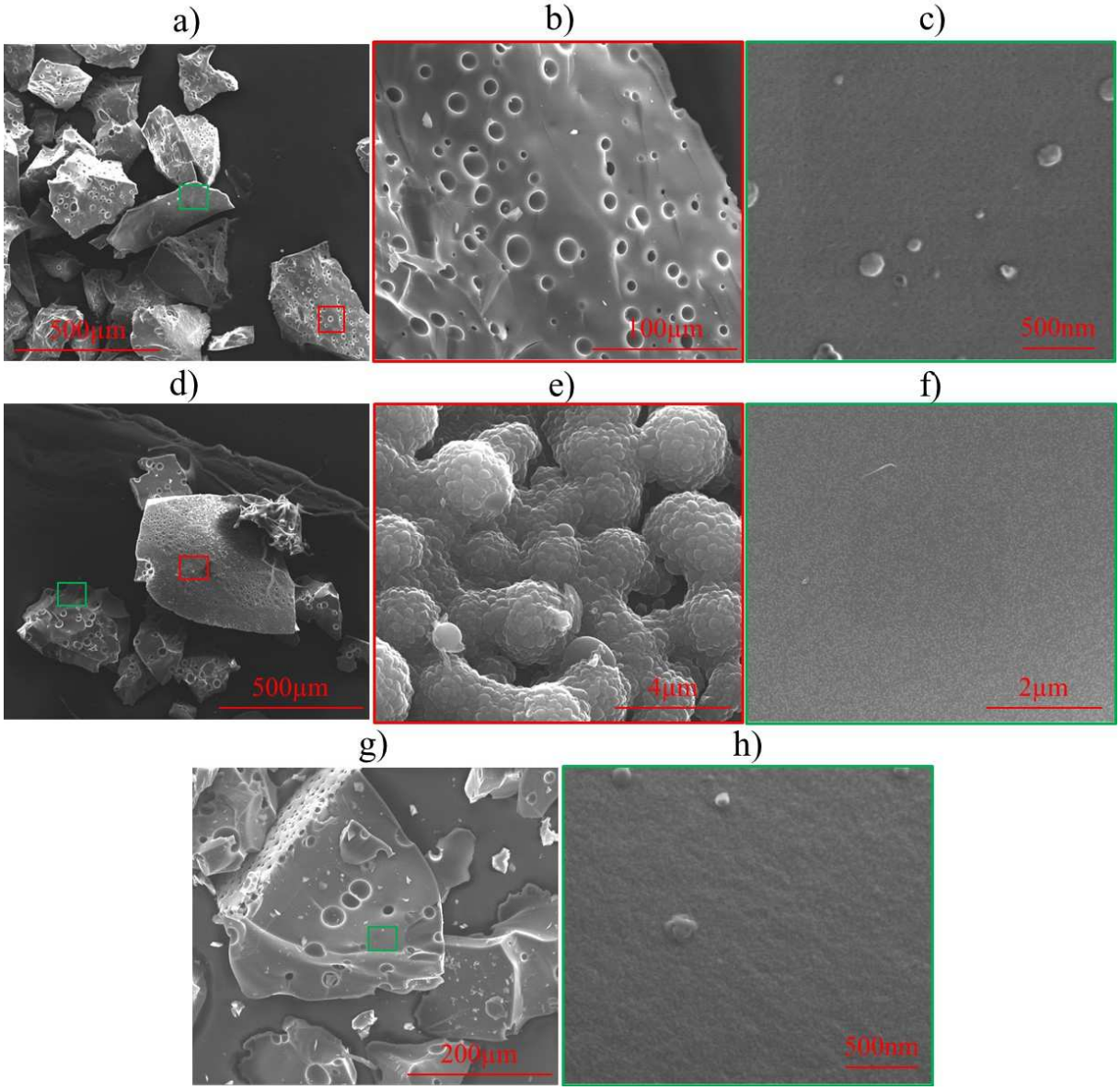


Figure 139 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenus a partir de mélanges contenant 13% (a, b, c), 28% (d, e, f) et 18% (g, h) de F6H14 dans le TSCH. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies.

Les clichés de l'échantillon contenant 13% en masse de F6H14, exposés en Figure 139 a, b et c, montrent à fort grossissement (Figure 139 a) une surface généralement mouchetée d'aspérités désordonnées. En diminuant le grossissement, on aperçoit de nombreux cratères au sein du matériau (Figure 139 b et c), répartis sur tous les grains. Le nombre important de cavités que l'on observe explique certainement pourquoi la quantité de F6H14 récupérée après la démixtion est faible, une grande partie du SFA reste piégée à l'intérieur de la matrice de pTSCH, et forme la seconde phase à l'intérieur du polymère. A plus forte fraction massique (28%) de F6H14 dans le TSCH, nous avons eu l'opportunité d'observer deux zones différentes de l'échantillon de SiC (Figure 139 d, e et f). D'une part, une zone recouverte de petites aspérités (Figure 139 f) comme dans l'échantillon à 13% de F6H14, et d'autre part une large zone microstructurée composée d'une multitude de petites sphères agglutinées les unes aux autres (Figure 139 e). Il est fort probable que cette zone étrange soit due à la présence d'une grande poche de F6H14 à l'intérieur du pTSCH lors de la réaction. En effet la quantité

de SFA étant plus importante dans cet échantillon, les cavités formées par la démixtion entre SFA et pTSCH ont donc l'opportunité d'être plus large. Cependant, le motif de cette structuration désordonnée dessinée sur le SiC semble peu propice à la création de surface spécifique. En plus de la densité apparente du bloc de SiC, les bourrelets étant collés les uns aux autres sans espacements, cette structuration granulaire ne peut pas développer assez de surface entre les objets pour accroitre la surface spécifique de l'objet. Enfin à concentration en F6H14 intermédiaire (19%), l'aspect général du SiC est en accord avec les deux échantillons précédents : une surface présentant des aspérités désorganisées (Figure 139 h), et plus largement des cavités liées à la formation d'une seconde phase lors de la polymérisation (Figure 139 g).

A ce stade de notre étude, l'espoir d'utiliser les agrégats de SFA comme templates pour former des SiC poreux parait fortement compromis. Néanmoins, l'état liquide du système lors de la polymérisation du TSCH n'est qu'un paramètre expérimental, nous allons maintenant présenter nos résultats lors de la formation de pTSCH au sein même d'un gel de SFA.

3.2) Polymérisation du TSCH au sein d'un gel de F8H16

Le F8H16 est le seul SFA capable de former un gel à assez haute température (dans la gamme considérée) pour permettre à la réaction de polymérisation d'avoir lieu avec notre catalyseur au titane. Le protocole implique l'activation du catalyseur à une température supérieure au point de fusion des mélanges binaires F8H16/TSCH sur toute la gamme de compositions (55°C). Néanmoins une fois la catalyse initiée, il est possible de diminuer la température du milieu sans désactiver le catalyseur tout en formant le gel de SFA.

a) Conditions d'activation du catalyseur dans le gel

Parmi les tests menés, l'un d'eux consistait à réaliser une trempe sur un échantillon activé en plongeant le réacteur dans un bain d'eau glacé. Cette expérience nous a permis de mettre en avant les limites acceptables de variation de température pour ne pas stopper la réaction : dans ce cas précis, le catalyseur s'est peu à peu désactivé, ramenant progressivement le milieu d'une couleur noire vers l'orange, alors que le catalyseur placé dans un échantillon identique laissé au repos après activation pour revenir à température ambiante est resté actif (fraction massique de F8H16 dans le TSCH ~20%).

Le comportement des échantillons dans le cas des gels présente également quelques singularités intéressantes. Une fois formé, le gel dans lequel réagit le TSCH est imperméable. En effet dans les tubes à essais, les produits solidifiés ne restent pas au fond des réacteurs, le dégagement gazeux de H_2 les soulève de plusieurs centimètres au-dessus du fond. De plus il est intéressant de noter l'absence de composés liquides ou solides au fond du tube dans ces cas de « lévitation », indiquant un mélange idéal des constituants dans les gels suspendus.

Il devient toutefois encore plus difficile d'estimer l'avancement de la réaction de polymérisation sans risquer de compromettre le système. En effet le milieu étant un solide dès le début de la réaction, nous n'avons plus de moyen de savoir quand le pTSCH sera assez réticulé pour résister à la calcination. De manière totalement empirique, nous nous sommes fiés au dégagement gazeux et à la hauteur atteinte par les échantillons pour jauger le degré

d'avancement de la réaction : plus l'échantillon est « haut », plus la quantité de H_2 dégagée est importante, plus la réaction est avancée.

b) Obtenir le pTSCH dans le gel

Dans une série d'expériences différentes, nous avons préparé deux mélanges contenant 15 et 30% en masse de F8H16 dans le TSCH. L'activation du catalyseur est réalisée à 80°C dans un bain thermostaté, puis la température est réglée à 30°C et les échantillons sont laissés à polymériser pendant une trentaine de jours (la température diminue progressivement jusqu'à la valeur de consigne). A 30°C, le mélange contenant seulement 15% en masse de F8H16 est initialement liquide, au bout de 2 jours il devient solide sans aucun signe apparent de démixtion. A cette même température, le gel se forme dès le début de la réaction en présence de 30% en masse de F8H16. Après 5 jours, les deux échantillons sont surélevés par rapport au fond des tubes, indiquant un dégagement de H_2, et donc que la réaction a bien eu lieu. Après un mois de polymérisation, le pTSCH est récupéré puis calciné à 1000°C sous argon.

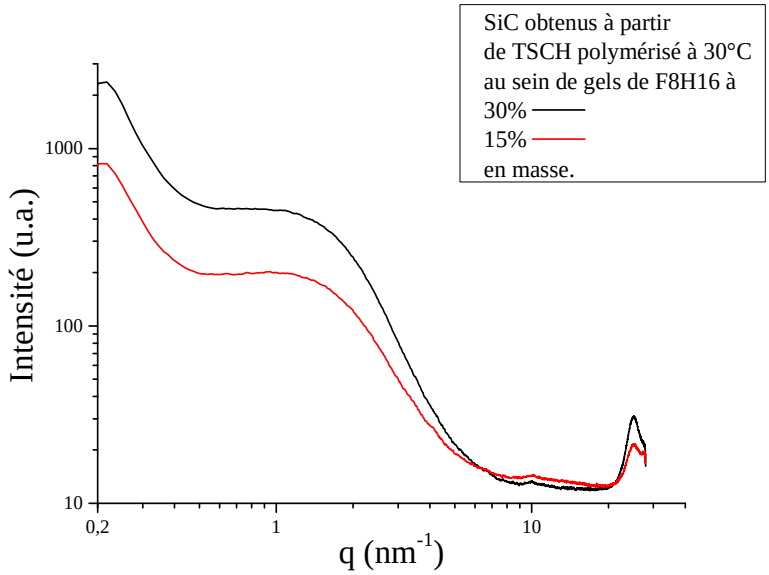


Figure 140 : Diagrammes SAXS de SiC obtenus par polymérisation du TSCH à 30°C dans un gel de F8H16 à 15 et 30 % en masse.

Néanmoins, comme le montrent les diagrammes SAXS de la Figure 140, ces expériences n'ont pas permis de discerner une quelconque structuration au sein des échantillons. De même les analyses par absorption et désorption d'azote n'ont détecté aucune surface spécifique. Seules les observations en MEB nous ont permis d'obtenir des informations supplémentaires sur les SiC formés (Figure 141 et Figure 142). L'échantillon contenant la plus grande quantité de F8H16 (32% en masse) pour former le gel présente plusieurs types de zones dont les surfaces sont très différentes. Comme nous allons le voir, cette méthode ne permet donc d'ores et déjà pas d'obtenir des matériaux homogènes.

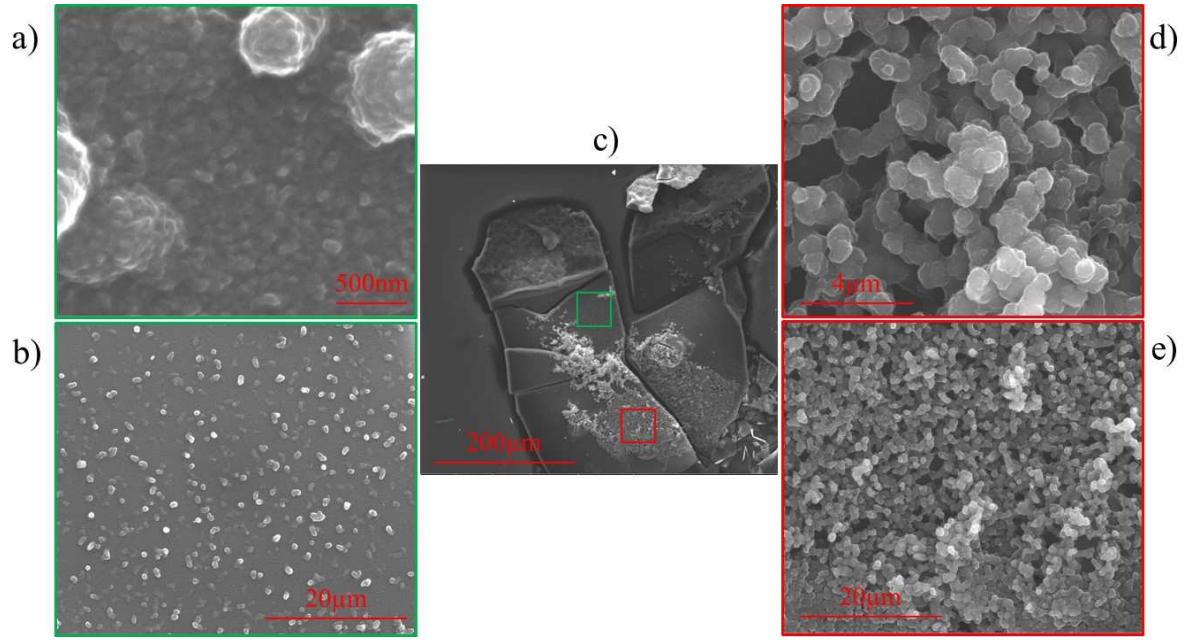


Figure 141 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenu à partir d'un gel de F8H16 à 30% en masse dans le TSCH polymérisé à 30°C présentant des aspects particuliers. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies.

La Figure 141 c, nous permet tout d'abord d'observer deux zones fortement marquées par l'empreinte du gel de F8H16. D'une part, une surface accidentée par de légères aspérités, indiquant qu'un film de F8H16 était en contact avec le pTSCH dans cette zone, mise en évidence sur les agrandissements de la Figure 141 a et b. D'autre part, une zone très accidentée où s'observe une microstructure chaotique représentative d'une région où le TSCH était plus intimement mélangé au F8H16 lors de la polymérisation, est agrandie sur la Figure 141 d et e. Cette dernière observation représente un exemple typique des matériaux que nous souhaiterions obtenir. Bien que désordonnée, la microstructure en SiC pourrait, si elle était représentative de l'ensemble du matériau, offrir une plus grande surface spécifique. Néanmoins dans notre cas, les affinités entre F8H16 et pTSCH ne sont pas assez fortes pour maintenir une seule phase homogène dans le milieu, y compris lorsque celui-ci est à l'état de gel, comme le montre l'observation d'autre zones sur le même échantillon en Figure 142.

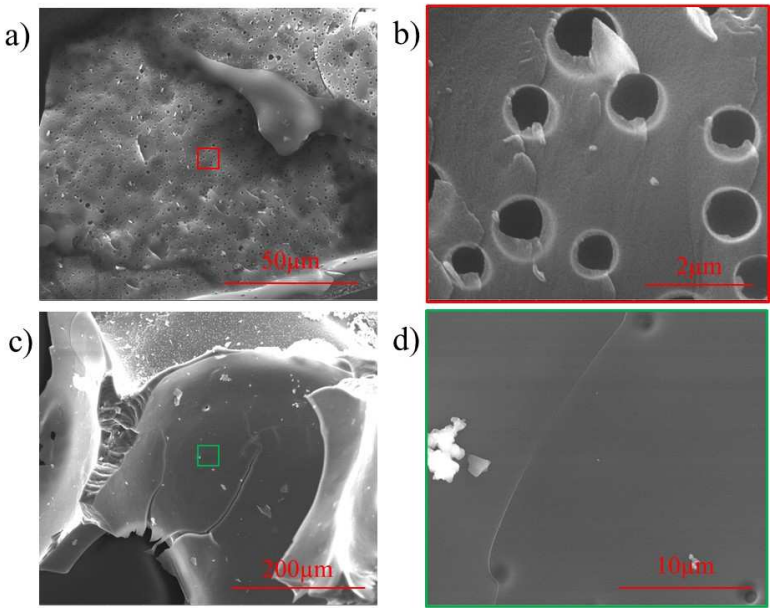


Figure 142 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenu à partir d'un gel de F8H16 à 30% en masse dans le TSCH polymérisé à 30°C présentant des aspects déjà observés précédement. Les cadres de couleurs identifient les zones agrandies.

Sur la Figure 142 a et b, on retrouve les microdomaines formant des cratères à la surface du SiC et une surface marquée par des bourrelets. Il est néanmoins important de noter que ces cratères sont de tailles nettement inférieures à ceux formés lorsque la polymérisation est réalisée à l'état liquide. Par exemple la taille de pore moyenne mesurée sur la Figure 142 a est inférieure à 2 µm, alors que la Figure 137 d exhibe des diamètres proches des 10 µm à sa surface. En effet le milieu étant un gel, la séparation des phases est limitée, et les bulles de F8H16 éprouvent donc plus de difficultés à se réunir, d'où une taille moyenne plus petite des trous. Enfin, certaines zones du matériau sont également totalement lisses, comme l'on peut le constater sur la Figure 142 c et d.

L'échantillon contenant environ 15% en masse de F8H16 dont les clichés MEB sont exposés en Figure 143 permet d'arriver aux mêmes conclusions.

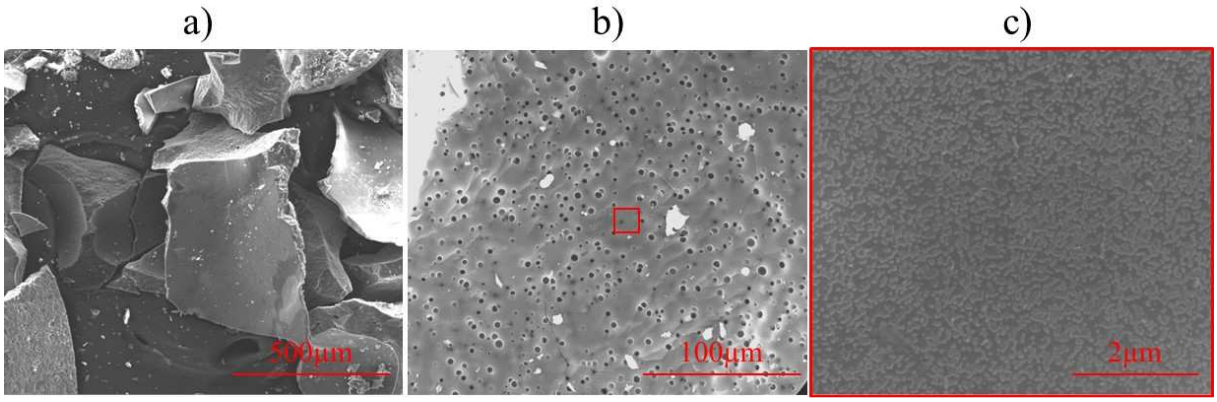


Figure 143 : Clichés MEB à divers grossissements de SiC obtenu à partir d'un gel de F8H16 à 15% en masse dans le TSCH polymérisé à 30°C. Le cadre coloré identifie la zone agrandie.

Le processus de synthèse de SiC au sein d'un gel de SFA permet donc de limiter la séparation de phases à des domaines de tailles inférieures, mais ne permet pas de l'inhiber. Nous avons

tenté d'observer la séparation des phases au cours de la polymérisation grâce à une observation in situ en SAXS de la réaction.

c) Suivi de la polymérisation in situ par SAXS

Afin de déterminer le processus de démixtion entre le F8H16 et le pTSCH lors de la polymérisation, nous avons tenté de suivre l'évolution de la structure lamellaire oblique de ce SFA au cours de la réaction de polymérisation. Un échantillon à 30% en masse de F8H16, auquel est ajouté le catalyseur, a été préparé dans un capillaire de 2 mm scellé. Nous l'avons observé à 30°C avant l'activation du catalyseur, à 80°C pendant l'activation, et enfin pendant 60h à intervalles réguliers après le début de la réaction, grâce une cellule chauffante adaptée sur le montage de SAXS. Au bout de ces 60h, le réacteur est placé dans une étuve à 30°C pour être ré-observé 3 semaines plus tard. Les diagrammes SAXS ainsi recueillis sont présentés dans la Figure 144.

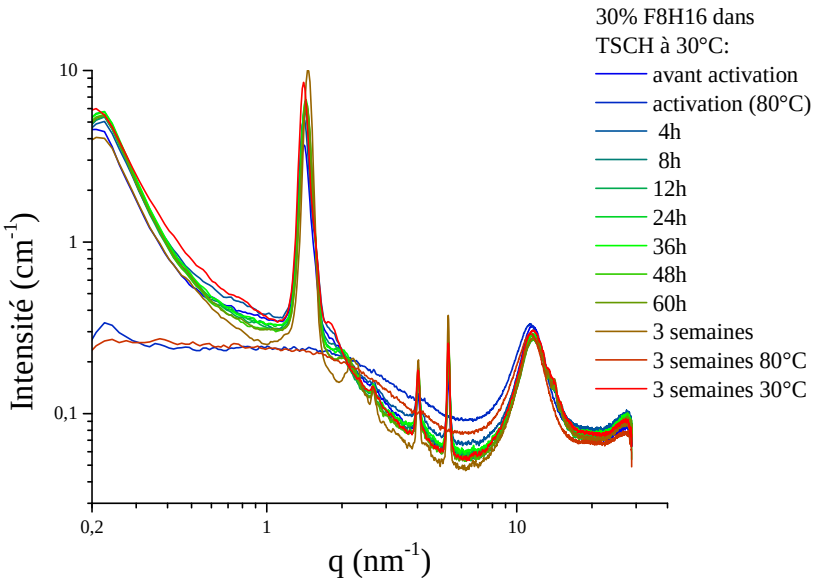


Figure 144 : Suivi de l'évolution des diagrammes SAXS en fonction du temps d'un mélange F8H16 à 30% en masse dans le TSCH au cours de la polymérisation.

La structure du squelette solide formé par le F8H16 dans le gel évolue relativement peu. En effet, il n'y a pas de différences notables sur les diagrammes SAXS avant et après l'activation du catalyseur (retour à 30°C au bout de 4h d'activation à 80°C). Entre 4h et 60h de polymérisation, le principal pic de diffusion se décale légèrement vers les grands vecteurs de diffusion. Une contraction du réseau ainsi qu'un réarrangement lent de la structure peuvent tous deux logiquement expliquer ce phénomène, l'évolution des pics tendant à revenir vers les positions déjà décrites dans le cas du F8H16 pur. Au bout de 3 semaines de polymérisation à 30°C dans une étuve, le catalyseur semble partiellement désactivé au sein du système, l'utilisation de capillaire rendant plus que difficile la mise sous atmosphère inerte le milieu réactionnel. Néanmoins, nous avons tout de même observé l'échantillon en SAXS : à 30°C, la structure initiale a sensiblement évolué, indiquant que les F8H16 ont continué à se réorganiser. Puis, nous avons réactivé le catalyseur en chauffant le milieu à 80°C, il s'est alors avéré que le milieu revenait à l'état liquide, démontrant que l'état d'avancement de la polymérisation n'est pas assez avancé pour supporter la calcination sous forme de pTSCH. Enfin en ramenant l'échantillon à 30°C, la position des pics de Bragg est ramenée à l'état initial, observée au début du processus.

Le processus de démixtion entre pTSCH et SFA ne semble donc pas être discernable en SAXS, les signaux de diffusion liés aux SFA sont probablement trop intense pour permettre de discerner le phénomène que nous recherchions.

Toutes nos tentatives de synthèse de SiC poreux à partir de TSCH dans des mélanges binaires et ternaires contenant des SFA et parfois du F6 se sont avérées infructueuses. Les différences d'affinités avec les SFA que nous avions pu observer entre CH et TSCH lors de l'étude du système modèle et de l'agrégation ne sont pas prépondérantes lorsque la réaction de polymérisation a lieu. La formation du pTSCH exclut progressivement les SFA de la matrice par un phénomène de séparation de phase, que ce soit sous forme liquide ou bien sous forme de gel.

Le recours à un autre polycarbosilane commercial, le SMP10 que nous avons évoqué dans la première partie de cette étude, confirme nos conclusions. L'ajout, même en faible quantité, de SFA dans le SMP10 résulte quasi immédiatement en une démixtion du système. Les SFA sont donc certes miscibles dans le TSCH, précurseur du polycarbosilane, mais dès lors que la longueur de chaine du polymère augmente, les SFA ne sont plus miscibles dans le polycarbosilane en formation.

Néanmoins, les travaux réalisés en parallèle de notre étude en collaboration avec la thèse de Thibaud Nardin ont prouvé qu'il était possible de modifier les affinités entre SFA et TSCH pour atteindre notre objectif.

III) Synthèse de SiC en présence de SFA hybrides

Les résultats que nous évoquerons dans cette partie sont communs aux travaux d'un autre doctorant avec qui nous avons travaillé en étroite collaboration et échangé à de multiples reprises nos idées et opinions sur nos sujets de recherches respectifs. Afin de différencier nos études, les recherches de Thibaud Nardin se sont orientées vers d'autres types de composés fluorées : les F12Hm comprenant un groupement silylé sur la chaine alkyle.

Nous exposerons ici un exemple des expérimentations sur ces SFA silylés, le lecteur pourra se référer au manuscrit de thèse de T. Nardin [54] pour d'autres exemples.

1°) Comportement d'un perfluoroalcane silylé

Au lieu de SFA linéaires classiques composés d'une tête fluorée et d'une queue hydrogénée, cette dernière partie a été remplacée par un groupement trialkylsilane. Durant cette étude, plusieurs types de groupements alkylsilanes ont été testés sur ces SFA, ainsi que différentes longueurs de chaines fluorées. Nous reprendrons ici l'un de ces composés : le (1H,1H,2H,2H-perfluorotétradécyl)-triéthylsilane, abrégé $F12SiEt_3$ et représenté Figure 145.

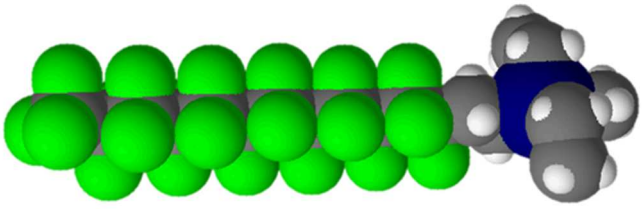


Figure 145 : Représentation 3D de la molécule de $F12SiEt_3$.

Par analogie avec notre description des SFA en introduction, le groupement trialkylsilane fait ici office de queue hydrogénée. Cependant il est attendu de la présence d'un atome de silicium dans sa composition que ce SFA présente une meilleure affinité avec le TSCH que les SFA classiques. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre consacré à l'état de l'art, les F12Hm possédant une contrepartie hydrogénée courte suivent un schéma de gélification principalement dirigé par les segments fluorés. Nous nous attendons donc à ce que les gels formés par ce SFA présentent un comportement similaire.

La composition particulière que nous décrirons concerne un mélange binaire $F12SiEt_3$/TSCH de ratio 10/90% en masse. En SAXS, le comportement du $F12SiEt_3$ en présence de TSCH se démarque effectivement des cas de SFA précédemment décrits comme l'on peut le voir sur Figure 146 :

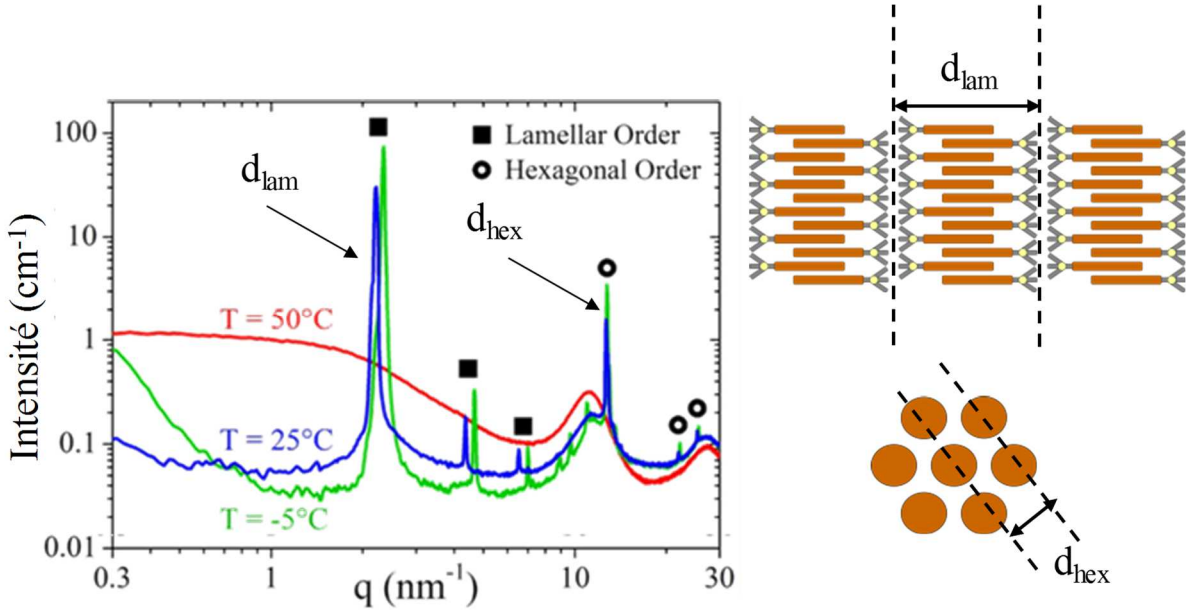


Figure 146 : Diagrammes SAXS à différentes températures d'un mélange de 10% en masse de $F12SiEt_3$ dans le TSCH. Les repères au-dessus des pics indiquent l'attribution des structures lamellaires et hexagonales ainsi que leur distance caractéristique respectives d_{lam} et d_{hex} représentées sur les schémas.

Au-dessus de 45°C, le milieu se présente sous la forme d'un liquide translucide monophasique. Au fur et à mesure de la diminution de la température de 80 à 65°C, l'intensité du signal aux petits vecteurs de diffusion augmente progressivement, indiquant une agrégation des SFA. Entre 65 et 45°C, l'intensité dans cette zone décroit ensuite progressivement, probablement à cause des interactions entre les objets formés qui donnent lieu à un facteur de structure. Puis lorsque la température diminue en dessous de 45°C, un gel se forme, caractérisé par l'apparition de pics de Bragg sur le diagramme SAXS. Les pics situés entre 1 et 10 nm^{-1} peuvent être indexés selon une structure lamellaire simple, attribuée à l'organisation des SFA dans le gel, telle que représentée sur la Figure 146. La distance caractéristique du pic principal est cohérente avec la distance attendue entre deux entités de F12 têtes bêches. De plus, les pics positionnés à de plus grands vecteurs de diffusion peuvent aussi être indexés, mais dans une maille hexagonale cette fois-ci, cette structure provenant de l'arrangement des têtes fluorées de ce SFA entre elles. En effet, la différence importante de longueur entre le segment fluoré et le groupement terminal minimise fortement le désordre au sein des structures, permettant une répétition de distances et de positionnements réguliers

entre les entités diffusantes. Enfin, lorsque la température diminue au-delà d'un certain palier, la structure lamellaire du squelette du gel de $F12SiEt_3$ évolue. Ce changement de maille indique une contraction du réseau cristallin des SFA, attribuée à un réarrangement de la symétrie des lamelles. Entre 45 et 5°C, les SFA seraient arrangés perpendiculairement au plan, puis à partir de 5°C, les molécules adopteraient une position inclinée par rapport à ce même plan, diminuant ainsi l'espacement entre les motifs de répétition. Notons que le réarrangement de la maille lamellaire se déroule sur une plage de température entre 5 et 0°C. La Figure 147 reporte l'évolution du principal pic de diffusion relatif à la maille lamellaire en fonction de la température :

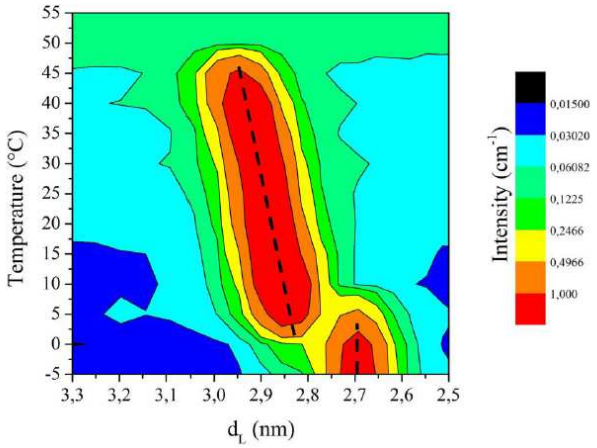


Figure 147 : Suivi de la position d_L du principal pic de Bragg en fonction de la température pour un échantillon contenant 10% en masse de $F12SiEt_3$ dans le TSCH.

2°) Obtention de SiC en présence de $F12SiEt_3$

Après ajout et activation du catalyseur au titane, l'échantillon dont nous venons de décrire le comportement a été polymérisé à température ambiante pendant 6 jours. Le pTSCH obtenu a ensuite été lavé au pentane, afin de retirer et recycler le SFA, puis calciné à 1000°C sous flux d'argon (100°C/h puis 2h à 1000°C).

Aucune structure organisée ne se distingue dans les analyses en SAXS sur ce SiC. Néanmoins, l'analyse de cet échantillon par adsorption/désorption d'azote a montré une surface spécifique de l'ordre de 30 m^2/g. Les clichés MEB présentés Figure 148 expliquent l'origine de la surface spécifique de ce matériau.

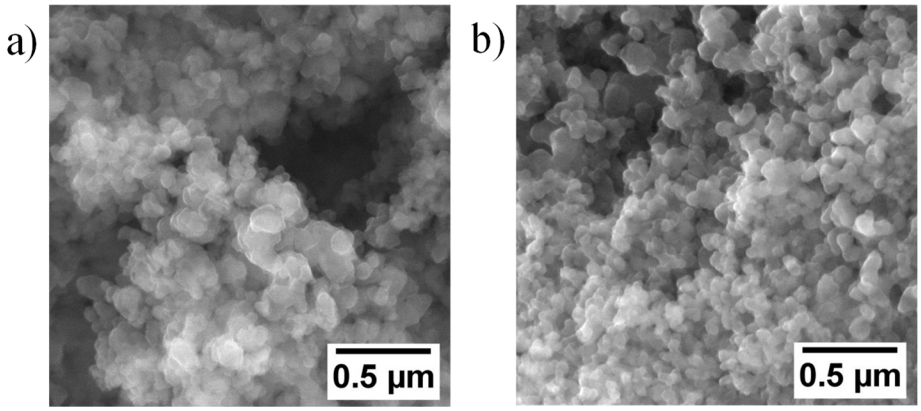


Figure 148 : Clichés MEB du pTSCH après lavage au pentane a) et après calcination 1000°C de l'échantillon contenant 10% en masse de $F12SiEt_3$.

Le matériau présente une microstructure granulaire (de l'ordre de 100 nm) désordonnée sur l'intégralité de la surface de l'échantillon. La calcination à 1000°C entraine une densification de cette structure, justifiant la légère diminution de diamètres des billes de SiC visible entre les clichés a et b de la Figure 148. C'est donc une morphologie similaire à ce que nous avions pu observer de manière aléatoire sur certains échantillons précédemment décrits Figure 141, qui permet de décupler la surface spécifique du SiC.

D'autres échantillons basés sur ce mélange à différentes teneurs en SFA ont également permis d'observer une surface spécifique sur le SiC final inférieure à celle donnée dans cet exemple. A trop forte concentration en SFA, il devient d'ailleurs impossible de polymériser le TSCH dans le gel car le catalyseur n'est plus en mesure de diffuser dans le milieu. Enfin, la polymérisation du TSCH en milieu liquide et en présence de ce $F12SiEt_3$ n'a pas permis d'obtenir des SiC présentant une surface spécifique mesurable.

Deux critères en particulier sont certainement à l'origine des meilleurs résultats obtenus avec ce SFA : d'une part, l'affinité du groupement trialkylsilane avec le milieu a potentiellement réduit le phénomène de démixtion que nous avons observé en utilisant les SFA classiques. D'autre part, le $F12SiEt_3$ présente un point de fusion bien plus élevé que le F8H16, par conséquent le gel formé lors de la polymérisation à température ambiante est potentiellement plus résistant à la déformation engendrée par la formation du pTSCH, limitant donc les phénomènes d'exclusion des SFA.

IV) Conclusion sur ces résultats et mise en perspective

En employant des SFA appartenant aux familles F8Hm et F6Hm plutôt que F12Hm, nous espérions être en mesure d'obtenir une porosité de diamètre inférieur à celles présentées dans les travaux de J. Garcia. Il s'est néanmoins avéré que les différences d'affinité entre les chaines de polycarbosilanes et les SFA sont trop importantes pour parvenir à maintenir ces composés homogènement mélangés au cours de la polymérisation du TSCH. Ce manque d'affinité augmente au cours de la transformation du TSCH en pTSCH, et provoque une séparation de phase à l'échelle macroscopique. Les SiC ainsi obtenus présentent un marquage en surface au contact des domaines de SFA aléatoirement répartis sur le matériau. L'emploi de composés perfluorés présentant un groupement silylé permet d'améliorer les affinités entre les SFA et le pTSCH, et limite suffisamment le phénomène de démixtion pour permettre au SiC final de présenter une surface spécifique. De plus, les SFA de la famille F12Hm présentent des points de fusion plus élevés que les familles F8Hm et F6Hm, créant ainsi un gel potentiellement plus résistant lors de la polymérisation du TSCH, et limitant la démixtion.

