



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

CENTRE DE RECHERCHE SUR LA MATIÈRE DIVISÉE

THÈSE présentée par :
Mohammed DIRANY

soutenue le : **17 décembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Science des matériaux

**Films minces auto-organisés à base de
copolymères à blocs de type PS-PLA**

THÈSE dirigée par :

René ERRE

Professeur, Université d'Orléans

Marylène VAYER

Chargée de Recherche-HDR, CNRS

RAPPORTEURS :

Thierry BARON

Chargé de Recherche-HDR, CNRS

Daniel GRANDE

Chargé de Recherche-HDR, CNRS

JURY:

David GROSSO
du jury

Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Président

Thierry BARON

Chargé de Recherche-HDR, CNRS

Daniel GRANDE

Chargé de Recherche-HDR, CNRS

René ERRE

Professeur, Université d'Orléans

Patrick LACROIX-DESMAZES Directeur de Recherche-HDR, CNRS

Marylène VAYER

Chargée de Recherche-HDR, CNRS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) dans le cadre d'une thèse financée par le ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche. Je remercie Madame la professeur Marie-Louise Saboungi, directrice du CRMD, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont accompagné dans l'accomplissement de ce travail :

- ❖ M. René Erre, professeur de l'université d'Orléans, Mme Marylène Vayer et M. Christophe Sinturel pour la confiance, les bons conseils et qu'ils m'ont donnés pendant ces trois années.
- ❖ M. Patrick Lacroix-Desmazes, directeur de recherche de l'IGC Montpellier et M. Marc Hillmyer professeur de l'université de Minnesota, pour leurs disponibilités pour nos discussions.
- ❖ Les membres du jury, qui ont accepté de prendre en compte ce travail, de l'apprécier et de l'évaluer. En particulier, j'aimerais remercier les rapporteurs : M. Daniel Grande et M. Thierry BARON qui ont suscité des corrections et qui ont ainsi participé grandement à la clarté et au contenu de ce manuscrit.
- ❖ Mes collègues de CRMD, Marjorie, Yassine, Edward et les autres, qui ont tous apporté, un jour, une pierre à cet édifice.
- ❖ Ceux qui ont contribué de plus loin à cette thèse et particulièrement le personnel du CRMD: Nicole Nourry et beaucoup d'autres.
- ❖ L'ensemble de mes collègues à l'ICOA qui m'ont aidé à réaliser ce travail. Je pense tout particulièrement à Aurélien et Damien.
- ❖ Tous mes amis, mes colocataires ... tout ceux que j'oublie et tout ceux que je n'oublie pas: Mathieu, Yao, Martin, Max, Anthony, Françoise, Anne-Lise, Clément, Vincent, Siman, Laurent, Abdel, Ali, Nadim, Aziz...

Je remercie profondément les membres de ma famille et mes proches, en particulier mes parents, pour leur confiance et leur soutien inconditionnel depuis toujours.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
PARTIE A: ORGANISATION DES FILMS MINCES DE COPOLYMERES A BLOCS PS-PLA.....	7
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	10
1 ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE L'ORGANISATION DES COPOLYMERES A BLOCS	11
1.1 DE LA MACROSEPARATION DE PHASES A LA MICRO SEPARATION DE PHASES	11
1.2 MORPHOLOGIES DES COPOLYMERES A BLOCS : CAS DE COPOLYMERS DIBLOCS	11
2 INTERACTIONS COPOLYMERES DIBLOCS / SOLVANT	15
2.1 CRITERES DE SELECTIVITE D'UN SOLVANT VIS-A-VIS D'UN POLYMERE	16
2.2 MELANGE COPOLYMERE DIBLOC/ SOLVANT SELECTIF	16
2.3 MELANGE COPOLYMERE DIBLOC/ SOLVANT NON SELECTIF.....	19
3 CAS DES FILMS MINCES DE COPOLYMERE A BLOCS	20
3.1 ASPECTS THERMODYNAMIQUES DES FILMS MINCES	20
3.2 CONTROLE DE L'ORGANISATION DES FILMS.....	29
3.2.1 ETAT DE L'ART DES METHODES UTILISEES	30
3.2.1.1 Lors de la mise en œuvre des films	30
3.2.1.2 Lors de Post-traitements.....	33
<i>Recuit thermique</i>	34
<i>Expositions à des vapeurs de solvants</i>	37
3.2.2 MECANISMES D'ORGANISATION	40
3.2.2.1 Lors de recuits thermiques	40
3.2.2.2 Exposition aux vapeurs de solvant	45
<i>Réorganisation lors d'évaporation du solvant (film non microséparé à l'état gonflé)</i>	45
<i>Réorganisation structurale par annihilation des défauts (film microséparé à l'état gonflé):</i>	47
4 LES COPOLYMERES PRECURSEURS DE SYSTEMES A POROSITE CONTROLEE	48
4.1 MODE D'OBTENTION	48
4.2 QUELQUES EXEMPLES DES APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES	50
5 CONCLUSION	51
6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52
CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX	60
1 INTRODUCTION.....	60
2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	60
2.1 LES MATERIAUX	60
2.1.1 LE COPOLYMERE ETUDIE	60
2.1.2 PREPARATION DES SUBSTRATS SI	62
2.2 PREPARATION DES FILMS MINCES	64
2.2.1 PREPARATION DE LA SOLUTION DE COPOLYMERE	64
2.2.2 SPIN-COATING	64
2.2.3 RECUI THERMIQUE.....	65
2.2.4 EXPOSITION A DES VAPEURS DE SOLVANT.....	65
2.2.5 HYDROLYSE DU PLA	65
2.2.6 OBSERVATION DE L'INTERFACE	66
2.2.7 IRRADIATION UV	66
2.2.8 TRAITEMENT PLASMA.....	66
2.3 TECHNIQUES D'ANALYSE	67
2.3.1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	67
2.3.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	67
2.3.3 ANGLE DE GOUTTE.....	68
3 RESULTATS	68
3.1 ECHANTILLON APRES SPIN-COATING	68
3.1.1 CHOIX DU SOLVANT ET DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE DEPOT	68
3.1.2 STRUCTURE DES FILMS APRES DEPOT	70
3.1.2.1 Observation de la surface	70
3.1.2.2 Observation de l'interface	73
3.1.2.3 Etude de la structure interne du film	73
3.1.2.4 Discussion	75

3.2 REORGANISATION STRUCTURALE DES FILMS DE COPOLYMERES	77
3.2.1 RECUIT THERMIQUE.....	77
3.2.2 RECUIT SOUS VAPEURS DE SOLVANT	82
3.2.2.1 Choix des solvants	82
3.2.2.2 Résultats	83
3.2.2.2.1 Cas de l'acétone	83
3.2.2.2.2 Cas du chlorobenzène	87
3.2.2.2.3 Cas du THF	95
3.2.2.2.4 Etude comparative et discussion	102
3.2.2.2.5 Conclusion.....	106
3.3 EXTRACTION SELECTIVE DU PLA : OBTENTION DES SYSTEMES POREUX.....	106
3.4 CONCLUSION	108
4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110
PARTIE B : SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS POLYSTYRENE-POLYLACTIDE PAR COMBINAISON D'ATRP ET DE ROP A PARTIR DE TRIBROMOETHANOL ET ELABORATION DES FILMS MINCES AUTO-ORGANISES	112
INTRODUCTION.....	114
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET MODE DE SYNTHESE RETENU	114
1 ETAT DE L'ART DE LA SYNTHESE D'UN COPOLYMERE CONTENANT UN BLOC POLYESTER	114
2 STRATEGIE DE SYNTHESE DE COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA RETENUE	118
3 GENERALITES SUR LES MECANISMES DE POLYMERISATION RETENUS	119
3.1 POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE.....	119
3.1.1 PRINCIPE.....	120
3.1.2 TERMINAISON REVERSIBLE	122
3.1.3 TRANSFERT REVERSIBLE	125
3.2 POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DU LACTIDE	126
3.2.1 POLYMERISATION CATIONIQUE DU LACTIDE	128
3.2.2 POLYMERISATION ANIONIQUE PAR OUVERTURE DE CYCLE DU LACTIDE	129
3.2.3 POLYMERISATION PAR COORDINATION/INSERTION	129
(a) Les amorceurs à base d'aluminium	130
(b) Les amorceurs à base d'étain.....	131
4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	134
CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	139
1 INTRODUCTION.....	139
2 METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	139
2.1 SYNTHESE DU BLOC POLYSTYRENE PAR ATRP	139
2.2 SYNTHESE DU COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA PAR ROP.....	140
2.2.1 PURIFICATION DE LACTIDE	140
2.2.2 SILANISATION DES VERRERIES.....	141
2.2.3 SYNTHESE DE COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA (180)	141
2.3 TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	143
2.3.1 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC).....	144
2.3.2 SPECTROSCOPIE RMN ¹ H.....	144
3 SYNTHESE DU COPOLYMERE PS-PLA: RESULTATS ET DISCUSSION.....	145
3.1 MODE DE SYNTHESE UTILISE AVEC LE TRIBROMOETHANOL	145
3.2 SYNTHESE DU BLOC POLYSTYRENE PAR ATRP	147
3.2.1 ETUDE STRUCTURALE.....	147
3.2.2 ETUDE CINETIQUE	150
3.2.3 BIBLIOTHEQUE DE MACRO-AMORCEURS SYNTHETISES	152
3.3 SYNTHESE DU BLOC POLYLACTIDE ET FORMATION DE COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA	154
4 ORGANISATION DES COPOLYMERES A BLOCS SOUS FORME DE FILMS MINCES.....	161
4.1 INFLUENCE DE LA PURIFICATION ET STRUCTURE DES FILMS APRES SPIN COATING	161
4.2 RE-ORGANISATION STRUCTURALE PAR EXPOSITION AUX VAPEURS DE SOLVANT....	164
4.3 CONCLUSION	170
5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172
CONCLUSION GENERALE	174

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux basés sur des polymères font l'objet d'un intérêt croissant dans des domaines aussi variés que l'analyse (membranes séparatives, capteurs spécifiques), la réalisation de dispositifs d'optique ou microélectronique, et même la médecine (dispositifs de relargage contrôlé de médicaments). Dans cette perspective, le développement de nouvelles technologies et la miniaturisation des systèmes actuels requièrent l'élaboration de matériaux "nanostructurés" de porosité submicrométrique.

