



	Experiment title: Métallisation de micelles de copolymères diblocs.	Experiment number: 02-01780
Beamline: D2AM-SAXS	Date of experiment: from: 25.02.2010 to: 01.03.2010	Date of report: 01.04.2010
Shifts: 12	Local contact(s): Cyrille Rochas	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

Marie-Claude Fauré*, INSP Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel 75015 Paris.

Patrick Perrin*, PPMD, ESPCI ParisTech, 10 Rue Vauquelin, 75005 Paris.

Michel Goldmann*, INSP Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel 75015 Paris.

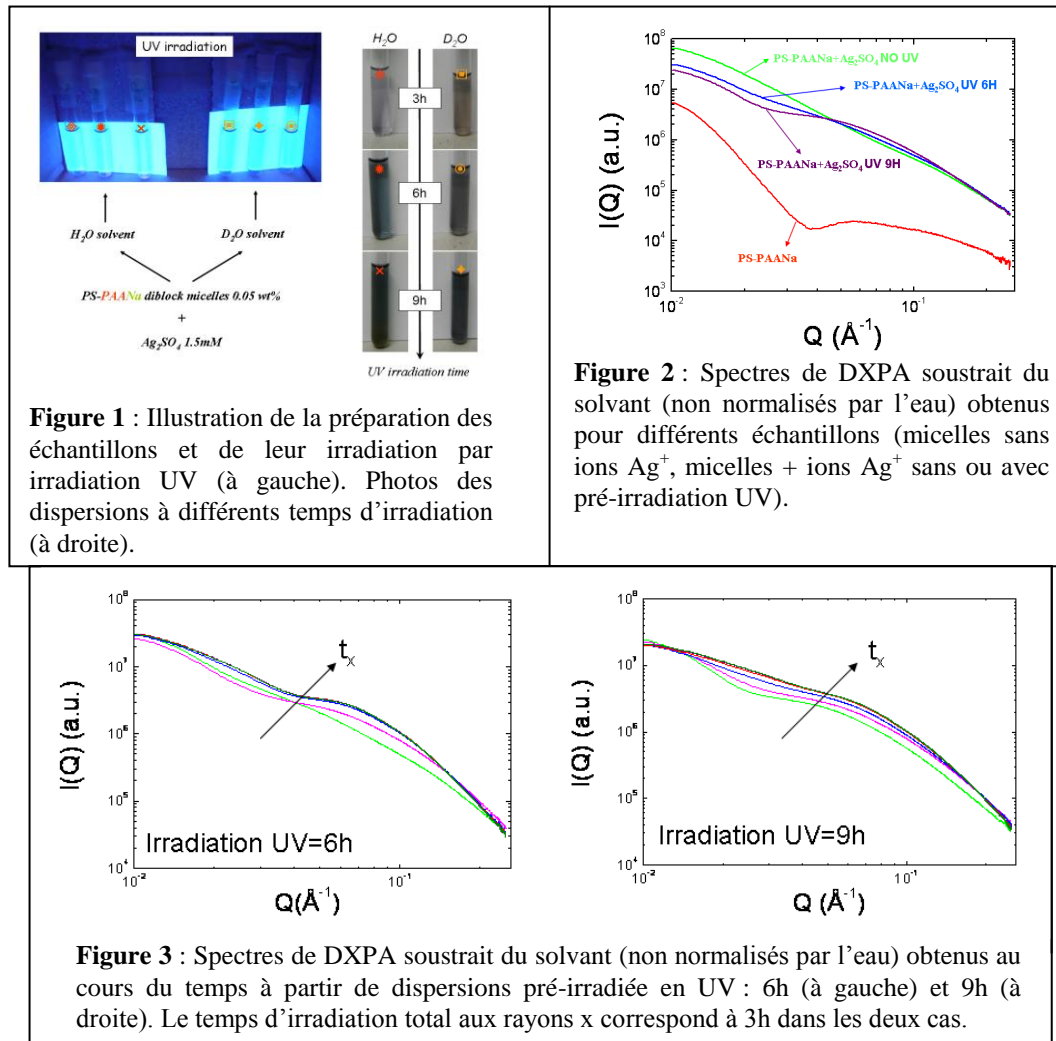
Muller François*, LLB, CEA-Saclay, 91191 gîf sur Yvette Cedex.