Nous n'avons en conclusion pas été en mesure d'obtenir des résultats à la hauteur de nos espérances en comparaison de ceux obtenus par J. Garcia. Au cours de ses travaux, le SiC obtenus par polymérisation du TSCH en présence de SFA (le $F12SiEt_3$) présentait, selon les descriptions de l'auteur, une surface rugueuse possédant de nombreux canaux peu organisés mais répartis sur l'intégralité du matériau. Les clichés reportés sur la Figure 149 sont issues de ses travaux :

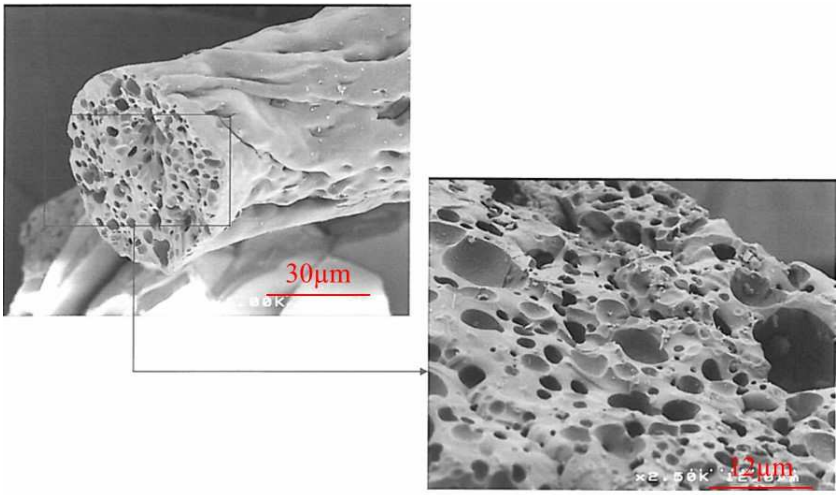


Figure 149 : Clichés MEB de SiC obtenus par J. Garcia par polymérisation de TSCH en présence de SFA [55].

L'aspect du matériau sur la Figure 149 n'est pas très différent de ce que nous avons pu observer avec notre gamme de SFA : les orifices en surface ont un diamètre de l'ordre de 2 à 7 µm et sont irrégulièrement répartis. Le nombre d'orifices en surface est important, et avait été attribué à l'empreinte laissée par la structuration du gel de SFA. Néanmoins, la comparaison de ces clichés avec ceux obtenus au cours de nos recherches montre des similitudes. Il se pourrait donc que la présence de pores en surface soit également liée à un phénomène de séparation de phases dans le milieu comme nous venons de le décrire. De plus, il est intéressant de noter la différence d'aspect de ces matériaux par rapports à ceux obtenus par T. Nardin présentés plus haut.

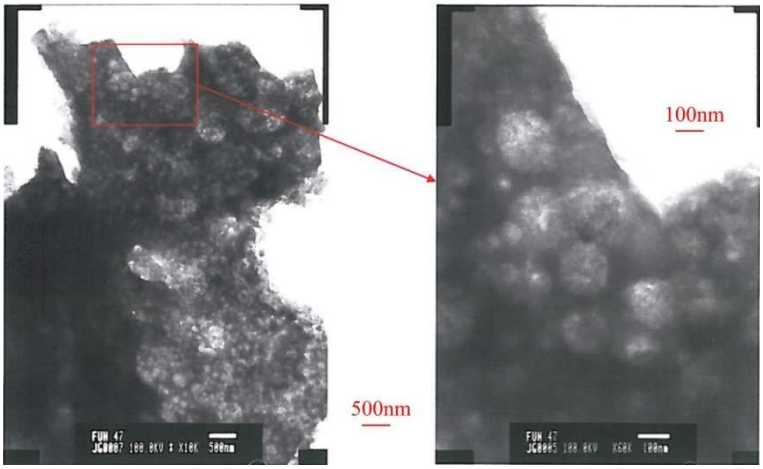


Figure 150 : Clichés MET de SiC obtenus par J. Garcia par polymérisation de TSCH en présence de SFA [55].

Sur la Figure 150, l'observation du SiC obtenu par J. Garcia à plus fort grossissement, a permis de mettre en évidence une seconde porosité, plus petite, interconnectant les plus gros pores entre eux à l'échelle du nanomètre. Nous n'avons pas été en mesure d'observer nos matériaux à la même échelle dans cette étude, cependant l'absence de surface spécifique et de structure organisée selon les analyses d'adsorption d'azote et de SAXS abonde dans le sens d'une absence de porosité sur nos SiC.

Enfin, outre la taille des SFA, une différence de protocole que nous avions initialement jugée peu pertinente est en mesure d'expliquer les différences entre nos résultats : le pTSCH ayant

mené au SiC représenté ci-dessus a été lavé deux fois sous reflux d'acétone pendant 24h afin d'en retirer le SFA. Ce lavage plus long et approfondi que le nôtre a potentiellement été en mesure de détériorer le pTSCH selon des zones moins polymérisées que d'autres, et ainsi de créer cette porosité que nous n'avons pas observée au cours de nos expériences. Il est également regrettable que nous n'ayons pas été en mesure de comparer les surfaces spécifiques de nos matériaux respectifs entre elles.

Les résultats obtenus avec les SFA silylés en collaboration avec T. Nardin mis à part, les SFA linéaires que nous avons considéré ne sont pas en mesure de former des structures suffisamment solides au sein des gels pour imprimer une surface spécifique significative au SiC. Les surfaces des matériaux finaux sont pourtant marquées, mais l'ensemble des matériaux en SiC obtenus reste très dense. Nous avons donc élargi notre fenêtre de recherche à de nouveaux templates, que nous allons décrire dans le prochain chapitre.

Chapitre IV : Synthèse de SiC poreux à partir de nouveaux templates et précurseurs

Suite aux difficultés rencontrées lors de nos tentatives de synthétiser des SiC à porosité contrôlée à partir de TSCH comme précurseur et de SFA comme template, nous avons choisi d'explorer de nouvelles voies de synthèse, que nous allons décrire dans ce chapitre. Nous nous sommes intéressés à 3 types de templates dans le cadre de ces expérimentations : un surfactant ionique, des polymères diblocs et triblocs saturés, et un polymère tribloc insaturé. Suite aux difficultés que nous avons pu rencontrer dans le cadre de la polymérisation du TSCH en pTSCH, nous avons également choisis d'étudier un autre polymère commercial précurseur de SiC : le SMP10, déjà évoqué dans le chapitre d'introduction.

I) Surfactants ioniques :

Les surfactants ioniques présentent l'avantage de former des agrégats plus stables que les SFA. En effet, les affinités de type ionique sont plus importantes que celle des interactions fluorophiles/lipophiles vues précédemment. Les tensioactifs ioniques sont particulièrement connus pour leur capacité à former des micelles en solution, cette capacité est d'ailleurs mise à profit dans le cadre des synthèses de silices mésoporeuses de types MCM [70].

1°) Etude du comportement d'un tensioactif ionique dans le TSCH

Le bromure de dodécyltriméthylamonium (DTAB) est un surfactant ionique appartenant à la même famille que le CTAB, couramment employé dans la synthèse de silices mésoporeuses de type MCM41 [13]. Le DTAB est doté d'une queue hydrogénée de douze carbones et d'une tête ionique azotée chargée positivement et contrebalancée par un anion bromure. Nous avons réalisé des essais de solubilité avec le TSCH qui se sont avérés infructueux. En effet, à partir de 10% en masse de DTAB dans le TSCH, le tensioactif n'est plus soluble et forme un précipité blanc dans le milieu. Ce comportement n'est pas étonnant, les entités ioniques forment idéalement des objets dans des systèmes ternaires impliquant de l'eau afin de solvater les parties ioniques [157], [158]. Ici le système binaire que nous considérons est donc moins adapté. Cependant le bromure de didodécyldiméthylamonium (DDAB) s'est avéré miscible en plus grande quantité (à hauteur de 50% en masse dans le TSCH) grâce à une seconde chaine alkyle par rapport au DTAB. Le DDAB est également connu pour sa capacité à former des micelles inverses en milieu organique [159]. La Figure 151 représente cette molécule sous forme de formule semi-développée :

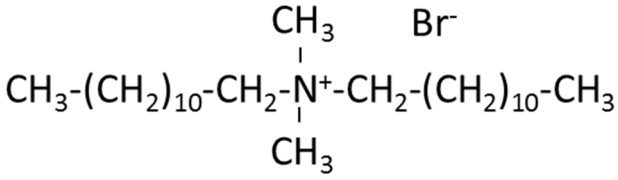


Figure 151 : Formule semi-développée du DDAB

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié des mélanges binaires de TSCH avec un surfactant ionique à la recherche d'une potentielle agrégation en solution. Dans le cas de synthèse de silice, les entités ioniques sont situées à l'extérieur des micelles, les parties hydrogénées en formant alors le cœur. En nous basant sur des observations réalisées au sein de systèmes ternaires DDAB/CH/eau ([157], [158]), nous nous attendons à l'effet inverse dans le cas du TSCH, c'est-à-dire à ce que les parties hydrogénées soient orientées vers le solvant et que les entités ioniques soient isolées du solvant au cœur de la micelle [159]. Cependant l'ajout d'eau dans nos systèmes n'est pas envisageable car le TSCH se dégraderait à son contact d'une part, et le catalyseur ne pourrait pas être activé d'autre part.

L'observation de ces mélanges binaires DDAB/TSCH entre 2 et 46% en masse de tensioactif nous a permis d'observer la formation de petites micelles sphériques, comme nous le montrent les diagrammes SAXS de la Figure 152 :

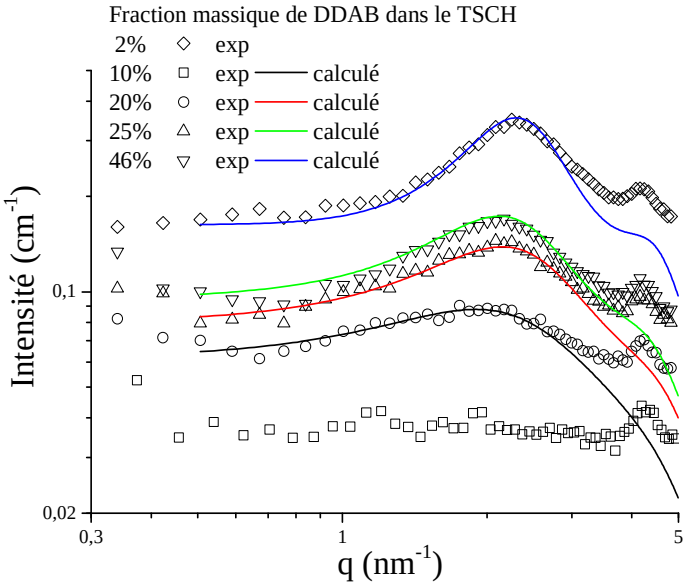


Figure 152 : Diagrammes SAXS expérimentaux et simulés de mélanges binaires DDAB/TSCH à température ambiante (excepté pour l'échantillon à 46%, T = 80°C). Notons que le pic situé entre 4 et 5 nm^{-1} est un artéfact lié au polymère (Kapton) des fenêtres de la cellule chauffante.

Selon nos calculs, l'augmentation de la quantité de DDAB dans le TSCH affecte peu le rayon des micelles sphériques que nous observons, de l'ordre de 0,5 nm, seule la quantité d'objets dans le milieu augmente. Le TSCH et les parties hydrogénées ayant une densité de longueur de diffusion proches (respectivement $7,8*10^{10}$ et $8,3*10^{10}$ cm^{-2}), nous les avons considérés comme confondues en une valeur moyenne. Le contraste électronique est donc calculé entre les têtes ioniques ($12,7*10^{10}$ cm^{-2}), riches en électrons, et le « solvant » ($8*10^{10}$ cm^{-2}). Notons tout de même que les résultats présentés sur la Figure 152 et répertoriés dans le Tableau 18 restent qualitatifs, comme nous le verrons par la suite.

Fraction massique dans le TSCH	N	R (nm)	Δρ (cm^{-2})	R_{HS} (nm)	fp	τ
10% en masse de DDAB	1,30E-22	0,53	4,6E+10	1,25	0,07	x
20% en masse de DDAB	2,50E-22	0,51		1,4	0,14	0,65
25% en masse de DDAB	3,00E-22	0,51		1,5	0,16	0,52
46% en masse de DDAB	6,40E-22	0,5		1,5	0,23	0,35

Tableau 18 : Récapitulatif des données employées pour simuler les objets formés par le DDAB dans le TSCH à partir des données SAXS expérimentales. Le paramètre supplémentaire τ représente un potentiel attractif entre les objets voisins (sticky hardsphere) sous la forme d'un coefficient.

Les sphères déterminées selon les simulations ne considèrent donc que les parties centrales des objets, dont le rayon est cohérent avec le regroupement des parties ioniques au centre de micelles inverses. L'absence d'évolution du rayon des objets abonde également dans le sens d'un arrangement du DDAB en micelles inverses. En effet, le seul moyen de faire gonfler ces micelles serait d'ajouter un troisième constituant au milieu (idéalement de l'eau, mais l'ajout de ce constituant empêcherait polymérisation du TSCH), pour augmenter le volume des cœurs de micelles. Par conséquent les petites sphères que nous observons sont attribuées aux parties ioniques des molécules, ainsi qu'aux quelques molécules d'eau déjà présentes dans le DDAB (non séché) avant ajout dans le TSCH. Comme la quantité d'eau déjà présente dans le DDAB est inconnue, le nombre d'agrégation ne peut pas être déterminé.

Le facteur de structure de type hardsphere à basse concentration, puis sticky hardsphere à plus forte teneur en DDAB, indique que les couronnes de chaines hydrogénées des micelles sont proches et interagissent entres elles. La valeur estimée de R_{HS} est par ailleurs cohérente avec les longueurs des chaines hydrogénées, maintenant les têtes ioniques à distance croissante au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de DDAB, et donc de l'encombrement stérique des chaines aliphatiques. Notons finalement que la variation de température n'impacte pas la taille des micelles en phase liquide. A basse température, le milieu présente également une transition de phase liquide/solide. Il intéressant de constater l'organisation des molécules de DDAB au sein d'une structure lamellaire simple dans ces mélanges. La position des pics de Bragg, dans les mélanges DDAB/TSCH est similaire aux structures formées par ce tensioactif dans les mélanges ternaires DDAB/CH/eau [158]. La Figure 153 regroupe les diagrammes SAXS obtenus à partir des phases solides observées dans les mélanges DDAB/TSCH et du DDAB pur.

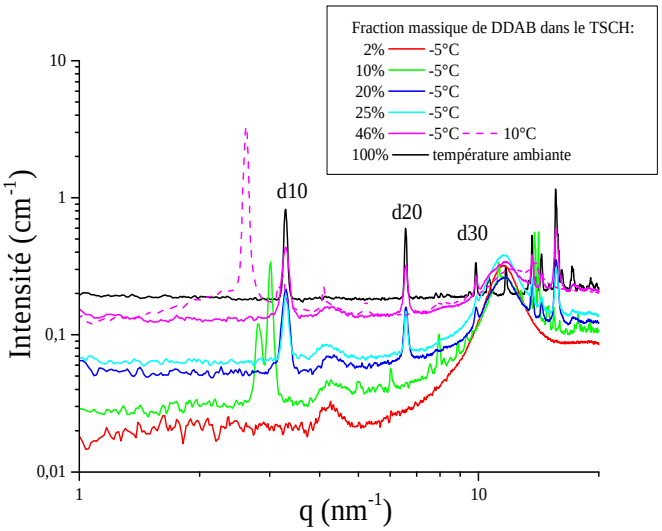


Figure 153 : Diagrammes SAXS des phases solides de mélanges DDAB/TSCH.

Les pics de Bragg relevés vers 3,3 ; 6,6 et 9,9 nm^{-1} du DDAB pur peuvent être indexés selon les indices de Miller 10, 20 et 30 d'une structure lamellaire simple. Hormis dans le cas du mélange à 2% en masse de DDAB dans le TSCH qui semble conserver un état liquide, toutes les autres compositions cristallisent dans la même structure que le composé pur. L'observation des étapes de transition du mélange à 46% en masse de DDAB dans le TSCH indique que la formation des lamelles est progressive. Au début de la solidification du DDAB dans le milieu, une fraction de TSCH semble être contenue entre les parties hydrogénées du tensioactif. Puis à mesure que la température diminue, les lamelles se rapprochent et expulsent le TSCH afin de retrouver la structure initiale du DDAB pur.

2°) Polymérisation du TSCH en présence du tensioactif ionique

Nous avons par la suite tenté de polymériser le TSCH en présence de DDAB au sein de deux échantillons contenant 20 et 30% en masse de tensioactifs. Dès l'étape de polymérisation du TSCH, des problèmes de compatibilité entre les composés sont apparus. En effet malgré une température de réaction fixée à 80°C, l'activation du catalyseur semble plus difficile que dans les cas précédents. A cette température, la vitesse de formation du pTSCH permet généralement d'obtenir un composé solide au bout de quelques jours. Ici, il aura fallu un mois et demi pour que l'avancement de la réaction permette finalement d'obtenir des composés solides. La nature ionique semble donc inhiber le bon fonctionnement de la réaction de polymérisation du TSCH. Il est peu probable que la présence d'eau résiduelle en soit la cause, car le catalyseur au titane que nous utilisons n'aurait pas été en mesure d'être activé en présence d'eau. Il est par contre possible que la nature ionique du DDAB interagisse d'une quelconque manière avec le titanocène ou l'un de ses intermédiaires réactionnels, limitant donc la formation des liaisons Si-Si.

Le pTSCH obtenu en sortie du réacteur se présente sous la forme d'un bloc noir et mou, soumis à l'étape de calcination sans retrait préalable du DDAB, selon le schéma préalablement présenté Figure 121, pour obtenir le SiC final. En sortie de four, les produits se présentent alors sous la forme de films étalés à l'intérieur des creusets : le pTSCH n'était donc pas assez réticulé pour conserver la forme du bloc au cours de la montée en température et a fondu. Nous avons tout de même caractérisé le SiC par adsorption d'azote, qui n'a révélé aucune surface spécifique pour ces deux matériaux. De plus, les diagrammes SAXS obtenus (Figure 154) montrent un état de cristallisation des SiC beaucoup moins avancé, concordant avec une réaction de polymérisation incomplète.

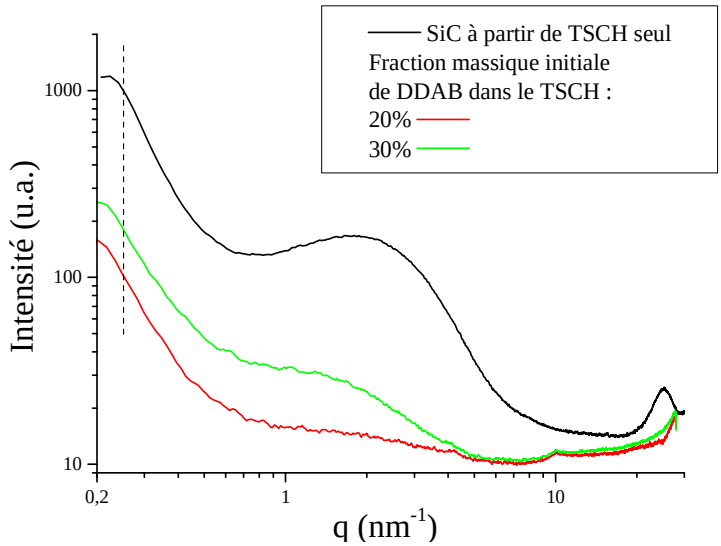


Figure 154 : Diagrammes SAXS des SiC obtenus en présences de DDAB comparé à un SiC obtenu à partir de TSCH seul (la droite en pointillés marque la limite de validité des points dans le domaine des plus petits angles à 0,25 nm^{-1}).

La bosse de diffusion attribuée aux distances entre des microdomaines de cristallisation en β-SiC est très atténuée dans le cas des mélanges contenant du DDAB par rapport à un SiC obtenu depuis le TSCH pur. L'inhibition de la réaction de polymérisation par ce tensioactif limite donc également la cristallisation du SiC final, probablement à cause de la mauvaise formation du pTSCH en amont. L'observation en MEB de l'échantillon de SiC contenant initialement 30% en masse de DDAB révèle une surface particulièrement inhomogène (Figure 155). Néanmoins, la forme du composé ayant été grandement modifiée suite à sa fusion dans le four, il est difficile d'en tirer des conclusions.

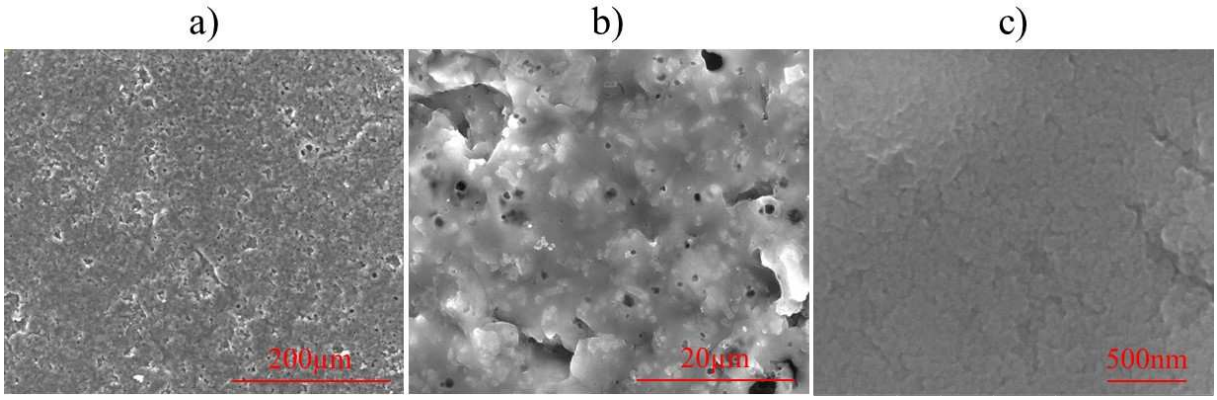


Figure 155 : Clichés MEB à divers grandissements de l'échantillon de SiC obtenu à partir d'un mélange DDAB/TSCH de ratio massique 30/70.

Le comportement initial du DDAB dans le TSCH avec la formation de micelles observables sur une large gamme de température était un signe encourageant pour son emploi dans l'obtention de SiC poreux. Néanmoins la nature ionique de ce surfactant s'est avérée incompatible avec le procédé de polymérisation du TSCH. Des problèmes similaires ont également été rencontrés au cours des travaux de T. Nardin [148] qui souhaitait employer de l'AOT comme template dans le TSCH. Le problème majeur étant directement lié au procédé de polymérisation de TSCH, nous avons donc tenté d'obtenir un SiC poreux à partir d'un précurseur différent : le SMP10.

3°) SMP/DDAB

Le SMP10 est un polymère de type allylhydridopolycarbosilane, un polycarbosilane commercial précurseur de SiC [47]. Composé d'une chaine plus longue, il se présente sous la forme d'un liquide jaune visqueux. Son principal avantage par rapport au TSCH est qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à un autre agent chimique, comme un catalyseur, pour le réticuler. Le SMP10 est en effet capable de réagir sur lui-même sous le simple effet de la chaleur, il forme alors un bloc solide de polymère insoluble qu'il est possible de calciner pour obtenir un SiC. Cette réaction se produit entre 90 et 250°C ; sous l'effet de la chaleur, les doubles liaisons des groupements allyles du composé (Figure 6) sont susceptibles de céder et de créer des radicaux [47]. Selon une réaction en chaine, ces radicaux entrainent ensuite la réticulation du polymère ; les groupements allyles sont ouverts pour former des liaisons covalentes entre les chaines de polymères. En contrepartie de l'avantage que confèrent les groupements allyles au SMP10 pour réticuler sans catalyseur, la stœchiométrie Si : C n'est plus exactement de 1 : 1, ce qui entraîne la présence de carbone résiduel dans le SiC final. Enfin comme dans le cas du TSCH (mais dans une moindre mesure), le SMP10 est sensible à l'eau et à l'oxydation, entrainant la nécessité de contrôler les conditions de réaction.

Nous avons incorporé le DDAB en tant que template dans du SMP10 afin obtenir une réplique des objets ou structures formées. La dispersion du DDAB dans le SMP10 est difficile, même en faible quantité, c'est pourquoi il est nécessaire de chauffer le système pour obtenir un mélange homogène, ce qui initie la réticulation du SMP10. En effet, le DDAB a tendance à rester sous la forme de grains blancs au milieu du SMP10 liquide à température ambiante. Le chauffage progressif appliqué jusqu'à 200°C disperse le DDAB dans le milieu, puis initie dans la foulée la réticulation du SMP10 et fige ainsi le système. La Figure 156 regroupe les diagrammes SAXS obtenus à partir de divers mélanges DDAB/SMP10.

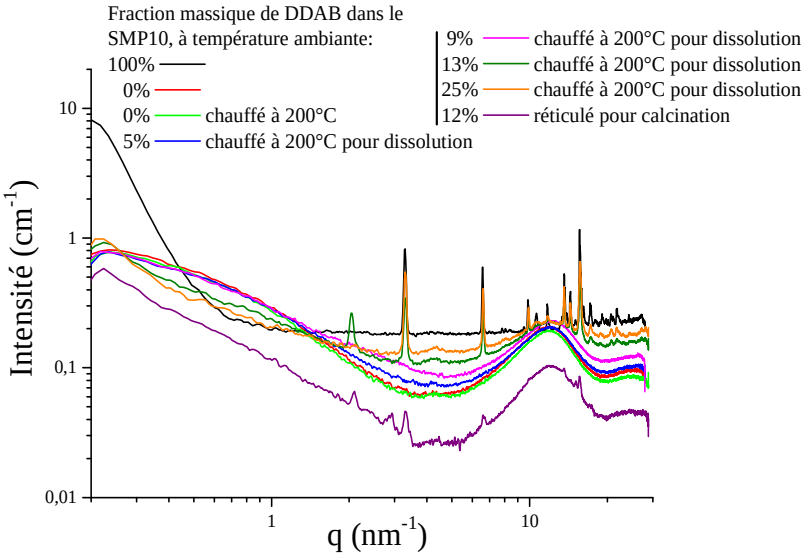


Figure 156 : Diagramme SAXS de DDAB et SMP10 purs comparés avec mélanges incorporant jusqu'à 25% en masse de DDAB dans le SMP10.

En dessous de 10% en masse de DDAB dans ces conditions, il est difficile de distinguer la formation de micelles inverses ou autres agrégats au sein du milieu. Entre 10% et 15% en masse, les pics de Bragg du DDAB apparaissent, semblant indiquer la formation d'une autre

structure cristalline dans le milieu, en plus des lamelles inhérentes au DDAB pur. Ce comportement pourrait indiquer une intercalation du SMP10 entre les lamelles de DDAB, augmentant ainsi la distance caractéristique interlamelles. A 25% en masse, le DDAB n'est pas majoritairement dispersé dans le SMP10. On retrouve la structure lamellaire caractéristique du DDAB, signifiant que le précurseur n'a pas pu être inséré entre les lamelles.

L'échantillon initialement composé de 12% en masse de DDAB a été réticulé puis calciné pour obtenir un SiC. Le mélange DDAB/SMP10 est progressivement chauffé de la température ambiante jusqu'à 200°C dans une enceinte close sous atmosphère inerte pour réticuler le polymère. Le composé solide est ensuite calciné sous un flux d'argon à 100°C/h jusqu'à 1000°C, où il est laissé 2h avant de redescendre progressivement à température ambiante (comme dans le cas de la calcination du pTSCH).

Aucune surface spécifique n'a été détectée suite au départ du template, la Figure 157 reporte les diagrammes SAXS de ce même échantillon :

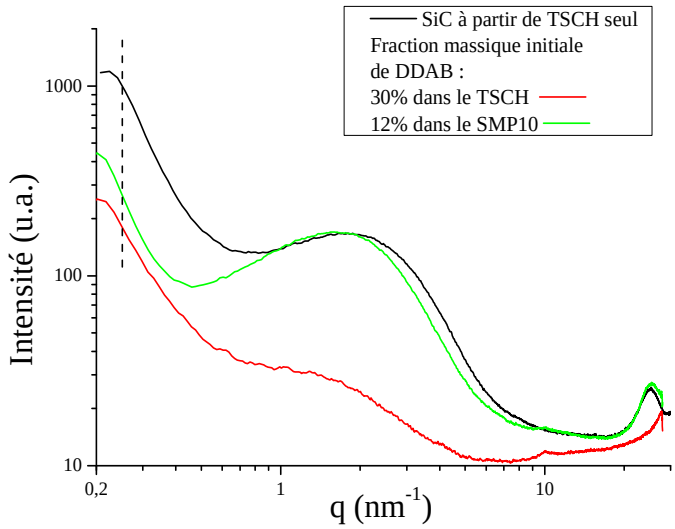


Figure 157 : Comparaison des diagrammes SAXS de SiC obtenus à partir de TSCH seul, de mélange DDAB/TSCH et de mélange DDAB/SMP10 (la droite en pointillés marque la limite de validité des points dans le domaine des plus petits angles à 0,25 nm^{-1}).

Bien qu'aucune structure ne soit visible, notons tout de même l'allure similaire au diagramme du TSCH pur, indiquant un processus de formation du SiC semblable malgré des précurseurs différents. Notons également qu'à 30% de DDAB dans le TSCH, aucune structure n'est visible.

Au-delà des problèmes de réactions chimiques parasites, le tensioactif ionique DDAB semble donc incompatible avec les polycarbosilanes. Nous avons donc étendu nos recherches vers des composés ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène.

II) Copolymères blocs en guise de templates

Les copolymères blocs sont des macromolécules composées d'au moins deux blocs différents, chacun de ces blocs étant lui-même constitué par la répétition d'un monomère. L'une des propriétés particulièrement intéressantes pour notre étude est leur capacité à s'auto-organiser dans les conditions (solvant, température, concentration) adéquates [160], [161]. En effet, les blocs de polymères qui constituent ces molécules possèdent chacun des propriétés différentes, et donc des affinités variables selon les solvants, conférant des propriétés amphiphiles à certains copolymères [162]. Nous souhaitons donc sélectionner des blocs de polymères pouvant présenter des affinités avec le TSCH afin de pouvoir y être mélangés, couplés à des blocs possédant moins d'affinités avec notre précurseur de SiC pour y former des micelles ou des agrégats, et par la suite obtenir un SiC poreux.

1°) Présentation

Deux copolymères blocs linéaires en particulier ont retenu notre attention :

-le Shellvis 50, ou SV50, est un polymère dibloc de type PS-PEP (polystyrène/polyéthylène-propylène) composé à 43% en masse de styrène et de masse molaire moyenne en masse M_w = 96000 g/mol (polydispersité M_w/M_n = 1,02)[1] [163], [164].

-le Kraton G 1652 (KT1652) est un polymère tribloc PS-PEB-PS (polystyrène/polyéthylène-butylène/polystyrène) composé de 29% en masse de styrène et de masse molaire moyenne M = 44500 g/mol (relativement peu de données sont connues sur ce composé commercial) [165].

Ces polymères blocs forment de longues chaines (plusieurs centaines de monomères les constituent), et sont principalement utilisés dans l'industrie du plastique pour moduler les propriétés des matériaux telles que la viscosité ou l'étanchéité [166], [167].

L'affinité d'un polymère pour un solvant, déterminée par le paramètre de Flory, se classe en 3 catégories [168]–[170]. Un bon solvant possède de bonnes affinités avec le polymère, les interactions de nature attractives permettent de le dissoudre aisément ainsi que de déplier et étendre la chaine du polymère. Un mauvais solvant rendra au contraire la dissolution du polymère plus difficile et les chaines resteront repliées sur elles-mêmes en pelotes compactes. La troisième catégorie est qualifiée de solvant thêta : c'est une catégorie intermédiaire dépendante de la température, qui désigne l'état où le solvant est proche de la limite de mauvais solvant. L'ensemble des forces exercées sur les chaines du polymère sont compensées, entrainant la formation de pelotes ou les maillons des chaines de polymères sont orientés aléatoirement.

Les copolymères blocs SV50 et KT1652 ont pour point commun la présence de blocs polystyrènes (PS) dans leur composition. Or le CH appartient typiquement à la catégorie des mauvais solvants ou solvants thêta (en fonction de la température) pour le polystyrène, alors que le toluène et le diméthylformamide (DMF) sont de bons solvants pour le PS [163], [164],

[1] M_n est la masse molaire moyenne en nombre, M_w est la masse molaire moyenne en masse, elles caractérisent les différences de longueurs de chaines des polymères et sont déterminées par des méthodes différentes.

[168]. De plus, le CH est également considéré comme un bon solvant pour les chaines polyéthylène-propylène (PEP) et polyéthylène-butylène (PEB), qui sont les autres blocs constituant le SV50 et le KT1652. La Figure 158 décrit les unités monomériques de PS, PEP et PEB.

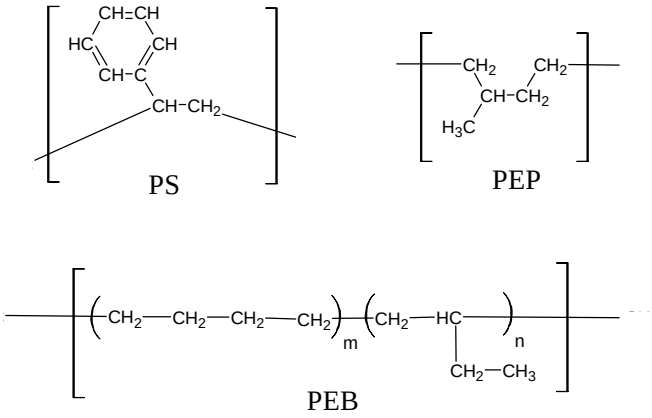


Figure 158 : Formules semi développées des entités monomériques de PS, PEP et PEB.

Le comportement attendu de la part de ces polymères en présence de CH est le suivant : les blocs PS étant peu compatibles avec le milieu, les chaines correspondantes resteront sous forme de pelotes, et le cas échéant se regrouperont pour minimiser les interactions avec le solvant. Au contraire, les blocs PEP et PEB montreront une tendance à se déplier dans le milieu, grâce à leur compatibilité avec le CH. Notre objectif sera donc d'utiliser le phénomène de séparation de phase induit par les blocs de PS et de créer la matrice précurseur de SiC autour de ces domaines pour en retrouver l'empreinte dans le SiC final. Dans le cas du KT1652, la configuration du composé en tribloc linéaire pourrait également être en mesure de créer des connexions pontantes entre les différents domaines de PS, offrant ainsi la possibilité de créer une porosité multi-échelle connectée et organisée.

Nous envisageons donc de mettre à profit le caractère amphiphile du SV50 et du KT1652 dans le CH pour former des micelles ou un gel [163], [166], [171]. Néanmoins, notre objectif étant toujours l'obtention d'un SiC poreux, le CH sera alors directement remplacé par le TSCH, afin d'être polymérisé en pTSCH, puis calciné en SiC. Dans le cas de ces templates, nous comptons sur la dégradation thermique des composés carbonés (blocs PS en particulier) pour libérer la porosité dans le SiC final [172].

2°) Obtention de SiC

2.1) SV50

L'ajout de SV50 au TSCH rend les mélanges avec le TSCH très visqueux ; le catalyseur doit par conséquent être ajouté au TSCH avant le SV50. Quatre échantillons contenant 10 ; 13 ; 18 et 23% en masse de SV50 dans le TSCH ont été polymérisés à 80°C pendant 4 jours, puis calcinés pour obtenir des SiC. Notons qu'au-delà de ces fractions massiques en SV50, le mélange devient trop visqueux à température ambiante pour pouvoir homogénéiser le milieu et disperser le catalyseur $Cp_2Ti(OPh)_2$. Nous avons par la suite analysé ces échantillons en SAXS, les diagrammes sont reportés sur la Figure 159 **:**

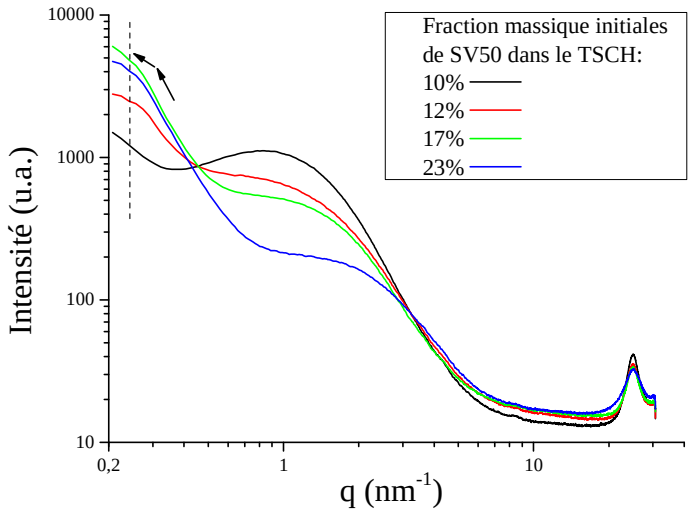


Figure 159 : Diagrammes SAXS de SiC obtenus à partir de mélanges SV50/TSCH. Les flèches noires illustrent la zone d'inflexion de l'intensité aux petits angles, et la droite en pointillés la limite de validité des points à 0,25 nm^{-1}.