Une voie d'élaboration de ces matériaux nanoporeux est celle de la structuration de copolymères à blocs qui consiste à organiser le copolymère sur un substrat et à éliminer (sacrifier) l'un des blocs. Depuis plus de vingt ans maintenant, un grand nombre de recherches en chimie et en physico-chimie des matériaux ont été menées sur ces systèmes, autant d'un point de vue expérimental que théorique. Il en ressort que, les propriétés d'auto-assemblage à l'échelle nanométrique, caractéristiques de ce type de copolymères, résulte d'une microséparation de phase provoquée par l'incompatibilité entre les blocs qui le constituent. La liaison chimique existante entre les différents blocs va limiter la séparation de phase et conduire à des domaines de taille nanoscopique, les différents microdomaines s'organisent de manière régulière pour former des structures périodiques. Les morphologies adoptées sont gouvernées par différents paramètres comme l'architecture du copolymère, sa nature chimique, sa masse molaire totale, la fraction volumique de chaque bloc. Si le bloc formant des domaines discrets peut être sélectivement extrait, on peut alors former à partir des structures organisées des structures à porosité contrôlée. Parmi les différents types de structuration, la morphologie cylindrique est particulièrement intéressante car elle permet de générer des porosités ouvertes et accessibles, permettant des applications variées.

Les recherches réalisées dans le cadre du travail présenté dans ce document s'inscrivent dans ce contexte. Elles reposent sur l'idée d'associer deux polymères l'un est facilement dégradables l'autre ne l'est pas, au sein d'une architecture de type copolymère dibloc. Il s'agit d'une part d'un bloc polyester hydrolysable le polylactide et d'autre part un bloc le polystyrène. L'objectif de ces travaux était donc la préparation, à partir de ce copolymère dibloc linéaire, des films minces organisés présentant un ordre à longue distance en vue d'obtenir des masques nanoporeux.

Ce mémoire se divise en deux parties. La première partie s'articule autour de deux chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous ferons le point sur les phénomènes à l'origine de la séparation de phases des chaînes de copolymères à blocs. L'organisation des copolymères à blocs en masse, en solution et en films minces sera discutée. Enfin nous terminerons par présenter les réalisations fortes concernant la préparation des films minces à partir des copolymères à blocs et leurs principales applications technologiques potentiels.
- Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des résultats concernant la préparation et l'étude des films minces de PS-PLA après dépôt puis lors de leur réorganisation par recuit thermique ou lors d'exposition à des vapeurs de solvant. Nous nous intéresserons à l'analyse des morphologies observées et aux mécanismes conduisant à de telles morphologies. Cette étude nous permettra de proposer un protocole expérimental de préparation des films minces nanostructurés poreux présentant un ordre à grande échelle

La seconde partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus lors de la préparation des copolymères diblocs PS-PLA synthétisés dans notre laboratoire. Dans le premier chapitre, nous nous contenterons de décrire brièvement les techniques de polymérisation utilisées. Dans le deuxième chapitre, les différentes étapes de synthèse, les caractérisations physico-chimiques de ces systèmes seront discutées. Ensuite, les propriétés d'organisation sous forme de films minces des copolymères à blocs obtenus sont évaluées.

**PARTIE A: ORGANISATION DES FILMS
MINCES DE COPOLYMERES A BLOCS PS-
PLA**

PARTIE A: ORGANISATION DES FILMS MINCES DE COPOLYMERES A BLOCS PS-PLA.....	7
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	10
1 ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE L'ORGANISATION DES COPOLYMERES A BLOCS	11
1.1 DE LA MACROSEPARATION DE PHASES A LA MICRO SEPARATION DE PHASES	11
1.2 MORPHOLOGIES DES COPOLYMERES A BLOCS : CAS DE COPOLYMERS DIBLOCS	11
2 INTERACTIONS COPOLYMERES DIBLOCS / SOLVANT	15
2.1 CRITERES DE SELECTIVITE D'UN SOLVANT VIS-A-VIS D'UN POLYMERE	16
2.2 MELANGE COPOLYMERE DIBLOC/ SOLVANT SELECTIF	16
2.3 MELANGE COPOLYMERE DIBLOC/ SOLVANT NON SELECTIF.....	19
3 CAS DES FILMS MINCES DE COPOLYMERE A BLOCS	20
3.1 ASPECTS THERMODYNAMIQUES DES FILMS MINCES	20
3.2 CONTROLE DE L'ORGANISATION DES FILMS.....	29
3.2.1 ETAT DE L'ART DES METHODES UTILISEES	30
3.2.1.1 Lors de la mise en œuvre des films	30
3.2.1.2 Lors de Post-traitements.....	33
<i>Recuit thermique</i>	34
<i>Expositions à des vapeurs de solvants.....</i>	37
3.2.2 MECANISMES D'ORGANISATION	40
3.2.2.1 Lors de recuits thermiques	40
3.2.2.2 Exposition aux vapeurs de solvant	45
<i>Réorganisation lors d'évaporation du solvant (film non microséparé à l'état gonflé)</i>	45
<i>Réorganisation structurale par annihilation des défauts (film microséparé à l'état gonflé):</i>	47
4 LES COPOLYMERES PRECURSEURS DE SYSTEMES A POROSITE CONTROLEE	48
4.1 MODE D'OBTENTION	48
4.2 QUELQUES EXEMPLES DES APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES	50
5 CONCLUSION	51
6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52
CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	60
1 INTRODUCTION.....	60
2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	60
2.1 LES MATERIAUX	60
2.1.1 LE COPOLYMERE ETUDIE	60
2.1.2 PREPARATION DES SUBSTRATS SI	62
2.2 PREPARATION DES FILMS MINCES	64
2.2.1 PREPARATION DE LA SOLUTION DE COPOLYMERE	64
2.2.2 SPIN-COATING	64
2.2.3 RECUI THERMIQUE.....	65
2.2.4 EXPOSITION A DES VAPEURS DE SOLVANT.....	65
2.2.5 HYDROLYSE DU PLA	65
2.2.6 OBSERVATION DE L'INTERFACE	66
2.2.7 IRRADIATION UV	66
2.2.8 TRAITEMENT PLASMA.....	66
2.3 TECHNIQUES D'ANALYSE	67
2.3.1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	67
2.3.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	67
2.3.3 ANGLE DE GOUTTE.....	68
3 RESULTATS	68
3.1 ECHANTILLON APRES SPIN-COATING	68
3.1.1 CHOIX DU SOLVANT ET DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE DEPOT	68
3.1.2 STRUCTURE DES FILMS APRES DEPOT	70
3.1.2.1 Observation de la surface	70
3.1.2.2 Observation de l'interface	73
3.1.2.3 Etude de la structure interne du film	73
3.1.2.4 Discussion	75
3.2 REORGANISATION STRUCTURALE DES FILMS DE COPOLYMERES	77
3.2.1 RECUI THERMIQUE.....	77
3.2.2 RECUI SOUS VAPEURS DE SOLVANT	82
3.2.2.1 Choix des solvants	82

3.2.2.2 Résultats	83
3.2.2.2.1 Cas de l'acétone	83
3.2.2.2.2 Cas du chlorobenzène	87
3.2.2.2.3 Cas du THF	95
3.2.2.2.4 Etude comparative et discussion	102
3.2.2.2.5 Conclusion.....	106
3.3 EXTRACTION SELECTIVE DU PLA : OBTENTION DES SYSTEMES POREUX.....	106
3.4 CONCLUSION	108
4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les copolymères à blocs sont une classe particulière de polymères parmi la grande famille de la matière molle. Ces derniers peuvent être simplement considérés comme étant composés par au minimum deux fragments de polymère de nature chimique différente reliés entre eux par un point de jonction de type liaison covalente. Il existe une grande diversité architecturale de copolymères à blocs, parmi laquelle on peut citer l'architecture linéaire, greffée ou bien en étoile (figure 1.1). Dans notre étude nous nous intéresserons plus précisément aux copolymères à blocs linéaires.

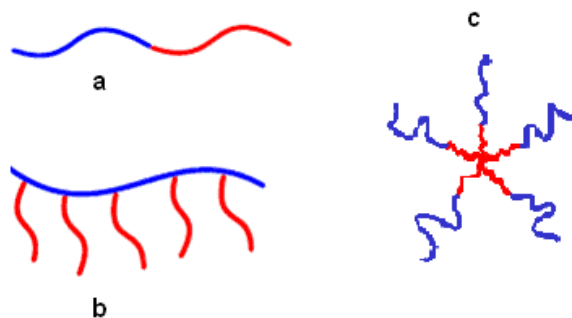


Figure 1.1: Exemples architecturaux de copolymères diblocs : (a) copolymère linéaire dibloc, (b) copolymère greffé et (c) copolymère en étoile.

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction générale, notre objectif est d'utiliser des copolymères à blocs pour la fabrication de matrices nanoporeuses. Cette stratégie nécessite de posséder quelques connaissances essentielles sur ce type particulier de polymère. Nous nous sommes par conséquent attachés au cours de cette partie bibliographique, à rappeler les notions fondamentales concernant les copolymères à blocs, les phénomènes à l'origine de la séparation de phases des chaînes de copolymères à blocs, les diverses morphologies qu'ils adoptent lorsqu'ils sont en masse ou en solution dans un solvant sélectif ou non sélectif. Ensuite nous nous intéresserons aux propriétés des copolymères à blocs confinés en films minces et plus particulièrement aux copolymères présentant des morphologies lamellaires et cylindriques. Ensuite nous présenterons les différentes techniques utilisées pour contrôler l'organisation afin d'obtenir des films organisés présentant un ordre à grande échelle et nous étudierons les différents mécanismes d'organisation qui ont été

proposés dans la littérature. Enfin, nous terminerons cette étude en faisant le point sur le potentiel d'application de ces films.