Report:

Nous avons étudié la réduction d'ions argent induite par rayonnement en présence de micelles de copolymères diblocs neutres-chargés. Cette approche consiste à irradier une solution d'ions métalliques par un rayonnement provoquant la réduction des ions métalliques en atomes. Ceux-ci s'agrègent alors pour former des agrégats métalliques. En présence de micelles de copolymères, outre, la grande variété de géométrie micellaire que l'on peut obtenir en jouant sur les longueurs respectives des blocs polymères, le but est de créer des objets organo-métalliques de type oursins dont la structure peut être contrôlée, i.e. l'homogénéité du métal le long de chaque branche de la couronne micellaire. De plus, ces objets (ou moules) organiques sont généralement des structures hors équilibre et gelées. Ainsi la présence d'ions métalliques ne modifiera pas ce moule ou du moins n'induirait aucune transition de forme. Toutefois, une des limitations du système est la barrière osmotique existant autour de chaque moule organique, qui va influencer la distribution des ions métalliques avant réduction. En effet, cette barrière peut être très haute et les ions métalliques possèdent des solubilités limitées dans l'eau. Nous avons cependant développé un protocole expérimental permettant de pallier à ce phénomène s'il s'avère problématique.

Au cours de cette expérience, nous avons utilisé comme moules organiques des copolymères ayant un bloc court polystyrène (PS) et un bloc long poly(acide acrylique) (PAA) qui est un polyélectrolyte faible. L'obtention des micelles dans l'eau s'effectue à haute température et à haut pH par ajout de NaCl tel que $[\text{COOH}]/[\text{Na}]=1$. Ainsi au final, les groupes PAA possèdent des contre-ions Na^+ . Les ions métalliques choisis sont des ions argent obtenus par solubilisation d'un sel d' Ag_2SO_4 soit dans l'eau (H_2O), soit dans l'eau lourde (D_2O). En effet les ions argent pouvant créer de nombreuses liaisons avec les ions hydroxydes, l'on s'attend donc à des interactions différentes dans H_2O et D_2O . Afin d'obtenir des résultats structuraux pertinents sur ce système complexe, nous avons emprunté deux voies pour suivre la formation des structures métalliques. D'une part, nous avons directement irradié par rayons x les échantillons (micelles de copolymères + ions argent). D'autre part, nous avons effectué une pré-réduction des ions argent par éclaircissement UV, en faisant varier le temps d'irradiation. Une illustration de la préparation de ce deuxième type d'échantillons est donnée sur la Figure 1.

Nous avons alors comparé la diffusion obtenue sur les échantillons pré-irradiés aux dispersions sans irradiation. Un résultat est montré sur la Figure 2 dans le cas des dispersions dans l'eau pure. Il faut noter que le faisceau de rayons x induit localement lui-aussi la réduction des ions. Ainsi les spectres de diffusion sont ici obtenus sur des petits temps d'acquisition (typiquement 5 minutes), pour lequel cette réduction induite peut être considérée comme minimale.



Sur la Figure 2, nous voyons clairement que la présence des ions Ag modifie le spectre de diffusion par rapport au spectre des micelles sans présence d'ions Ag . Ce résultat est compatible avec une distribution moyenne des ions argent dans tout le volume. Ceci suggère alors que les ions argent n'ont pas ou peu pénétré à l'intérieur des micelles. Toutefois, après irradiation UV, les ions réduits en atomes semblent s'associer en partie avec les micelles en modifiant ainsi le contraste moyen ainsi que les corrélations locales. Cette hypothèse est confirmée par les spectres obtenus en dilution et normalisés par la concentration en copolymère (non montrés). L'analyse fine de ces résultats est en cours, notamment sur la forme des agrégats métalliques créés à l'intérieur des micelles.

Comme évoqué précédemment, nous avons suivi la cinétique de réduction des ions par rayons x sur les échantillons pré-irradiés aux UV et comparé avec l'évolution obtenue sur des échantillons n'ayant subi aucune pré-irradiation. Il est clairement visible que 6h et 9h de pré-irradiation UV n'ont pas réduit tous les ions Ag^+ et que ceux-ci sont encore réduits par les rayons x (Figure 3). De plus, il est visible que la diffusion aux grands angles évolue vers une diffusion en q^{-4} typique de la création d'une interface finie. Ceci indique une réorganisation structurale des agrégats métalliques en temps. Toutefois, il est évident que les structures évoluent différemment après 3 heures sous rayons x. Ceci démontre l'importance de la distribution initiale des ions et des agrégats dans ce système.

Ces résultats nouveaux obtenus par diffusion de rayons x aux petits angles sur la ligne D2AM pour un système dont l'évolution temporelle de la structure est complexe feront partie d'au moins un article courant 2010.