Il apparait que plus la quantité de SV50 ajoutée est importante, moins la distance entre les domaines cristallins de β-SiC sont définies. L'intensité du pic de diffraction vers 25 nm^{-1}, qui appartient au domaine de la DRX, voit aussi son intensité et sa finesse altérées proportionnellement à l'ajout de SV50. Il est envisageable d'expliquer ce comportement par l'augmentation de la viscosité du système consécutive à l'ajout de SV50 au système, qui gêne la diffusion et la dispersion du catalyseur au cours de la polymérisation du TSCH. Les liaisons dans le pTSCH étant moins nombreuses, il devient alors plus difficile au pTSCH d'évoluer en cristallites de β-SiC à 1000°C. Cependant, contrairement aux précédents diagrammes SAXS obtenus sur les SiC, il apparait aux petits angles une inflexion de l'excès de diffusion autour de 0,3 nm^{-1} qui pourrait être le signe d'une structuration du milieu. Ce phénomène est mis en valeur par un fléchage (en noir) sur la Figure 159. Notons que les points situés entre 0,2 et 0,25 nm^{-1} ne sont pas considérés à cause de leur proximité avec le « beam stop » protégeant le détecteur du faisceaux incident direct de rayons X. Enfin, notons qu'aucune structure ordonnée ne ressort en SAXS.

Selon les observations à des échelles supérieures que nous avons réalisées en MEB sur ces SiC, tous présentent une microstructure granulaire hétérogène en surface, difficile à caractériser. La Figure 160 donne un aperçu général de cette tendance dans les quatre SiC obtenus avec le SV50 en guise de template.

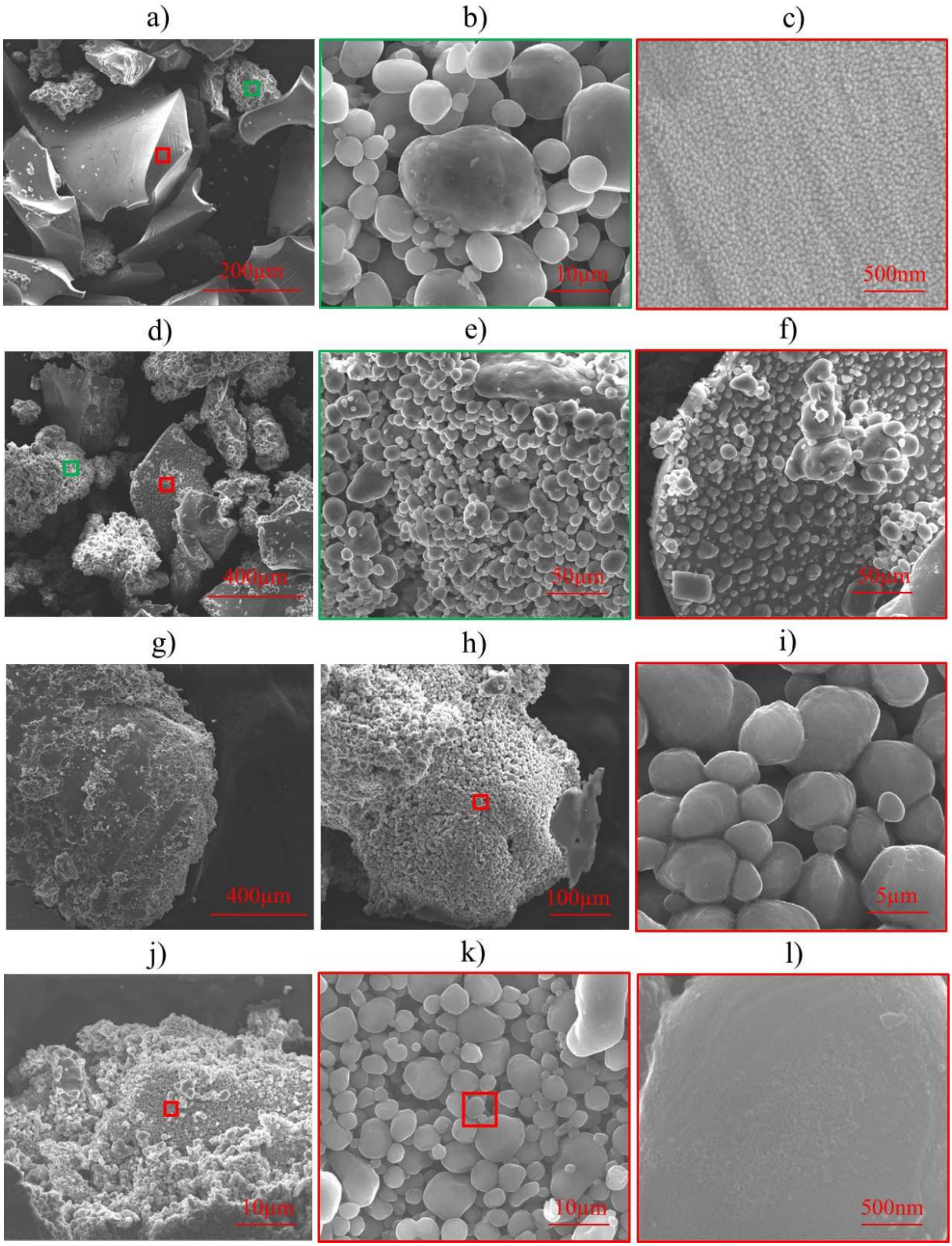


Figure 160 : Clichés MEB de l'état de surface et des microstructures observées sur des échantillons de SiC issus de mélanges des fractions massiques de SV50 de l'ordre de 10% (a, b, c), 12% (d, e, f), 17% (g, h, i) et 23% (j, k, l).

A partir des observations réalisées en MEB, nous constatons que plus la fraction massique initiale de SV50 est élevée, plus la surface du matériau final est marquée par cette microstructure granulaire. Les billes ainsi agglutinées sont de l'ordre de 1 à 10 µm et

irrégulièrement réparties. L'utilisation du polymère dibloc SV50 a donc permis de marquer la surface des matériaux. Néanmoins cette structuration n'est pas suffisante pour détecter une surface spécifique par adsorption d'azote, les motifs formés étant encore macroscopiques.

2.2) KT1652

Les diagrammes SAXS, les images MEB ainsi que les analyses d'adsorption d'azote réalisés sur des SiC obtenus à partir de deux mélanges de KT1652 à 7 et 20% en masse dans le TSCH nous ont permis d'arriver aux mêmes conclusions que ci-dessus. Les Figure 161 et Figure 162 reportent les résultats de ces observations par SAXS et MEB.

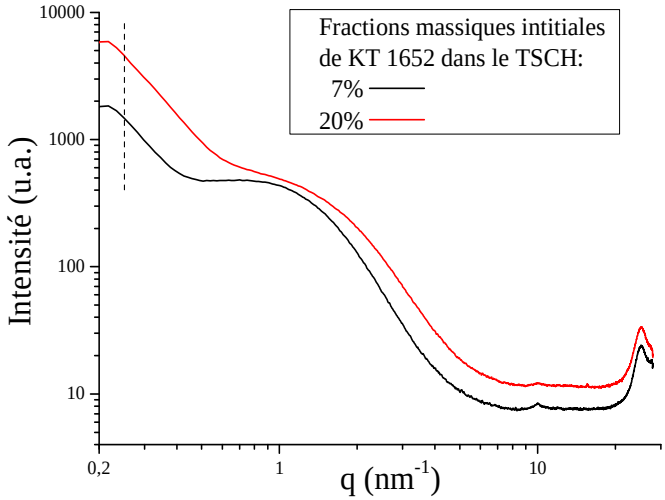


Figure 161 : Diagrammes SAXS de SiC obtenus à partir de mélanges KT 1652/TSCH.

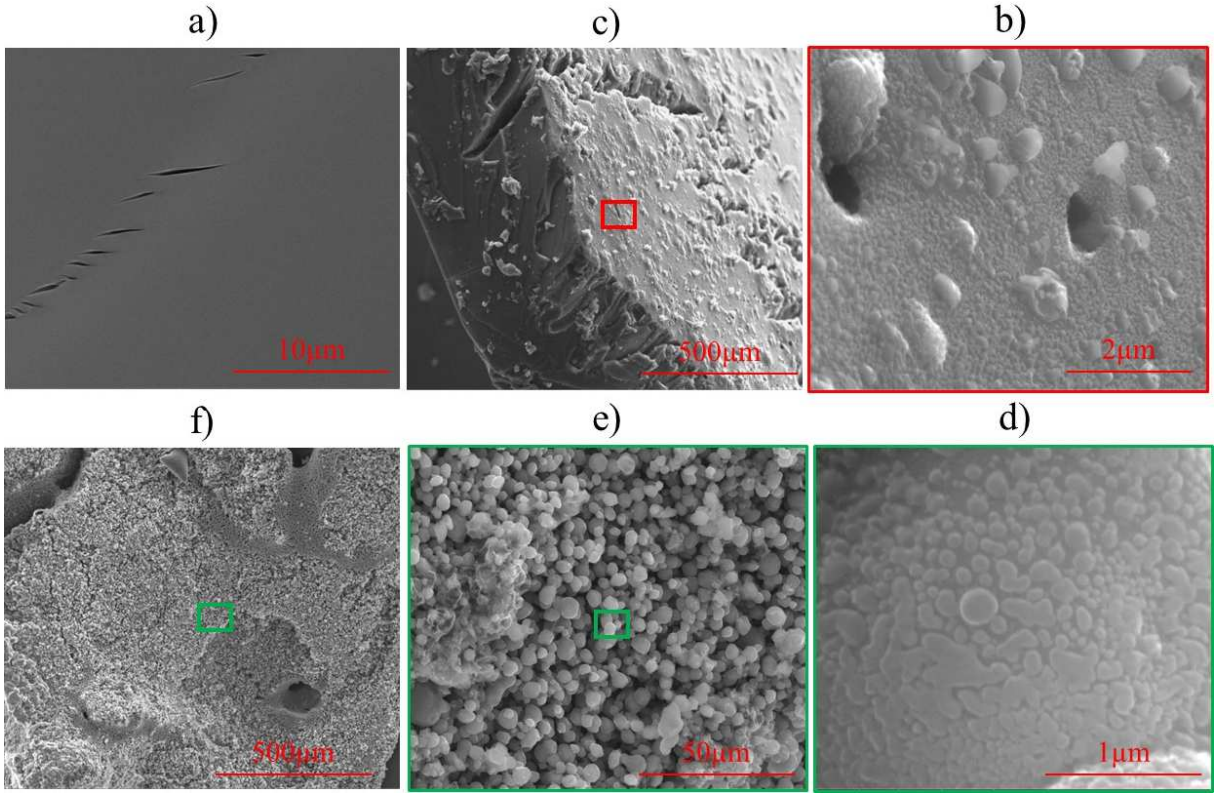


Figure 162 : Clichés MEB de l'état de surface et des microstructures observées sur des échantillons de SiC issus de mélanges KT 1652 à 7% (a, b, c) et 20% (d, e, f) en masse dans le TSCH.

A ce stade de notre étude, il semble donc que l'ajout de copolymères diblocs et triblocs dans le TSCH soit en mesure d'imprimer au pTSCH, puis au SiC, une structuration issue de la formation du gel. Il est envisageable que les chaines de polymères créent des microdomaines de TSCH lorsqu'ils sont mélangé, et que la forme granulaire observée soit le résultat de la polymérisation en pTSCH dans ces domaines. Cependant, l'importante viscosité de ces mélanges limite la quantité de copolymère que l'on peut ajouter dans le milieu, qui forme rapidement un bloc impénétrable. Typiquement, la création de mélanges de ratios volumiques 1 : 1 entre TSCH et polymère n'est pas réalisable.

Nous avons également tenté d'obtenir des SiC poreux à partir de templates de SV50 et KT 1652 mélangés au SMP10. Toutefois cette série de copolymère s'est avérée insoluble dans ce polycarbosilane. Malgré l'utilisation de cosolvants pour comiscibiliser les constituants, l'avancement de la réticulation du SMP10 en présence de SV50 ou de KT1652 aboutit à une séparation de phases (cosolvant + copolymère d'une part, SMP10 réticulé d'autre part).

Le manque d'affinité entre nos précurseurs de SiC et les templates envisagés reste donc le principal problème expérimental que nous avons rencontré au cours de nos travaux. Afin de pallier à ce problème récurrent, nous avons envisagé une nouvelle approche visant à empêcher toute séparation entre template et précurseurs par la création de liaisons covalente entre eux.

III) Copolymères blocs greffés avec un précurseur du SiC

Dans cette ultime partie, nous décrirons une méthode permettant d'obtenir des matériaux SiC présentant une porosité et une importante surface spécifique, et ce à divers états cristallins (de la matrice de SiC amorphe contenant des inclusions de β-SiC à un β-SiC entièrement cristallisé). Ce procédé vise à lier de manière covalente le template aux précurseurs de SiC, afin que ceux-ci soient indissociables lors de la formation de la matrice polycarbosilane solide. On assure ainsi la conservation de la structure jusqu'à l'étape de calcination pour obtenir le SiC. En guise de template, nous avons eu recours à un copolymère tribloc possédant des liaisons insaturées accessibles, que nous allons commencer par décrire.

1°) Le copolymère tribloc PS-PB-PS

Le copolymère que nous avons utilisé est un tribloc commercial (Sigma Aldrich) de type PS-PB-PS (polystyrène/polybutadiène/polystyrène), couramment désigné par l'abréviation SBS. Il est composé de deux blocs PS sur chaque extrémité, représentant 30% de la masse totale, pour une masse molaire moyenne de l'ordre de M_w = 140000 g/mol. La Figure 163 en représente les blocs constitutifs.

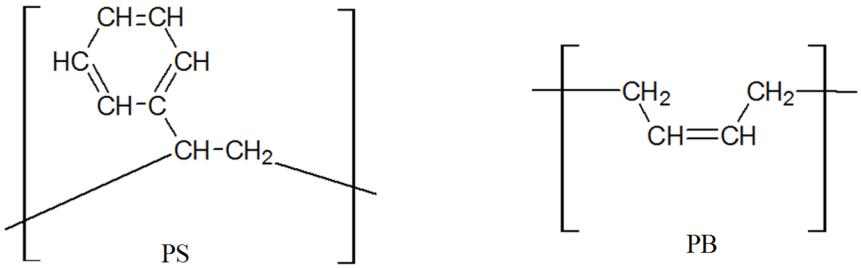


Figure 163 : Formules semi développées des entités monomériques de PS et PB du SBS.

Nous avons déjà évoqué le caractère peu compatible des blocs PS avec le CH, et en avons observé les conséquences précédemment avec le SMP10 et le TSCH. Ici, la présence du bloc central PB n'a pas pour but de favoriser les affinités entre SBS et précurseurs de SiC, mais d'offrir une double liaison chimiquement accessible pour y réaliser le greffage du précurseur. Du point de vue des affinités entre le solvant et le polymère, les interactions du SBS avec les solvants cycliques sont assez favorables pour envisager que les chaines se déplient en solution [173].

Avant de modifier chimiquement le SBS, et afin d'en suivre l'évolution au cours de la réaction, nous avons étudié le spectre IR de ce polymère et indexé [174] certaines de ses bandes d'absorption notables sur la Figure 164.

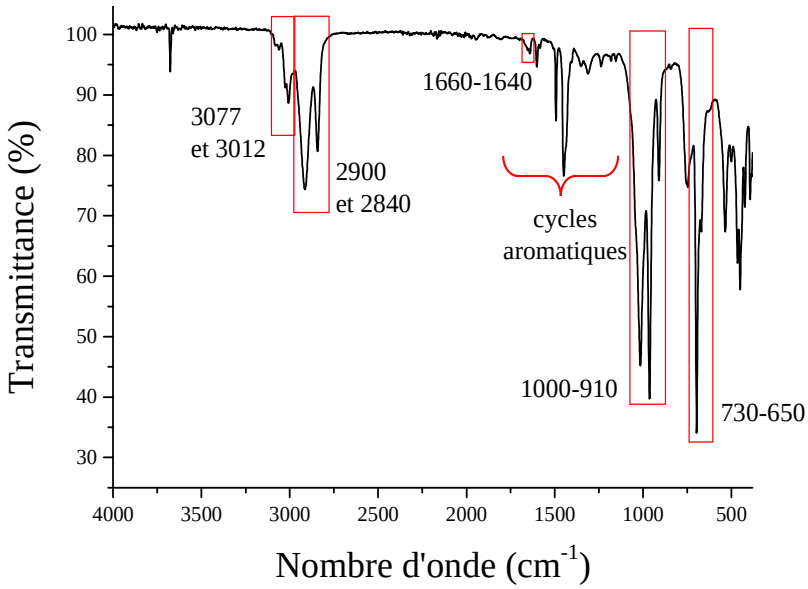


Figure 164 : Spectre IR d'un composé SBS commercial pur (Sigma Aldrich) et indexation de certaines bandes d'absorption décrites dans le texte.

Les doubles liaisons C=C qui nous intéressent pour le greffage présentent plusieurs bandes d'absorption caractéristiques dont il est possible de suivre l'évolution avant et après le greffage. Les régions couramment observées correspondent aux signaux d'élongation C-H du groupe =C-H vers 3100 et 3000 cm^{-1} et d'élongation HC=CH vers 1660 et 1640 cm^{-1}. Cependant ces bandes caractéristiques des doubles liaisons C=C sont peu intenses ou masquées sur nos spectres par la présence des cycles aromatiques du PS [175], [176]. Nous préférerons donc d'autres régions, telles que les bandes de vibrations des C-H hors plan des groupements C=C vers 995, 967 et 910 cm^{-1} et les déformations des liaisons C=C hors plan entre 730 et 650 cm^{-1} pour le suivi de l'évolution du SBS suite à l'opération de greffage par hydrosilylation [174], [177], [178].

2°) Protocole de la réaction de couplage

L'objectif de l'utilisation du SBS comme template est donc d'offrir un site réactif pour y greffer par une étape de chimie les polycarbosilanes, afin que le SBS et les précurseurs ne soient plus en mesure d'être séparés au cours de la polymérisation ou de la réticulation. Le greffage des précurseurs est réalisé selon une réaction d'hydrosilylation, visant à coupler sélectivement les groupements SiH_2 sur les doubles liaisons -CH=CH- des blocs de PB du

copolymère. Afin d'optimiser les conditions réactionnelles, nous choisissons de disperser le SBS dans le toluène, solvant avec lequel les blocs PS et PB sont compatibles [173]. Le SBS est alors en mesure de déplier chacun des blocs le constituant, et ainsi de permettre l'accès aux sites réactionnels que nous envisageons. La réaction d'hydrosilylation est réalisée avec l'aide d'un catalyseur au platine tétraméthylméthyldivinylsiloxane (ou catalyseur de Karstedt) à 2% dilué dans le xylène.

$$R\text{-}SiH_2\text{-}R + R'\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow R_2\text{-}SiH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R' \qquad (17)$$

Nous avons réalisé le greffage des précurseurs de carbure de silicium TSCH et SMP-10 sur le SBS selon les protocoles décrits ci-dessous.

1.1) TSCH-SBS

Dans le cas du TSCH, nous avons mis à profit la faible masse molaire de ce composé et exploré deux possibilités pour la réaction de greffage du TSCH sur le SBS : avec et sans solvant (toluène).

Dans un tube à essai sous atmosphère inerte (remplissage à l'azote), sont introduits le SBS et le TSCH. Dans certains cas nous avons également eu recours au toluène en tant que solvant afin de faciliter la dissolution du SBS, et de minimiser la viscosité du système. Le milieu est chauffé et agité jusqu'à dissolution des blocs de polymères, puis 2µL de catalyseur de Karstedt (concentré à 2% dans le xylène) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation pendant une semaine. Après ce laps de temps, nous ajoutons également au milieu le catalyseur au titane $Cp_2Ti(OPh)_2$ afin de créer les liaisons Si-Si menant à la formation de pTSCH. Les produits finaux sont alors calcinés sous flux d'argon selon une rampe de 100°C/h jusqu'à 1000°C, avec un plateau de 2h à la température maximale.

En l'absence de toluène, le mélange TSCH/SBS devient trop visqueux pour permettre une bonne dispersion des catalyseurs dans les mélanges à partir de 30% en masse de SBS. En présence de toluène, la viscosité du milieu est assez faible pour que ce problème soit évité au-delà de 40% en masse de SBS. Les quantités de réactifs mises en jeu lors de ces séries d'expérimentations restent relativement faibles, comprises entre 0,15 et 0,85g de TSCH et 0,09 à 0,15g de SBS. Nous constaterons dans la partie dédiée aux caractérisations des SiC obtenus que le dimensionnement de notre protocole était insuffisant pour permettre une étude optimale de nos matériaux.

2.2) SMP10-SBS

Le SBS et le SMP10 étant tous deux des polymères, nous avons constaté précédemment les difficultés à les mélanger sans intervention d'un solvant. De plus, dans le cadre de la réaction d'hydrosilylation envisagée, la présence de doubles liaisons C=C sur le SMP10 risque d'entrainer une réaction parasite formant préférentiellement des liaisons Si-C entre les polymères précurseurs, plutôt qu'avec le SBS. Il est donc particulièrement important de contrôler l'ajout progressif de SMP10 au milieu réactionnel, plutôt que d'introduire les réactifs en une seule fois au milieu réactionnel, comme avec le TSCH.

Dans un ballon tricol sous atmosphère inerte (courant d'azote), équipé d'une ampoule de coulée isobare et d'un réfrigérant surmonté d'un bulleur sont introduits le SBS et 25 ml de toluène. Le milieu est chauffé à 70°C sous agitation jusqu'à dissolution totale du SBS puis 40 µl de solution à 2 % de catalyseur de Karstedt dilué dans le xylène sont ajoutés au milieu contenant le SBS. Ensuite, le SMP10 préalablement dilué dans 25 ml de toluène est introduit très lentement (goutte à goutte sur 4h) dans le milieu via l'ampoule isobare. Une fois l'addition terminée, la réaction est maintenue à 75 °C sous agitation pendant 24 heures.

Lorsque le protocole est arrêté à cette étape, le solvant est éliminé sous pression réduite avec un évaporateur rotatif. Le polymère jaune clair ainsi obtenu est composé de SMP10 greffé sur le squelette carboné PB du SBS. Il est également possible de pousser plus avant le processus afin de réticuler les chaines de SMP10 entre elles pour consolider la matrice de précurseurs.

Ainsi, au milieu réactionnel précédent est ajouté le diphénoxytitanocène $Cp_2Ti(OPh)_2$. Le milieu réactionnel est chauffé et agité à 75 °C durant 2 jours, puis le solvant est éliminé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. Le polymère obtenu est également un solide jaune.

Nous avons synthétisé 3 échantillons de SiC selon ce protocole : la composition du premier échantillon est basée sur un mélange SBS/SMP10 1 : 1 en masse sans étape de réticulation particulière (rappelons que le SMP10 est en mesure de réticuler sous l'effet de la chaleur). Les deux autres échantillons sont constitués à partir de ratio SBS/SMP10 de 1 : 1 et 2 : 1, et réticulés avec le catalyseur $Cp_2Ti(OPh)_2$ après greffage. Nous nommerons respectivement ces échantillons SBS-SMP-1, 2 et 3 comme indiqué dans le Tableau 19 :

Nom de l'échantillon	Ratio SBS : SMP	Condition de synthèse
SBS-SMP-1	1 : 1	Non réticulé par $Cp_2Ti(OPh)_2$
SBS-SMP-2	1 : 1	Réticulé par $Cp_2Ti(OPh)_2$
SBS-SMP-3	2 : 1	Réticulé par $Cp_2Ti(OPh)_2$

Tableau 19 : Récapitulatif des identifiant donné au SiC obtenus à partir de greffage de SMP10 sur le SBS

Plusieurs rampes et températures de calcination différentes ont été éprouvées au cours de cette série d'expériences, nous les décrirons dans la partie suivante, consacrée à la caractérisation des SiC obtenus.

3°) Caractérisation des SiC

3.1) A partir de TSCH

Les spectres ATR montrent bien les différentes étapes du greffage de TSCH sur le SBS puis de la polymérisation du TSCH.

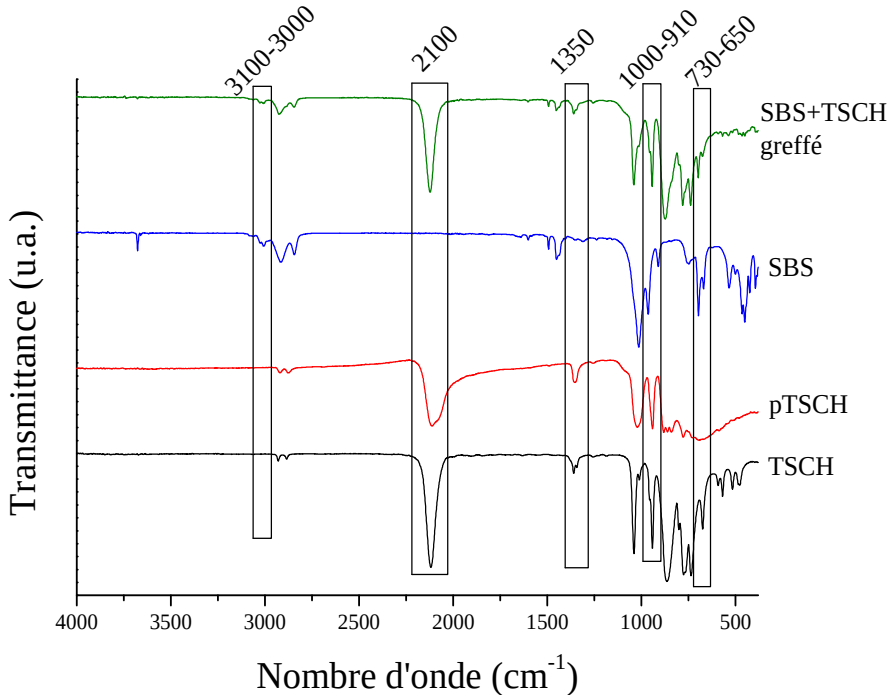


Figure 165 : Spectre IR de TSCH pur, pTSCH, SBS et d'un polymère SBS+TSCH greffé par hydrosilylation.

Après greffage du TSCH sur le SBS, une forte diminution des bandes caractéristiques des doubles liaisons de la chaine PB vers 995, 967 et 910 cm^{-1} et entre 730 et 650 cm^{-1} apparait. En parallèle, les bandes caractéristiques des liaisons Si-H vers 2100 cm^{-1} et Si-C(H) vers 1350 cm^{-1} sont toujours présentes [174], [179]. On remarquera tout de même de manière qualitative à l'aspect du pic à 2100 cm^{-1} que la polymérisation du pTSCH greffé semble peu avancée par rapport au pTSCH seul. Néanmoins la diminution du nombre de liaisons insaturées sur le polymère ainsi que la présence de liaisons impliquant le silicium sont de bons indicateurs de la réussite du greffage.

Le dimensionnement de nos expérimentations de greffage de TSCH sur le SBS ne nous ont permis d'obtenir que de faibles quantités de produits après calcinations (inférieures à 100 mg). Par conséquent nous avons été limités dans les méthodes de caractérisation disponibles. Néanmoins, deux échantillons en particulier ont retenu notre attention.

Tout d'abord, le SiC obtenu à partir d'un mélange de 15% en masse de SBS greffé par le TSCH en l'absence de toluène (SBS-TSCH-1) présente une surface spécifique de l'ordre de 50m^2/g. Ce résultat est obtenu par application de la théorie BET sur les dix premiers points de l'isotherme d'adsorption d'azote représenté sur la Figure 166 :

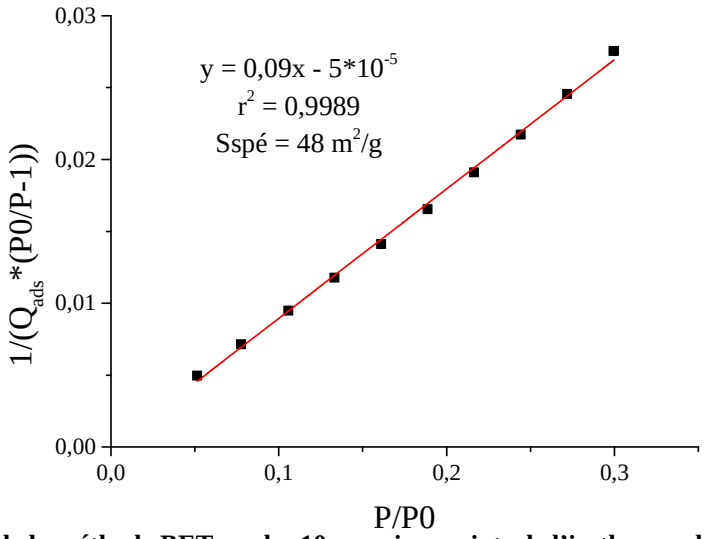


Figure 166 : Tracé de la méthode BET sur les 10 premiers points de l'isotherme d'adsorption d'azote pour l'échantillon SBS-TSCH-1

Cet échantillon représente la plus faible fraction massique de SBS introduite dans le TSCH dans la gamme étudiée, mais il est aussi le seul SiC obtenu par cette méthode présentant une surface spécifique. Il donc raisonnable d'estimer que la viscosité plus importante dans les autres échantillons testés ait gênée le processus. En effet une fois le TSCH greffé, il est nécessaire de disperser le catalyseur au titane pour le polymériser en (SBS-) pTSCH. Or, si le milieu est trop visqueux à cause de l'importante quantité de SBS ajoutée, il devient difficile d'y faire pénétrer le catalyseur en poudre, expliquant l'exception de cet échantillon.

Dans la gamme expérimentale incorporant du toluène pour dissoudre le SBS dans le milieu, une surface spécifique de l'ordre de 15m^2/g a été mesurée (Figure 167) pour un échantillon initialement constitué par un mélange de 38% en masse de SBS dans le TSCH (SBS-TSCH-2).

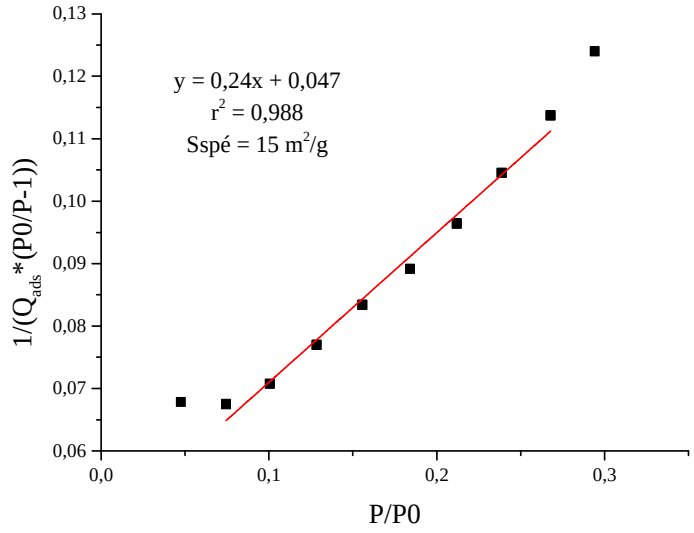


Figure 167 : Tracé de la méthode BET sur les 10 premiers points de l'isotherme d'adsorption d'azote pour l'échantillon SBS-TSCH-2.

Cette fois encore l'échantillon concerné représente un cas extrême de notre gamme expérimentale : 38% est la fraction massique maximale de SBS testée dans le toluène pour greffer le TSCH, et ce fut le seul SiC de la gamme à présenter une surface spécifique

quantifiable. Contrairement au cas précédent, le caractère exceptionnel de cet échantillon est attribué à l'importante quantité de SBS dans le milieu, qui après formation de polymère greffé laisse de large zones vides lors de la calcination.

Les diagrammes SAXS obtenus à partir des SiC SBS-TSCH-1 et 2 sont représentés sur la Figure 168.

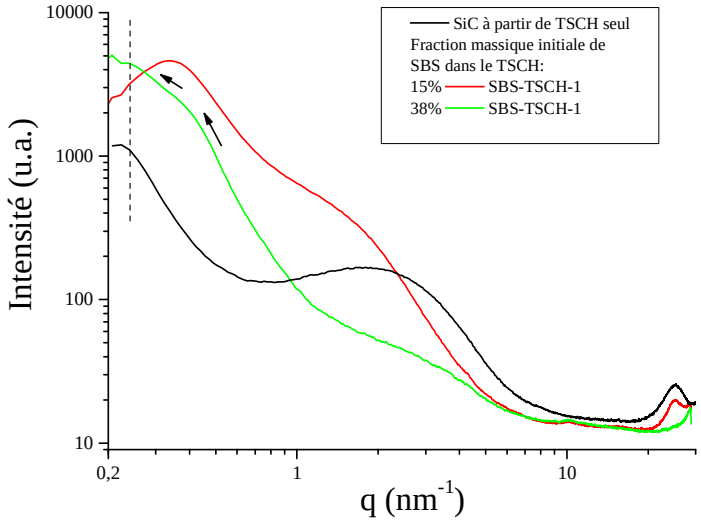


Figure 168 : Diagrammes SAXS des SiC SBS-TSCH-1 et 2. Les flèches noires illustrent la zone d'inflexion de l'intensité aux petits angles, et la droite en pointillés la limite de validité des points à 0,25 nm^{-1}.

D'une part, il apparait clairement un signal aux petits angles lié à une distance caractéristique dans le système de l'ordre de 20-25 nm, dont il serait intéressant de déterminer s'il peut être corrélé à la surface spécifique mesurée. D'autre part, la bosse caractérisant les nanodomaines cristallisés de SiC est soit déplacé vers les plus petits angles pour l'échantillonSBS-TSCH-1, soit vers les plus grands angles pour SBS-TSCH-2 par rapport au SiC de référence issu de TSCH polymérisé. La cristallinité des SiC obtenus selon cette méthode semble également moins avancée d'après la largeur du pic de diffraction situé vers 25 nm^{-1}.

Les observations réalisées en MEB nous offrent une piste cohérente expliquant l'origine de la surface spécifique mesurée au sein de ces matériaux.

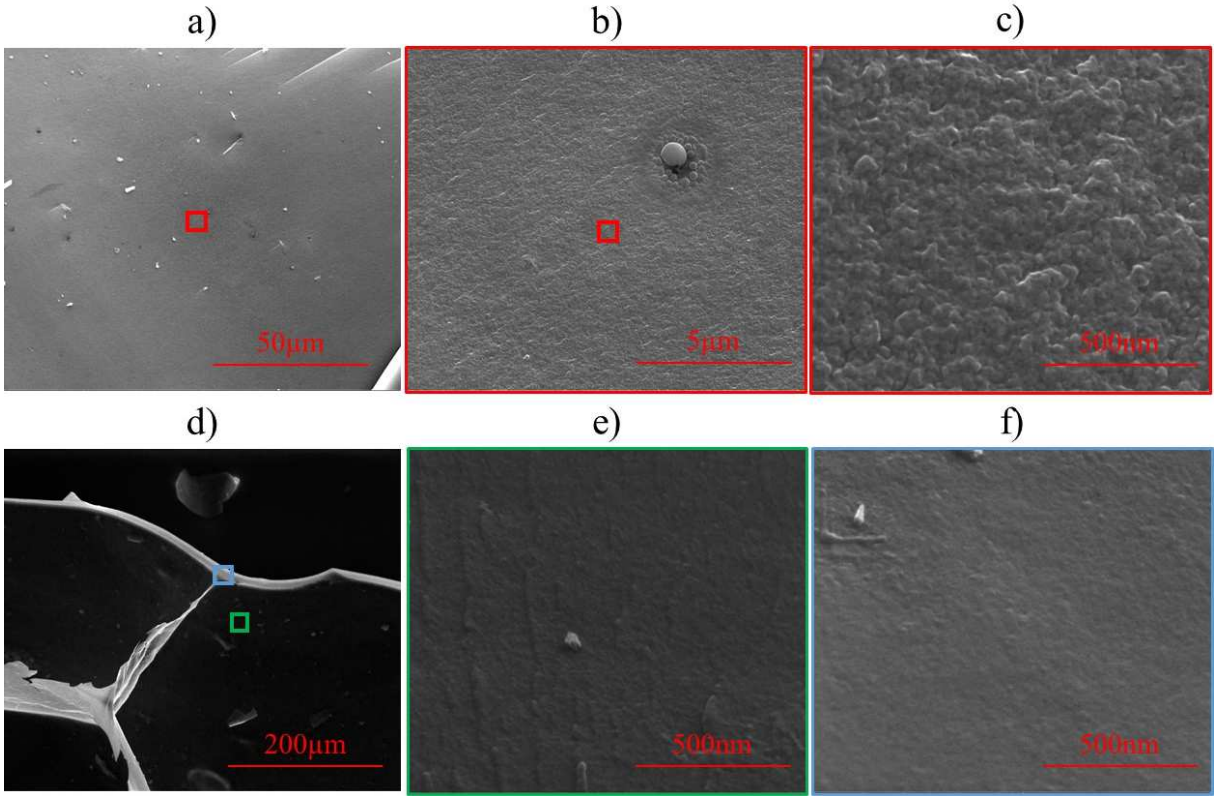


Figure 169 : Clichés MEB des états de surface rencontrés pour les SiC SBS-TSCH-1 (TSCH greffé sur 15% en masse de SBS sans toluène) (a, b, c), et SBS-TSCH-2 (TSCH greffé sur 38% en masse de SBS dispersé dans du toluène) (d, e, f) à divers grossissements.

Tout d'abord, les Figure 169 b et c montrent l'existence de rugosité à la surface du SiC SBS-TSCH-1 à l'échelle de quelques dizaines de nanomètre, elle n'est néanmoins pas assez résolue pour être définissable. La Figure 169 a indique que cet aspect est représentatif de l'état de surface général du SiC. Il apparait donc possible que la rugosité à la surface du matériau soit l'origine de la surface développée. Néanmoins les signaux observés aux petits angles en SAXS ne peuvent pas être attribués uniquement à des phénomènes de surfaces pour marquer ainsi l'allure des diagrammes SAXS. Il est donc envisageable que le matériau possède soit une organisation interne similaire, soit d'autres types de motifs répétables, de l'ordre de grandeur mesuré précédemment en SAXS, qui n'ont pas été envisagés (porosité fermée, nanodomaines de carbone, …). Pour le SBS-TSCH-2, la rugosité de surface est toujours présente sur les Figure 169 **(**d, e, f) mais moins marquée, justifiant potentiellement une surface spécifique plus faible.