1 ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE L'ORGANISATION DES COPOLYMERES A BLOCS

1.1 DE LA MACROSEPARATION DE PHASES A LA MICROSEPARATION DE PHASES

Dans un mélange constitué de deux homopolymères A et B, si les polymères sont miscibles, le mélange est homogène et présente des propriétés intermédiaires entre les deux composés. Mais, dans la majorité des cas, les polymères ne sont pas miscibles et tendent à minimiser leur interface de contact en formant une dispersion d'un des composants dans l'autre. C'est ce qu'on appelle la macroséparation de phases. Ce phénomène est comparable à celui d'une émulsion eau dans huile. Par contre, lorsque les deux polymères immiscibles sont chimiquement liés par un point de jonction, comme c'est le cas dans les copolymères à blocs linéaires de type AB, la taille des phases ségréguées ainsi que leur organisation spatiale en sont considérablement affectées. En effet, comme pour les mélanges de deux homopolymères, les blocs du copolymère tendent à se séparer mais ne peuvent le faire à une échelle macroscopique en raison de la liaison covalente les unissant. Afin de minimiser les contacts défavorables entre les différents blocs, les chaînes auront tendance à se déployer perpendiculairement à une interface réduite sur laquelle se localiseront les points de jonction. La jonction entre les deux blocs A et B ne modifiant pas leur répulsion thermodynamique va seulement restreindre la séparation de phase à une échelle nanoscopique. La période de la structure obtenue est du même ordre de grandeur que la taille des blocs, on parle alors de la microséparation de phases. Deux contributions vont contrôler le type de morphologie : la contribution enthalpique qui se traduit par le paramètre d'interaction entre les deux motifs A et B, et la contribution entropique, proportionnelle au nombre total de motifs de répétition N .

1.2 MORPHOLOGIES DES COPOLYMERES A BLOCS : CAS DE COPOLYMERS DIBLOCS

Lorsqu'il se produit pour un copolymère une microséparation de phases, différentes structures peuvent être obtenues [Spontak, 1999]. La nature de ces structures est fonction de l'architecture et de la composition du copolymère. Pour les copolymères diblocs linéaires de

type AB, les morphologies les plus couramment obtenues (figure 1.2) sont des structures lamellaires (L), gyroïdes bicontinues (G), hexagonales cylindriques (C) et sphériques cubiques centrées (S) [Lodge, 2004]. Pour ces deux dernières, le bloc minoritaire constituera la phase dispersée dans une matrice du bloc majoritaire.

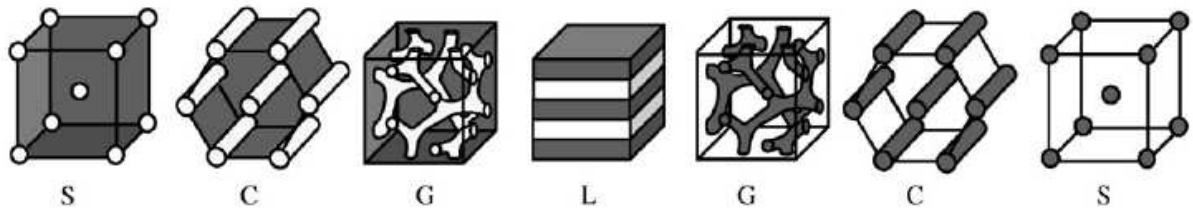


Figure 1.2: Représentation des nanostructures formées par un copolymère dibloc AB. Les domaines blanc et gris représentent respectivement les blocs A et B [Lodge, 2004].

Différentes théories thermodynamiques ont été développées de manière à prédire les morphologies obtenues en fonction du type de copolymère, de sa composition et de sa masse molaire. Ces études ont permis de mettre en évidence la stabilité des différentes morphologies au regard des paramètres, (χN) qui définit le pouvoir de ségrégation du système et de la fraction volumique du bloc A (ϕ_A). Ici χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins et N le degré de polymérisation. Le paramètre de Flory-Huggins reflète l'énergie d'interaction entre les différents blocs, donc la contribution enthalpique. Il est inversement proportionnel à la température alors que la contribution entropique configurationnelle liée à l'énergie de Gibbs est proportionnelle à N . Lorsque le produit (χN) devient supérieur à une certaine valeur critique $(\chi N)_{ODT}$, correspondant à la valeur de la transition ordre-désordre, il se produit une microséparation de phases.

La première description de la structure des microdomaines dans les copolymères à blocs ordonnés a été développée par Helfand et ses collaborateurs [Helfand, 1972], [Helfand, 1975], [Helfand, 1976]. Cette théorie ne permet pas de décrire les phénomènes de transition ordre-ordre et ordre-désordre induites par la température mais permet de prédire le type de structure que l'on obtiendra lorsque (χN) est élevé ($\chi N \gg 100$). Son hypothèse est que les composants sont fortement isolés et que chaque domaine est quasiment pur, en d'autres mots que l'interface entre les microdomaines est de taille négligeable.

A l'opposé, la théorie de Leibler [Leibler, 1980] décrit les copolymères à blocs dans le cas d'un "régime de ségrégation faible". Cette théorie s'intéresse donc à la structure pouvant être formée pour les faibles (χN) , proche de la transition ordre-désordre (jusqu'à $(\chi N) = 12$ pour les diblocs symétriques pour qui $(\chi N)_{ODT} = 10$).

Une nouvelle théorie a ensuite été proposée par Matsen et ses collaborateurs [Matsen, 1994], [Matsen, 1996]. Elle a permis d'analyser l'agencement de plusieurs types de copolymères à blocs en masse et en film mince. Grace au traitement de Matsen et de ses collaborateurs, les régimes de ségrégation faible et forte ont pu être unifiés tout en tenant compte du régime intermédiaire pour lequel les autres méthodes ne s'appliquaient pas.

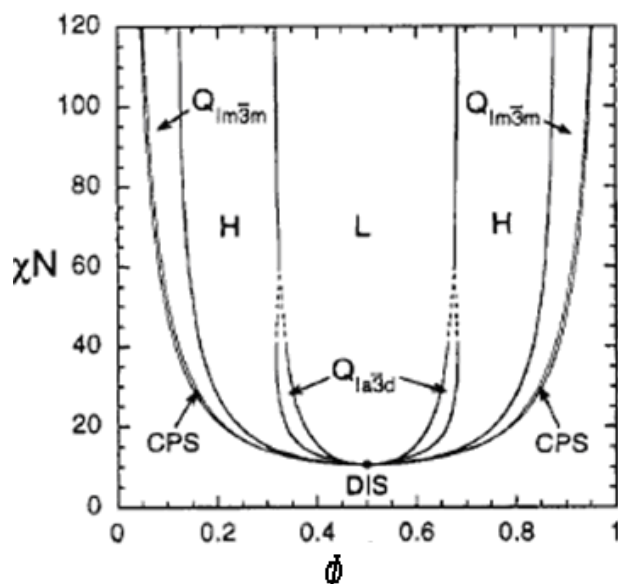


Figure 1.3: Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc AB: phase cubique à faces centrées (CPS), sphérique cubique centrée (Q_{Im3m}), hexagonale cylindrique (H), gyroïde cubique bicontinue (Q_{Ia3d}), lamellaire (L). [Matsen, 1996].

Dans le cas d'un copolymère dibloc AB (figure 1.3), lorsque $(\chi N) < (\chi N)_{ODT} = 10$, l'état du système est désordonné (noté DIS). Pour des valeurs de (χN) plus élevées donc pour des degrés d'incompatibilité entre les blocs du copolymère supérieurs, différentes microstructures ordonnées sont possibles en fonction de la composition du copolymère à blocs. Lorsque le copolymère est symétrique c'est-à-dire pour $\Phi = 0,5$ (les volumes molaires des blocs A et B sont identiques), l'interface entre les blocs est plane et la phase est lamellaire (L). Pour des diblocs asymétriques, l'interface va se courber. De cette façon, les diblocs asymétriques pourront former soit des phases hexagonales cylindriques (H), soit des phases sphériques cubiques centrées (Q_{Im3m}). Une phase complexe gyroïde cubique bicontinue (Q_{Ia3d}) a aussi été identifiée entre les phases lamellaires et hexagonales cylindriques jusqu'à $(\chi N) \sim 60$. Enfin, pour une asymétrie de composition très forte, le système passe dans un état désordonné (DIS) où les blocs se mélangent de façon homogène.

De plus, une nouvelle phase lamellaire trouée hexagonale (HPL) a été découverte expérimentalement pour un copolymère dibloc de type PS-PI (figure 1.4). Elle n'est pas

obtenue de façon théorique et est en fait une structure métastable ayant une longue durée de vie [Hajduk, 1997]. La courbure interfaciale de cette phase est sensiblement plus faible que celle de la phase gyroïde.

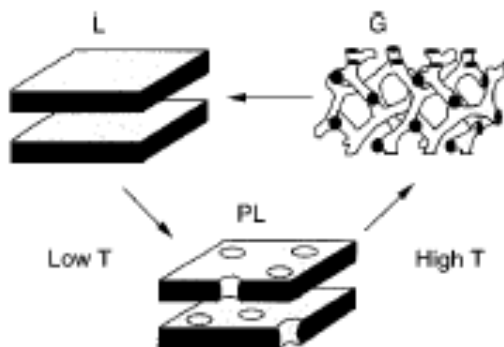


Figure 1.4: Représentation de l'agencement du composé minoritaire dans les phases lamellaire (L), gyroïde cubique bicontinue (G) et lamellaire trouée hexagonale (PL) pour un copolymère de type PS-PI [Hajduk, 1997].

La théorie de Matsen a été confrontée avec succès aux résultats expérimentaux. Le diagramme de phase peut être établi expérimentalement par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par rhéologie. La variation de χ avec la température étant très faible, cela a compliqué l'étude expérimentale des diagrammes de phases. En effet, la plage de température accessible est trop réduite par rapport à la gamme théorique nécessaire. Ce type de travaux a donc nécessité l'utilisation de copolymères de même composition mais de masse molaire variable pour atteindre leur comportement sur une large échelle des (χN) . Khandpur et ses collaborateurs ont étudié le comportement, près de la transition ordre-désordre, de dix copolymères diblocs poly(styrène)-poly(isoprène) PS-PI avec des fractions volumiques en poly(isoprène) PI allant de 0,24 à 0,82 [Khandpur, 1995]. Les températures de transition de phase ont été déterminées par rhéologie alors que les morphologies ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (TEM) et diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Sur le diagramme de phase obtenu (figure 1.5), les points expérimentaux représentent soit une transition ordre-désordre soit une transition ordre-ordre et sont représentés par des cercles pleins et vides respectivement. La ligne la plus basse représente la courbe théorique de la transition ordre-désordre. Cinq microstructures distinctes telles que des phases sphériques (Im3m), cylindriques hexagonales (HEX), lamellaires (LAM), lamellaires trouées hexagonales (HPL) et cubiques bicontinues (Ia3d) ont été observées comme l'illustre la figure 1.5.

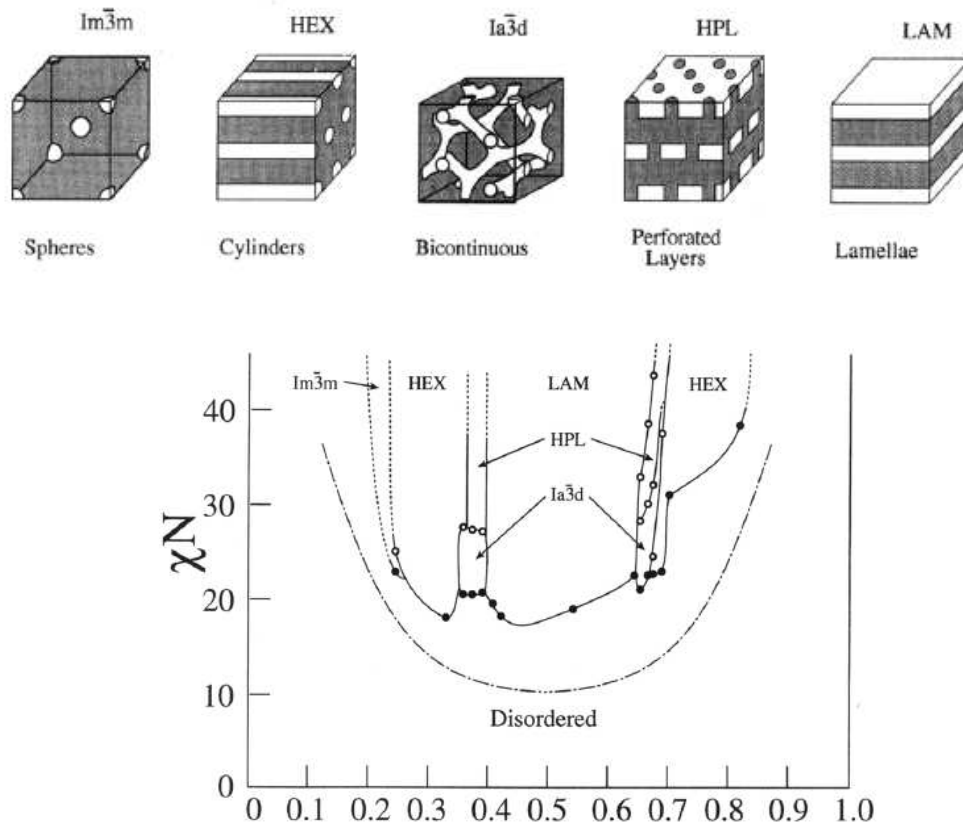


Figure 1.5: Diagramme de phase expérimental d'un copolymère dibloc poly(isoprène)-poly(styrène). Cinq phases ont été déterminés : sphériques ($Im\bar{3}m$), cylindriques hexagonales (HEX), lamellaires trouées hexagonales (HPL), lamellaires (LAM), et cubiques bicontinues ($Ia\bar{3}d$) [Khandpur, 1995].

2 INTERACTIONS COPOLYMERES DIBLOCS / SOLVANT

Nous venons de voir comment un copolymère à bloc peut s'organiser en masse. L'approche expérimentale implique dans notre cas l'évaporation du solvant pour l'établissement de la morphologie d'un copolymère à blocs (mise en œuvre des films minces par spin-coating à partir de solutions diluées de copolymères à blocs) et le contrôle de son orientation (réorganisation structurale des films par exposition à des vapeurs de solvants). Elle nécessite donc la connaissance du comportement de ces copolymères en présence de différents types de solvant. Le solvant choisi peut avoir une grande influence sur le système et c'est ce qui va être abordé dans cette section. Nous allons donc nous intéresser aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs en présence de solvants plus ou moins sélectifs.

En solution dans des solvants sélectifs, pour lesquels un des blocs du copolymère présente une affinité particulière, les copolymères à blocs peuvent alors s'associer sous la forme de micelles en solution diluée, ou bien sous la forme de cristaux liquides lyotropes à concentration élevée.

Lorsque l'on utilise un solvant non sélectif, le comportement de phase attendu peut être déduit de celui du copolymère pur en utilisant "*l'approximation de la dilution*" qui fait intervenir la notion de χ_{eff} ($\chi_{\text{eff}} = \chi\Phi$ où Φ est la fraction volumique du copolymère dans le solvant).

2.1 CRITERES DE SELECTIVITE D'UN SOLVANT VIS-A-VIS D'UN POLYMERE

L'affinité relative d'un solvant pour chacun des blocs est gouvernée par le paramètre d'interaction polymère-solvant χ_{P-S} définie par :

$$\chi_{P-S} = V_m [(\delta_{Pd} - \delta_{Sd})^2 + (\delta_{Pp} - \delta_{Sp})^2] / RT$$

Avec : V_m , le volume molaire du solvant (en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) ; R , la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ cm}^3.\text{MPa}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ; T , la température (en K) et δ_{Sp} et δ_{Sd} , δ_{Pp} δ_{Pd} , sont respectivement les paramètres polaires et dispersifs de solubilité du solvant et du polymère (en MPa). D'après Flory-Huggins, le critère de miscibilité entre un polymère et un solvant est $\chi_{P-S} < 0,5$.

Pour un copolymère à blocs, un solvant peut être respectivement neutre ou sélectif selon que son affinité pour les différents blocs est équivalente ou différente. Cette sélectivité du solvant peut avoir un effet sur les morphologies.

Nous présenterons dans la partie suivante les différents types d'organisation observée en fonction de la nature du solvant et des concentrations étudiées.

2.2 MELANGE COPOLYMERE DIBLOC/ SOLVANT SELECTIF

Un solvant est dit sélectif lorsqu'il est bon solvant pour un bloc et non solvant pour l'autre bloc. Sa présence va entraîner une augmentation de la ségrégation des blocs. Dans le cas d'un copolymère dibloc AB en solution dans un solvant sélectif de l'un des blocs, différents régimes peuvent être définis selon la concentration en copolymère : dilué, semi-dilué (figure 1.6).

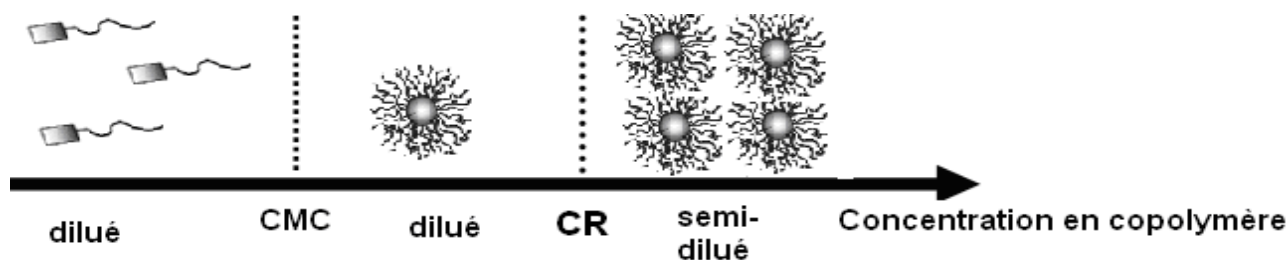


Figure 1.6: Organisation des molécules de copolymère dibloc dans un solvant sélectif en fonction de leur concentration.

(a) Régime dilué

Lorsque la concentration en copolymère est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC) (figure 1.6), les chaînes sont dispersées dans le solvant sélectif. Le bloc A, est miscible avec le solvant et le bloc B, immiscible, s'agrége sur lui-même. Au-dessus de la CMC, le copolymère s'associe pour former des micelles. L'agrégation de ce type de copolymères diblocs est très analogue à la micellisation observée pour des solutions de surfactants. Il est bien connu qu'ils forment dans des solvants sélectifs des agrégats sphériques avec un cœur compact, constitué du bloc immiscible, entouré d'une couronne formé par le bloc miscible. Les micelles sont caractérisées par leur taille et leur forme.

La taille des micelles dépend fortement de la longueur des blocs du copolymère. En effet, il existe une relation linéaire liant, le nombre d'agrégation Z , c'est-à-dire le nombre de copolymères à blocs dans une micelle, au degré de polymérisation du bloc insoluble N_A [Forster, 2003]. Ces résultats expérimentaux peuvent être traduits par la loi : $Z = Z_0 \times N_A^\alpha \times N_B^{-\beta}$ ou $\alpha = 2$ et $\beta = 0,8$. Et dans ce cas, Z_0 dépend principalement de l'enthalpie de mélange entre le bloc A insoluble du polymère et le solvant. L'équation précédente permet de décrire la formation des micelles, pour les copolymères diblocs [Qin, 1994] et triblocs, mais aussi, pour les tensioactifs cationiques, anioniques et non ioniques. Le diamètre des micelles, qui peut être estimé à partir du nombre d'agrégation Z , pourra par conséquent être déterminé via les degrés de polymérisation N_A et N_B des blocs A et B.