Bien qu'elle ne soit pas issue d'une porosité organisée, nous avons été en mesure d'obtenir des échantillons de SiC présentant une faible surface spécifique à partir de TSCH greffés sur les chaines PB du SBS. Néanmoins, le protocole que nous avons décrit ne représente que les premiers essais concluants d'une nouvelle voie de synthèse de SiC doté de surface spécifique. Il sera nécessaire d'étudier de manière plus approfondie les paramètres de concentration, de temps de réaction et de température ainsi que leur impact sur les SiC finaux afin de l'améliorer et de pouvoir en décrire plus précisément les mécanismes. Ces résultats sont encourageants, en particulier vis-à-vis de nos précédents résultats avec les SFA, et nous allons maintenant constater que dans le cas du greffage sur SBS, le SMP10 a lui aussi donné d'intéressants résultats.

3.2) A partir de SMP10

Dans le cas des polymères greffés SBS-SMP, les trois échantillons décrits plus tôt présentent tous une surface spécifique non négligeable. Nous avons testé plusieurs rampes de températures jusqu'à 1000°C pour en étudier l'impact sur la porosité et la cristallisation des SiC obtenus. Quatre rampes de températures différentes ont été appliquées aux échantillons SBS-SMP-1 et 2. Nous avons également suivi le comportement de ces matériaux à des températures plus élevées, jusqu'à 1300 et 1900°C, pour suivre leur évolution. Dans cette partie nous décrirons ces matériaux du point de vue de différentes techniques de caractérisation : spectroscopie infrarouge, adsorption et désorption d'azote, SAXS, DRX, RMN et microscopie électronique.

a) Spectroscopie infrarouge

Avant de comparer les SiC finaux, nous avons d'abord observé le greffage du SMP10 sur le SBS par spectroscopie IR (Figure 170), ainsi que l'impact de l'étape de réticulation entre les échantillons SBS-SMP-1 et 2.

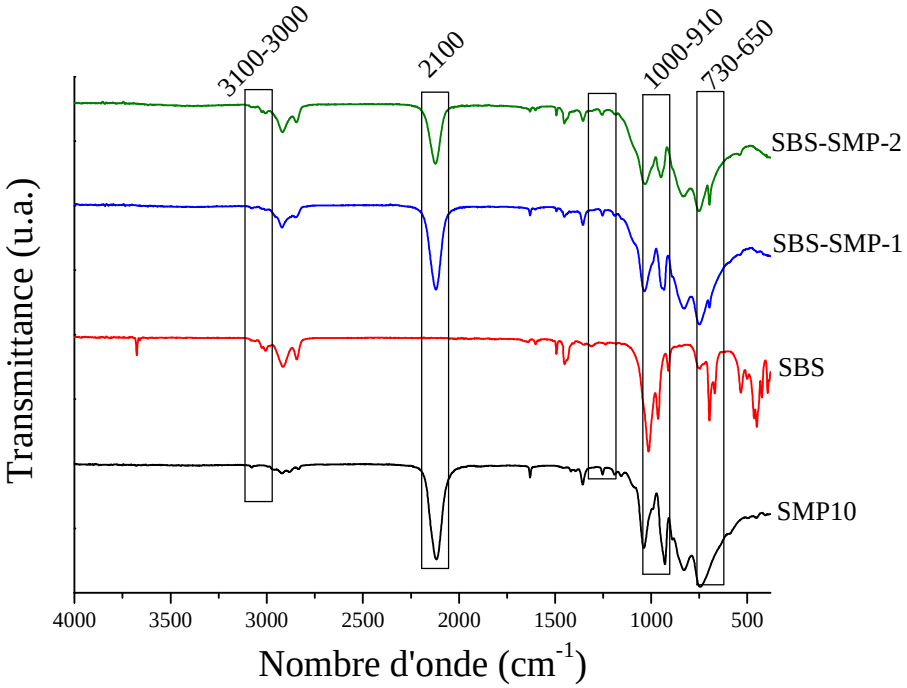


Figure 170 : Spectres IR de SBS-SMP-1 et 2 après greffage du SMP10 sur le SBS, comparés aux spectres individuels de SBS et SMP10

Comme dans le cas du TSCH, on constate après greffage du SMP10 sur le SBS une forte diminution des bandes caractérisant les doubles liaisons de la chaine PB vers 995, 967 et 910 cm^{-1} et entre 730 et 650 cm^{-1} pour ces deux échantillons. La bande caractérisant les liaisons Si-H vers 2100 cm^{-1} est significativement moins marquée dans les deux cas de greffage par rapport au SMP10 pur. De plus, cette même bande est moins intense dans le cas de SBS-SMP-2 qu'avec SBS-SMP-1. Nous pouvons donc en conclure que le greffage par hydrosilylation sur la chaine PB du SBS a effectivement eu lieu, mais aussi que la réticulation du polycarbosilane réduit efficacement le nombre d'entités Si-H au profit de liaisons Si-Si. Nous nous attendons donc à un comportement différent lors de la calcination de ces deux polymères.

Pourtant, les spectres infrarouges des SiC obtenus à partir des échantillons SBS-SMP-1, 2 et 3 calcinés à différentes températures présentés Figure 171 (a, b, c) ne montrent pas de différences majeures entre les différents matériaux.

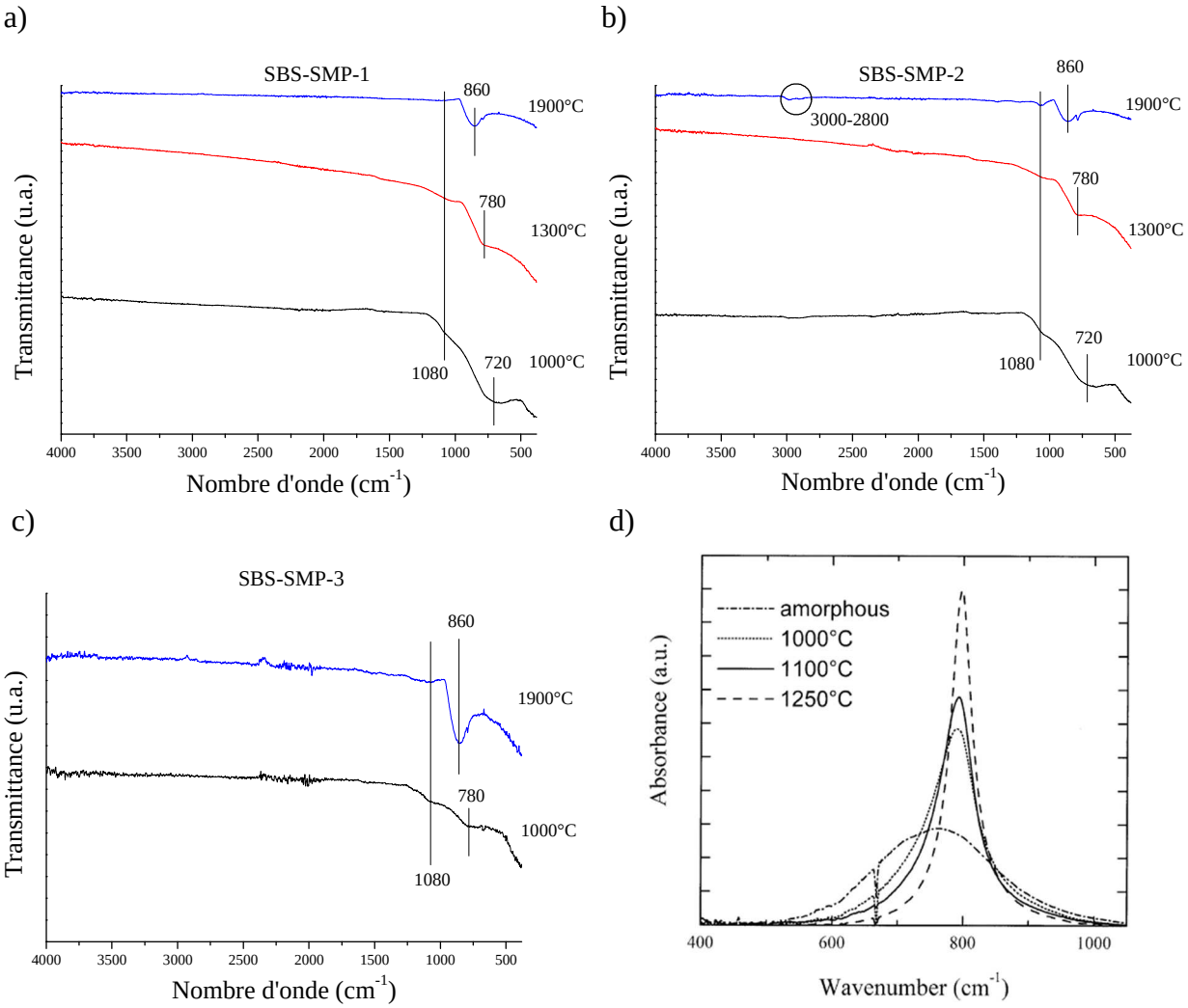


Figure 171 : Spectres IR des SiC SBS-SMP-1 (a), SBS-SMP-2 (b), SBS-SMP-3 (c) et graphique représentant l'évolution du spectre IR du SiC entre 400 et 1100 cm^{-1} [150] (d).

Il apparait évident au vu de ces spectres IR que toutes les liaisons Si-H ainsi que C-H ont été éliminées ou modifiées lors de la calcination. La bande d'absorption de la liaison Si-C du SiC est attendue vers 800 cm^{-1}, mais dépend fortement de l'état de cristallisation du matériau comme le montre la Figure 171 d [61], [150], [179]. Ainsi dans le cas du SiC amorphe, le maximum d'absorption de la large bande le caractérisant est située entre 720 et 780 cm^{-1}, mais lorsque la température de calcination est augmentée, le maximum se déplace vers 850 cm^{-1} et la bande d'absorption est plus fine. Ce comportement est cohérent avec une augmentation de la cristallinité du matériau en SiC.

La faible bande d'absorption située vers 1080 cm^{-1} observable sur certains spectres (Figure 171 b et c) est caractéristique de la formation de silice (SiO_2) dans le matériau [61]. Néanmoins la bande d'absorption de SiO_2 est normalement bien plus intense que la bande de SiC [179]. Or, dans notre cas, la bande d'absorption de silice est visiblement très faible. La présence de silice sur le SiC est courante à cause d'effet d'oxydation de surface, néanmoins

nous pouvons affirmer ici que cette contamination est négligeable. D'autres signaux de faible intensité inattendus sont également présents sur certains spectres, dans la zone de 3000 à 2800 nm^{-1} (mis en évidence sur la Figure 171 b). Ils indiquent la présence de carbone en excès, dit carbone libre, au sein du matériau. L'utilisation de SBS ayant modifié le ratio Si : C, il n'est donc pas étonnant de retrouver le signal de l'excès de carbone dans nos matériaux.

b) Adsorption et désorption d'azote

Les différentes rampes de températures appliquées ainsi que les surfaces spécifiques relevées par application de la méthode BET sur les isothermes d'adsorption et désorption d'azote sont consignées dans le Tableau 20, les isothermes d'adsorption et désorption d'azotes sont donnés dans la Figure 172.

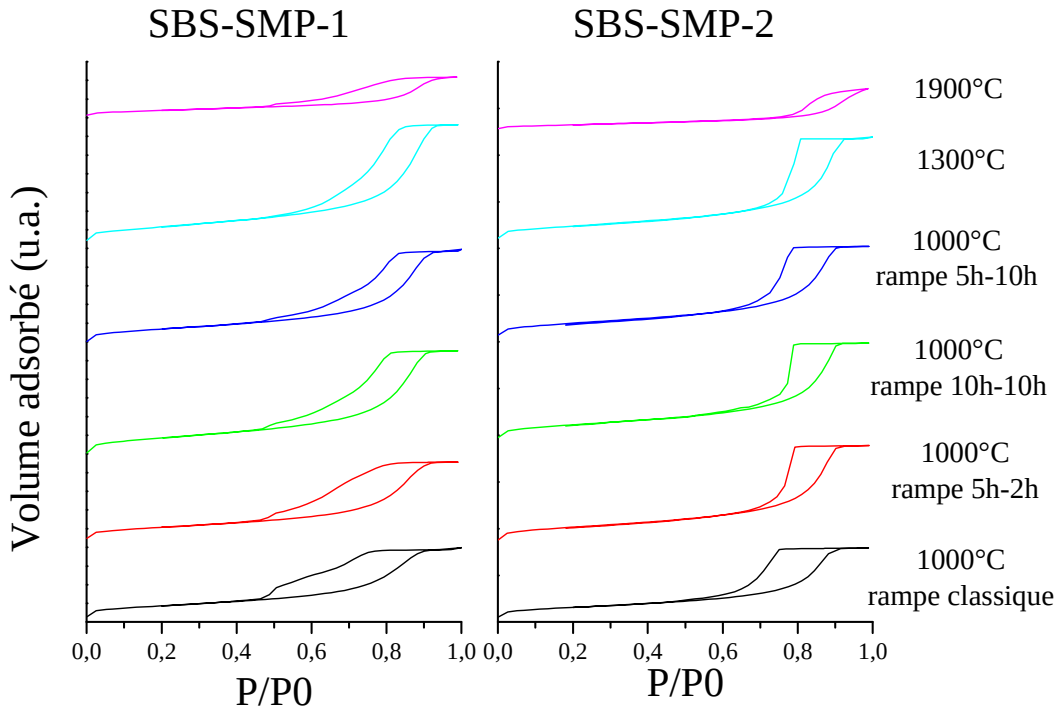


Figure 172 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote des SiC SBS-SMP-1 et 2 en fonction de différent traitements thermiques, décrites en même temps que les surfaces spécifiques obtenues dans le Tableau 20.

L'observation de phénomènes d'hystérésis sur ces isothermes marque la présence de mésoporosité sur les matériaux. Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes ci-dessus sont de type IV, et présentent des hystérésis de types H2 indiquant une distribution de tailles et de formes désordonnées dans les mésopores [180].

Description des conditions de calcination :	Rampe	Plateau	Sspé. SBS-SMP-1	Sspé. SBS-SMP-2	Sspé. SBS-SMP-3
Etat de pré-calcination du SiC	5h-500°C	1h à 500°C	420 m^2/g	430 m^2/g	x
Rampe « classique », sous argon	10h-1000°C (100°C/h)	2h à 1000°C	76 m^2/g	110 m^2/g	52 m^2/g
Montée rapide, plateau court, sous argon (5h-2h)	5h-1000°C (200°C/h)	2h à 1000°C	104 m^2/g	145 m^2/g	x
Montée lente, plateaux long, sous argon (10h-10h)	10h-1000°C (100°C/h)	10h à 1000°C	80 m^2/g	143 m^2/g	x
Montée rapide, plateau long, sous argon (5h-10h)	5h-1000°C (200°C/h)	10h à 1000°C	87 m^2/g	131 m^2/g	x
Adaptation de la rampe classique, sous argon	13h-1300°C (100°C/h)	2h à 1300°C	110 m^2/g	155 m^2/g	x
Conditions dépendantes du matériel, sous vide	~100°C/h	2h à 1900°C	47 m^2/g	57 m^2/g	70 m^2/g

Tableau 20 : Tableau descriptif des différents traitements thermiques appliqués aux polymères SBS-SMP-1, 2 et 3, et des surfaces spécifiques respectives de ces matériaux, déterminées par la méthode BET. Le terme de rampe « classique » renvoie au protocole de calcination appliqué au cas des SiC précédemment décrits dans ce document. Les cases annotées d'un x signifient que l'échantillon n'a pas été calciné dans ces conditions.

La première conclusion que l'on peut tirer des données présentées est que la surface spécifique diminue drastiquement entre 500 et 1000°C lors de la formation du SiC (à 500°C le composé n'est pas encore un SiC). La densification du polymère précurseur entrainant la fermeture de la porosité du matériau explique aisément ce phénomène. Il apparait ensuite que les surfaces spécifiques des SiC de SBS-SMP-2 sont supérieures dans tous les cas de figures vis-à-vis de SBS-SMP-1. Malgré l'incertitude à laquelle sont soumises les mesures d'adsorption et désorption d'azote, une faible vitesse de montée en température semble limiter la surface spécifique accessible, alors que l'impact de la durée du plateau à 1000°C semble de moindre importance dans la limite des conditions testées.

A plus haute température de calcination (1300°C), la surface spécifique des matériaux SiC issus de SBS-SMP-1 et 2 augmente sensiblement. Ce phénomène est certainement une conséquence de la densification du réseau cristallin du SiC, qui sous l'effet de la contrainte ouvre l'accès à des surfaces internes jusque-là fermées. A 1900°C, au contraire, la surface spécifique des SiC précédemment cités chute, le réarrangement des matériaux semble désormais refermer la source de surface spécifique. Pourtant l'échantillon SBS-SMP-3 calciné à 1900°C présente une augmentation de cette surface spécifique par rapport à celle mesurée à 1000°C. La présence d'agents porogènes en proportions supérieures par rapport au précurseur de SiC semble permettre la conservation d'une plus grande surface accessible à haute température.

L'analyse des isothermes de désorption d'azote selon la méthode BJH nous apporte des informations supplémentaires sur la nature de la porosité des matériaux.

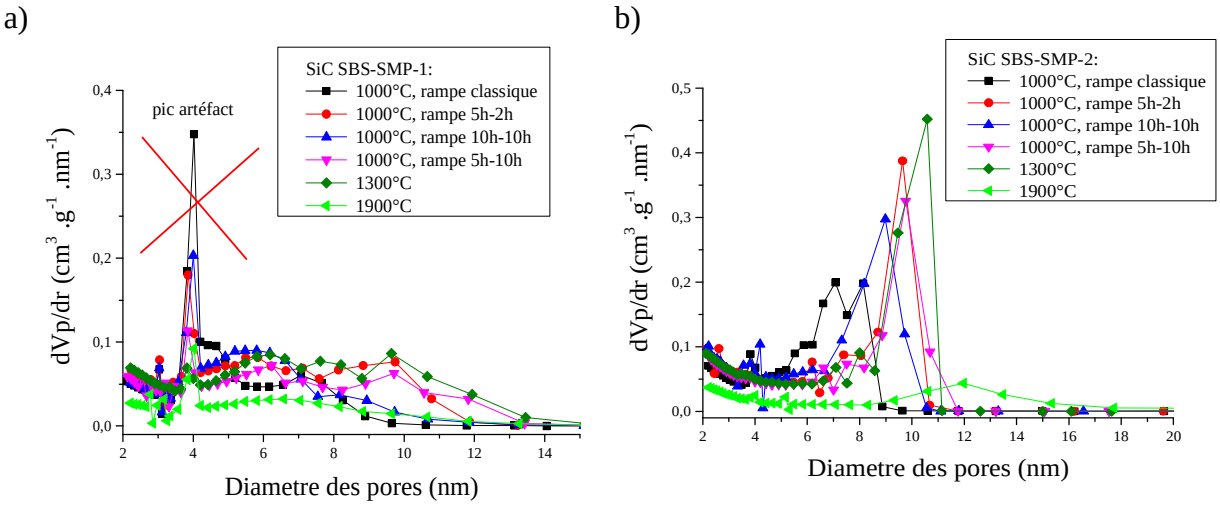


Figure 173 : Distribution de tailles de pores calculée par la méthode BJH sur les branches de désorption des isothermes de SBS-SMP-1 (a) et SBS-SMP-2 (b). Notons l'aspect particulier de la distribution de pores de SBS-SMP-1 à 4nm, cet artéfact est provoqué par l'instabilité du ménisque lors de la désorption.

La distribution de taille des pores sur l'échantillon non réticulé SBS-SMP-1 est large et mal définie, comprise entre 2 et 12 nm de diamètre, indiquant une taille de pores variable dans le SiC. Au contraire dans le cas du SBS-SMP-2, la réticulation du matériau avant calcination semble favoriser la formation de mésopores de manière plus régulière, de 7 à 11nm de diamètre selon les matériaux, comme en atteste le tracé de la distribution de taille de pores sur la Figure 173 b. De plus, l'impact du traitement thermique jusqu'à 1000°C est visible : une augmentation rapide de la température lors de la calcination permet d'obtenir des pores plus grands et régulièrement distribués.

L'étude des spectres IR sur les polymères SBS-SMP avant et après greffage a montré que le SBS-SMP-2 présentait moins de liaisons Si-H que le SBS-SMP-1, signifiant donc la présence de liaisons Si-Si suite à la réticulation. Le polymère greffé est ainsi plus intimement lié dans la matrice. Or à 500°C, le PS est supposé avoir été éliminé de la matrice, expliquant potentiellement la forte surface spécifique des matériaux intermédiaires due au retrait de l'élément porogène. Toutefois, la formation du SiC n'étant pas achevée, la création et la réorganisation des liaisons au sein de la matrice de SBS-SMP-1 provoque certainement une déformation de cette porosité. Au contraire dans le cas de SBS-SMP-2, la matrice est plus solide car les SMP10 greffés au polymère sont également liés entre eux. Par conséquent la matrice est moins sujette à la déformation, permettant de conserver une porosité mieux définie comme le montrent les courbes de distribution des pores de la Figure 173.

Au-delà de 1000°C, température que nous avions choisie comme température de référence, le SBS-SMP-2 présente toujours un profil de distribution de diamètres de pores de l'ordre de 10 nm jusqu'à au moins 1300°C. Néanmoins, lorsque le matériau est porté jusqu'à 1900°C, cette distribution de pores s'élargit et s'aplanit fortement, en faveur d'un profil similaire à celui observé sur le SBS-SMP-1.

L'isotherme d'adsorption et désorption d'azote complet a également pu être tracé pour le SiC SBS-SMP-3 selon la rampe de calcination classique (voir Annexe 8). Il révèle un maximum dans la distribution de taille de pores centré sur 10,5 nm, très proche des résultats obtenus pour le SBS-SMP-2.

L'étude des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par les méthodes BET et BJH indique donc que la surface spécifique des SiC SBS-SMP-1, 2 et 3 est due à la présence de pores à 1000°C (et 1300°C pour le SBS-SMP-1, 2). L'homogénéité de la taille de ces mésopores est donc directement liée à l'étape de réticulation par le $Cp_2Ti(OPh)_2$. A 1900°C cependant, la surface spécifique des matériaux diminue et la distribution de diamètre poreux est moins homogène dans le cas de SBS-SMP-2. La taille moyenne des pores sur SBS-SMP-1 estimée entre 4 et 8 nm de diamètre semble diminuer, au contraire sur le SBS-SMP-2 le diamètre moyenne semble s'élargir vers 12 nm de diamètre.

L'évolution de la surface spécifique ainsi que de la porosité à haute température indique que la structure des SiC se réorganise sur toute cette gamme de température. Or nous avons déjà observé une évolution qualitative de l'état cristallin par spectroscopie infrarouge. Il est possible que les réarrangements des matériaux à haute température provoquent l'effondrement ou le rebouchage des pores. L'étude de ces matériaux par diffusion et diffraction des rayons X va donc nous permettre d'observer la nature de ces réarrangements, de l'échelle mésoscopique à l'échelle atomique, mais aussi de vérifier l'organisation de cette porosité.

c) Diffusion et diffraction des rayons X

L'observation des échantillons SBS-SMP-1, 2 et 3 par diffusion des rayons X a été très délicate. En effet les SiC obtenus présentent dans la région des petits vecteurs de diffusion un profil diffusant très intense, saturant le détecteur trop rapidement pour pouvoir observer les autres zones sans risquer d'endommager le matériel. Par conséquent les diagrammes à notre disposition ont été obtenus sur des temps d'acquisitions courts, d'une durée de 1 minute environ. La Figure 174 représente les diagrammes SAXS obtenus sur les SBS-SMP-1 et 2 à plusieurs températures de calcination. Notons que ce comportement est également représentatif de nos observations sur le SBS-SMP-3 dont les diagrammes SAXS des SiC à 1000 et 1900°C sont reportés en Annexe 8.

a) b)

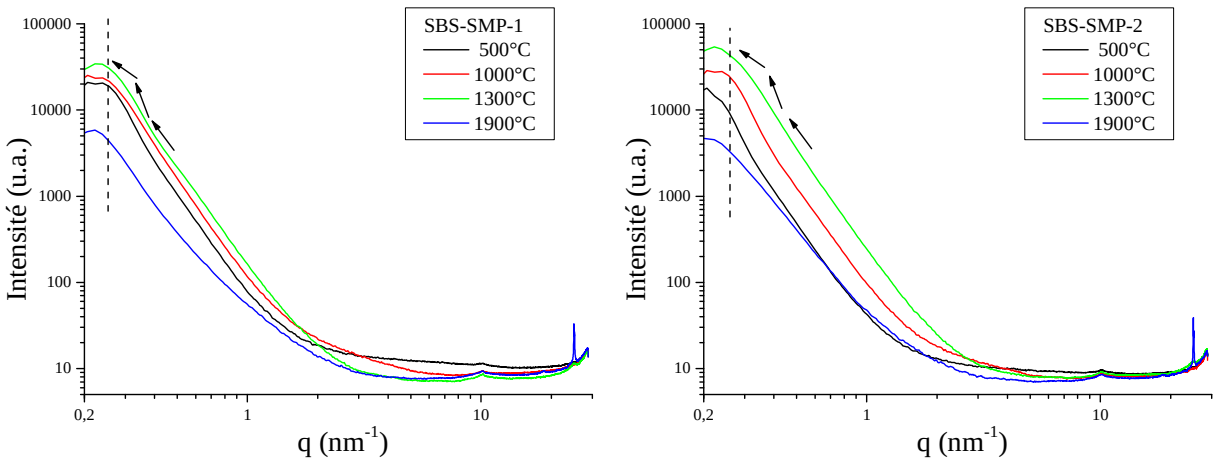


Figure 174 : Diagrammes SAXS des SiC SBS-SMP-1 et 2 après calcination à différentes températures. Les flèches noires illustrent la zone d'inflexion de l'intensité aux petits angles, et la droite en pointillés la limite de validité des points à 0,25 nm^{-1}.

Bien que l'on soit proche de la limite de la gamme accessible par notre banc SAXS, il est possible de considérer l'apparition d'une modification de l'excès de diffusion aux petits angles avec une inflexion de la diffusion que le fléchage noir sur la Figure 174 permet de mettre en valeur. Cette variation du signal peut être interprétée comme le signe d'une structuration à l'échelle de 20-30nm. Il est évident qu'une étude de diffusion à de plus petits angles est nécessaire pour confirmer ces observations, mais elles restent cohérentes avec les précédentes observations sur le SBS-TSCH. De plus, la bosse de diffusion caractérisant les distances inter domaines cristallins du SiC n'apparait pas ici, probablement masquée par le fort pouvoir diffusant de ces matériaux aux petits vecteurs de diffusion. Notons tout de même l'apparition progressive d'un pic vers 25 nm^{-1} sur ces diagrammes qui illustre la cristallisation progressive du SiC amorphe en β-SiC, dont nous allons pouvoir suivre l'évolution plus précisément en DRX. Nous nous intéresserons ici aux trois températures de calcination différentes, l'impact des différentes rampes de températures jusqu'à 1000°C n'ayant révélé que peu d'effet sur la cristallisation, nous les avons reportés en Annexe 9.

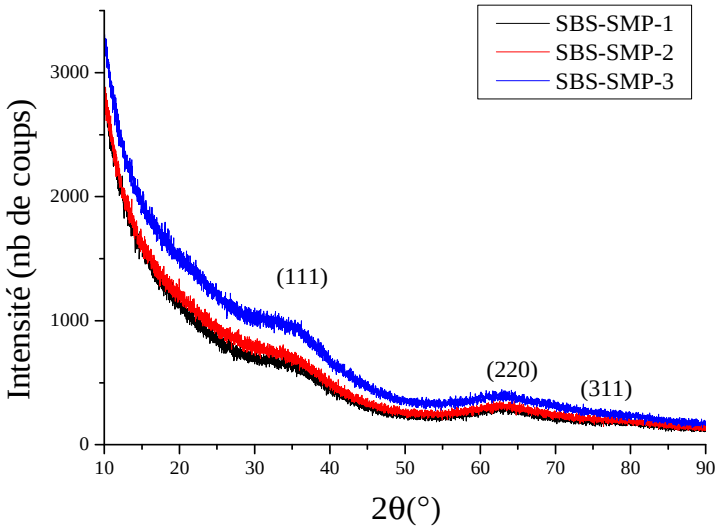


Figure 175 : DRX des SiC SBS-SMP-1, 2 et 3 calcinés à 1000°C selon la rampe classique.

Comme le montre la Figure 175, à 1000°C les SiC sont, comme nous nous y attendions, peu cristallisés. Une large bosse apparait à la position attendu du pic (111) du β-SiC et l'apparition des pics associés (220) et (311) se discerne. Les matériaux obtenus à 1000°C sont dans les trois cas des SiC majoritairement amorphes et partiellement cristallisés en β-SiC. Notons que les différences d'état de cristallisation du β-SiC à 1000°C entre SBS-SMP-1, 2 et 3 sont très faibles d'un échantillon à l'autre pour des traitements thermiques identiques.

A partir de 1300°C, la formation de β-SiC devient plus visible sur les diagrammes de diffraction (Figure 176).

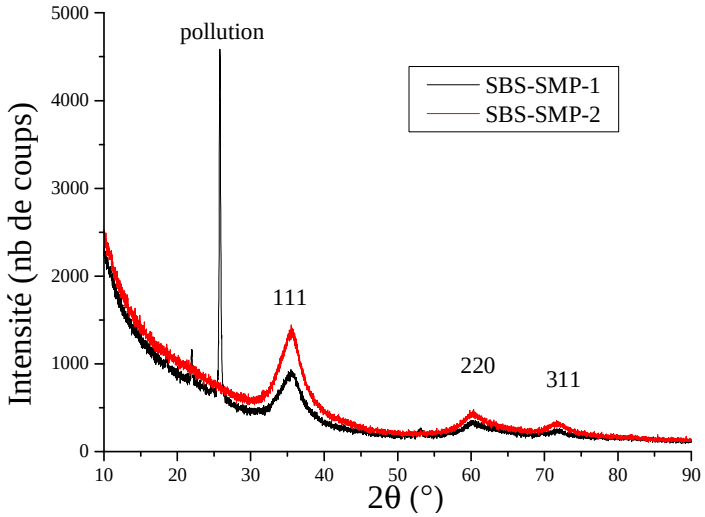


Figure 176 : DRX des SiC SBS-SMP-1 et 2 calcinés à 1300°C.

Le pic (111) de la maille cubique reste large mais est nettement mieux défini. Les pics secondaires (220) et (311) initialement confondus au sein d'une même bosse commencent eux aussi à émerger du diagramme. Notons également la présence d'un pic très intense centré à 2θ = 26° sur l'échantillon SBS-SMP-1, attribuable soit à une espèce issue d'une contamination par l'oxygène de notre matériau, soit à la présence de carbone sous forme graphitique au sein d'une seconde phase. L'absence de ce pic sur l'échantillon SBS-SMP-2 contribue à le considérer issu d'une pollution plutôt qu'intrinsèque au matériau, malgré l'importance de son intensité. La présence de silice dans nos matériaux reste toutefois une possibilité non négligeable, comme nous l'avons déjà observé sur les spectres IR des SiC **(**Figure 171**)**. De plus un tel pic a déjà été observé lors de la formation de SiC à partir de polycarbosilane et affecté à la formation de cristaux de silice (de type α quartz) [40], [44]. Néanmoins, ce pic peut également être corrélé avec une phase carbonée dans le milieu, d'autant que l'ajout de SBS a fortement modifié le ratio Si : C par rapport au SMP10 pur. En effet, la position du pic à 26° coïncide parfaitement avec la raie 002 du graphite, caractérisant la distance entre plans de graphène.

L'observation des diagrammes de DRX après calcination à 1900°C confirment l'existence du pic à 2θ = 26° pour les trois échantillons, comme le montre la Figure 177**.**

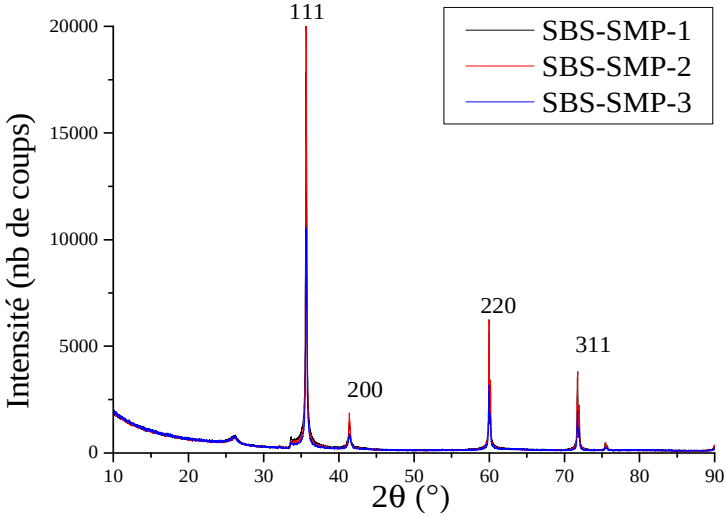


Figure 177 : DRX des SiC SBS-SMP-1 et 2 calcinés à 1900°C.

A 1900°C, les échantillons SBS-SMP-1, 2 et 3 présentent tous un diagramme DRX typique de la maille cubique face centré du β-SiC [30], [181]. L'épaulement à la base du pic (111) provient de défaut d'empilements dans la maille du SiC, très certainement provoqué par la voie de synthèse choisie qui ne favorise pas l'arrangement préalable des atomes. L'interprétation du diagramme ne permet cependant pas de déterminer l'origine du pic parasite à 2θ = 26°, attribué à des impuretés au sein des SiC obtenus sous la forme de carbone graphitique ou bien de silice [44].

Néanmoins, les pics de diffraction fins et intenses que présentent les SiC après calcinations à 1900°C indiquent un état cristallin bien défini. Or nous avons précédemment constaté sur les isothermes de désorption d'azote que ces matériaux conservent une spécifique non négligeable ainsi qu'une mésoporosité, malgré une diminution de distribution de diamètre de pores.

Les SiC que nous avons obtenus sont donc non seulement poreux, mais également cristallisés en β-SiC selon les résultats de DRX. Nous avons également détecté un signal aux petits angles pouvant indiquer une mésostructuration du matériau, mais avant de tenter de l'expliquer par des observations en microscopie électronique, nous avons étudié l'environnement chimique des atomes de carbone et de silicium par RMN ^{13}C et ^{29}Si. En effet, la RMN permet de confirmer la nature du SiC, mais aussi d'obtenir plus d'information sur les produits indésirables précédemment observés.

d) Spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire (RMN)

L'échantillon de SiC SBS-SMP-2 obtenu après calcination à 1000°C (selon la rampe classique) et à 1900°C a été étudié en RMN du solide pour les isotopes ^{13}C et ^{19}Si. Les spectres sont représentés sur les Figure 178 et Figure 179.

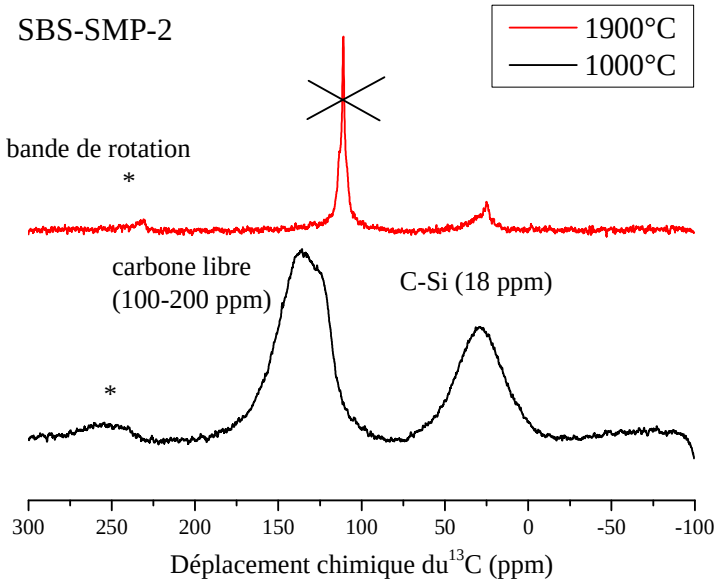


Figure 178 : Spectre RMN ^{13}C du SiC SBS-SMP-2 calciné à 1000 et 1900°C. Notons que le pic très intense centré à 111 ppm provient du porte échantillon utilisé au cours de l'expérience. Le symbole * désigne le signal des bandes de rotations.

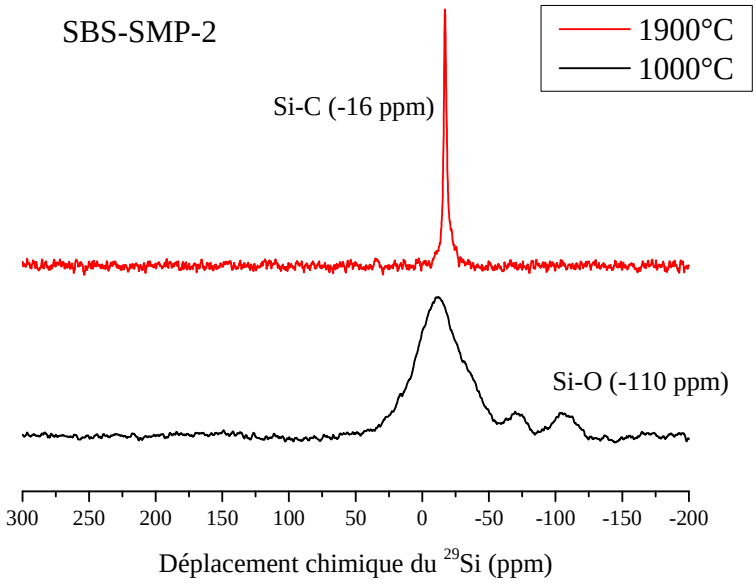


Figure 179 : Spectre RMN ^{29}Si du SiC SBS-SMP-2 calciné à 1000 et 1900°C

Pour une température de calcination de 1000°C, le spectre de RMN ^{13}C (Figure 178**)** montre deux larges bosses centrées à 130 ppm et 30 ppm, représentant respectivement les déplacements chimiques des carbones libres et du SiC amorphe [18], [181]. Sur le spectre RMN ^{29}Si (Figure 179) du même échantillon, on retrouve une large bosse centrée à -10 ppm provoquée par le SiC amorphe [181]. Cependant une bosse supplémentaire émergeant vers -110 ppm indique également la présence de groupements SiO_4, caractéristiques de la silice, dans le milieu [44], [182]. L'intensité du signal étant faible vis-à-vis du SiC, la formation de silice dans le milieu est donc relativement faible à 1000°C mais justifie la présence de pics parasites sur les diagrammes DRX à 1300°C.