Classiquement, la forme des micelles est gouvernée par la taille de la partie hydrophobe par rapport à celle de la partie hydrophile. Ceci détermine la courbure de l'interface hydrophobe / hydrophile. Pour déterminer la structure prise lors de l'auto assemblage on utilise "*paramètre d'empilement*" développé par Israelachvili et ses collaborateurs en 1976 [Israelachvili, 1976]. Ceci est illustré sur la figure 1.7 dans le cas d'une série de copolymères à blocs poly(butadiène)-poly(oxyéthylène) PB-PEO dans l'eau pour laquelle la variation du rapport bloc hydrophile/hydrophobe conduit au passage des

micelles sphériques (64% de PEO), aux cylindriques (55% de PEO) et finalement aux vésicules (38% de PEO) [Forster, 2003].

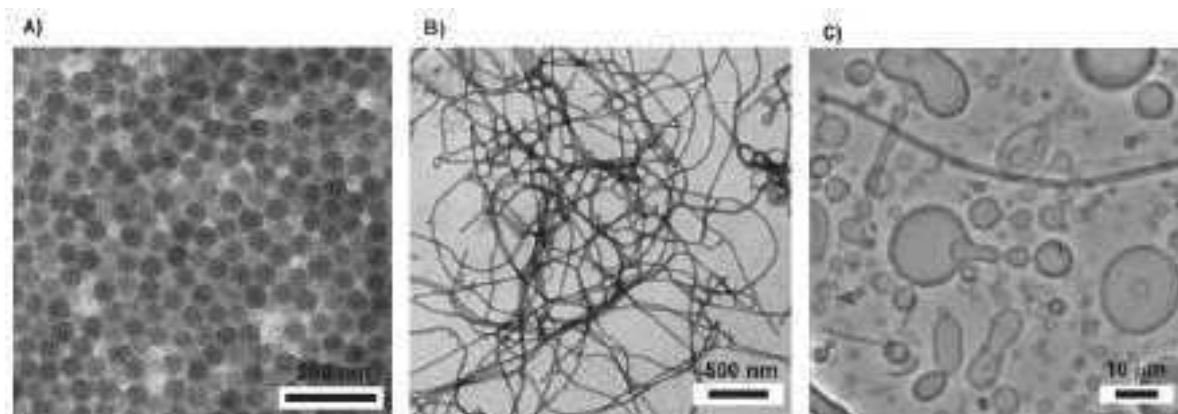


Figure 1.7: Microscopie électronique à transmission (A et B) et micrographie optique (C): (A) micelles sphériques (PB₂₀₂-PEO₃₆₀), (B) micelles cylindriques (PB₁₂₅-PEO₁₅₅), (C) vésicules (PB₄₀-PEO₂₅) des différentes formes obtenues pour une série de copolymères diblocs PB-PEO à différentes compositions dans l'eau [Forster, 2003].

(b) Régime semi dilué $C > CR$

Si la concentration en copolymère devient plus importante que la concentration de recouvrement CR (la concentration pour laquelle la somme des volumes des domaines occupés par les micelles est approximativement égale au volume totale de la solution) la solution passe d'un régime dilué à un régime semi dilué. Les micelles s'organisent en structures fortement ordonnées. Plus la concentration sera élevée, plus le comportement des systèmes se rapprochera de celui des copolymères en masse. Le diagramme de phase diffère cependant de celui d'un copolymère à bloc en masse car le solvant se répartit de façon très inhomogène sur les blocs. Pour des concentrations très élevées, les copolymères à blocs forment des phases cristallines liquides lyotropes. Ce phénomène est causé par l'addition d'un solvant sélectif à un des blocs du copolymère, ce qui modifie le ratio entre les blocs en augmentant la quantité relative d'un bloc par rapport à l'autre. Un des blocs étant gonflé par le solvant, la courbure de l'interface séparant les blocs est modifiée, et par conséquent la géométrie de la structure auto-assemblée ne sera plus la même. La figure 1.8 montre l'exemple d'un PB-PEO dans une solution aqueuse présentant diverses morphologies en fonction de la fraction massique de copolymère dans le solvant.

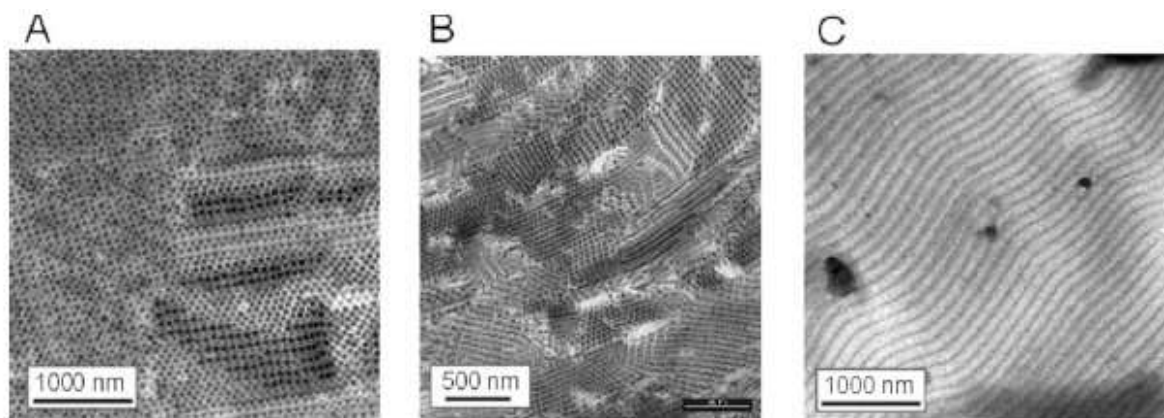


Figure 1.8: Microscopie électronique à transmission de phases cristallines liquides lyotropes de solution de copolymère à bloc (PB-PEO; $M_n = 27\,000$ g/mol et $\Phi_{PB} = 0,476$) en fonction de la fraction massique de copolymère (w); (A) structure cubique ($w = 0,4$), (B) hexagonal ($w = 0,5$), (C) lamellaire ($w = 0,8$) [Forster, 2003].

2.3 MELANGE COPOLYMERE DIBLOC/ SOLVANT NON SELECTIF

Un solvant est dit non sélectif lorsqu'il montre la même affinité pour chacun des blocs. Le solvant est réparti de façon homogène au sein des blocs, il n'y a pas de modification de la courbure de l'interface qui pourrait induire une transition de structure. Comme dans le copolymère à bloc, ce sont les interactions entre les blocs qui vont continuer de gouverner le comportement du mélange. Le solvant non sélectif n'entraîne pas la micellisation des copolymères à blocs et le système est désordonné sur une large gamme de composition. Toutefois, on se trouve comme dans le cas des solvants sélectifs avec l'existence de mésophases lyotropes lorsque la concentration augmente.

En régime semi dilué, le comportement de phase d'une solution suit cette fois-ci "*l'approximation de la dilution*" introduit par Helfand et Tagami [Helfand, 1972] (approximation d'une répartition homogène du solvant sur les différentes parties des copolymères à blocs) : c'est-à-dire que pour chaque composition ϕ du copolymère, la position de la transition ordre-désordre et des transitions ordre-ordre et les différentes morphologies structurales des mésophases lyotropes peuvent être déterminées à partir du diagramme de phases du copolymère pur en remplaçant $(\chi_{AB} N)$ par $(\chi_{eff} N)$ où $\chi_{eff} = \Phi \cdot \chi_{AB}$ avec Φ est la fraction volumique (concentration) du copolymère dans le solvant. La présence du solvant va provoquer une diminution des températures de transition en diminuant le paramètre d'interaction effectif. La transition ordre-désordre et la phase désordonnée sont accessibles plus facilement.

En solutions semi diluées, Fredrickson et Leibler [Fredrickson, 1988] démontrent que le gonflement des chaînes ne peut pas être ignoré et le solvant n'est pas reparti de façon homogène sur les blocs (donc l'approche classique qui introduit l'idée de "*l'approximation de la dilution*" n'est pas très correcte surtout pour des concentrations importantes en copolymère) mais il va se mettre à l'interface entre les deux blocs pour diminuer les interactions entre les deux blocs. De la Cruz [De la Cruz, 1989] ainsi que Fredrickson et Leibler [Fredrickson, 1988] ont donc donné une autre expression pour la transition ordre-désordre: $(\Phi^{1,61} \times \chi_{AB} \times N) T_{OD} = f(\varphi)$.

3 CAS DES FILMS MINCES DE COPOLYMERE A BLOCS

3.1 ASPECTS THERMODYNAMIQUES DES FILMS MINCES

Au niveau des interfaces, les propriétés d'un polymère peuvent être différentes de celles relatives à son volume. Dans le cas général, ces régions interfaciales aux propriétés modifiées ne font, au plus, que quelques distances moléculaires et l'effet induit sur le volume du matériau est négligeable. Dans le cas des films minces de polymères (de la dizaine à la centaine de nanomètres) déposés sur un substrat solide, les surfaces et les interfaces sont appelées à jouer un rôle important compte tenu du rapport surface sur volume très élevé. Par exemple on constate qu'un film de polymère mince possède des propriétés thermophysiques (Tg, coefficient d'expansion thermique...) souvent différentes de celles d'un matériau massif [Keddie, 1994a], [Keddie, 1994b], [De Maggio, 1996], [Jean, 1997], [Tanaka, 1996], [Mayes, 1993]. Plus directement en lien avec ce qui nous concerne, il est également connu que confinés en films minces au contact d'une surface, le copolymère à bloc à l'état solide présente des comportements spécifiques en termes d'orientation et d'organisation des domaines. Les facteurs qui vont gouverner l'orientation et l'organisation des copolymères à blocs dans ce cas sont les interactions interfaciales et la commensurabilité. Afin d'illustrer ceci, nous nous intéressons plus particulièrement aux morphologies lamellaires et cylindriques.

(a) Morphologie lamellaire

Même si la structure lamellaire n'est pas l'objet de ce travail, il est intéressant de regarder et de comprendre le comportement des systèmes lamellaires qui ont été abondamment étudiés dans la littérature.

- Cas d'une surface qui présente une affinité particulière pour l'un des blocs

Une première vision simple fait intervenir l'affinité particulière d'un des blocs pour une surface et différencie les films dont l'épaisseur est supérieure ou inférieure à la période naturelle du copolymère à bloc (figure 1.9).

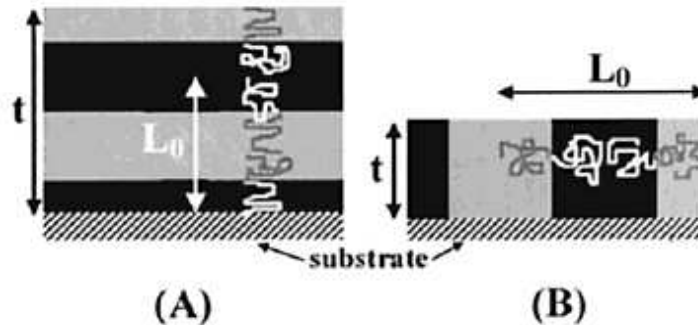


Figure 1.9: Représentation schématique de la morphologie du film d'un copolymère symétrique obtenue en fonction de l'épaisseur t . (A) Pour des films d'épaisseur $t > L_0$, (B) pour des films d'épaisseur $t < L_0$, [Fasolka, 2000].

- **Pour les films ($t > L_0$)** (figure 1.9a), l'affinité préférentielle de l'un des blocs pour la surface conduit à une ségrégation de ce bloc à la surface (surface libre ou interface film/substrat). Ceci conduit alors à un alignement parallèle des lamelles au substrat. Toutefois, seuls des films dont l'épaisseur est un multiple d'un nombre entier de la période lamellaire peuvent être formés (l'épaisseur est alors commensurable avec la période naturelle du copolymère à bloc). En cas d'incompatibilité (incommensurabilité) entre l'épaisseur initiale du film et un multiple de l'espacement naturel, une restructuration de l'épaisseur se produit et il se forme sur le film des îles ou des trous.
- **Pour les films ($t < L_0$)** (figure 1.9b), l'épaisseur du film est naturellement incommensurable avec la période de copolymère, les lamelles s'orientent perpendiculairement à la surface (l'état le plus stable thermodynamiquement). Si l'interaction est forte entre l'un des blocs et la surface, celle-ci peut provoquer une modification de l'organisation des copolymères au voisinage de la surface par rapport à celle du volume et donc on observe une forte distorsion de morphologies (figure 1.10) [Pereira, 1999].

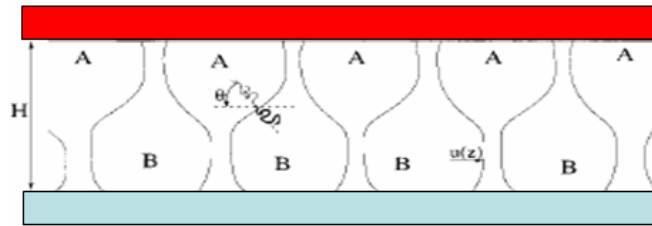


Figure 1.10: Distorsion de lamelles orientées perpendiculairement à la surface car le bloc A présente une affinité pour la surface rouge [Pereira, 1999].

En générale, ce sont les films d'épaisseur $t > L_0$ qui sont étudiés. Par exemple, Fasolka *et al.* [Fasolka, 2000] pour une série de copolymères à poly(styrène)-poly(méthacrylate de n-alkyle) ont observés un alignement parallèle des lamelles pour des films d'épaisseur $t > L_0$. Pour des films d'épaisseur $t = 0,5L_0$, les lamelles s'orientent perpendiculairement à la surface.

Russell et son équipe quant à eux montrent que lorsqu'on dépose un film de PS-PMMA symétrique ($M_n = 100\,900$ g/mol) sur un substrat de silicium qui a une affinité pour le bloc polaire (PMMA), ce dernier se ségrège préférentiellement sur le substrat et cela résulte en un alignement parallèle des lamelles (figure 1.11) [Coulon, 1989].

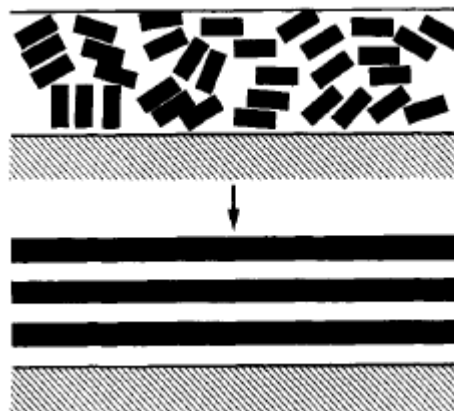


Figure 1.11: Représentation schématique de phénomène d'organisation des films de PS-PMMA symétrique ($M_n = 100\,900$ g/mol) en fonction de l'affinité de la surface pour l'un des blocs. Le substrat de silicium présente une affinité préférentielle pour le PMMA (blanc) par rapport au PS (noir): le PMMA se met à l'interface polymère/substrat, ceci conduit à une orientation parallèle des lamelles [Coulon, 1989].

- Cas d'une surface neutre

Afin d'obtenir des domaines orientés normalement à la surface, une méthode consiste à neutraliser la surface du substrat, c'est-à-dire que la surface du substrat présente la même énergie d'interaction avec les deux blocs, dans ce cas la commensurabilité n'a plus d'effet. Pour ce faire plusieurs la réalisation de SAM (Self Assembled Monolayer) et le dépôt de copolymères statistiques ont particulièrement été étudiés.

Le greffage ou l'adsorption d'une couche d'interface (SAM: Self Assembled Monolayer) permet de modifier directement les propriétés de surface (figure 1.12). L'utilisation de SAM est potentiellement intéressante puisque le greffage ou l'adsorption d'une couche organique permet de neutraliser un grand nombre de surface.

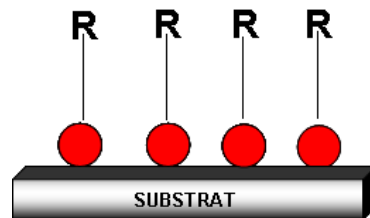


Figure 1.12: Représentation du SAM: une monocouche des molécules amphiphiles est greffée sur le substrat.

Sohn et son équipe [Sohn, 2002], dans le cas de PS-PMMA symétrique ($M_n = 51\,000$ g/mol), montrent qu'en greffant une couche de 3-(*p*-méthoxyphényle)propyltrichlorosilane (MPTS) sur le substrat de silicium, on peut passer d'une orientation parallèle des lamelles à une orientation perpendiculaire des lamelles. Il faut noter que cette orientation perpendiculaire ne peut pas se propager dans toute l'épaisseur du film pour arriver à l'interface air/polymère. En effet, comme le montre la figure 1.13b, les lamelles de PS s'orientent parallèlement au voisinage de la surface compte tenu de l'affinité préférentielle du PS pour l'interface.

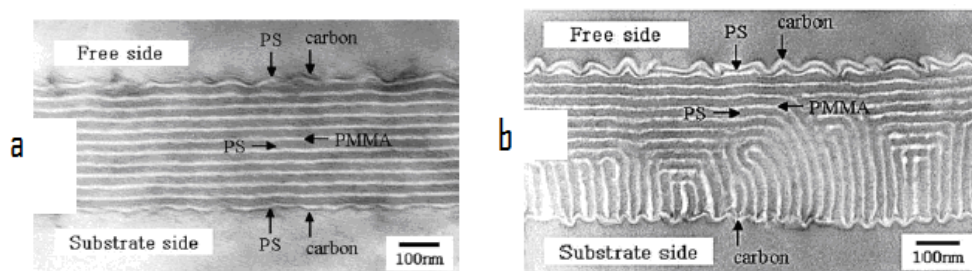


Figure 1.13: Vue de coupe MET d'un film de PS-PMMA symétrique ($M_n = 51\,000$ g/mol). (a) Substrat non neutralisé: orientation parallèle des lamelles (épaisseur du film = $12,5 L_0$ avec $L_0 = 30$ nm), (b) neutralisation de substrat avec une couche de MPTS: orientation perpendiculaire des lamelles au voisinage de substrat (épaisseur du film = $13,4 L_0$) [Sohn, 2002].

La deuxième approche visant à neutraliser les surfaces consiste à employer des chaînes de copolymères statistiques (A-*stat*-B) pour écranter les interactions des blocs avec le substrat. Ces chaînes permettent de développer une tension interfaciale voisine entre le substrat et les deux blocs du copolymère A et B [Huang, 1998b]. Cependant cette technique

n'est utilisable que lorsque les deux blocs du copolymère sont synthétisés par la même technique de polymérisation (cas du PS-PMMA par exemple).

Une étude réalisée par Kellogg *et al.* montre que pour des films minces de PS-PMMA symétrique ($M_n = 100\,000$ g/mol), la fixation des chaînes de copolymère statistique de PS et de PMMA sur le substrat conduit à un alignement perpendiculaire des lamelles [Kellogg, 1996].

Dans certains cas particuliers, une morphologie hybride peut se produire, Huang *et al.* par exemple, dans le cas de PS-PMMA symétrique ($M_n = 50\,000$ g/mol) et pour une surface neutre, ont montré que l'interface libre (polymère/air) peut avoir une affinité particulière pour le bloc polystyrène, ce qui aura pour effet d'orienter les lamelles du PS au voisinage de la surface parallèlement au substrat tandis que les autres lamelles (PS et PMMA) (dans le *bulk*) s'orientent perpendiculairement au substrat (figure 1.14) [Huang, 2000].



Figure 1.14: Représentation schématique de la structure du film de PS-PMMA symétrique ($M_n = 50\,000$ g/mol) obtenue lorsque l'un des blocs présente une affinité pour l'interface air/polymère, coexistence des lamelles parallèles et perpendiculaires [Huang, 2000].