A 1900°C, la zone du pic lié au carbone amorphe du matériau sur le spectre RMN ^{13}C (Figure 178) est masquée par le signal du support de l'échantillon. Néanmoins, on observe l'affinement du pic caractérisant la cristallisation du SiC, tout comme sur le spectre RMN ^{29}Si (Figure 179) où la forme du pic centré à -16ppm est caractéristique d'une phase β-SiC [18], [181]. Il est également particulièrement intéressant de noter l'absence de signal caractérisant la présence de silice au sein du matériau. En effet, à haute température, une dégradation de la silice est attendue, ne laissant comme origine aux impuretés relevées en DRX à 1900°C que la présence de carbone libre excédentaire dans le milieu [44].

Au vu de ces résultats, la nature chimique du SiC est désormais certaine. Nous allons maintenant tenter d'observer l'organisation de nos matériaux à l'échelle macroscopique grâce au MEB. Nous tenterons de comprendre l'origine du signal observé aux petits angles en SAXS, mais aussi de différencier les zones où se concentrent les phases carbonées et le SiC.

e) Microscopie électronique à balayage

Dans ce paragraphe, nous présenterons des clichés réalisés en MEB sur les échantillons SBS-SMP-1 et 2 calcinés à 500, 1000, 1300 et 1900°C afin d'observer qualitativement l'effet de la température de calcination sur les SiC à une plus grande échelle que ce que nous permettent les autres techniques décrites. Le cas du SBS-SMP-3 calciné à 1000 et 1900°C sera également présenté. Afin de faire le lien avec certaines de nos précédentes observations, notamment par SAXS et adsorption d'azote, nous avons réalisé des mesures directement sur les clichés présentés à l'aide du logiciel libre Fiji [183]. Ces analyses restent néanmoins approximatives, la microscopie ne permettant pas de considérer une vision globale des matériaux, mais permettent d'estimer les tailles de pores ainsi que les distances caractéristiques en surface du SiC.

Lorsque les polymères SBS-SMP-1 et 2 sont pré-calcinés jusqu'à 500°C, les matériaux obtenus sont dans un état intermédiaire entre les précurseurs greffés et le SiC final. L'observation de ces échantillons sans les dégrader est délicate car ils résistent mal au faisceau d'électron. Nous avons cependant pu en tirer quelques clichés répertoriés dans la Figure 180**.**

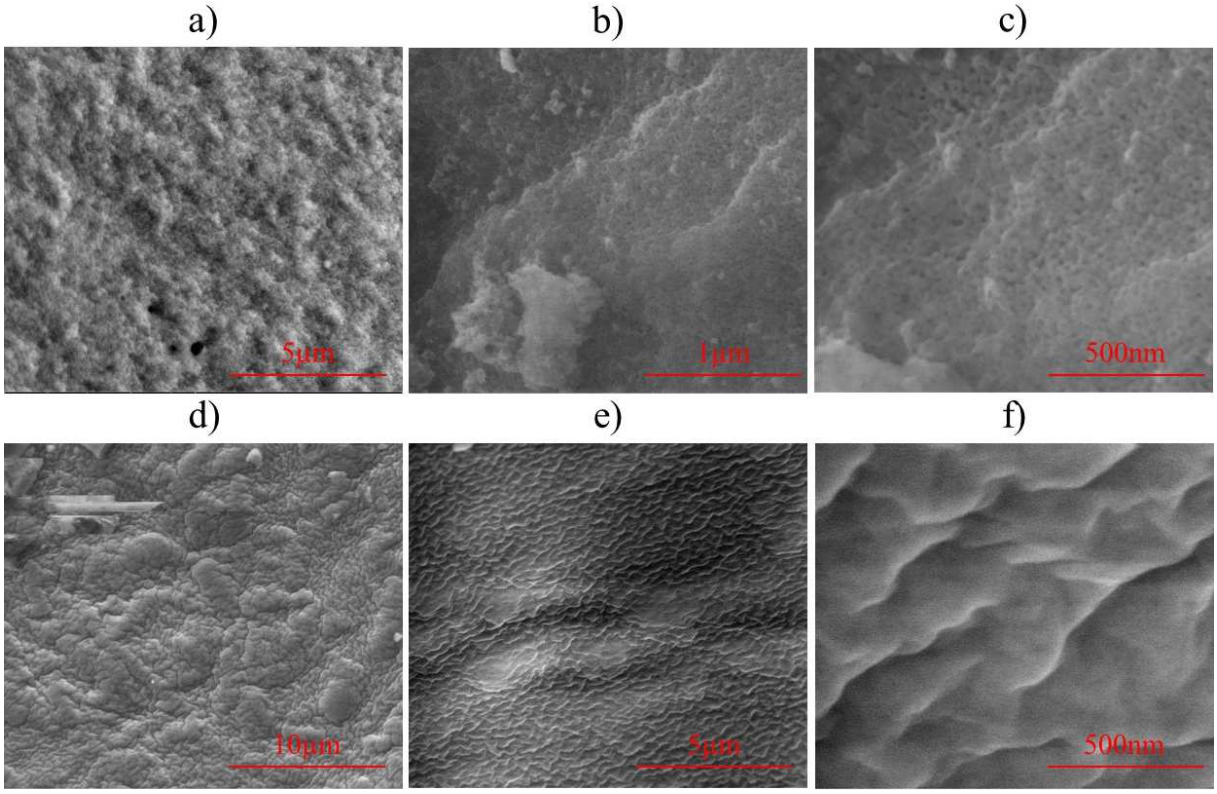


Figure 180 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon pré calciné à 500°C SBS-SMP-1. Les images a, b et c représentent la partie accidentée ou rugueuse du matériau. Les images d, e et f représentent la partie ondulée ou plissée du matériau.

Les clichés à fort grossissement obtenus à partir de l'échantillon SBS-SMP-1 pré-calciné à 500°C laissent d'abord transparaitre une surface très désorganisée et fortement accidentée, expliquant l'importante surface spécifique précédemment mesurée (Figure 180 a). Les clichés à plus fort grossissement sur ce matériau permettent également de distinguer les mésopores en surface (Figure 180 b et c), dont le diamètre mesuré fluctue entre 10 et 25 nm.

Un second type de surface se distingue également sur cet échantillon (Figure 180 d, f et e). A grande échelle il apparait « plissé » ou « ondulé » (Figure 180 d et e), alors qu'à petite échelle son apparence est relativement lisse (Figure 180 f).

Il ne nous a pas été possible d'atteindre le même niveau de détails dans le cas de SBS-SMP-2 présenté ci-après sur la Figure 181. Néanmoins, les quelques zones ayant pu être observées avec une résolution médiocre présentent une morphologie rugueuse similaire au cas de SBS-SMP-1, la Figure 181 c laisse même deviner les contours d'une porosité.

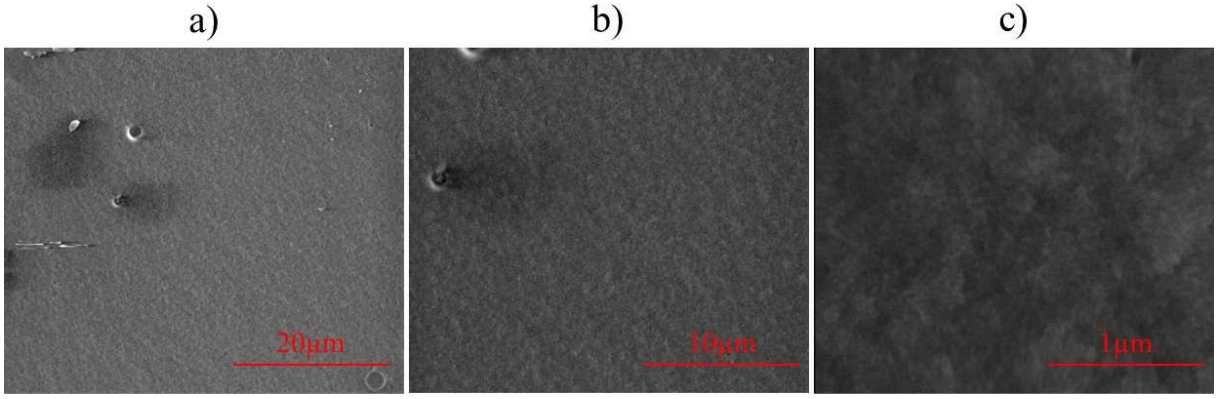


Figure 181 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon pré calciné à 500°C SBS-SMP-2. Les images a, b et c représentent la partie accidentée ou rugueuse du matériau.

Après calcination jusqu'à 1000°C, nous n'avons pu observer sur l'échantillon SBS-SMP-1 qu'un seul type de surface (Figure 182 a, b, et c), rugueuse et accidentée mais visiblement plus compacte que celle observée à 500°C.

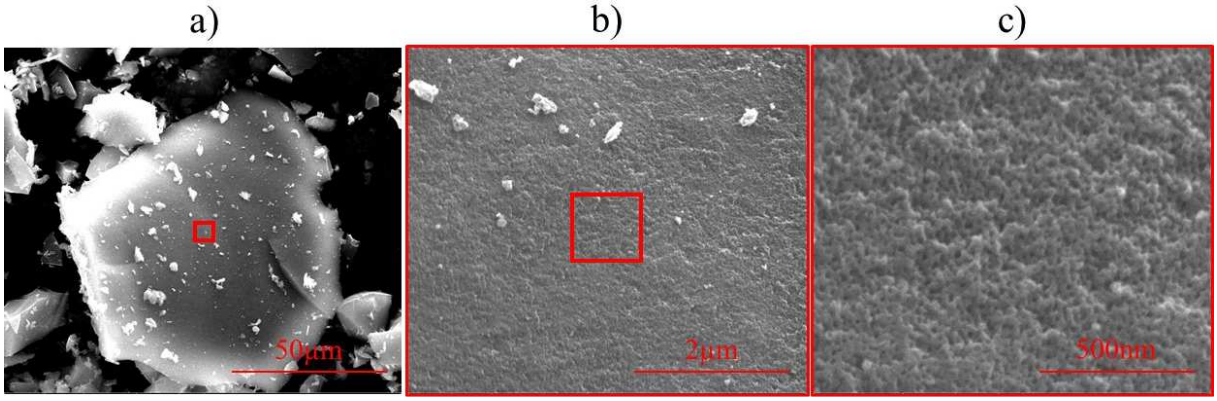


Figure 182 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-1. Les images a, b et c représentent la partie poreuse accidentée ou rugueuse du matériau.

Cette compacité au niveau des aspérités de la surface et que l'on imagine aussi à l'intérieur du matériau peut expliquer la forte diminution de la surface spécifique entre les températures de calcination de 500 et 1000°C. L'aspect poreux précédemment observé existe toujours, il se distingue en particulier sur la Figure 182 c, où ont également pu être réalisées quelques mesures des diamètres de pores ainsi que de leurs distances centre à centre. En accord avec les données déduites par la méthode BJH, le diamètre des pores que l'on distingue est hétérogène, nous l'avons estimé allant de 6 à 14 nm selon les mesures. De la même manière nous avons estimé les distances centre à centre des pores entre 20 et 40 nm, ce qui pourrait expliquer la distance caractéristique que nous avions déduite des diagrammes SAXS dans la région des petits angles.

Des observations similaires ont été réalisées sur le SBS-SMP-2 calciné à 1000°C et sont reportées sur la Figure 183 (a, b et c).

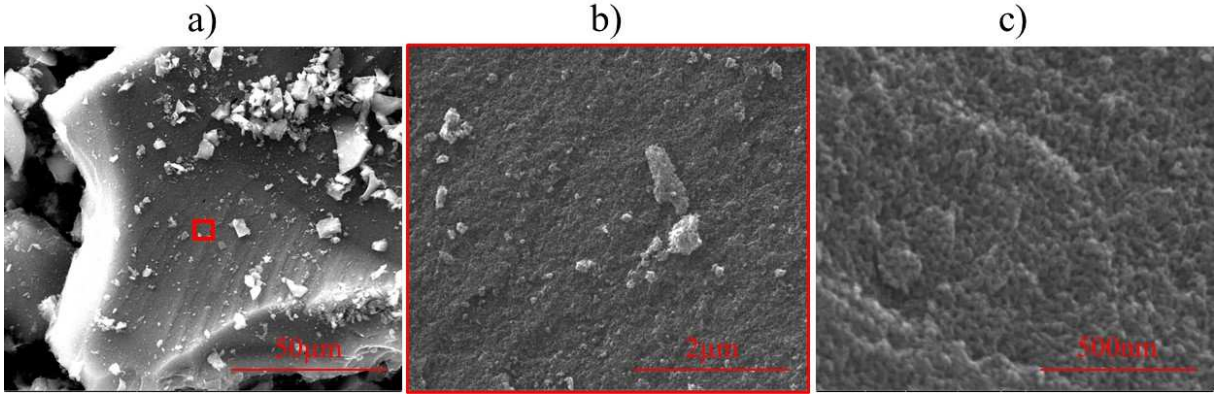


Figure 183 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-2. Les images a, b et c représentent la partie poreuse accidentée ou rugueuse du matériau.

Les mesures réalisées sur le SBS-SMP-2 à partir de la Figure 183 c en particulier nous ont permis de constater un bon accord entre les diamètres de pores détermines en BJH, oscillant entre 8 et 11 nm et traduisant une distribution plus homogène que pour le SBS-SMP-1. Concernant les distances centre à centre, nous les avons estimées entre 25 et 40 nm. Elles pourraient donc encore une fois être associées à l'inflexion de l'excès de diffusion observée aux petits angles en SAXS.

Les observations en MET, que nous n'avons pu réaliser que sur le SBS-SMP-2 calciné à 1000°C selon la rampe classique (Figure 184), confirment l'existence de mésoporosité dans ce matériau.

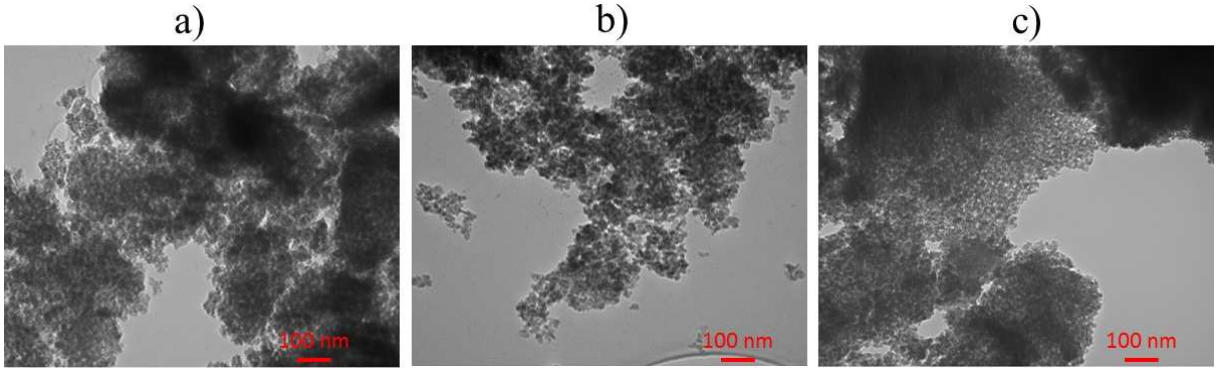


Figure 184 : Images MET de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-2.

Les clichés montrent en effet l'existence d'un réseau poreux désorganisé au sein du SiC obtenu, confirmant nos précédentes hypothèses tirées des isothermes d'adsorption et désorption d'azote, et des images obtenues en MEB. Les interstices entre les parois sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres, cohérents avec les mesures en adsorption/désorption d'azote et les données obtenues en SAXS.

Sur les échantillons SBS-SMP-2 et 3 calcinés à 1000°C selon la rampe classique, il nous a également été possible d'observer une plus grande diversité de l'état de surface des SiC, dont la zone « plissée » précédemment évoquée.

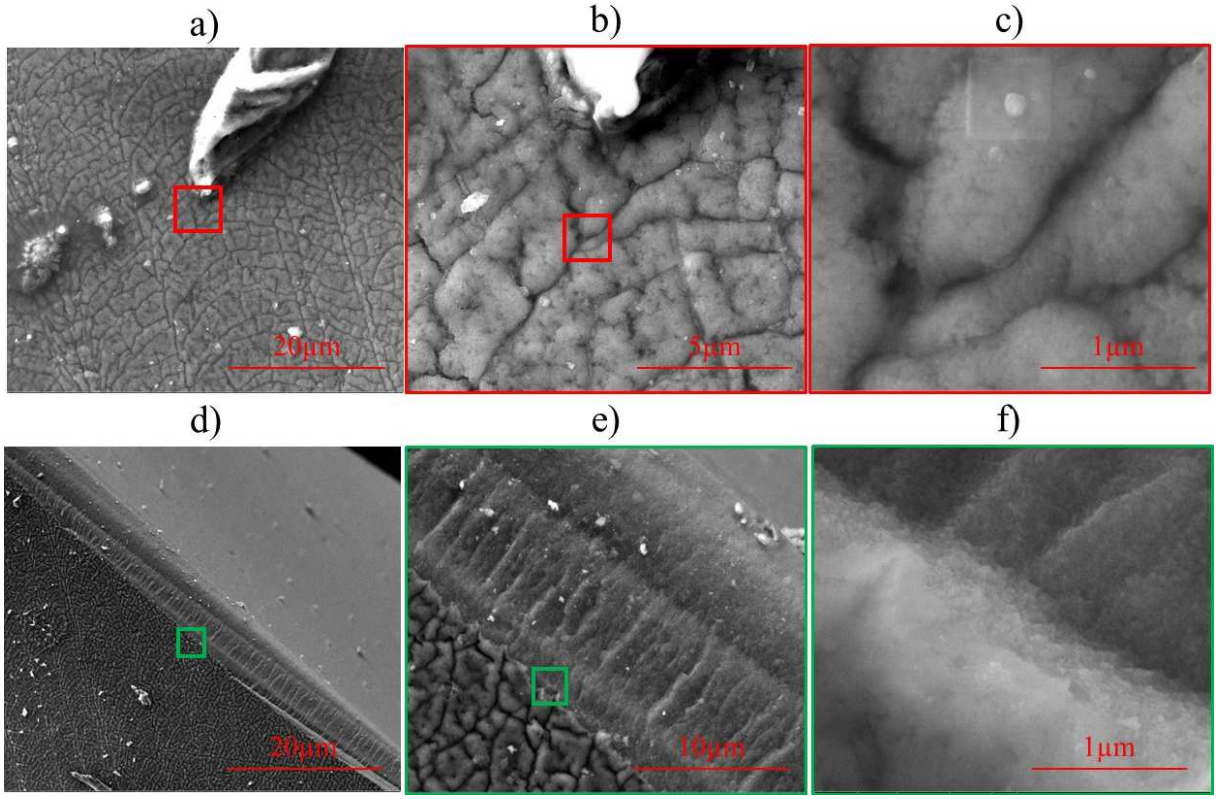


Figure 185 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-2. Les images a, b et c représentent la partie ondulée ou plissée du matériau. Les images d, e et f se concentrent sur la partie accidentée du matériau dans une zone de cassure limitrophe entre les deux états de surface.

D'une part, les clichés Figure 185 a, b et c concernant le système SBS-SMP-2 traité à 1000°C détaillent la zone ondulée des SiC qui, même à fort grossissement, semblent dénués de porosité. D'autre part, les clichés de la Figure 185 d, e et f mettent en évidence sur le même matériau la coexistence de ces deux types de zones. Il semblerait donc que la zone ondulée constitue la couche superficielle des grains de SiC, et que la porosité caractérisée par l'aspect « spongieux » soit concentrée à l'intérieur des grains de SiC.

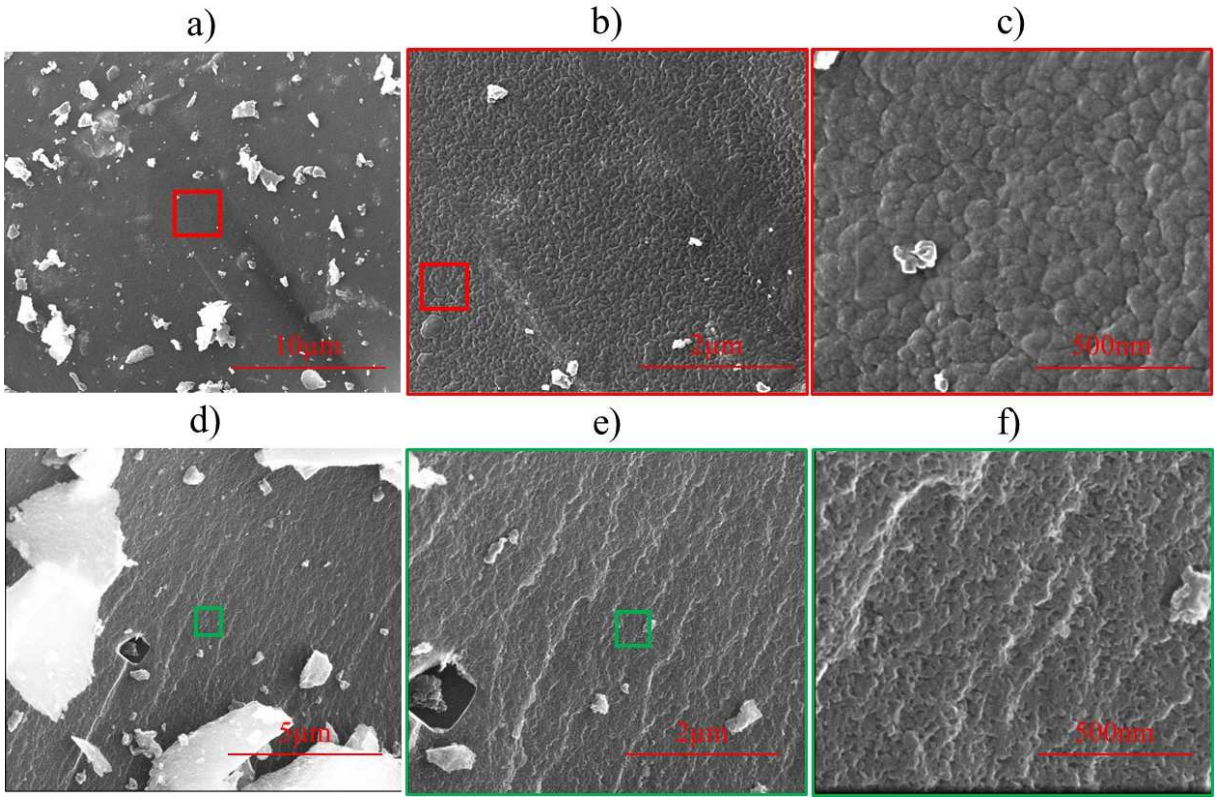


Figure 186 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1000°C SBS-SMP-3. Les images a, b et c représentent la partie ondulée ou plissée du matériau. Les images d, e et f se concentrent sur la partie accidentée ou rugueuse du matériau.

La Figure 186 (a, b et c) atteste de l'existence de la zone ondulée sur le SBS-SMP-3 attribuée aux couches externes des grains de SiC. De plus, les clichés de la Figure 186 d, e et f confirment la présence de porosité sur ce troisième matériau, contenant initialement deux fois plus de SBS (en masse), et nous ont permis d'estimer les diamètres des pores (9-11 nm) ainsi que les distances entre pores (25-40 nm). Ces valeurs estimées sont en accords avec la distribution de taille de pore obtenue par la méthode BJH sur la branche de désorption de l'isotherme d'azote, ainsi qu'avec la distance caractéristique déduite du diagramme SAXS.

L'existence de deux états de surface coexistant dans les SiC ainsi que leurs natures (couche extérieure/cœur de grain) sont confirmées avec l'observation des SiC SBS-SMP-1 et 2 après calcination à 1300°C :

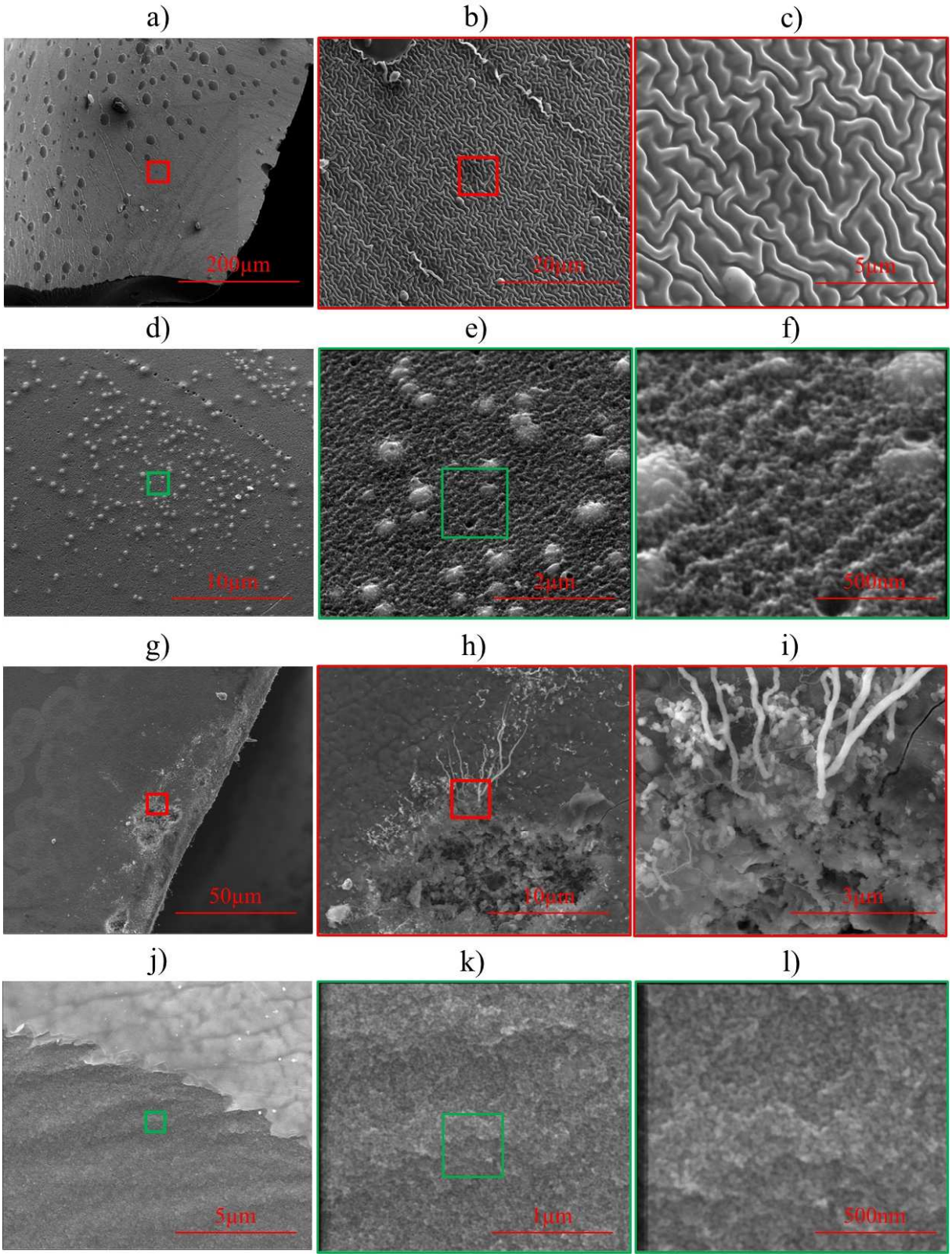


Figure 187 : Clichés MEB à divers grossissements des échantillons calcinés à 1300°C SBS-SMP-1 (a-f) et SBS-SMP-2 (g-l) : a, b et c représentent la partie ondulée du SBS-SMP-1 ; d, e et f se concentrent sur la partie interne du SBS-SMP-1 ; g, h et i détaillent une zone fracturée de la surface ondulée du SBS-SMP-2, laissant apparaitre le cœur poreux du matériau ; j, k et l montrent la zone poreuse de SBS-SMP-2.

La Figure 187 atteste de la conservation des états de surface (déjà décrits pour une calcination à 1000°C) des SiC lorsque SBS-SMP-1 et 2 sont calcinés à 1300°C : les deux types de zones

sont toujours présentes dans le matériau, et très nettement définies. Notons en particulier le cliché Figure 187 g (SBS-SMP-2) montrant une anfractuosité sur la surface d'un grain, et agrandi en Figure 187 h et i. Ces images illustrent, avec le cliché j, de manière explicite la séparation entre les morphologies externe et interne des grains de SiC. La zone plissée ne représenterait donc qu'une fraction minime du matériau, principalement localisée en surface. Au contraire, l'essentiel du volume interne des grains de SiC est constitué par un assemblage de domaines nanométriques non structurés et définissant une porosité avérée. D'un point de vue qualitatif, les motifs ainsi dessinés sur le SBS-SMP-2 (Figure 187 k et l) semblent mieux définis que dans le cas de SBS-SMP-1 (Figure 187 e et f), expliquant probablement l'origine des différences de surfaces spécifiques et de distribution de pores. La réticulation du précurseur par $Cp_2Ti(OPh)_2$ permettrait donc à la matrice de conserver un espacement plus régulier entre les nanodomaines de SiC au cours de la destruction du template et de la cristallisation depuis le SiC amorphe vers le β-SiC.

Lorsque le SiC est calciné jusqu'à 1900°C, un changement de morphologie des matériaux est alors observable.

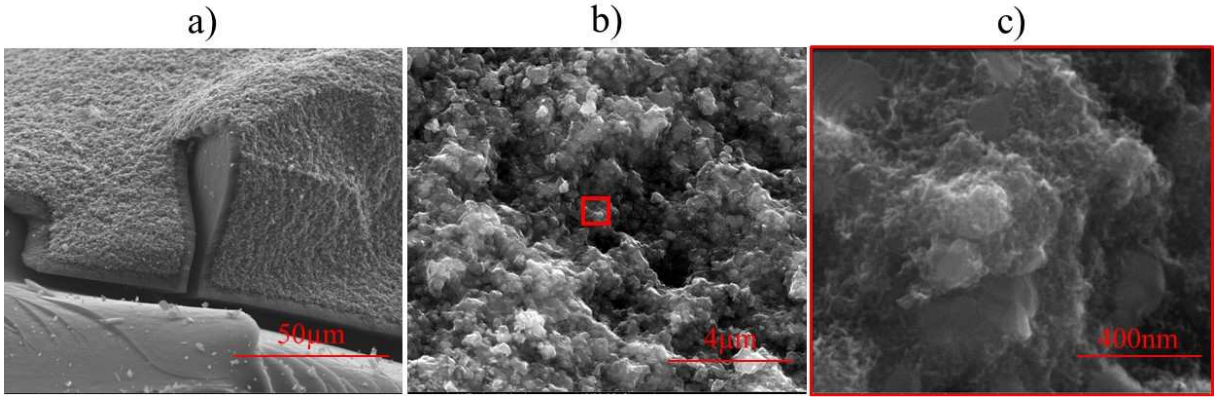


Figure 188 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1900°C SBS-SMP-1. Le cliché a représenté un plan large marquant la différence entre les zone, les images b et c proviennent des zones internes du matériau.

Comme on peut le constater sur la Figure 188 a, la différence de morphologie macroscopique entre la surface et l'intérieur des grains est devenue beaucoup plus marquée. A plus petite échelle, la morphologie interne du SiC calciné à 1900°C, présentée sur les clichés Figure 188 b et c, a évolué d'un système précédemment poreux sur une surface plane, vers un système très accidenté. Les zones au contraste plus clair sur le cliché Figure 188 b s'avèrent être des cristaux de quelques micromètres dispersés dans le SiC, qui pourraient expliquer l'allure des diagrammes DRX vus précédemment. Néanmoins, les contours des pores se distinguent toujours sur la Figure 188 c, malgré les cristallites de SiC qui se sont formées dans cette zone. Ainsi la cristallisation du SiC pourrait expliquer à la fois la diminution de la surface spécifique du SBS-SMP-1 à 1900°C, ainsi que l'évolution de la distribution des pores, bouchés et déformés par la croissance cristalline.

Un comportement similaire est observable sur le SBS-SMP-2 à 1900°C (Figure 189) : la porosité précédemment détectée semble avoir été partiellement rebouchée lors de l'évolution des matériaux vers un état cristallin.

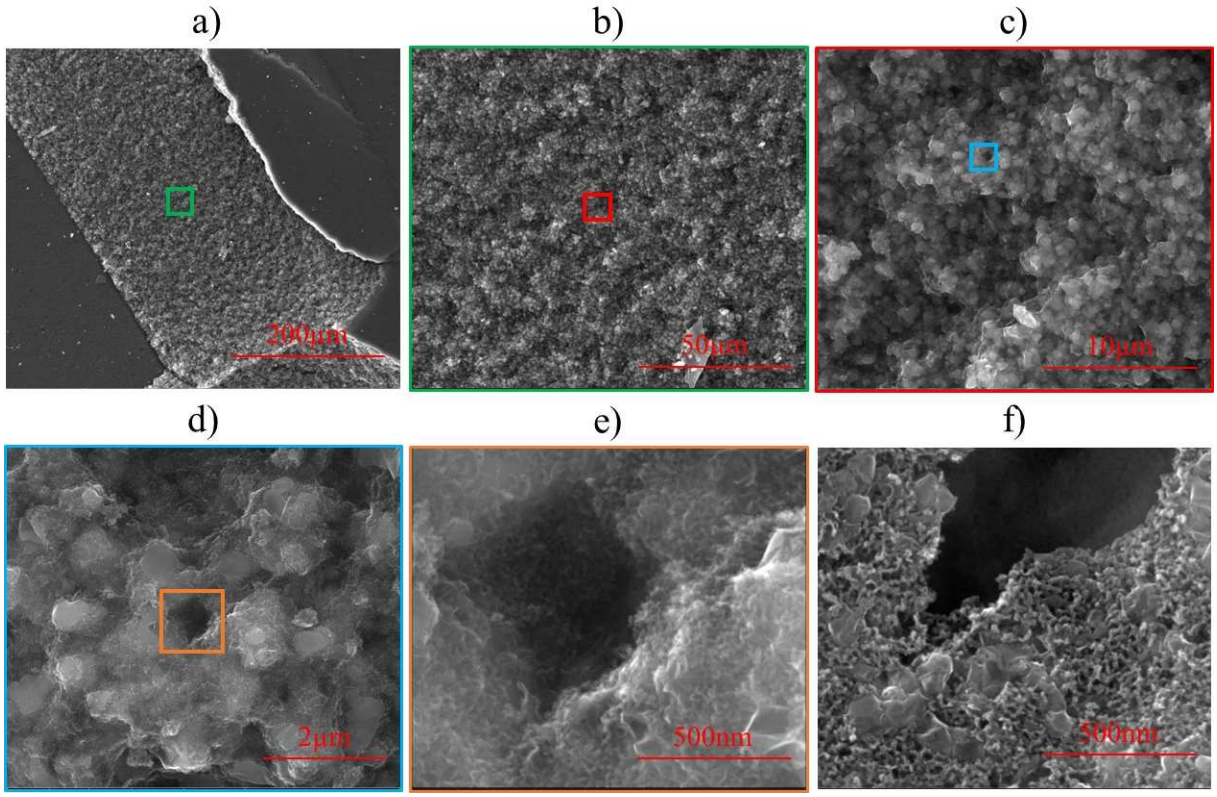


Figure 189 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1900°C SBS-SMP-2. Les images a, b, c, d et e grossissent progressivement une zone interne accidentée du SiC, le cliché f montre également la présence de microcristaux inclus dans le matériau.

Le grossissement progressif présenté sur la Figure 189 (a à e) offre une vue d'ensemble de la morphologie du SiC. A grande échelle, la différence visuelle entre les couches interne et externe du matériau se constate. Puis à plus petite échelle, la morphologie en relief de la zone interne précédemment plane se précise et des cristaux nanométriques commencent à se distinguer dans la matrice de SiC. Enfin à fort grossissement, la porosité déformée restante se distingue. La Figure 189 f montre également la présence de cette porosité coexistant avec des petites cristallites, qui lors de leur croissance ont bouché et déformé les pores.

La séparation de zones est particulièrement marquée au sein du SBS-SMP-3, comme l'on peut le constater sur la Figure 190 (b et c) présentée plus bas. Notons également la présence de cristaux micrométriques au cœur de la zone rugueuse (Figure 190 d, e, f). La cristallisation au sein de SBS-SMP-3 en de telles proportions reste cependant un phénomène ponctuel selon nos observations, potentiellement initié par des résidus de titane issus du catalyseur.