Xu *et al.* [Xu, 2005] ont étudié le cas des films de PS-PMMA symétrique ($M_n = 71\,900$ g/mol). Sur un substrat de silicium et pour faire varier la sélectivité de la surface vis-à-vis des blocs PS et PMMA, ils greffent une couche de PS-*stat*-PMMA à différentes compositions. L'utilisation d'un copolymère statistique de fraction massique en PS de 0,58 permet de neutraliser la surface et d'obtenir des orientations perpendiculaires des lamelles, au voisinage de la surface du substrat. Cependant cette orientation ne persiste que sur quelques périodes à partir de l'interface (figure 1.15a). Ces auteurs ont démontré que c'est la neutralisation qui est à l'origine de cette orientation perpendiculaire car si le substrat est traité avec un copolymère statistique (PS/PMMA 70/30), alors une orientation parallèle est observée.

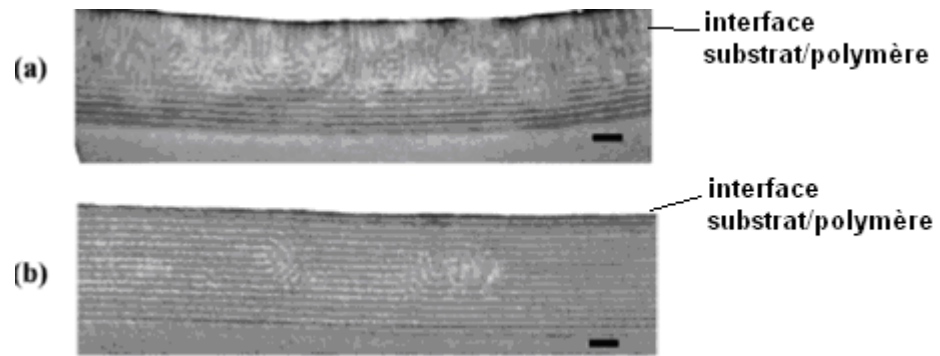


Figure 1.15: Vue de coupe MET des films de PS-PMMA symétrique ($M_n = 71\,900$ g/mol). (a) substrat recouvert d'une couche de copolymère statistique PS/PMMA 58/42 (substrat neutre) et $e = 400$ nm (b) substrat recouvert d'une couche de copolymère statistique PS /PMMA 70/30, et $e = 430$ nm. [Xu, 2005].

- Cas particulier d'une surface hétérogène:

Lorsqu'on travaille avec une surface hétérogène, le copolymère à bloc s'adapte à cette hétérogénéité de surface en formant des régions avec des orientations et des morphologies différentes. Heier et son équipe ont étudié ce phénomène dans le cas de copolymère dibloc symétrique (PS-P2VP) déposés sur un substrat d'or modifié avec des régions fonctionnalisées OH (forte énergie de surface) et d'autres régions fonctionnalisées CH_3 (faible énergie de surface). Comme le montre la figure 1.16, les lamelles qui sont présentes dans les régions fonctionnalisées CH_3 (neutre) s'orientent perpendiculairement au substrat, au contraire, les lamelles qui existent dans les régions avec une fonction OH, s'orientent parallèlement au substrat [Heier, 1997].

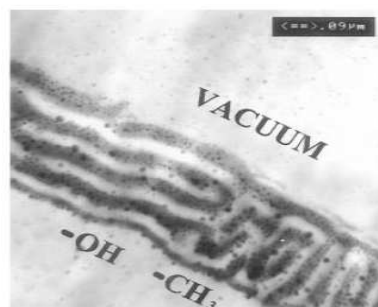


Figure 1.16: Vue de coupe MET d'un film de PS-P2VP symétrique (épaisseur du film = 300 nm = $4,3 L_0$). [Heier, 1997].

(b) Morphologie cylindrique

L'étude du comportement des morphologies cylindriques dans le cas d'un film mince est plus complexe que celle des lamelles. L'interaction préférentielle de la surface pour l'un des blocs peut conduire à une orientation particulière des domaines mais également à une distorsion importante de la morphologie cylindrique si l'intensité de cette interaction est suffisamment forte. La nature du bloc (minoritaire ou majoritaire) qui développe cette interaction spécifique va également conditionner le type de morphologie obtenue.

Horvat *et al.* [Horvat, 2004] font appel à la notion du champ de surface (ϵ_M) pour exprimer l'interaction entre l'interface et les blocs avec:

$$\epsilon_M = \epsilon_{AM} - \epsilon_{BM}$$

ϵ_M , est une grandeur qui caractérise la force du champ de surface (en kJ/mol) où ϵ_{AM} , ϵ_{BM} sont les paramètres d'interaction entre l'interface et les blocs A et B respectivement. Ce paramètre peut être relié au paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ . Ces auteurs ont établi un diagramme de phase théorique permettant de définir l'influence du confinement en film mince de copolymères à blocs formant une phase cylindrique hexagonale dans le volume, en fonction de l'intensité du champ de surface (ϵ_M) et de l'épaisseur. La figure 1.17 montre un cas particulier pour une épaisseur (H) égale à la distance répétitive périodique. Une forte distorsion de la morphologie cylindrique est observée pour les valeurs élevées du champ de surface. Pour un champ de surface $\epsilon_M = 7$ par exemple une morphologie lamellaire (L) se forme car la surface présente une grande affinité pour le bloc majoritaire. Pour $\epsilon_M = 6$, on trouve une phase lamellaire perforée (PL), $\epsilon_M = 5$ des cylindres du bloc minoritaire se forment parallèlement à la surface ($C_{//}$). Pour $\epsilon_M = 3$, la surface apparaît neutre. A $\epsilon_M = 0$ et pour des raisons purement entropiques, la surface est préférentiellement sélective pour le bloc minoritaire [Huinink, 2000]. Il faut noter que ce modèle ne prend pas en compte dans le calcul de ϵ_M , la fraction de A et B et les cylindres s'orientent perpendiculairement à la surface ($C_{\perp}$). Pour $1 < \epsilon_M < 2$ on obtient une phase désordonnée. Enfin, pour $\epsilon_M < 1$, la surface présente une affinité particulière pour le bloc minoritaire, ce qui conduit à une ségrégation du bloc à la surface et donc la formation d'une couche de mouillage qui recouvre toute la surface du film (W).

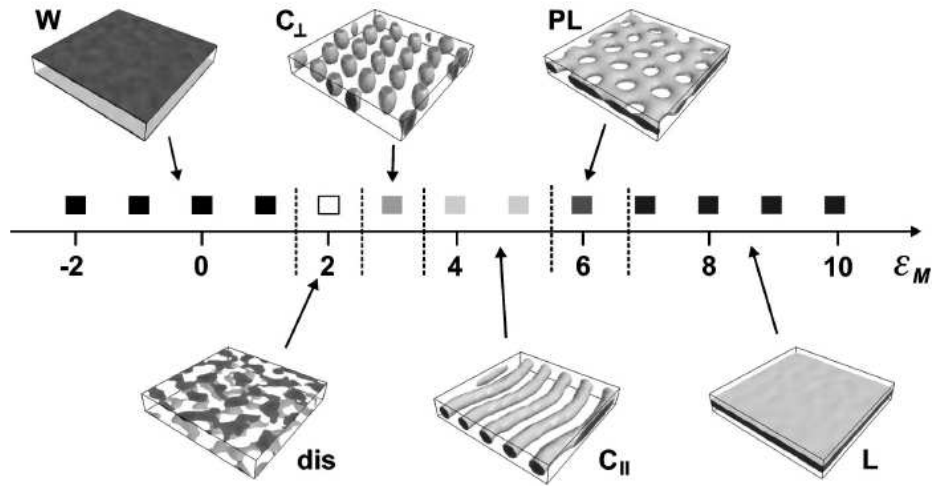


Figure 1.17: Morphologies obtenues pour un copolymère à bloc confiné en film mince en fonction de l'intensité du champ de surface (ϵ_M) pour une épaisseur donnée ($H = L_0$) [Horvat, 2004].

Les distortions de morphologie, modélisées par Horvat *et al.* dans le cas de forts champs de surface, ont été observées expérimentalement, souvent dans le cas de films minces où l'influence du champ de surface est ressentie sur toute l'épaisseur du film. Radzilowski et ses collaborateurs ont étudié expérimentalement le cas de PS-PB (le film est recuit sous vide à 125°C sur sous vide, une grille métallique (en cuivre) est utilisée comme support du film et induit une forte tension de surface) et ont montré qu'on peut avoir des transitions de phase qui conduisent à des différentes morphologies (morphologies sphérique et lamellaire perforée) [Radzilowski, 1996].

Le cas où le champ de surface est suffisant pour induire une orientation préférentielle, mais pas pour provoquer une distortion de la morphologie a été observé expérimentalement à de nombreuses reprises. Dans ce cas, la commensurabilité entre la période de copolymère et l'épaisseur du film joue, comme dans le cas des morphologies lamellaires, un rôle primordial. Van Dijk et van den Berg [Van Dijk, 1995] ont étudié l'effet de la commensurabilité sur la formation des mésophases cylindriques au sein de films minces d'un copolymère tribloc poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène) PS-PB-PS ($\Phi_{PS} = 0,24$) déposés sur un substrat de silicium et ont démontré que l'orientation des cylindres de polystyrène PS dépend de l'épaisseur du film. La direction parallèle est obtenue pour des valeurs spécifiques de l'épaisseur (un multiple de l'espacement naturel ($L_0 = 31,1$ nm)) (figure 1.18a). Par contre, pour les films d'épaisseur inférieure à la taille de deux unités répétitives, l'orientation adoptée par les cylindres est perpendiculaire à la surface (figure 1.18b). Si l'épaisseur moyenne du film n'est pas un multiple de la distance répétitive et si l'on confère suffisamment de mobilité aux chaînes polymère (recuit thermique par exemple), des variations locales de l'épaisseur du

film se développent conduisant à la formation de régions épaisses et fines (décrit dans la littérature par des images variées ; collines, vallées, îlots et terrasses). Dans ces cas les régions épaisses sont d'une épaisseur égale à un nombre entier de fois la taille d'une unité répétitive et les domaines seront parallèles à la surface. Dans les régions moins épaisses ils seront perpendiculaires.