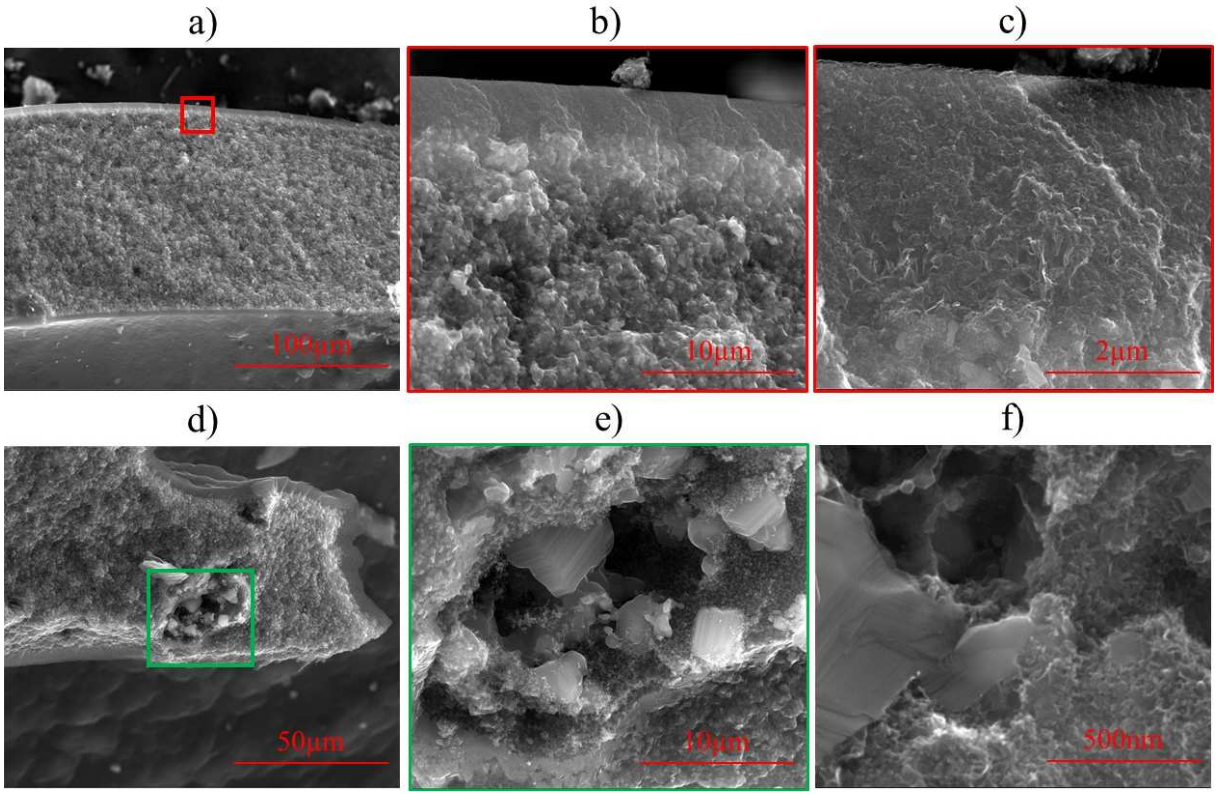


Figure 190 : Clichés MEB à divers grossissements de l'échantillon calciné à 1900°C SBS-SMP-3. Les images a, b et c mettent en évidence le marquage entre les différentes zones, les images d, e et f montrent la présence de microcristaux dans la zone poreuse accidentée.

Des analyses EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ont également été réalisées sur les échantillons de SiC après calcination à 1900°C (Figure 191), et nous ont permis de déterminer la nature chimique des différentes zones observées au sein de ces matériaux.

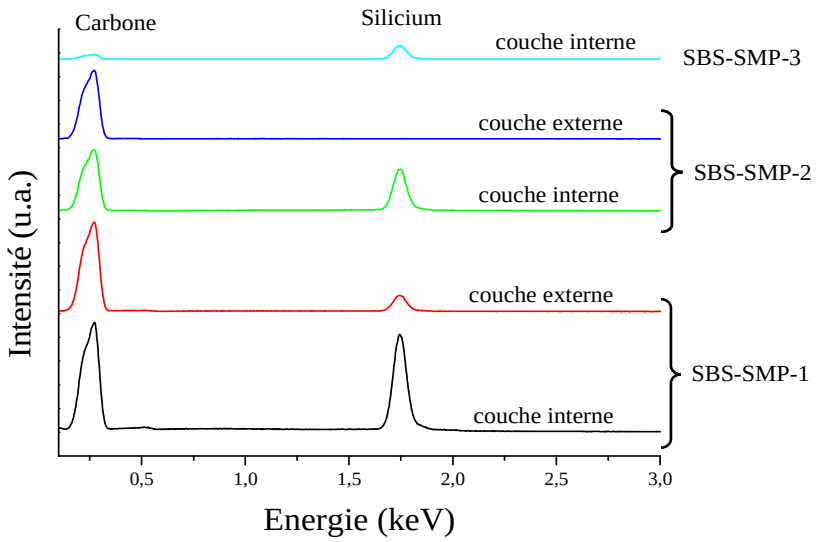


Figure 191 : Spectres EDS obtenus à différents points en surface des échantillons SMP-SBS-1, 2 et 3 calcinés à 1900°C.

Les zones que nous décrivons comme le « cœur » des grains sont composées de silicium et de carbone en proportions sensiblement équivalentes, plaidant en faveur de la présence de SiC

pur. Au fur et à mesure que l'on se rapproche des bordures du matériau, la quantité de silicium diminue dans le ratio, il semblerait donc que les couches extérieures du matériau soient principalement composées de carbone, très certainement issu de l'excès de carbone initial incorporé par le template SBS. Il est également probable que ces zones riches en carbone soient à l'origine des pics associés au graphite que nous avions repérés par DRX.

4°) Conclusions

Les premières séries de caractérisations que nous avons réalisées sur les matériaux SBS-SMP-1, 2 et 3 nous permettent de constater une réussite partielle de notre objectif initial : obtenir un SiC mésoporeux organisé. La méthode consistant à greffer directement le précurseur de SiC au template apparait comme la plus efficace en ce sens. Elle permet de résoudre le plus important des problèmes que nous avons rencontrés au cours de cette étude : la séparation de phases suite au manque d'affinité entre template et polycarbosilanes. Les SFA se sont avérés peu compatibles avec ces composés, et dans le cas du DDAB, ce sont des réactions parasites qui ont empêché la polymérisation des précurseurs. Enfin les copolymères blocs (non greffées) se sont avérés partiellement compatibles avec les polycarbosilanes et relativement inertes lors de la polymérisation, mais pas suffisamment pour nos objectifs.

Par contre, les SiC obtenus suite au greffage de SMP10 sur le SBS présentent tous une surface spécifique ainsi qu'une mésoporosité. De plus, les SiC obtenus après une étape de réticulation par $Cp_2Ti(OPh)_2$ présentent également une distribution plus homogène du diamètre poreux. L'organisation des mésopores reste cependant aléatoire, avec une distance caractéristique les séparant de l'ordre de 30 nm. De premiers résultats encourageants ont aussi été obtenus avec le greffage de TSCH sur le SBS, néanmoins nous avons préféré suivre la voie du SMP10 car ce dernier est également plus facile à utiliser. La porosité ainsi que l'évolution de la surface spécifique dans le cas de SBS-SMP apparait directement liée au rapport des quantités de template et de précurseur utilisés. Etudier les corrélations entre porosité, surface spécifique, température de calcination et quantités d'agents porogènes pourrait ainsi permettre de sélectionner les caractéristiques finales des matériaux en fonction des applications. De plus, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des SBS de ratio PS/PB différent de 30% en PS, ou bien de masse molaire différente. Ce type de variations sur la composition du template pourrait également avoir d'intéressantes conséquences sur la porosité des SiC.

La pureté des SiC semble également satisfaisante, peu de pollutions par Si-O ont été observées sur les matériaux obtenus. La détection de silice ne semble pas récurrente pour un même échantillon, laissant plutôt penser à des pollutions ponctuelles. La réalisation d'analyses élémentaires plus précises pourrait permettre d'affirmer ou d'infirmer définitivement nos conclusions au sujet de la silice. Cependant, un autre type de pollution a également été détecté : l'excès de carbone introduit par le template n'est pas totalement retiré du milieu, et se retrouve au sein de phases parasites dans le SiC. Toutefois, il est envisageable d'imaginer une nouvelle étape au protocole permettant son élimination, comme par exemple une seconde calcination en présence d'air une fois le SiC formé et inerte.

Conclusion générale

Le travail de recherche que nous avons présenté dans ce manuscrit était organisé autour de deux axes majeurs : comprendre et moduler l'organisation des semifluoroalcanes, ou SFA, en phase liquide et gel, et mettre en œuvre ces molécules dans le cadre d'une méthode de soft templating impliquant un précurseur de SiC en guise de solvant, pour obtenir des SiC mésoporeux. Le premier axe a été mené à bien, néanmoins nous nous sommes heurtés à des difficultés expérimentales lors de l'exploration du second axe, qui nous ont poussés par la suite à élargir nos choix vers des templates autres que les SFA et avec des précurseurs de SiC différents.

Nous avons observé la formation d'agrégats de SFA dans des mélanges binaires avec les solvants cycliques CH et TSCH par des techniques de diffusion des rayons X et de simulation des diagrammes de diffusion associés. Le CH avait été choisi comme solvant modèle du TSCH en raison de leurs conformations cycliques et leurs polarités similaires. Cependant, nous avons pu constater des différences de comportement des SFA d'un solvant à l'autre lors de l'étude de leurs phases liquides respectives. Les interactions entre le TSCH et les SFA sont apparues moins favorables qu'entre le CH et les SFA, avec une tendance plus forte à l'agrégation des molécules fluorées dans le TSCH observée en SAXS. Les nombres d'agrégation des SFA restent cependant toujours faibles, et la proportion de monomères dans le milieu est souvent majoritaire. Ce phénomène a été particulièrement mis en évidence en fonction de la variation de température au sein de mélanges binaires, plus la température diminue, plus les molécules ont tendance à s'agréger. Au cours de l'étude de systèmes ternaires impliquant le solvant perfluoré F6 et le TSCH, nous avons observé des structurations plus importantes avec la formation de microémulsions et des corrélations de domaines hydrogénés/fluorés modulables. L'utilisation de systèmes ternaires apparaissait finalement comme le meilleur moyen pour contrôler la taille et la continuité des domaines de TSCH polymérisables dans le système.

Nous avons également exploré la structure des phases gels en guise de template pour une polymérisation du TSCH. La structure des phases gels est similaire dans les mélanges SFA/CH et SFA/TSCH, et nous avons ainsi pu proposer un modèle de structuration en lamelles obliques pour les molécules F8H16 et F6H14 lors de leur cristallisation, aussi bien en tant que composés purs qu'au sein de mélanges binaires. Ce même modèle peut également être appliqué au F8H10 lorsque la température est assez basse, ce composé particulier présentant une structure lamellaire simple entre l'état liquide et la formation de la structure lamellaire oblique. Ce type de structure a également été observé au sein de milieux ternaires. Les structures cristallines des SFA ne sont néanmoins que peu ou pas influencées par la nature des solvants. Lors de la cristallisation des SFA, les solvants sont exclus des structures lamellaires (ou bien seulement inclus en faible quantité), dont les paramètres de maille sont fixés par la nature des SFA.

Malgré les capacités d'auto organisation des SFA que nous avons citées, il ne nous a pas été possible d'aboutir à des SiC poreux à partir de mélanges incluant les SFA linéaires. Lors du processus de polymérisation du TSCH, les interactions entre SFA et polycarbosilanes deviennent défavorables et entrainent une séparation de phases, autant dans le cas de milieux

réactionnels liquides, qu'au sein des gels. L'amélioration des affinités entre SFA et précurseurs de SiC est toutefois possible lorsque la chaine alkyl du SFA est remplacée par une entité silylée. Les SiC ainsi obtenus possèdent effectivement une surface spécifique mesurable, mais relativement faible. Elle est attribuée à la surface accidentée des SiC après traitement thermique par des « grains » d'environ 100 nm de diamètre. Ces grains ainsi que le vide les séparant correspondent à l'empreinte du squelette solide des gels formés par les SFA silylés. Ces constatations sur les faibles affinités entre SFA et TSCH nous ont poussées à ouvrir notre étude à de nouveaux types de templates.

Dans nos recherches de nouveaux templates pour obtenir des SiC poreux, nous nous sommes entre autres orientés vers les surfactants ioniques, tels que le DDAB. Ces molécules se sont révélées inadaptées à notre protocole de polymérisation du précurseur de SiC, probablement à cause de réactions parasites entre les entités ioniques et le catalyseur employé.

Les copolymères blocs linéaires (dibloc et tribloc) nous sont alors apparus comme des candidats idéaux grâce à leur nature inerte vis-à-vis du catalyseur $Cp_2Ti(OPh)_2$, ainsi que leur capacité à former des micelles dans certains solvants. Nous avons retenu dans cette optique les polymères commerciaux SV50 et KT1652, dont les parties polystyrènes sont supposées peu compatibles avec le milieu, contrairement aux chaines alkyles composant le reste de ces polymères. La compatibilité des longues chaines de polymères avec le TSCH ou le SMP10 s'est cependant révélée faible. L'insertion et le mélange des templates copolymères bloc dans le milieu précurseur de SiC sans cosolvant s'est donc avérée compromise. L'augmentation de la viscosité du milieu inhérente à l'ajout de copolymères a également représenté un frein envers la réaction de polymérisation du TSCH. Bien que les SiC obtenus par cette méthode présentent une surface marquée par l'empreinte des templates, le mélange de ces composés n'était pas encore assez intime pour que le matériau final soit poreux ou présente une surface spécifique.

Afin d'assurer un mélange optimal entre les précurseurs et les templates, nous avons alors décidé de les lier de manière covalente, prévenant dans le même temps tout risque de démixtion du système. Le copolymère tribloc SBS a été retenu pour ces expérimentations, en raison des liaisons insaturées du bloc polybutadiène central, offrant des sites réactifs intéressants pour le greffage des précurseurs de SiC par une réaction d'hydrosilylation. Les chaines de polystyrène situées aux deux extrémités du SBS ont pour rôle de créer la porosité du matériau. Lorsque les précurseurs de SiC sont greffés sur les chaines des copolymères blocs, le processus de polymérisation fixe la matrice autour des zones concentrées en polystyrène, l'étape de calcination permet alors de dégager une mésoporosité dans le SiC par élimination du polystyrène.

Dans le cas où le précurseur de SiC est le TSCH greffé sur le SBS puis polymérisé par catalyse avec le $Cp_2Ti(OPh)_2$, quelques cas de SiC présentant des surfaces spécifiques quantifiables ont été constatés. Lorsque le SMP10 est greffé au SBS, tous les SiC obtenus en suivant ce procédé présente de fortes surfaces spécifiques ainsi qu'une mésoporosité désorganisée. Ces matériaux sont également caractérisés par un état de cristallisation plus ou moins avancé, identifié comme étant du β-SiC. Il est particulièrement intéressant de remarquer qu'il ainsi possible d'obtenir des SiC mésoporeux aussi bien amorphes que cristallisés en β-SiC quasiment pur selon la température maximale de calcination choisie. Ce

procédé présente toutefois l'inconvénient de déséquilibrer le ratio Si : C en faveur d'un excès de carbone dans le SiC final, créant des zones riches en carbone graphitique en marge du SiC.

Le procédé de greffage des précurseurs de SiC sur le SBS décrit dans ce manuscrit ouvre de nombreuses perspectives prometteuses pour l'obtention de SiC poreux, amorphes ou cristallins. La caractérisation de ces produits aurait mérité d'être approfondie, en particulier, la comparaison des polymères greffés avec et sans réticulation par RMN avant leur calcination aurait pu permettre de mettre en avant les différences induites par les protocoles. Des analyses élémentaires plus poussées sur les SiC finaux auraient également permis de connaitre plus précisément le degré de pollution des matériaux, que ce soit par le carbone libre ou bien l'oxydation de surface.

Pour conclure, les matériaux les plus prometteurs obtenus dans le cadre de cette thèse concernent les SiC élaborés à partir des polymères greffés SBS-SMP10. Néanmoins le protocole que nous avons décrit doit être optimisé pour mieux maitriser les caractéristiques finales des matériaux. L'impact du temps de réaction lors du greffage, la quantité et la nature du solvant lors du greffage, la température idéale de réaction, l'impact de la méthode de séchage du polymère, le suivi de la transformation du SiC entre 1300 et 1900°C, la modulation des longueurs des chaines du copolymère bloc, un recuit sous air pour éliminer le carbone excédentaire, … sont quelques-uns des paramètres pouvant avoir un impact sur le SiC final, et méritant d'être étudiés de manière plus approfondie.

Le greffage SBS-TSCH a également démontré la faisabilité du procédé, malgré des résultats moins spectaculaires en termes de surface spécifique développée. Cette piste ne doit néanmoins pas être négligée, car le TSCH présente encore de nombreuses possibilités qui doivent être étudié pour améliorer les caractéristiques des SiC finaux. En particulier, le TSCH polymérise à partir de molécules cycliques, et la propagation du réseau se fait dans les trois directions de l'espace. En comparaison, la configuration linéaire du SMP10 limite le caractère isotrope de la polymérisation. L'encombrement stérique plus faible du TSCH peut également représenter un atout dans ce type de procédés, car il permet d'accéder à plus de sites réactifs. Enfin il peut être intéressant d'imaginer un protocole incluant ces deux précurseurs de SiC, TSCH et SMP10, afin de maximiser le nombre de liaisons dans la matrice polymérisée, et en conserver la forme après calcination jusqu'à de plus hautes températures.

Bibliographie

** ouvrages et publications présentant un intérêt particulier*

[1]* S. E. Saddow and A. Agarwal, *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*. Artech House, 2004.

[2] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*. IET, 1995.

[3]* J. Camassel and S. Contreras, "Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC)," *Tech. Ing. Technol. Dispos. Act.*, no. e1990, 2012.

[4] L. Borchardt, C. Hoffmann, M. Oschatz, L. Mammitzsch, U. Petasch, M. Herrmann, and S. Kaskel, "Preparation and application of cellular and nanoporous carbides," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 15, pp. 5053–5067, 2012.

[5] S. E. Saddow, *Silicon Carbide Biotechnology: A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications*. Elsevier, 2012.

[6] J. A. Lely, "Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft." 1955.

[7] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, "Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 43, no. 2, pp. 209–212, 1978.

[8] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, "General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes," *J. Cryst. Growth*, vol. 52, Part 1, pp. 146–150, 1981.

[9] J. B. Casady and R. W. Johnson, "Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review," *Solid-State Electron.*, vol. 39, no. 10, pp. 1409–1422, 1996.

[10] NASA Glenn Research Center, *Silicon wafer with mirror finish*. 1998.

[11] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen, and E. Janzén, "High temperature chemical vapor deposition of SiC," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 10, pp. 1456–1458, 1996.

[12] A. Ellison, J. Zhang, J. Peterson, A. Henry, Q. Wahab, J. P. Bergman, Y. N. Makarov, A. Vorob'ev, A. Vehanen, and E. Janzén, "High temperature CVD growth of SiC," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 61–62, pp. 113–120, 1999.

[13] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 207–216, 1999.

[14] S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman, and R. Perry, "Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 59, no. 2, pp. 121–126, 1994.

[15] Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, and S. L. Suib, "A review of zeolite-like porous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 243–252, 2000.

[16] U. Ciesla and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 131–149, 1999.

[17] R. Besnard, J. Cambedouzou, G. Arrachart, O. Diat, and S. Pellet-Rostaing, "Self-Assembly of Condensable 'Bola-Amphiphiles' in Water/Tetraethoxysilane Mixtures for the Elaboration of Mesostructured Hybrid Materials," *Langmuir*, vol. 29, no. 33, pp. 10368–10375, 2013.

[18] I.-K. Sung, Christian, M. Mitchell, D.-P. Kim, and P. J. A. Kenis, "Tailored Macroporous SiCN and SiC Structures for High-Temperature Fuel Reforming," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 1336–1342, 2005.

[19] P. Colombo, "Engineering porosity in polymer-derived ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1389–1395, 2008.

Bibliographie

[20] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, and S. Kaskel, “A cubic ordered, mesoporous carbide-derived carbon for gas and energy storage applications,” *Carbon*, vol. 48, no. 14, pp. 3987–3992, 2010.

[21] A. J. Rosenbloom, D. M. Sipe, Y. Shishkin, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, “Nanoporous SiC: A Candidate Semi-Permeable Material for Biomedical Applications,” *Biomed. Microdevices*, vol. 6, no. 4, pp. 261–267, 2004.

[22] Q.-M. Cheng, L. V. Interrante, M. Lienhard, Q. Shen, and Z. Wu, “Methylene-bridged carbosilanes and polycarbosilanes as precursors to silicon carbide—from ceramic composites to SiC nanomaterials,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 2–3, pp. 233–241, 2005.

[23] B.-K. Sea, K. Ando, K. Kusakabe, and S. Morooka, “Separation of hydrogen from steam using a SiC-based membrane formed by chemical vapor deposition of triisopropylsilane,” *J. Membr. Sci.*, vol. 146, no. 1, pp. 73–82, 1998.

[24] V. Suwanmethanond, E. Goo, P. K. T. Liu, G. Johnston, M. Sahimi, and T. T. Tsotsis, “Porous Silicon Carbide Sintered Substrates for High-Temperature Membranes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 3264–3271, 2000.

[25] V. D. Krstic, “Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 1, pp. 170–174, 1992.

[26] Y.-W. Kim, S.-H. Kim, I.-H. Song, H.-D. Kim, and C. B. Park, “Fabrication of Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 10, pp. 2949–2951, 2005.

[27] S. Larpkiattaworn, P. Ngernchuklin, W. Khongwong, N. Pankurddee, and S. Wada, “The influence of reaction parameters on the free Si and C contents in the synthesis of nano-sized SiC,” *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 8, pp. 899–904, 2006.

[28] X. Deschanels, M. E. Ghazzal, C. Delchet, D. Herault, V. Magnin, A. Grandjean, R. Podor, G. Cerveau, T. Zemb, and R. Corriu, “Synthesis of Carbide Compounds Derived from Colloidal Oxide and Carbohydrate,” in *Trends in Colloid and Interface Science XXIII*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 47–52.

[29] X. Deschanels, D. Hérault, G. Arrachart, C. Rey, A. Grandjean, G. Toquer, R. Podor, T. Zemb, G. Cerveau, and R. Corriu, “Comparison of two soft chemistry routes for the synthesis of mesoporous carbon/β-SiC nanocomposites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 4097–4108, 2013.

[30] G.-Q. Jin and X.-Y. Guo, “Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 207–212, 2003.

[31] O. Majoulet, F. Sandra, M. C. Bechelany, G. Bonnefont, G. Fantozzi, L. Joly-Pottuz, A. Malchère, S. Bernard, and P. Miele, “Silicon–boron–carbon–nitrogen monoliths with high, interconnected and hierarchical porosity,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 36, pp. 10991–11000, 2013.

[32] A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, and J. Günster, “Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 7, pp. 1983–2001, 2015.

[33]* P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù, “Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 7, pp. 1805–1837, 2010.

[34] C. L. Schilling, J. P. Wesson, and T. C. Williams, “Polycarbosilane precursors for silicon carbide,” *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, vol. 70, no. 1, pp. 121–128, 1983.

[35] S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, “Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength,” *Chem. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 931–934, 1975.

Bibliographie

[36]* B. Boury, R. J. P. Corriu, and W. E. Douglas, “Poly(carbosilane) precursors of silicon carbide: the effect of cross-linking on ceramic residue,” *Chem. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 487–489, 1991.

[37] S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, K. Okamura, M. Omori, and J. Hayashi, “SiC sintered bodies with three-dimensional polycarbosilane as binder,” *Nature*, vol. 264, no. 5583, pp. 238–239, 1976.

[38] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, and M. Omori, “Synthesis of Continuous Sic Fibers with High Tensile Strength,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 7–8, pp. 324–327, 1976.

[39] Y. Hasegawa, M. Iimura, and S. Yajima, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre,” *J. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 720–728, 1980.

[40] Y. Hasegawa and K. Okamura, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre,” *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 12, pp. 3633–3648, 1983.

[41] Y. Hasegawa and K. Okamura, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 321–328, 1986.

[42] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Iimura, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young’s modulus,” *J. Mater. Sci.*, vol. 13, no. 12, pp. 2569–2576, 1978.

[43] E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P. V. Huong, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthioux, and A. Oberlin, “Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 1333–1345, 1991.

[44] G. D. Soraru, F. Babonneau, and J. D. Mackenzie, “Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic,” *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 9, pp. 3886–3893, 1990.

[45] P. Greil, “Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 835–848, 1995.

[46] G. Fritz and E. Matern, “The Formation of Carbosilanes,” in *Carbosilanes*, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 5–98.

[47]* R. Lee, “Carbosilanes Reactions & Mechanisms of SMP-10 Pre-Ceramic Polymers.” Marshall Space Flight Center, Jul-2009.

[48] C. Schitco, M. S. Bazarjani, R. Riedel, and A. Gurlo, “NH3-assisted synthesis of microporous silicon oxycarbonitride ceramics from preceramic polymers: a combined N2 and CO2 adsorption and small angle X-ray scattering study,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 2, pp. 805–818, 2014.

[49] Y. Kim, C. W. Yoon, W.-S. Han, S. O. Kang, and S. W. Nam, “A portable power-pack fueled by carbonsilane-based chemical hydrides,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3319–3327, 2012.

[50] N. H. Andersen, C. J. Nielsen, P. Klaeboe, G. A. Guirgis, J. S. Overby, and S. M. Askarian, “Infrared and Raman spectra, DFT-calculations and spectral assignments of 1,3,5-trisilacyclohexane,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1076, pp. 419–425, 2014.

[51] D. J. Brondani, R. J. P. Corriu, S. El Ayoubi, J. J. E. Moreau, and M. Wong Chi Man, “Polyfunctional carbosilanes and organosilicon compounds. Synthesis via grignard reactions,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 34, no. 13, pp. 2111–2114, 1993.

[52] J. Garcia, D. J. M. Meyer, D. Guillaneux, J. J. E. Moreau, and M. Wong Chi Man, “Investigation of titanium-catalysed dehydrogenative coupling and hydrosilylation of phenylhydrogenosilanes in a one-pot process,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 694, no. 15, pp. 2427–2433, 2009.

[53] S. Bourg, R. J. P. Corriu, M. Enders, and J. J. E. Moreau, “New Stable Titanocene and Zirconocene Catalyst Precursors for Polysilane Synthesis via Dehydrocoupling of Hydrosilanes,” *Organometallics*, vol. 14, no. 1, pp. 564–566, 1995.

Bibliographie

[54] T. Nardin, B. Gouze, J. Cambedouzou, P. Bauduin, M. W. C. Man, X. Deschanels, D. Bourgeois, D. Meyer, and O. Diat, "Elaboration of porous silicon carbide by soft templating molecular precursors with semi-fluorinated alkanes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 6, pp. 3082–3090, 2015.

[55] J. Garcia, "Préparation de carbure de silicium poreux à partir de précurseurs moléculaires." Thèse de l'Université Montpellier 2, 2008.

[56] K. Andrä, "Dicyclopentadienyltitan-diphenoxide," *J. Organomet. Chem.*, vol. 11, pp. 567–570, 1968.

[57] J. F. Harrod and Y. Mu, "Catalytic dehydrocoupling: a general method for the formation of element-element bonds," *Polyhedron*, vol. 10, no. 11, pp. 1239–1245, 1991.

[58]* J. F. Harrod, "Catalysis of reactions of Si-H by titanocene and its derivatives," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 206–207, pp. 493–531, 2000.

[59] J. Y. Corey and J. Braddock-Wilking, "Reactions of Hydrosilanes with Transition-Metal Complexes: Formation of Stable Transition-Metal Silyl Compounds," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 1, pp. 175–292, 1999.

[60] J. Y. Corey, "Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 2, pp. 863–1071, 2011.

[61] J. Wang, M. Oschatz, T. Biemelt, M. R. Lohe, L. Borchardt, and S. Kaskel, "Preparation of cubic ordered mesoporous silicon carbide monoliths by pressure assisted preceramic polymer nanocasting," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 168, pp. 142–147, 2013.

[62] L. Borchardt, M. Oschatz, M. Lohe, V. Presser, Y. Gogotsi, and S. Kaskel, "Ordered mesoporous carbide-derived carbons prepared by soft templating," *Carbon*, vol. 50, no. 11, pp. 3987–3994, 2012.

[63] M. Scheffler and P. Colombo, *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. John Wiley & Sons, 2006.

[64] Y. F. Shi, Y. Meng, D. H. Chen, S. J. Cheng, P. Chen, H. F. Yang, Y. Wan, and D. Y. Zhao, "Highly Ordered Mesoporous Silicon Carbide Ceramics with Large Surface Areas and High Stability," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 561–567, 2006.

[65] Y. Wan, Y. Shi, and D. Zhao, "Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach," *Chem. Commun.*, no. 9, pp. 897–926, 2007.

[66] P. Ekwall, L. Mandell, and K. Fontell, "Solubilization in Micelles and Mesophases and the Transition from Normal to Reversed Structures," *Mol. Cryst.*, vol. 8, no. 1, pp. 157–213, 1969.

[67] R. C. Pasquali, N. Sacco, and C. Bregni, "The Studies on Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB): Sixty Years after William C. Griffin's Pioneer Work (1949-2009)," *Lat. Am. J. Pharm.*, vol. 28, no. 2, pp. 313–317, 2009.

[68] P. Ekwall, L. Mandell, and K. Fontell, "Some observations on binary and ternary aerosol OT systems," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 215–235, 1970.

[69] R. Poirot, D. Bourgeois, and D. Meyer, "Palladium Extraction by a Malonamide Derivative (DMDOHEMA) from Nitrate Media: Extraction Behavior and Third Phase Characterization," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 32, no. 5, pp. 529–542, 2014.

[70] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992.

[71] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered,

Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.

[72] G. Fritz and E. Matern, "Introduction," in *Carbosilanes*, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 1–4.

[73] R. J. Twieg, T. P. Russell, R. Siemens, and J. F. Rabolt, "Observations of a gel phase in binary mixtures of semifluorinated n-alkanes with hydrocarbon liquids," *Macromolecules*, vol. 18, no. 6, pp. 1361–1362, 1985.

[74]* M. P. Krafft and J. G. Riess, "Chemistry, Physical Chemistry, and Uses of Molecular Fluorocarbon−Hydrocarbon Diblocks, Triblocks, and Related Compounds-Unique 'Apolar' Components for Self-Assembled Colloid and Interface Engineering," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 5, pp. 1714–1792, 2009.

[75] Y. Han, D. Li, L. Zhao, J. Song, X. Yang, N. Li, Y. Di, C. Li, S. Wu, X. Xu, X. Meng, K. Lin, and F.-S. Xiao, "High-Temperature Generalized Synthesis of Stable Ordered Mesoporous Silica-Based Materials by Using Fluorocarbon–Hydrocarbon Surfactant Mixtures," *Angew. Chem.*, vol. 115, no. 31, pp. 3761–3765, 2003.

[76] C. J. Nielsen, P. Klaeboe, N. H. Andersen, G. A. Guirgis, D. V. Hickman, and T. B. Morris, "Infrared and Raman spectra, DFT-calculations and spectral assignments of 1,1,3,3,5,5-hexafluoro-1,3,5-trisilacyclohexane," *J. Mol. Struct.*, vol. 1099, pp. 399–406, 2015.

[77] I. Arnason, G. K. Thorarinsson, and E. Matern, "Conformations of silicon-containing rings: Part 1. A conformational study on 1,3,5-trisilacyclohexane. Comparison of ab initio, semiempirical, and molecular mechanics calculations. Conformational energy surface of 1,3,5-trisilacyclohexane," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 454, no. 1, pp. 91–102, 1998.

[78] R. N. Haszeldine, "603. The reactions of fluorocarbon radicals. Part I. The reaction of iodotrifluoromethane with ethylene and tetrafluoroethylene," *J. Chem. Soc. Resumed*, no. 0, pp. 2856–2861, 1949.

[79] M. Broniatowski and P. Dynarowicz-Łątka, "Semifluorinated alkanes — Primitive surfactants of fascinating properties," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 138, no. 2, pp. 63–83, 2008.

[80] N. O. Brace, "Long Chain Alkanoic and Alkenoic Acids with Perfluoroalkyl Terminal Segments1," *J. Org. Chem.*, vol. 27, no. 12, pp. 4491–4498, 1962.

[81] N. O. Brace, "Syntheses with perfluoroalkyl radicals from perfluoroalkyl iodides. A rapid survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications. Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds1," *J. Fluor. Chem.*, vol. 93, no. 1, pp. 1–25, 1999.

[82] P. Lo Nostro and S. H. Chen, "Aggregation of a semifluorinated n-alkane in perfluorooctane," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 24, pp. 6535–6540, 1993.

[83] M. P. Turberg and J. E. Brady, "Semifluorinated hydrocarbons: primitive surfactant molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 23, pp. 7797–7801, 1988.

[84] F. G. Tournilhac, P. Bassoul, and R. Cortès, "Structure of the Smectic B Phase Formed by Linear and Branched Perfluoroalkyl-Alkanes," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 362, no. 1, pp. 45–65, 2001.

[85]* R. F. Fedors, "A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 147–154, 1974.

[86] H. Schwickert, G. Strobl, and M. Kimmig, "Molecular dynamics in perfluoro-n-eicosane. I. Solid phase behavior and crystal structures," *J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 4, pp. 2800–2806, 1991.

[87] J. Wang and C. K. Ober, “Solid state crystalline and liquid crystalline structure of semifluorinated 1-bromoalkane compounds,” *Liq. Cryst.*, vol. 26, no. 5, pp. 637–648, 1999.

[88] R. Twieg and J. F. Rabolt, “An investigation of the raman-active longitudinal acoustical mode (LAM) in semifluorinated n-alkanes,” *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 21, no. 11, pp. 901–906, 1983.

[89] M. Fujiwara, K. Satoh, S. Kondo, and S. Ujiie, “Liquid Crystalline Properties and Molecular Packing of Semifluorinated n-Alkanes F(CF2)10(CH2)mH,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 17, pp. 5836–5842, 2006.

[90]* P. L. Nostro, C. Y. Ku, S.-H. Chen, and J.-S. Lin, “Effect of a Semifluorinated Copolymer on the Phase Separation of a Fluorocarbon/ Hydrocarbon Mixture,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 27, pp. 10858–10864, 1995.

[91] T. P. Russell, J. F. Rabolt, R. J. Twieg, R. L. Siemens, and B. L. Farmer, “Structural characterization of semifluorinated n-alkanes. 2. Solid-solid transition behavior,” *Macromolecules*, vol. 19, no. 4, pp. 1135–1143, 1986.

[92] J. Höpken, C. Pugh, W. Richtering, and M. Möller, “Melting, crystallization, and solution behavior of chain molecules with hydrocarbon and fluorocarbon segments,” *Makromol. Chem.*, vol. 189, no. 4, pp. 911–925, 1988.

[93] P. Lo Nostro, “Aggregates from semifluorinated n-alkanes: how incompatibility determines self-assembly,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 223–226, 2003.

[94] N. Wentzel and S. T. Milner, “Crystal and rotator phases of n-alkanes: A molecular dynamics study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 4, p. 044901, 2010.

[95] R. Rakotosaona, “Thèse de doctorat : Étude et modélisation des équilibres liquide/solide et solide/solide dans des mélanges binaires de n-alcanes linéaires et des mélanges multiconstituants.” Thèse de l’Institut National Polytechnique De Lorraine, 2005.

[96] J. F. Rabolt, T. P. Russell, and R. J. Twieg, “Structural studies of semifluorinated n-alkanes. 1. Synthesis and characterization of F(CF2)n(CH2)mH in the solid state,” *Macromolecules*, vol. 17, no. 12, pp. 2786–2794, 1984.

[97] J. Hopken and M. Moller, “On the morphology of (perfluoroalkyl)alkanes,” *Macromolecules*, vol. 25, no. 9, pp. 2482–2489, 1992.

[98] P. Marczuk, P. Lang, and M. Möller, “Bulk structure and surface activity of semifluorinated alkanes,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 163, no. 1, pp. 103–113, 2000.

[99]* P. Marczuk and P. Lang, “A Structural X-ray Study on Semifluorinated Alkanes (SFA): SFA Revisited,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 25, pp. 9013–9018, 1998.

[100] Y. J. Lee, C. G. Clark, R. Graf, M. Wagner, K. Müllen, and H. W. Spiess, “Solid-State Organization of Semifluorinated Alkanes Probed by 19F MAS NMR Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 5, pp. 1360–1366, 2009.

[101] D. Kleshchanok, P. Holmqvist, J.-M. Meijer, and H. N. W. Lekkerkerker, “Lyotropic Smectic B Phase Formed in Suspensions of Charged Colloidal Platelets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 13, pp. 5985–5990, 2012.

[102] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and S. S. Hwang, “Zigzag Morphology of a Poly(styrene-b-hexyl isocyanate) Rod-Coil Block Copolymer,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1688–1697, 1995.

[103] E. Núñez, J. Clark C. G., W. Cheng, A. Best, G. Floudas, A. N. Semenov, G. Fytas, and K. Müllen, “Thermodynamic, Structural, and Nanomechanical Properties of a Fluorous Biphasic Material†,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 21, pp. 6542–6549, 2008.

Bibliographie

[104]* F. D. Tsourtou, O. Alexiadis, V. G. Mavrantzas, V. Kolonias, and E. Housos, “Atomistic Monte Carlo and molecular dynamics simulation of the bulk phase self-assembly of semifluorinated alkanes,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 121, pp. 32–50, 2015.

[105] W. Mahler, D. Guillon, and A. Skoulios, “Smectic Liquid Crystal from (Perfluorodecyl)Decane,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, vol. 2, no. 3–4, pp. 111–119, 1985.

[106] C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell, and L. E. Depero, “The structural basis of transitions between highly ordered smectic phases in semifluorinated alkanes,” *Liq. Cryst.*, vol. 5, no. 6, pp. 1783–1788, 1989.

[107] C. Viney, T. P. Russell, L. E. Depero, and R. J. Twieg, “Transitions to Liquid Crystalline Phases in a Semifluorinated Alkane,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, vol. 168, no. 1, pp. 63–82, 1989.

[108] F. A. Escobedo and Z. Chen, “Liquid crystalline behavior of a semifluorinated oligomer,” *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 22, pp. 11463–11473, 2004.

[109] M. Broniatowski, P. Dynarowicz-Łątka, and W. Witko, “Critical influence of the alkane length in surface and liquid–crystalline properties of perfluorodecyl-n-alkanes,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 126, no. 1, pp. 79–86, 2005.

[110] M. Broniatowski, P. Dynarowicz-Łątka, and W. Witko, “Branching of the Perfluorinated Chain Influences the Liquid-Crystalline Properties of Semifluorinated Alkanes: Perfluorooctyl- and Perfluoroisononyl-n-Alkanes—a Comparative Study,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 460, no. 1, pp. 63–74, 2006.

[111] M. Broniatowski and P. Dynarowicz-Łątka, “Interactions of a Fluoroaryl Surfactant with Hydrogenated, Partially Fluorinated, and Perfluorinated Surfactants at the Air/Water Interface,” *Langmuir*, vol. 22, no. 15, pp. 6622–6628, 2006.

[112] P. Lo Nostro, “Phase separation properties of fluorocarbons, hydrocarbons and their copolymers,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 56, pp. 245–287, 1995.

[113]* C.-Y. Ku, P. Lo Nostro, and S.-H. Chen, “Structural Study of the Gel Phase of a Semifluorinated Alkane in a Mixed Solvent,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 6, pp. 908–914, 1997.

[114] M. Geppi, S. Pizzanelli, C. A. Veracini, C. Cardelli, E. Tombari, and P. Lo Nostro, “Investigation of the Solid State Behavior of a Semifluorinated n-Alkane by Means of NMR, Calorimetric, and Dielectric Techniques,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 7, pp. 1598–1605, 2002.

[115] L. Tattini, P. Lo Nostro, L. Scalise, B. W. Ninham, and P. Baglioni, “Gels from a semifluorinated n-alkane in fluorinated solvents as a probe for intermolecular interactions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 339, no. 1, pp. 259–265, 2009.

[116] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, S. N. Kotsev, and R. L. Thompson, “Adsorption and Aggregation of Semifluorinated Alkanes in Binary and Ternary Mixtures with Hydrocarbon and Fluorocarbon Solvents,” *Langmuir*, vol. 13, no. 25, pp. 6669–6682, 1997.

[117] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, W. F. C. Sager, and R. L. Thompson, “Semifluorinated alkanes as primitive surfactants in apolar hydrocarbon and fluorocarbon solvents,” *J. Mol. Liq.*, vol. 72, no. 1–3, pp. 177–190, 1997.

[118] D. L. Dorset, “Binary phase behavior of perfluoroalkanes,” *Macromolecules*, vol. 23, no. 3, pp. 894–901, 1990.

[119] P. Lo Nostro, L. Scalise, and P. Baglioni, “Phase Separation in Binary Mixtures Containing Linear Perfluoroalkanes,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1148–1152, 2005.

[120] M. Napoli, L. Conte, and G. P. Gambaretto, “Diblock semifluorinated n-alkanes purification by gel phase formation in organic solvents: C8F17C1837 in alcohols,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 85, no. 2, pp. 163–167, 1997.
[121] M. Napoli, L. Conte, and A. Guerrato, “Synthesis of F(CF2)8(CH2)8H and gel phase formation from its solutions in homologous alcohols,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 110, no. 1, pp. 47–58, 2001.
[122] P. Terech, I. Furman, and R. G. Weiss, “Structures of Organogels Based upon Cholesteryl 4-(2-Anthryloxy)butanoate, a Highly Efficient Luminescing Gelator: Neutron and X-ray Small-Angle Scattering Investigations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 23, pp. 9558–9566, 1995.
[123] P. Terech and R. G. Weiss, “Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels,” *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 8, pp. 3133–3160, 1997.
[124] R. G. Weiss and P. Terech, *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer. Netherlands.
[125] K. Trickett and J. Eastoe, “Surfactant-based gels,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 66–74, 2008.
[126]* R.-Y. Wang, X.-Y. Liu, J. Narayanan, J.-Y. Xiong, and J.-L. Li, “Architecture of Fiber Network: From Understanding to Engineering of Molecular Gels,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 51, pp. 25797–25802, 2006.
[127] J. H. Shi, X. Y. Liu, J. L. Li, C. S. Strom, and H. Y. Xu, “Spherulitic Networks: From Structure to Rheological Property,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 14, pp. 4549–4554, 2009.
[128] J.-L. Li, B. Yuan, X.-Y. Liu, and H.-Y. Xu, “Microengineering of Supramolecular Soft Materials by Design of the Crystalline Fiber Networks,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 6, pp. 2699–2706, 2010.
[129] C. de Gracia Lux and M. P. Krafft, “Nonpolar Gemini Amphiphiles Self-Assemble into Stacked Layers of Nano-Objects,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 16, no. 38, pp. 11539–11542, 2010.
[130] C. de Gracia Lux, B. Donnio, B. Heinrich, and M. P. Krafft, “Thermal Behavior and High- and Low-Temperature Phase Structures of Gemini Fluorocarbon/Hydrocarbon Diblocks,” *Langmuir*, vol. 29, no. 17, pp. 5325–5336, 2013.
[131] J. G. Riess, “Fluorous micro- and nanophases with a biomedical perspective,” *Tetrahedron*, vol. 58, no. 20, pp. 4113–4131, 2002.
[132] J. G. Riess, “Highly fluorinated amphiphilic molecules and self-assemblies with biomedical potential,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 294–304, 2009.
[133] M. P. Krafft, “Fluorocarbons and fluorinated amphiphiles in drug delivery and biomedical research,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 47, no. 2–3, pp. 209–228, 2001.
[134] M. J. Pottage, T. Kusuma, I. Grillo, C. J. Garvey, A. D. Stickland, and R. F. Tabor, “Fluorinated lamellar phases: structural characterisation and use as templates for highly ordered silica materials,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 27, pp. 4902–4912, 2014.
[135] D. Li, Y. Han, J. Song, L. Zhao, X. Xu, Y. Di, and F.-S. Xiao, “High-Temperature Synthesis of Stable Ordered Mesoporous Silica Materials by Using Fluorocarbon–Hydrocarbon Surfactant Mixtures,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 10, no. 23, pp. 5911–5922, 2004.
[136] F. Michaux, C. Carteret, M. J. Stébé, and J. L. Blin, “Hydrothermal stability of mesostructured silica prepared using a nonionic fluorinated surfactant,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 308–317, 2008.
[137] F. Michaux, C. Carteret, M.-J. Stébé, and J.-L. Blin, “Investigation of properties of mesoporous silica materials based on nonionic fluorinated surfactant using Box–

Behnken experimental designs," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 174, pp. 135–143, 2013.
[138] J. L. Blin, N. Henzel, and M. J. Stébé, "Mixed fluorinated–hydrogenated surfactant-based system: Preparation of ordered mesoporous materials," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, no. 2, pp. 643–650, 2006.
[139] F.-S. Xiao, "Ordered mesoporous silica-based materials templated from fluorocarbon–hydrocarbon surfactant mixtures and semi-fluorinated surfactants," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 10, no. 3–4, pp. 94–101, 2005.
[140] N. Du, M. J. Stébé, R. Bleta, and J. L. Blin, "Preparation and characterization of porous silica templated by a nonionic fluorinated systems," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 357, no. 1–3, pp. 116–127, 2010.
[141] F. Michaux, M. J. Stébé, and J. L. Blin, "Systematic investigation of the synthesis parameters driving the preparation of mesoporous materials using a nonionic fluorinated surfactant," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 151, pp. 201–210, 2012.
[142] U. Holzwarth and N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation,'" *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, pp. 534–534, 2011.
[143] J. Kohlbrecher, "User guide for the SASfit software package." Paul Scherrer Institute, 30-Sep-2014.
[144] H. Schnablegger and Y. Singh, *The SAXS Guide*, 3rd ed. Austria: Anton Paar GmbH, 2013.
[145] P. Lindner, Th. Zemb, Ed., *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, 1st ed. 2002.
[146] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin, and P. Guilbaud, "Elucidation of the Structure of Organic Solutions in Solvent Extraction by Combining Molecular Dynamics and X-ray Scattering," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 21, pp. 5346–5350, 2014.
[147] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. R. Antonio, R. Chiarizia, and T. Zemb, "Aggregation in Organic Solutions of Malonamides: Consequences for Water Extraction," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5–6, pp. 607–637, 2009.
[148]* T. Nardin, "Elaboration de carbure de silicium poreux et mésoporeux par voie moléculaire." Thèse de l'Université de Montpellier, 2015.
[149] M. Huang, Y. Fang, R. Li, T. Huang, Z. Yu, and H. Xia, "Synthesis and properties of liquid polycarbosilanes with hyperbranched structures," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, no. 3, pp. 1611–1618, 2009.
[150] M. Dkaki, L. Calcagno, A. M. Makthari, and V. Raineri, "Infrared spectroscopy and transmission electron microscopy of polycrystalline silicon carbide," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 4, no. 1–3, pp. 201–204, 2001.
[151] A. C. Andersen, H. Mutschke, T. Posch, M. Min, and A. Tamanai, "Infrared extinction by homogeneous particle aggregates of SiC, FeO and : Comparison of different theoretical approaches," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 4–15, 2006.
[152] Z. Liu, W. Shen, W. Bu, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, L. Li, J. Shi, and S. Tan, "Low-temperature formation of nanocrystalline β-SiC with high surface area and mesoporosity via reaction of mesoporous carbon and silicon powder," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 137–145, 2005.
[153] X. Yuan, J. Lü, X. Yan, L. Hu, and Q. Xue, "Preparation of ordered mesoporous silicon carbide monoliths via preceramic polymer nanocasting," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 142, no. 2–3, pp. 754–758, 2011.
[154] J. Schneider, C. Erdelen, H. Ringsdorf, and J. F. Rabolt, "Structural studies of polymers with hydrophilic spacer groups. 2. Infrared spectroscopy of Langmuir-Blodgett

multilayers of polymers with fluorocarbon side chains at ambient and elevated temperatures," *Macromolecules*, vol. 22, no. 8, pp. 3475–3480, 1989.
[155] Y. Di, X. Meng, S. Li, and F.-S. Xiao, "Ordering improvement of mesoporous silica materials templated from semi-fluorinated nonionic surfactants by introduction of organic additives," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 121–127, 2005.
[156] C. Rodríguez-Abreu, P. M. Botta, J. Rivas, K. Aramaki, and M. A. L. Quintela, "Mesostructured fluorocarbon–silica hybrid materials with a low dielectric constant," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 298, no. 3, pp. 284–286, 2007.
[157] J. Eastoe and R. K. Heenan, "Water-induced structural changes within the L2 phase of didodecyldimethylammonium bromide–cyclohexane–water systems," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 3, pp. 487–492, 1994.
[158] P. Barois, D. Eidam, and S. T. Hyde, "X-Ray study of cubic phases in ternary systems of surfactant DDAB, water and oil," *J. Phys. Colloq.*, vol. 51, no. C7, pp. C7–25–C7–34, 1990.
[159] A. Patra, T. Q. Luong, R. K. Mitra, and M. Havenith, "Solvent dynamics in a reverse micellar water-pool: a spectroscopic investigation of DDAB–cyclohexane–water systems," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 3, pp. 930–939, 2012.
[160] G. Riess, "Micellization of block copolymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 7, pp. 1107–1170, 2003.
[161]* V. Abetz, *Block Copolymers II*. Springer Science & Business Media, 2005.
[162] A. P. Gast, "Polymeric micelles," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 258–263, 1997.
[163] F. C. Giacomelli, N. P. da Silveira, F. Nallet, P. Černoch, M. Steinhart, and P. Štěpánek, "Cubic to Hexagonal Phase Transition Induced by Electric Field," *Macromolecules*, vol. 43, no. 9, pp. 4261–4267, 2010.
[164] P. Štěpánek, Z. Tuzar, F. Nallet, and L. Noirez, "Small-Angle Neutron Scattering from Solutions of Diblock Copolymers in Partially Miscible Solvents†," *Macromolecules*, vol. 38, no. 8, pp. 3426–3431, 2005.
[165] A. J. Oshinski, H. Keskkula, and D. R. Paul, "Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6," *Polymer*, vol. 33, no. 2, pp. 268–283, 1992.
[166] J. Dale L. Handlin and S. O. Company, *Kraton G thermoplastic elastomer gel filling composition for cables*. 1987.
[167] W. V. Dower and 3M Innovative Properties Company, *Sealant materials containing diblock copolymers and methods of making thereof*. 2005.
[168] S. Desvergne, "Polymacromonomères, Synthèse - Diffusion de Neutrons aux Petits Angles - Rhéologie. De l'architecture ramifiée à la conformation : étoiles et cylindres chevelus au repos et sous écoulement." Thèse de l'Université de Bordeaux I, juillet-2005.
[169] G. H. Fredrickson, A. J. Liu, and F. S. Bates, "Entropic Corrections to the Flory-Huggins Theory of Polymer Blends: Architectural and Conformational Effects," *Macromolecules*, vol. 27, no. 9, pp. 2503–2511, 1994.
[170] G. Ovejero, P. Pérez, M. D. Romero, I. Díaz, and E. Díez, "SEBS triblock copolymer–solvent interaction parameters from inverse gas chromatography measurements," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 2, pp. 590–594, 2009.
[171] D. Gromadzki, P. Černoch, M. Janata, V. Kůdela, F. Nallet, O. Diat, and P. Štěpánek, "Morphological studies and ionic transport properties of partially sulfonated diblock copolymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 10, pp. 2486–2496, 2006.

Bibliographie

[172] R. Frind, M. Oschatz, and S. Kaskel, “Polymerization of polycarbosilanes in high internal phase emulsions for the synthesis of macroporous silicon carbide catalysts (polyHIPE-SiC),” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 32, pp. 11936–11940, 2011.

[173] E. Díez, G. Ovejero, M. D. Romero, and I. Díaz, “Polymer–solvent interaction parameters of SBS rubbers by inverse gas chromatography measurements,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 308, no. 1–2, pp. 107–113, 2011.

[174] J. L. Binder, “The infrared spectra and structures of polybutadienes,” *J. Polym. Sci. A*, vol. 1, no. 1, pp. 47–58, 1963.

[175] H. Yang, S. Luan, J. Zhao, H. Shi, X. Li, L. Song, J. Jin, Q. Shi, J. Yin, D. Shi, and P. Stagnaro, “Improving hemocompatibility of styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene elastomer via N-vinyl pyrrolidone-assisted grafting of poly(ethylene glycol) methacrylate,” *Polymer*, vol. 53, no. 8, pp. 1675–1683, 2012.

[176] S. Krimm, “Infrared spectra of high polymers,” in *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*, Springer Berlin Heidelberg, 1960, pp. 51–172.

[177] A. Buonerba, V. Speranza, P. Canton, C. Capacchione, S. Milione, and A. Grassi, “Novel nanostructured semicrystalline ionomers by chemoselective sulfonation of multiblock copolymers of syndiotactic polystyrene with polybutadiene,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 104, pp. 60158–60167, 2014.

[178] C. Groeneveld, P. P. M. M. Wittgen, J. P. M. Lavrijsen, and G. C. A. Schuit, “Hydrogenation of olefins and polymerization of ethene over chromium oxide/silica catalysts: IV. Kinetics of the polymerization reaction,” *J. Catal.*, vol. 82, no. 1, pp. 77–91, 1983.

[179] P. J. Launer, “Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations,” *Silicone Compd. Regist. Rev.*, pp. 100–103, 1987.

[180] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science & Business Media, 2012.

[181]* R. M. Laine and F. Babonneau, “Preceramic polymer routes to silicon carbide,” *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 260–279, 1993.

[182] B. Gouze, J. Cambedouzou, S. Parrès-Maynadié, and D. Rébiscoul, “How hexagonal mesoporous silica evolves in water on short and long term: Role of pore size and silica wall porosity,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 183, pp. 168–176, 2014.

[183] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, and A. Cardona, “Fiji: an open-source platform for biological-image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, 2012.

[184] J. S. Pedersen, “Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 70, pp. 171–210, 1997.

ANNEXES

Annexe 1 : Conversion de l'intensité mesurée en SAXS vers une unité absolue

Afin de pourvoir extraire des notions quantitatives des diagrammes SAXS, il est dans un premier temps nécessaire de normaliser les données brutes obtenues, de manière à convertir l'intensité du signal SAXS en unités absolues proportionnelles à la quantité de matière sondée. Pour cela l'intensité mesurée, exprimée selon l'équation suivante, est traitée pour en extraire l'intensité absolue, exprimé en cm^{-1}.

$$I_{mes} = \Phi * Eff * \Delta\Omega * t * T * e * I_{abs} \quad (18)$$

avec I_{mes} l'intensité mesurée du signal après intégration radiale, t le temps d'acquisition, T la transmission de l'échantillon, et e l'épaisseur de l'échantillon. L'ensemble des contributions notées Φ, Eff et ΔΩ sont des paramètres caractéristiques liés à l'appareillage. Nous définissons ainsi la constante k qui les regroupe, telle que :

$$k = \Phi * Eff * \Delta\Omega \quad (19)$$

La valeur de la constante caractéristique de l'appareillage k est obtenue expérimentalement par mesure d'un échantillon de calibration : du polyéthylène haute densité (fourni par Goodfellow) dont l'intensité absolue (I_{abs} = 4,9 cm^{-1} pour q = 0,36 nm^{-1}) et l'épaisseur (e = 2,36 mm) sont connues. Après mesure de la transmission T et du temps d'acquisition t, il est possible d'exprimer l'intensité absolue d'un échantillon en couplant les équations (18) et (19) selon

$$I_{abs} = \frac{1}{k} * \frac{1}{e} * \left(\frac{I_{mes} - 8}{t * T} - \frac{I_{blanc} - 8}{t_{blanc} * T_{blanc}} \right) \quad (20)$$

avec les termes soustraits indicés « blanc » représentant toutes les contributions indésirables au diagramme de diffusion, telles que la contribution de l'air traversé ou du contenant de l'échantillon (capillaires de verre de 2 mm de diamètre, épaisseur des parois de 10 µm). Il est également soustrait directement à l'intensité mesurée, une valeur attribuée au bruit de fond sur le détecteur, estimé à 8 coups en moyenne et par pixel. L'intensité absolue ainsi exprimée ne comporte plus que la contribution de l'échantillon et peut se traduire analytiquement par l'expression de l'intensité I(q) en cm^{-1} du signal diffusé par une assemblée d'objets de symétrie sphérique telle que

$$I(q) = N * V^2 * \Delta\rho^2 * P(q) * S(q) \quad (21)$$

avec N le nombre d'objets par unité de volume, V le volume des objets diffusants en nm^3, Δρ le contraste de densité de longueur de diffusion électronique en cm^{-2}, P(q) le facteur de forme lié aux caractéristiques géométriques des objets et S(q) le facteur de structure lié à l'organisation et aux interactions des objets entre eux dans le milieu.

ANNEXES

Annexe 2 : Équation dimensionnelle de l'expression de l'intensité absolue en SAXS

Afin d'harmoniser les unités dans l'équation (21), N est corrigé et s'exprime en 10^{-42} objet/cm^3. En effet, les facteurs de forme et de structure sont sans unités et V dépend des caractéristiques géométriques des objets, exprimées en nm, donc V est en nm^3 et $\Delta\rho$ en cm^{-2} ; l'équation dimensionnelle de I peut s'écrire telle que

$$[cm^{-1}] = \frac{[nm^6]}{[cm^4]} * N * [s.u.] * [s.u.] \qquad (22)$$

Avec [s.u.] = sans unité et avec N un nombre d'objet par unité de volume :

$$\mathrm{N} = \frac{[s.u.]}{[cm^3]} \qquad (23)$$

Or la différence de dimension entre de V^2 et $\Delta\rho^2$ doit être corrigé de manière à être homogène :

$$\frac{[nm^6]}{[cm^4]} = 10^{-42}\,[cm^2] \qquad (24)$$

Ce qui permet d'exprimer I en unité absolue telle que

$$[cm^{-1}] = \frac{[nm^6]}{[cm^4]} * 10^{-42}[cm^{-3}] \qquad (25)$$

D'où N exprimé en 10^{-42} objet/cm^3 pour intégrer une correction de dimension directement à l'équation. [143]

Annexe 3 : Expression des facteurs de formes sphériques et cylindriques

Expression du facteur de forme d'une sphère de rayon R [145]

$$P(q)_{sph} = \frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \qquad (26)$$

Expression du facteur de forme d'un cylindre de rayon R et de longueur L [145]

$$P(q)_{cyl} = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} * \frac{\sin(qL\cos\frac{\alpha}{2})}{qL\cos\frac{\alpha}{2}} \right)^2 \sin\alpha \; d\alpha \qquad (27)$$

Avec J_1 le premier ordre d'une fonction de Bessel

Annexe 4 : Diagrammes SAXS des solvants purs

Afin de pouvoir comparer les données expérimentales aux données simulées de SAXS, la contribution du solvant est soustraite proportionnellement à la fraction volumique qu'il représente. La Figure A 1 représente les diagrammes SAXS expérimentaux des trois solvants purs utilisés dans cette étude, le CH, le F6 et le TSCH.

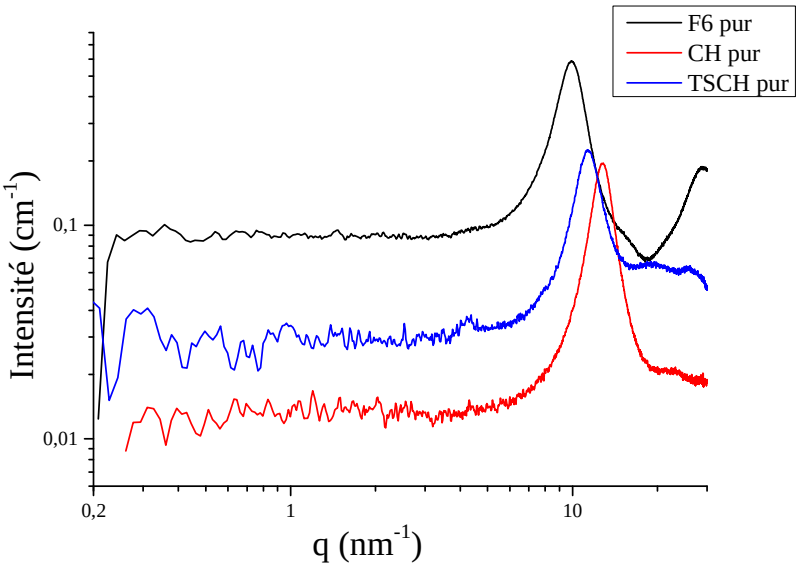


Figure A 1 : Diagrammes SAXS exprimés en unités absolues des solvants F6, CH et TSCH purs.

ANNEXES

Annexe 5 : Détail des courbes simulées des mélanges binaires F8H16/CH

La Figure A 2 représente les contributions individuelles des courbes simulées de monomères et de trimères dans le cas de mélanges binaires F8H16/CH

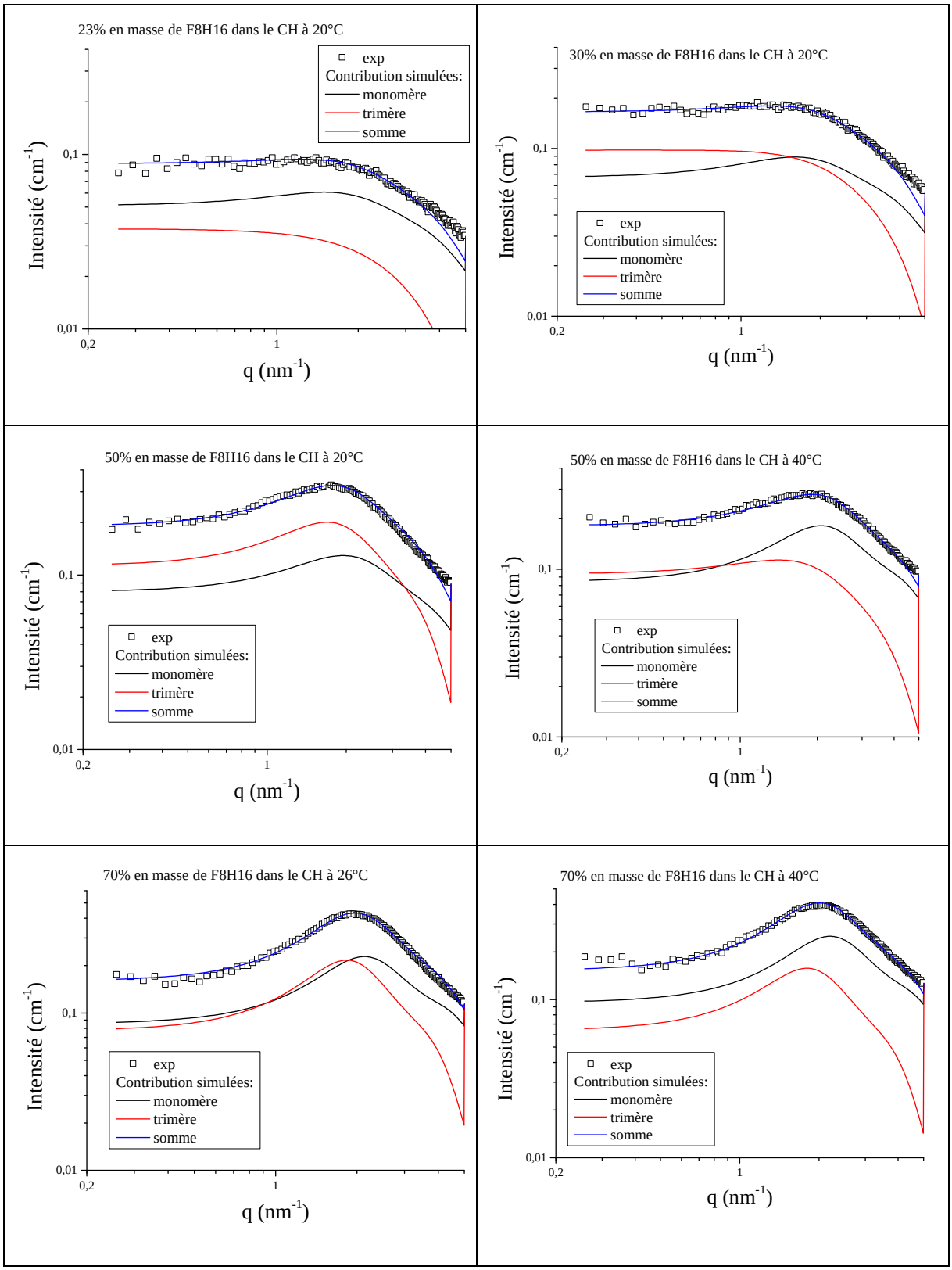


Figure A 2 : diagrammes SAXS expérimentaux et simulés avec représentation des courbes calculées individuelles pour chaque espèce contribuant à la diffusion dans les mélanges F8H16/CH

Annexe 6 : Etude comparative sur deux lots de F8H16

L'étude approfondie du comportement du F8H16 dans le cyclohexane et dans le perfluorohexane a été initiée par des travaux antérieurs au début de cette thèse. Nous décrirons dans ce paragraphe les hypothèses, raisonnements et conclusions menées sur certains de ces résultats expérimentaux, ainsi que les investigations supplémentaires que nous y avons apportées. Malheureusement, comme nous le décrirons dans cette annexe, les conclusions inattendues auxquelles nous avons abouti n'ont pas permis de valoriser ces travaux comme initialement prévu.

En 2011, les travaux de stage de Jessica Molina, qui ont été le préambule aux présents travaux de recherches, ont mis en évidence un comportement atypique de l'agrégation du F8H16 dans un mélange ternaire. Cet échantillon particulier est basé sur un mélange binaire 80/20 en masse de CH/F6 auquel est ensuite ajouté 30% en masse de F8H16 pour obtenir un mélange ternaire monophasique. Dans ce type de mélanges, le SFA joue le rôle d'agent compatibilisant car il permet de mélanger les composés fluorés et hydrogénés normalement immiscibles. Lors du suivi de l'évolution des diagrammes SAXS en fonction de la température représenté Figure A 3, une forte augmentation de l'intensité dans la région des petits angles lorsque la température décroit a été mise en évidence.

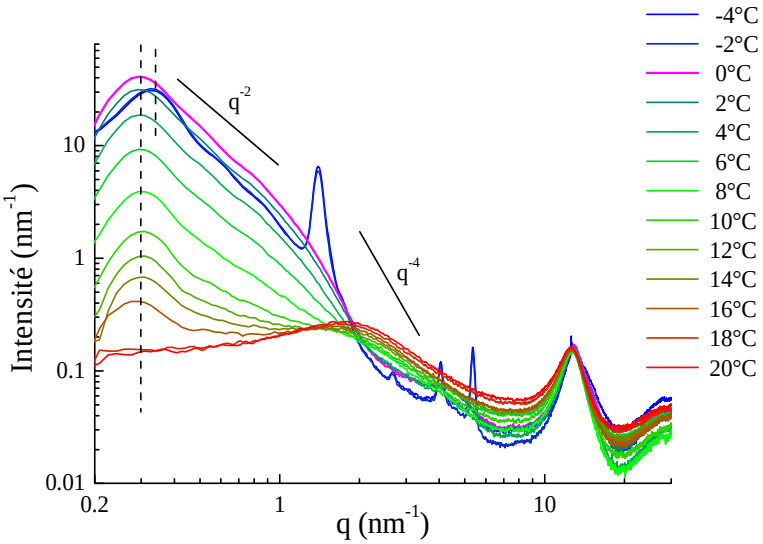


Figure A 3 : Évolution des diagrammes SAXS en fonction de la température d'un échantillon contenant 30% en masse de F8H16 dans un mélange CH/F6 de ratio 80/20.

A 20°C, les deux bosses sur le diagramme SAXS signalent les distances caractéristiques entre les objets au sein du milieu liquide, comme nous l'avons déjà décrit dans le second chapitre du manuscrit. Au fur et à mesure de la décroissance en température, l'intensité du signal dans la région des petits vecteurs de diffusion augmente progressivement, jusqu'à l'apparition des premiers pics de Bragg, indiquant la formation du gel selon un ordre lamellaire oblique, également décrit précédemment. A 0°C, le milieu est encore à l'état liquide, et l'on observe sur le diagramme SAXS deux régimes de décroissance de l'intensité diffusée, caractérisés par

des pentes traduisant des lois de puissance en q^{-2}, puis q^{-4} (Figure A 3). Le profil SAXS ainsi dessiné est typique [184] d'un facteur de forme d'objets plans, dont nous avons pu retracer la formation par le calcul en utilisant le logiciel SASfit. Dans un premier temps, nous avons simulé le diagramme SAXS avant l'augmentation de l'intensité aux petits q afin d'estimer l'agencement initial des F8H16 dans le milieu. Puis nous avons cherché à retracer la formation des objets lors de la décroissance en température, jusqu'au diagramme final à 0°C. Ces résultats sont reportés dans la Figure A 4 :

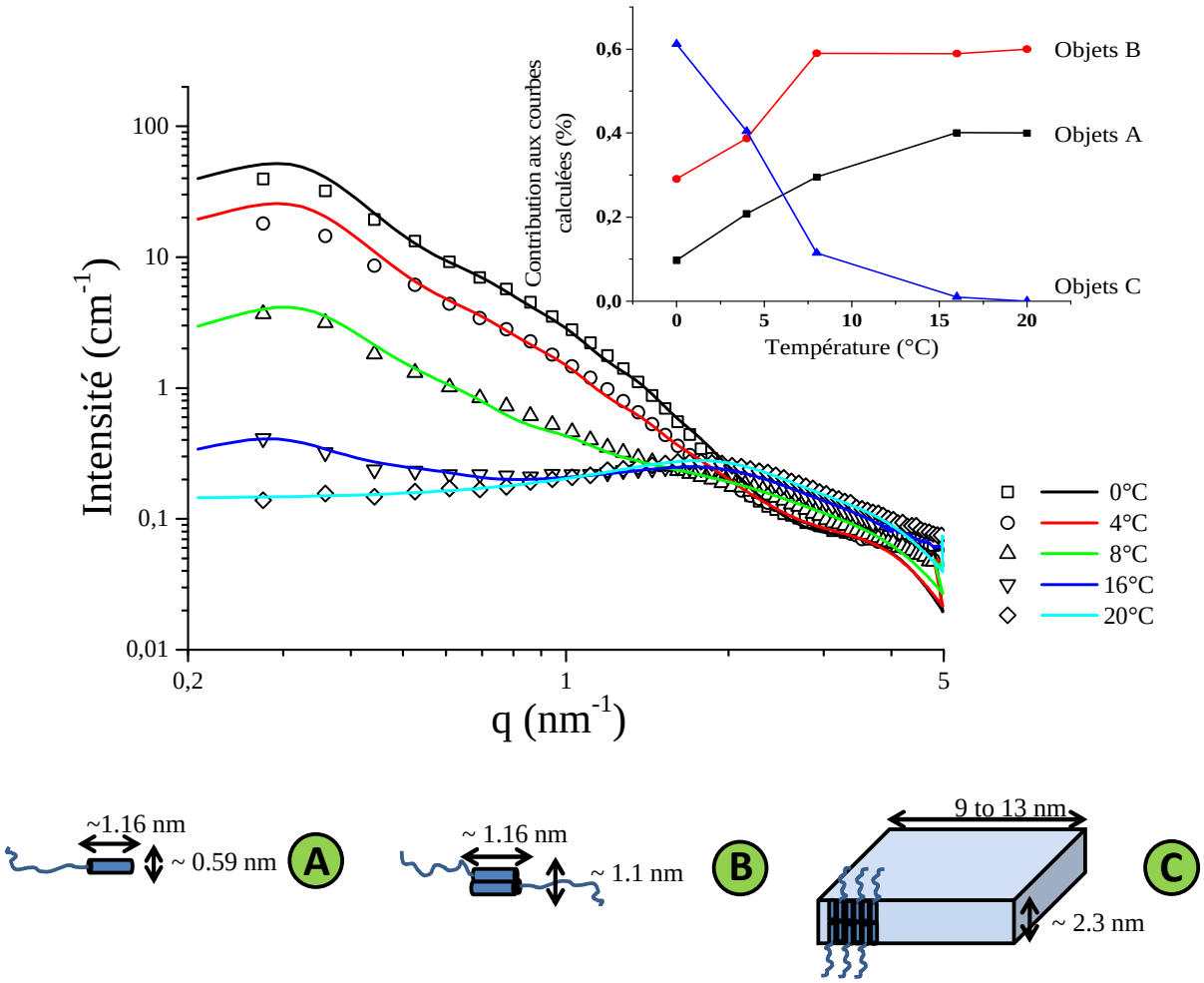


Figure A 4 : Diagrammes SAXS expérimentaux et calculés à différentes températures de l'échantillon contenant 30% en masse de F8H16 dans un mélange CH/F6 de ratio 80/20, avec suivi des contributions au signal en fonction de la température des espèces diffusantes A, B et C représentées.

Nous avons été en mesure de retracer l'allure des diagrammes SAXS expérimentaux en considérant les contributions de plusieurs types d'objets dans le milieu : d'une part les monomères de F8H16, puis des agrégats plus gros composés de F8H16 et potentiellement de F6, et enfin des plaquettes d'objets fluorés, respectivement notés A, B et C dans le schéma de la Figure A 4. Le graphique inséré représente la contribution de chacun de ces objets aux différentes températures que nous avons simulées.

Lorsque l'échantillon est refroidi en dessous de 0°C, ces gros objets initient la formation du gel selon une forme de mousse, les molécules de solvant liquide étant retenues entre les parois solides formées par les SFA agrégés. Vers 0,3 nm^{-1}, un large pic de structure apparait. Bien que proche des limites de détections de l'appareillage, il est suffisamment résolu pour être

considéré et associé à une distance entre objets dans l'espace réel de l'ordre de 21nm à l'état liquide. Lorsque le milieu gélifie, les premiers pics de Bragg apparaissent et indiquent la formation d'une structure lamellaire au sein du milieu. Le large pic aux petits vecteurs de diffusion est légèrement décalé vers de plus grandes valeurs, correspondant alors à une distance d'environ 18,5 nm. A partir de ces constatations, de nos simulations et des données de la littérature [113], nous avons proposé un scénario relatant le comportement des molécules lors de la transition du liquide vers le gel.

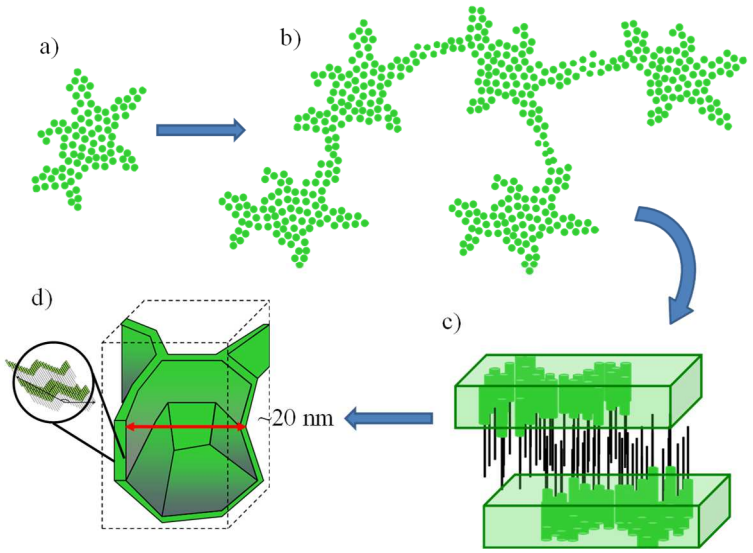


Figure A 5 : Représentation schématique d'agrégats plans de SFA (a), de la connexion de ces agrégats dans le plan (b), de l'empilement de ces agrégats dans la direction perpendiculaire au plan (c) et de la structure en mousse résultante (d). Les murs sont composés de molécules de F8H16 et F6 qui séparent des domaines polygonaux remplis par un mélange de CH et de quantités résiduelles de F8H16 et F6.

Lorsque la température décroit, les SFA s'agrègent côte à côte afin de former les plaquettes que nous observons. Les bordures de ces objets restent néanmoins assez irrégulières, et offrent la possibilité de former des ponts entre objets. L'apparition des pics de Bragg à partir de -2°C correspond à la superposition de ces objets plans les uns sur les autres et permet d'étendre le réseau dans la troisième dimension. L'expansion de la structure et le rattachement des objets permettent de créer une structure en forme de mousse, où les murs sont composés de SFA et les espaces entre les murs sont remplis par le solvant resté à l'état liquide (CH principalement, ainsi qu'une fraction de F8H16 et de F6 non intégrée aux murs). Le large pic évoluant de 0,3 à 0,34 nm^{-1} entre état liquide et gel, désigne initialement la distance moyenne entre les plaquettes. Puis lorsque le réseau se développe en trois dimensions avec l'empilement des plaquettes, cette distance est réduite et correspond désormais à l'espacement entre les murs de SFA formant les vésicules qui emprisonnent le liquide.

Le scénario que nous venons de décrire donne une image simplifiée mais cohérente du processus de formation du gel en milieu ternaire. Le but initial de ces recherches a donc été de déterminer les domaines d'existence de ce gel macrostructuré afin de l'étudier et de le caractériser, avec comme objectif final d'en produire une réplique en SiC par substitution du CH par le TSCH.

Nous avons donc suivi l'évolution de nombreux échantillons de différentes compositions en fonction de la température, et pour certains en fonction de la rampe de température appliquée, afin de mieux appréhender ces systèmes originaux.

Les diagrammes SAXS représentés Figure A 6 démontrent l'impact de la rampe de température appliquée au mélange sur la formation des objets. Cet échantillon binaire (23% en masse de F8H16 dans le CH), préparé avant le début de cette thèse montrait également une bosse caractéristique d'objets aux petits angles.

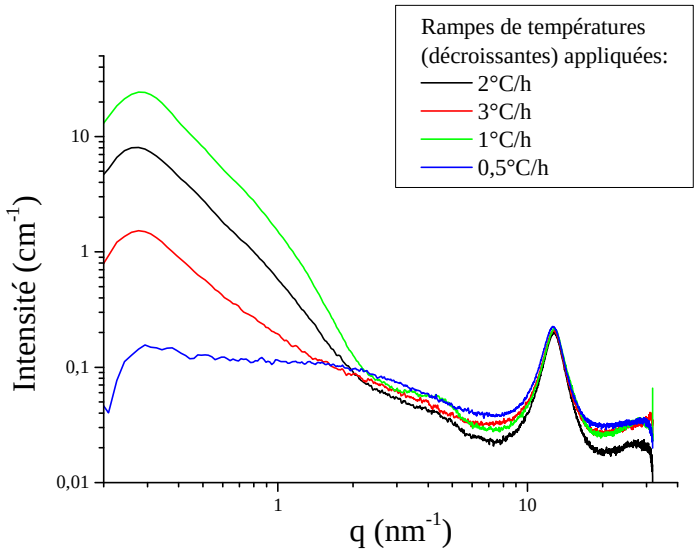


Figure A 6 : Diagrammes SAXS d'un échantillon contenant 23% en masse de F8H16 dans le CH à la température précédent la transition de phase liquide/gel en fonction de l'application de différentes rampes de températures.

Les diagrammes représentés correspondent à la température la plus basse avant l'apparition des pics de Bragg. La croissance des objets observés apparait visiblement impactée par la vitesse à laquelle la température diminue : dans le cas où la rampe est trop lente, à 0,5°C/h, l'intensité du signal reste basse, montrant peu d'agrégation avant la gélification. Au contraire lorsque la décroissance de température est rapide (3°C/h), la bosse caractéristique apparait, mais elle est néanmoins moins intense que dans le cas de rampe à 2 et 1°C/h.

La Figure A 7 regroupe toutes les compositions que nous avons étudiées sur le mélange F8H16/F6/CH et délimite la zone où le F8H16 en trop faible quantité ne permet pas de miscibiliser le F6 et CH, à température ambiante.

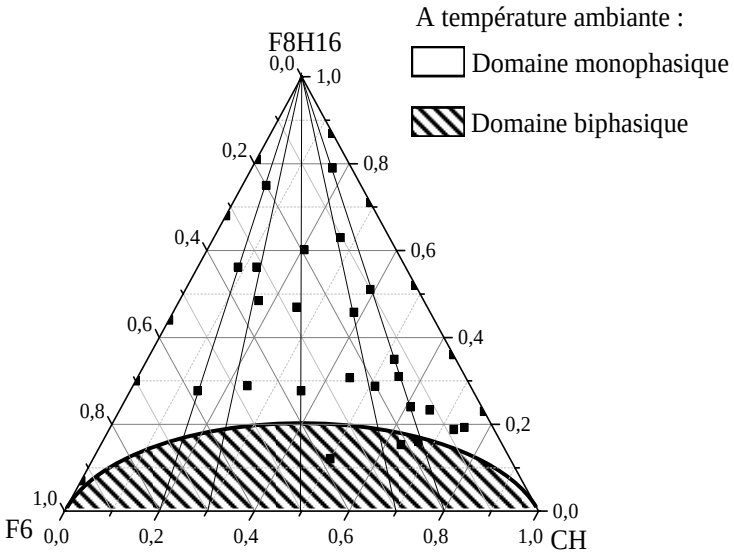


Figure A 7 : Diagramme ternaire F8H16/F6/CH en fractions massiques et à température ambiante.

C'est lors de l'exploration du diagramme ternaire représenté ci-dessus qu'un problème majeur nous est apparu : parmi tous les échantillons créés, aucun n'a permis de retrouver le comportement atypique que nous avons décrit ci-dessus, y compris lorsque les concentrations étaient proches voire égales à ces deux références. La constatation fut la même concernant le mélange binaire F8H16/CH observé sur la Figure A 6. Les produits employés provenaient pourtant du même fournisseur (ABCR) et étaient vendus sous la même référence. Nous avons tenté de comprendre l'origine de ces différences via diverses méthodes d'analyses appliquées en particulier au F8H16.

Le pot de F8H16 utilisé pour la réalisation des premières expériences contenait encore quelques milligrammes de produit que nous avons pu comparer avec les nouveaux lots acquis par spectroscopie infrarouge, Raman, et RMN.

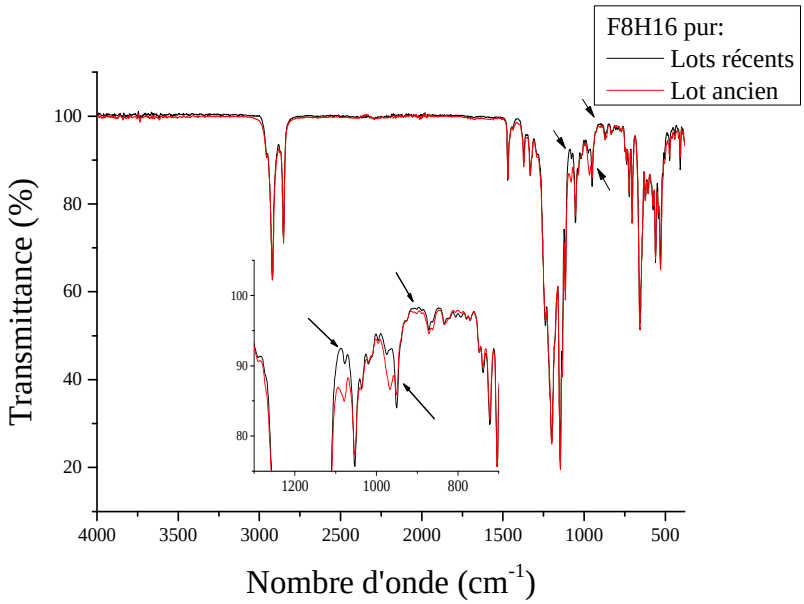


Figure A 8 : Comparaison des spectres infrarouges ATR des deux F8H16, avec en rouge le lot initial permettant d'observer les objets décrits Figure A 4, et en noir le nouveau lot ne permettant plus ces observations. Le grossissement intégré au graphique met en évidence les différences relevées entre les 2 spectres.

Les spectres infrarouges de la Figure A 8, obtenus par ATR ont permis de révéler deux différences mineures dans la répartition des pics entre nos deux composés. Bien que de faible amplitude, nous accordons un bon degré de confiance à ces différences grâce à une répétition des mesures sur différents lots de F8H16 acquis postérieurement au lot « spécial ». Nous n'avons cependant pas été en mesure d'en déterminer l'origine et la nature avec certitude : seule la légère perturbation du signal vers 967 cm^{-1} pourrait suggérer la présence de doubles liaisons C=C inattendues dans le lot ancien de F8H16.

La spectroscopie Raman sur ces composés a été difficile à mettre en œuvre, notamment à cause de phénomènes de fluorescence des échantillons. Pour plus de lisibilité, nous avons arbitrairement réaligné les échelles d'intensité des spectres de la Figure A 9 pour pouvoir les comparer qualitativement :

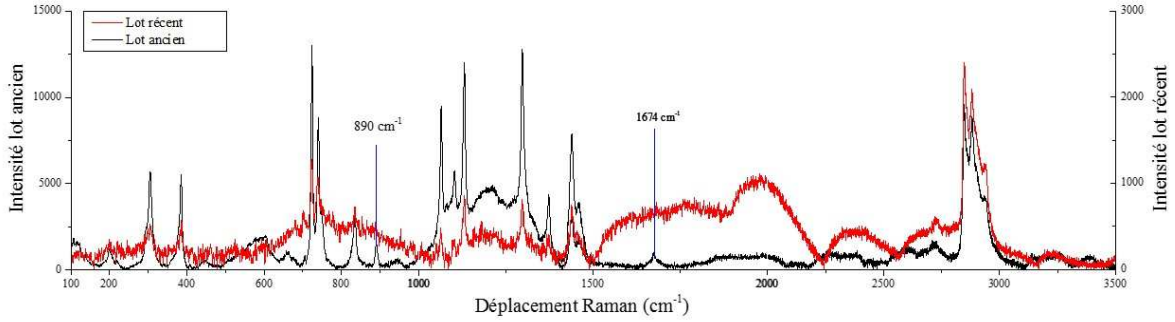
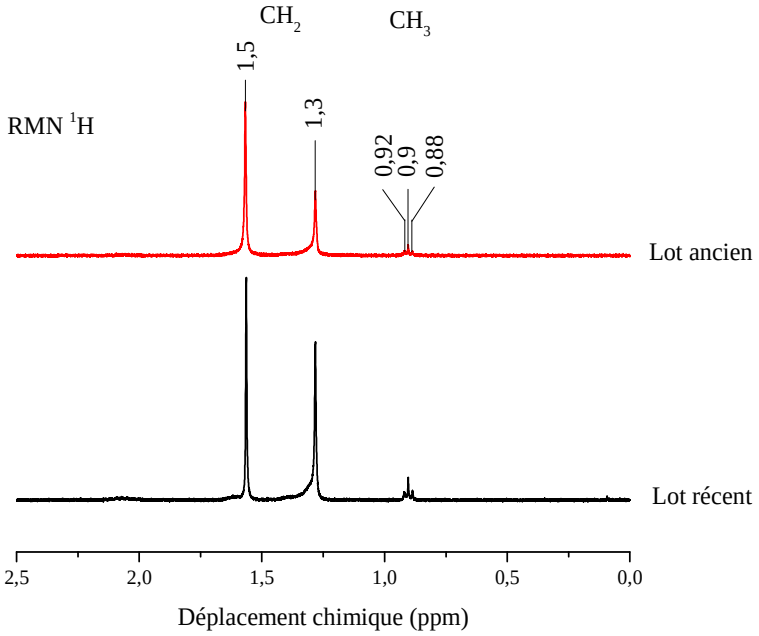


Figure A 9 : Spectres Raman des lots de F8H16 ancien et récent (λ = 633 nm)

Comme dans le cas précédent, des différences entre les composés sont visibles (le pic à 890 cm^{-1} par exemple) mais nous n'avons pas su les expliquer. De plus certaines zones apparemment différentes pourraient être en réalité masquées par le bruit de fond important (comme le pic à 1674 cm^{-1}).

Les analyses menées en RMN reportées sur la Figure A 10, méthode pourtant toute désignée pour étudier les différences de compositions chimiques, n'ont hélas pas permis d'apporter un éclairage supplémentaire.

a)



b)

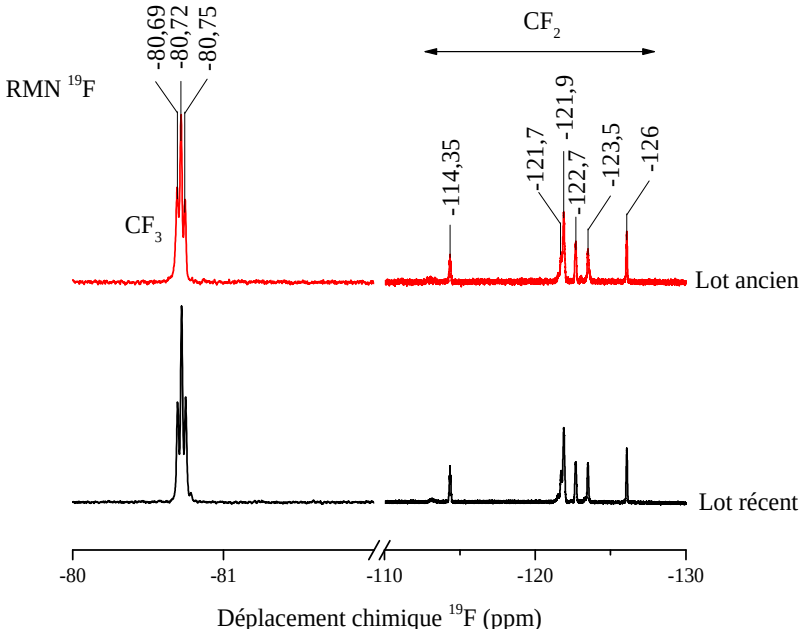


Figure A 10 : Spectres RMN 1H (a) et 19F (b) des lots ancien et récent de F8H16

Les différences entre les spectres RMN ^{19}F, exposés sur la Figure A 10, des deux échantillons sont minimes, l'origine des différences de comportement ne serait donc pas liée aux têtes fluorées des F8H16. Le comptage et l'intégration des pics obtenus sont dans les deux cas cohérents avec la présence de la chaine F8 du F8H16. Néanmoins de légères perturbations sur les spectres laissent entrevoir la possibilité de présence d'impuretés dans le lot de F8H16 dit ancien.

Concernant les spectres RMN ^{1}H cependant, une différence majeure apparait entre ces deux échantillons. Dans le cas du lot dit récent, le comptage et l'intégration des pics est cohérent avec les 15 groupements CH_2 et le groupement CH_3 attendus pour une queue hydrogénée de

seize carbones. Dans le cas de l'échantillon dit ancien cependant, l'application du même protocole révèle la présence d'environ quinze atomes d'hydrogène excédentaires. Il apparaitrait pourtant étrange que les F8H16 du lot ancien soient en réalité dotés d'une partie hydrogénée plus longue que ce que nous supposions. En effet le point de fusion de ce composé est très proche, voire identique à celui des F8H16 récemment acquis. Etant donnée la difficulté à obtenir des résultats bien résolus à cause de la faible quantité de produit disponible, et ce malgré les capacités de détection de la RMN, il est difficile de conclure avec certitude sur la nature des différences entre ces produits. Notons également que les essais de RMN ^{13}C et de découplage du proton n'ont pas pu aboutir, nous empêchant de vérifier la présence ou non de liaisons insaturées sur le produit du lot ancien, qui auraient pu justifier les différences de comportements observées. Une pollution par un composé inconnu ayant favorisé l'agrégation est également une piste crédible que nous n'avons pas pu exclure. Il reste cependant certain que les résultats obtenus dans les études ultérieures à nos recherches ne pourront pas être reproduits à cause de la non-conformité du produit.

Au final, le comportement d'agrégation de ces molécules se trouve modifié, et les propriétés intéressantes observées sur le lot « défectueux » ne sont malheureusement pas transférables aux SFA étudiés dans cette thèse.

Annexe 7 : Données supplémentaires, le 1-(perfluoroisopropyl)-1-hexène (iF3H6)

Initialement, nous nous sommes orientés vers l'utilisation de ce SFA particulier afin de modifier l'encombrement de la tête fluorée et provoquer la formation de nouveaux types d'agrégats dans le milieu, qui auraient pu mener à de nouvelles voies de cristallisations.

Néanmoins en systèmes binaires, les Figure A 11 a et b montrent clairement l'absence de phénomènes d'agrégations dans le milieu. De plus, les têtes fluorées sont désormais trop petites pour marquer l'allure des diagrammes SAXS d'un facteur de forme suffisamment intense.

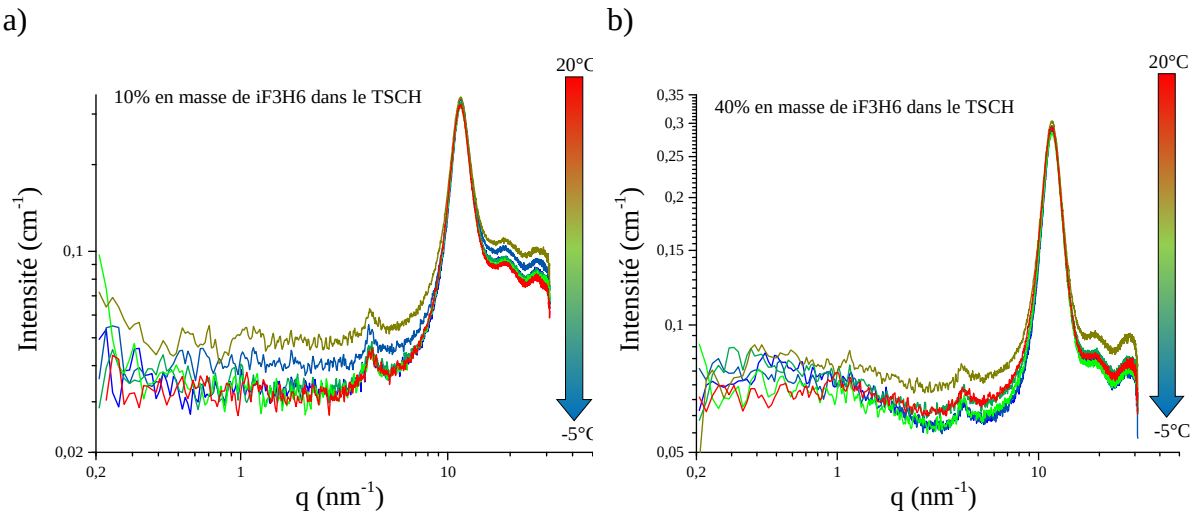


Figure A 11 : Diagrammes SAXS en fonction de la température de mélanges binaires iF3H6 à 10% (a) et 40% (b) en masse de SFA dans le TSCH.

Dans les milieux ternaires incluant le TSCH et le F6, nous avons néanmoins pu observer la formation d'objets diffusants de tailles nettement supérieures pour certaines compositions, comme l'on peut le voir sur la Figure A 12.

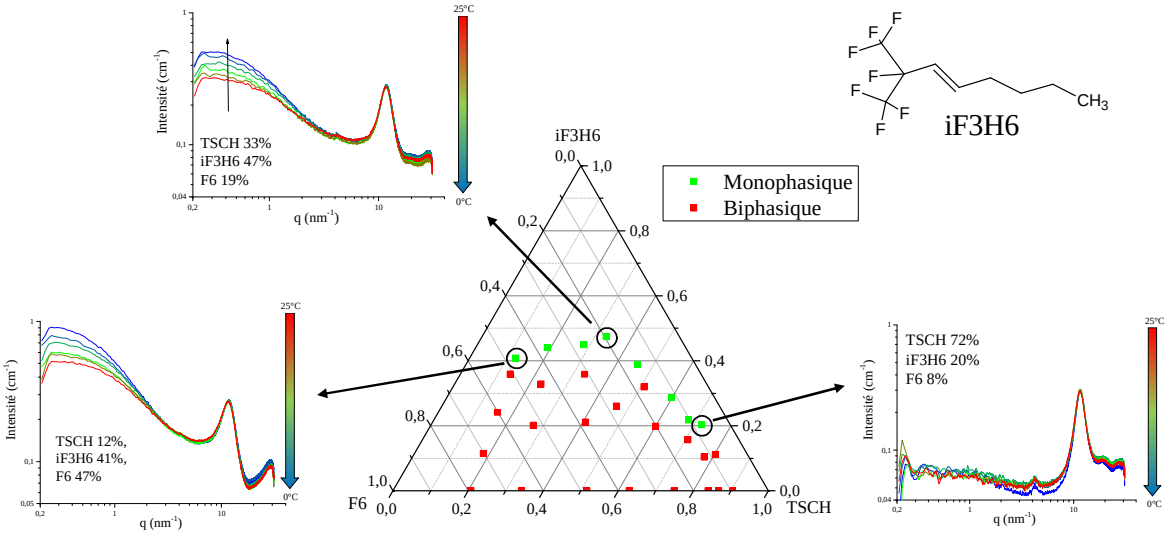


Figure A 12 : Diagramme ternaire du mélange TSCH/iF3H6/F6 à température ambiante exprimé en fractions massiques, et diagrammes SAXS associés à certaines compositions testées en fonction de la température.

Cependant, les domaines d'existence de ces gros objets se situent dans les zones riches en F6, où la phase continue devient potentiellement le milieu fluoré et non plus le TSCH, qui doit ensuite servir de précurseur au SiC pour la polymérisation en pTSCH. De plus, outre la faible agrégation des iF3H6 dans les zones contenant suffisamment de TSCH pour conserver un intérêt, des phénomènes de démixtion ont également été rencontrés, mettant un terme à nos recherches sur ce composé.

Annexe 8 : Données de caractérisation supplémentaires sur le SBS-SMP-3

Le SBS-SMP-3, obtenu après greffage du SMP10 sur le SBS en proportion massique SBS : SMP de 2 : 1 a été caractérisé par adsorption et désorption d'azote, la Figure A 13 présente ces résultats après calcination du polymère greffé à 1000°C selon la rampe classique.

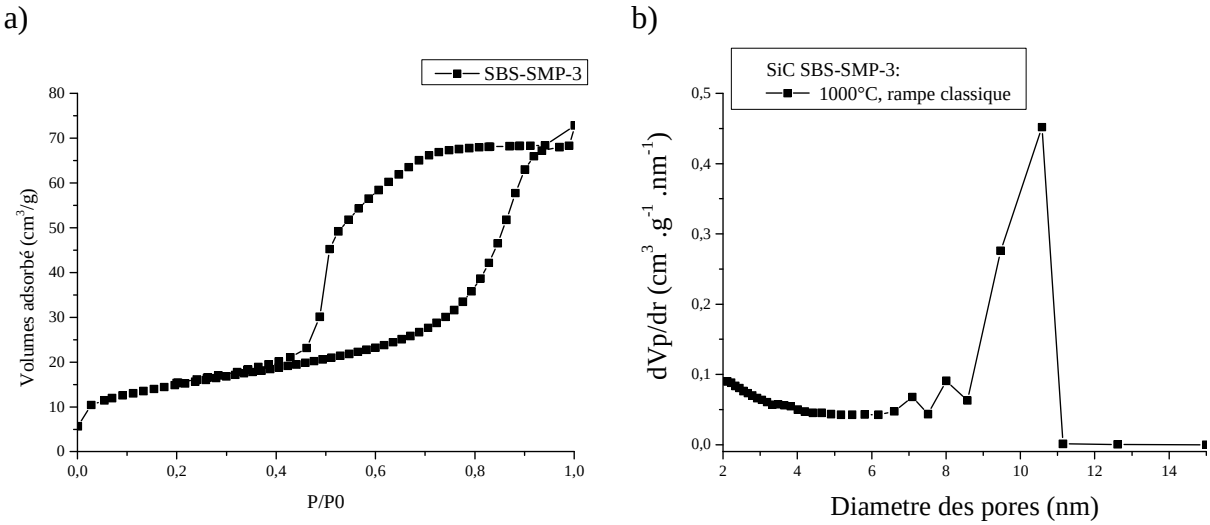


Figure A 13 : Isotherme d'adsorption et désorption d'azote du SBS-SMP-3 après calcination à 1000°C (a), et distribution du diamètre des pores par application de la méthode BJH (b).

L'allure de l'isotherme indique clairement la présence de mésopores en surface de ce SiC. Les diagrammes SAXS des SiC issus de SBS-SMP-3 après calcinations à 1000 et 1900°C sont présentés sur la Figure A 14.

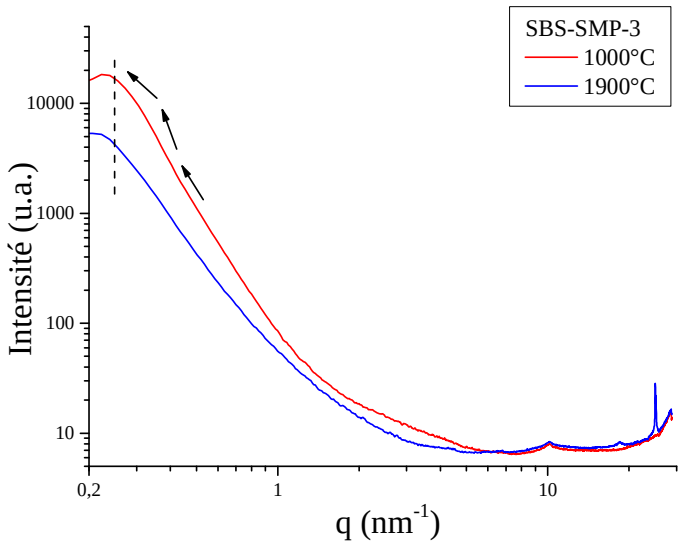


Figure A 14 : Diagrammes SAXS du SiC SBS-SMP-3 après calcination à 1000 et 1900°C. Les flèches noires illustrent la zone d'inflexion de l'intensité aux petits angles, et la droite en pointillés la limite de validité des points à 0,25 nm^{-1}.

L'inflexion de l'intensité aux petits angles est moins marquée dans les cas de SBS-SMP-1 et 2 présentés dans le corps du manuscrit, mais reste néanmoins présente.

L'origine de la porosité déterminée en adsorption d'azote et de la bosse de corrélation observée en SAXS est discutée dans le manuscrit en parallèle avec les observations réalisées en MEB dans le quatrième chapitre.

Annexe 9 : DRX des SiC calcinés à 1000°C en fonction de la rampe de température

Afin de déterminer l'impact de la vitesse de la rampe ainsi que de la durée du plateau à température maximale lors de la calcination, nous avons observé l'état de cristallinité des SiC calcinés à 1000°C selon différentes conditions, présentées dans le corps du manuscrit Tableau 20.

Rappelons que l'impact sur la surface spécifique ainsi que sur la distribution du diamètre des pores en fonction des conditions de calcinations est réel mais peu évident.

Les diagrammes DRX associés aux SiC SBS-SMP-1 et 2 sont représentés sur les Figure A 15 a et b.

a) b)

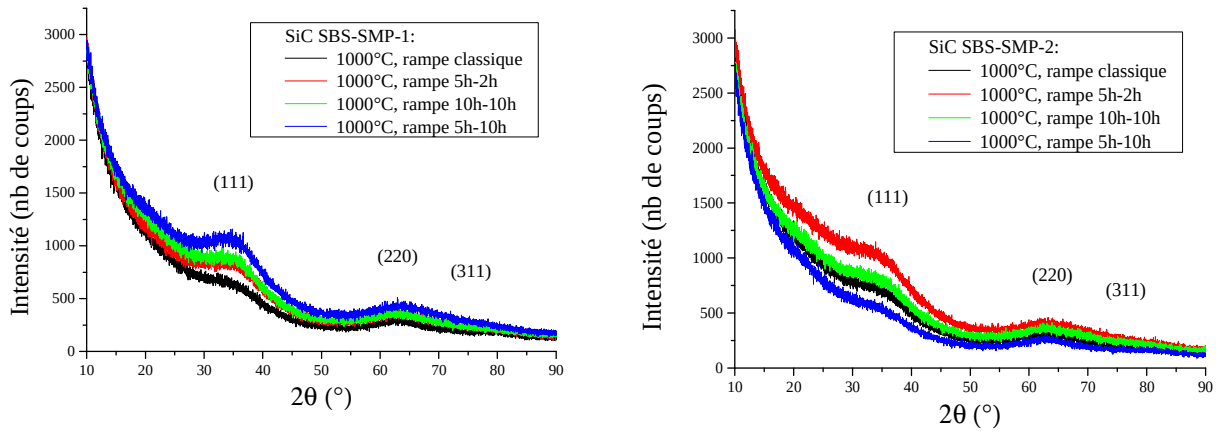


Figure A 15 : DRX des SiC SBS-SMP-1 a) et SBS-SMP-2 b) calcines à 1000°C selon différentes rampes.

Au premier abord, il semble que l'échantillon non réticulé SBS-SMP-1 soit peu sensible à la vitesse de montée en température, le facteur déterminant étant visiblement plutôt lié à la durée du plateau à 1000°C. Néanmoins, le comportement de l'échantillon réticulé SBS-SMP-2 est en contradiction avec cette observation. En effet, celui-ci n'exhibe pas de schéma cohérent entre la rampe en température appliquée et l'allure des diagrammes DRX. De plus, les domaines cristallins du SBS-SMP-2 semblent moins bien définis que dans le cas du SBS-SMP-1. La réticulation du SBS-SMP-2 semble donc limiter la cristallisation du SiC à 1000°C, probablement à cause de la formation de liaisons Si-Si au cours de la réaction, qui rencontrent plus de difficultés à se réorganiser en Si-C dans la matrice plus dense. Le SBS-SMP-1 ne présentant pas ce type de liaisons, la matrice plus malléable peut potentiellement se réorganiser plus facilement. Rappelons tout de même que d'après la Figure 175 du chapitre IV, les différences d'état de cristallisation en β-SiC à 1000°C restent très faibles entre SBS-SMP-1, 2 et 3 pour des traitements thermiques identiques.

ANNEXES

Annexe 10 : Tableaux de correspondances entre fractions massiques, molaires et volumiques pour des mélanges binaires de SFA/CH

Fraction massique		Fraction molaire		Fraction volumique	
F8H16	CH	F8H16	CH	F8H16	CH
20,0%	80,0%	3,2%	96,8%	13,0%	87,0%
22,6%	77,4%	3,7%	96,3%	14,8%	85,2%
29,0%	71,0%	5,1%	94,9%	19,7%	80,3%
47,7%	52,3%	10,6%	89,4%	35,2%	64,8%
64,1%	35,9%	18,9%	81,1%	51,6%	48,4%
100,0%	0,0%	100,0%	0,0%	100,0%	0,0%
F8H10	CH	F8H10	CH	F8H10	CH
19,7%	80,3%	5,5%	94,5%	11,9%	88,1%
39,7%	60,3%	13,5%	86,5%	26,7%	73,3%
59,3%	40,7%	25,6%	74,4%	44,6%	55,4%
78,4%	21,6%	46,2%	53,8%	66,7%	33,3%
F6H14	CH	F6H14	CH	F6H14	CH
21,4%	78,6%	6,5%	93,5%	14,6%	85,4%
42,1%	57,9%	15,7%	84,3%	31,3%	68,7%
59,6%	40,4%	27,5%	72,5%	48,1%	51,9%
79,5%	20,5%	49,8%	50,2%	70,8%	29,2%
F6H10	CH	F6H10	CH	F6H10	CH
20,1%	79,9%	6,7%	93,3%	13,0%	87,0%
41,3%	58,7%	16,8%	83,2%	29,5%	70,5%
60,1%	39,9%	30,2%	69,8%	47,3%	52,7%
78,0%	22,0%	50,5%	49,5%	67,9%	32,1%

Annexe 11 : Tableaux de correspondances entre fractions massiques, molaires et volumiques pour des mélanges binaires de SFA/ F6

Fraction massique		Fraction molaire		Fraction volumique	
F8H16	F6	F8H16	F6	F8H16	F6
6,6%	93,4%	3,6%	96,4%	8,3%	91,7%
30,5%	69,5%	18,7%	81,3%	35,9%	64,1%
43,8%	56,2%	29,0%	71,0%	49,9%	50,1%
68,3%	31,7%	53,1%	46,9%	73,4%	26,6%

ANNEXES

Annexe 12 : Tableaux de correspondances entre fractions massiques, molaires et volumiques pour des mélanges binaires de SFA/TSCH

Fraction massique		Fraction molaire		Fraction volumique	
F8H16	TSCH	F8H16	TSCH	F8H16	TSCH
19,7%	80,3%	4,8%	95,2%	14,5%	85,5%
40,7%	59,3%	12,3%	87,7%	32,1%	67,9%
60,4%	39,6%	23,8%	76,2%	51,3%	48,7%
79,5%	20,5%	44,2%	55,8%	72,8%	27,2%
F8H10	TSCH	F8H10	TSCH	F8H10	TSCH
3,7%	96,3%	0,9%	99,1%	2,4%	97,6%
5,0%	95,0%	1,2%	98,8%	3,3%	96,7%
7,8%	92,2%	2,0%	98,0%	5,1%	94,9%
20,1%	79,9%	5,6%	94,4%	13,9%	86,1%
39,8%	60,2%	13,5%	86,5%	29,6%	70,4%
59,4%	40,6%	25,6%	74,4%	48,3%	51,7%
80,1%	19,9%	48,7%	51,3%	72,0%	28,0%
F6H14	TSCH	F6H14	TSCH	F6H14	TSCH
17,7%	82,3%	5,2%	94,8%	13,5%	86,5%
38,5%	61,5%	13,8%	86,2%	31,2%	68,8%
59,7%	40,3%	27,5%	72,5%	51,8%	48,2%
74,5%	25,5%	42,7%	57,3%	67,9%	32,1%
F6H10	TSCH	F6H10	TSCH	F6H10	TSCH
20,8%	79,2%	7,0%	93,0%	15,3%	84,7%
40,1%	59,9%	16,1%	83,9%	31,5%	68,5%
59,4%	40,6%	29,6%	70,4%	50,1%	49,9%
77,6%	22,4%	49,8%	50,2%	70,3%	29,7%

Auto organisation de semifluoroalcanes amphiphiles en milieux non-aqueux : vers un carbure de silicium à mésoporosité contrôlée

Résumé : Le carbure de silicium (SiC) est un matériau léger possédant de nombreuses propriétés avantageuses : forte résistance mécanique, bonne conductivité et faible expansion thermiques, ainsi que chimiquement inerte sur une large gamme de température. Ces caractéristiques font de lui un matériau de choix pour de nombreuses applications dans des conditions extrêmes, allant de la catalyse au gainage de combustible nucléaire de génération IV. Pour satisfaire aux spécificités de ces applications, le SiC se doit de posséder une surface spécifique élevée, et une porosité contrôlée.
Nous avons étudié la faisabilité de la synthèse de SiC mésoporeux par une voie dite de « soft templating » utilisant des semifluoroalcanes (SFA) linéaires pour structurer un précurseur moléculaire du SiC, le 1,3,5-trisilacyclohexane (TSCH). En effet, la polymérisation du TSCH en polycarbosilane autour d'assemblages de SFA permet de structurer la matrice, puis de créer de la porosité lors du retrait du template. Le polycarbosilane est ensuite converti en SiC par un processus de calcination au cours duquel la porosité doit être conservée.
Dans un premier temps, nous avons temps étudié les capacités d'auto assemblage des SFA dans le cyclohexane comme solvant modèle, puis dans le TSCH, par des techniques de diffusion des rayons X et des simulations des diagrammes de diffusion. Nous en avons appréhendé le comportement et déterminé les paramètres contrôlant la taille des objets. Nous avons ensuite réalisé la synthèse de SiC à partir du TSCH en présence de SFA.
Les matériaux obtenus ne présentant pas les caractéristiques de surface spécifique et de porosité visées, nous avons élargi nos recherches à d'autres templates, dont un copolymère tribloc styrène-butadiène-styrène, qui a permis d'obtenir des SiC mésoporeux, amorphes ou cristallins, par une voie impliquant le greffage des précurseurs de SiC sur le copolymère.

Mots clefs : carbure de silicium ; semifluoroalcanes ; polycarbosilane ; matériaux mésoporeux ; soft templating ; SAXS

Self-organization of semifluorinated alkanes in non-aqueous media: a first step towards a mesoporous silicon carbide

Abstract: Silicon carbide (SiC) is a light material with numerous interesting properties: strong mechanical resistance, weak thermal expansion, good heat conductivity and chemically inert on a large range of temperatures. These characteristics make SiC an appropriate material for various applications in extreme conditions, from catalyst to generation IV nuclear fuel cladding material. Nevertheless, to fulfill these application specificities, SiC has to show high specific surface area, and a controlled porosity.
We have studied the possibility to synthetize mesoporous SiC by a soft templating approach using semifluorinated alkanes (SFA) to structure a SiC molecular precursor, the 1,3,5-trisilacyclohexane (TSCH). The TSCH polymerization into polycarbosilane around SFA aggregates can structure the matrix, that will create porosity after the template removal. Then polycarbosilane is converted into a SiC by a calcination process conserving the porosity.
In a first time, we studied the self-aggregation capacities of SFA in cyclohexane as model solvent, and then in TSCH, by X-ray scattering techniques and simulations of scattering patterns. We discussed the behavior of SFA and determined the parameters controlling the size of the aggregates. Then, we proceeded to SiC synthesis from TSCH in presence of SFA.
As resulting materials didn't show the expected specific surface area and porosity characteristics, we enlarged our studies to other templates such as a triblock copolymer styrene-butadiene-styrene, which finally allowed us to obtain mesoporous SiC, amorphous or crystalline, by an approach involving the grafting of the SiC precursor onto the copolymer.

Keywords: silicon carbide; semifluorinated alkanes; polycarbosilane; mesoporous materials; soft templating; SAXS

Benoît Gouze
ICSM, Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257, CEA/CNRS/ENSCM/Université de Montpellier, Bât. 426, Site de Marcoule, F-30207 Bagnols-sur Cèze, France.