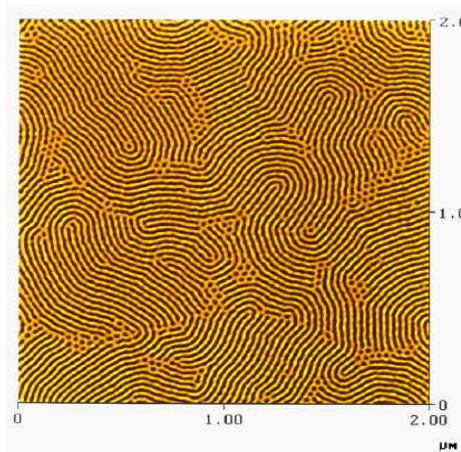


Figure 1.18a : Image AFM d'un film ($e = 140$ nm) de PS-PB-PS ($\Phi_{PS} = 0,24$) après spin-coating et recuit thermique à 115°C pendant 96 heures [Van Dijk, 1995].

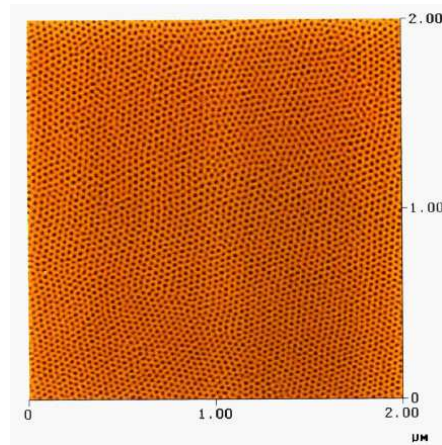


Figure 1.18b : Image AFM d'un film ($e = 42$ nm) de PS-PB-PS ($\Phi_{PS} = 0,24$) après spin-coating et recuit thermique à 115°C pendant 96 heures [Van Dijk, 1995].

Une étude a été réalisée par Harrison *et al.* sur un copolymère de type PS-PB ($M_n = 47\,000$ g/mol, $\Phi_{PB} = 0,22$) déposé sur un substrat de silicium lors d'un recuit thermique à 130°C . Après recuit, l'épaisseur du film s'adapte et forme des « collines » (avec 3 couches de cylindres (figure 1.19a)), aux bords des « collines » ils observent des nouvelles morphologies qu'ils interprètent comme des phases sphérique et lamellaire perforée (PL) (figure 1.19b), [Harrison, 1998].

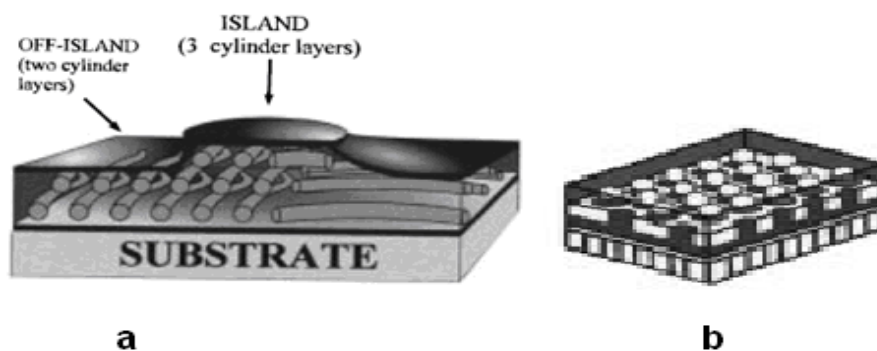


Figure 1.19: (a) Formation des « collines » lors du recuit thermique (avec une épaisseur de 3 couches de cylindres), (b) morphologies sphérique (au dessus) et lamellaire perforée près de l'interface [Harrison, 1998].

Enfin des surfaces neutres développant des structures cylindriques orientées perpendiculairement à la surface sont expérimentalement obtenues par passivation du silicium (cas du PS-PMMA par exemple [Xu, 01]), par greffage de SAM (cas de PS-PMMA [Niemz, 2006]) ou bien par l'utilisation de chaînes de copolymère statistique [Aissou, 2007], [Xu, 01] (figure 1.20). Cette dernière technique n'est utilisable que lorsque les deux blocs sont synthétisés par la même méthode de synthèse (par exemple le cas de PS-PMMA le plus étudié dans la littérature).

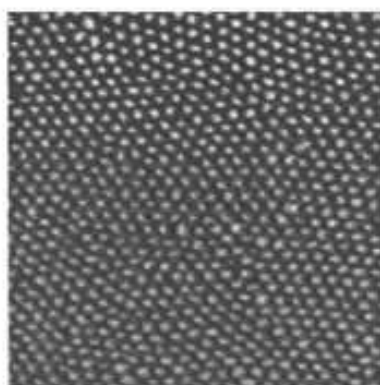


Figure 1.20: Image AFM d'un film ($e = 30$ nm) de PS-PMMA ($M_n = 83\,000$ g/mol, $\Phi_{\text{PMMA}} = 0,30$) déposé sur un substrat recouvert d'une couche de copolymère statistique PS/PMMA 58/42 après spin-coating et recuit thermique à 170°C pendant 48 heures ($1\,\mu\text{m} \times 1\,\mu\text{m}$) [Xu, 01].

3.2 CONTROLE DE L'ORGANISATION DES FILMS

Au cours de la partie précédente, nous avons étudié les aspects thermodynamiques du comportement des copolymères à blocs confinés en film mince. Nous avons montré que l'intensité du champ de surface et l'épaisseur du film conditionnent l'organisation et l'orientation des copolymères à blocs dans l'état de plus grande stabilité thermodynamique. Ceci constitue toutefois un état idéal. En pratique, pour atteindre cet état final thermodynamiquement stable à partir d'un état initial donné (milieu désordonné homogène ou bien micro-séparé désordonné), le système s'organise en une succession d'étapes, conduisant à des états intermédiaires métastables. Si la cinétique de ce phénomène est lente alors le système peut être figé dans un état intermédiaire qui n'est pas l'état de plus grande stabilité thermodynamique. C'est qui est obtenue en pratique après spin-coating où le système est figé lors de l'évaporation rapide du solvant. Il est toutefois possible de contrôler l'organisation des films lors de la mise en œuvre ou grâce à des post-traitements.

Dans cette partie nous présentons d'abord l'état de l'art sur les méthodes le plus utilisées pour contrôler l'organisation des copolymères à blocs confinés en films minces. Ensuite nous étudierons les différentes étapes des mécanismes d'organisation qui ont été proposés.

3.2.1 ETAT DE L'ART DES METHODES UTILISEES

3.2.1.1 Lors de la mise en œuvre des films

Le contrôle de l'organisation peut se réaliser pendant le spin-coating. Une étude réalisée par Ho *et al.* sur des copolymères de type PS-PLLA montre que l'organisation structurale pendant le spin-coating dépend de plusieurs paramètres comme la nature du solvant utilisé pour faire le dépôt et la masse molaire du copolymère dibloc utilisé.

En effet, des films de copolymères de PS-PLA (53 900 g/mol ; $\Phi_{PLA} = 0,25$) sont préparés par spin-coating avec des différents solvants (chlorobenzène, THF et benzène). Le niveau d'organisation optimal est obtenu avec le chlorobenzène et est attribué à la grande vitesse d'évaporation du THF et de benzène (figure 1.21).

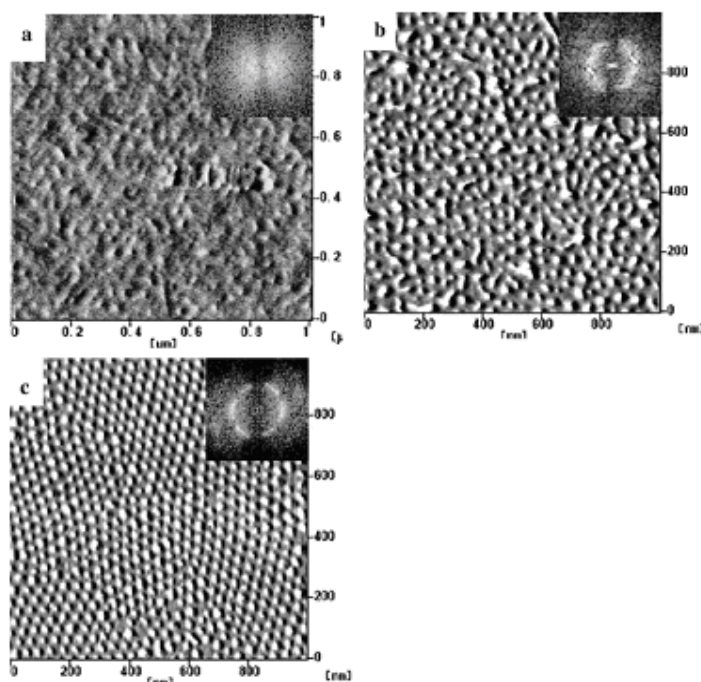


Figure 1.21: Images AFM des films de PS-PLA (53 900 g/mol ($\Phi_{PLA} = 0,25$)) préparés par spin-coating avec des différents solvants (a) THF (tension de vapeur à 20°C: 131,5 mmHg); (b) benzène (tension de vapeur à 20°C: 70 mmHg); (c) chlorobenzène (tension de vapeur à 20°C : 12 mmHg [Ho, 2005]).

Pour des copolymères de faible masse molaire, la structure obtenue est désordonnée. En travaillant avec des copolymères de masse molaire 53 900 g/mol (figure 1.22a), une amélioration de l'organisation du réseau est obtenue. Pour des masses molaires supérieures

(>53 900 g/mol) la mobilité des chaînes diminue, affecte l'organisation de réseau et conduit à une structure non organisée [Ho, 2005].

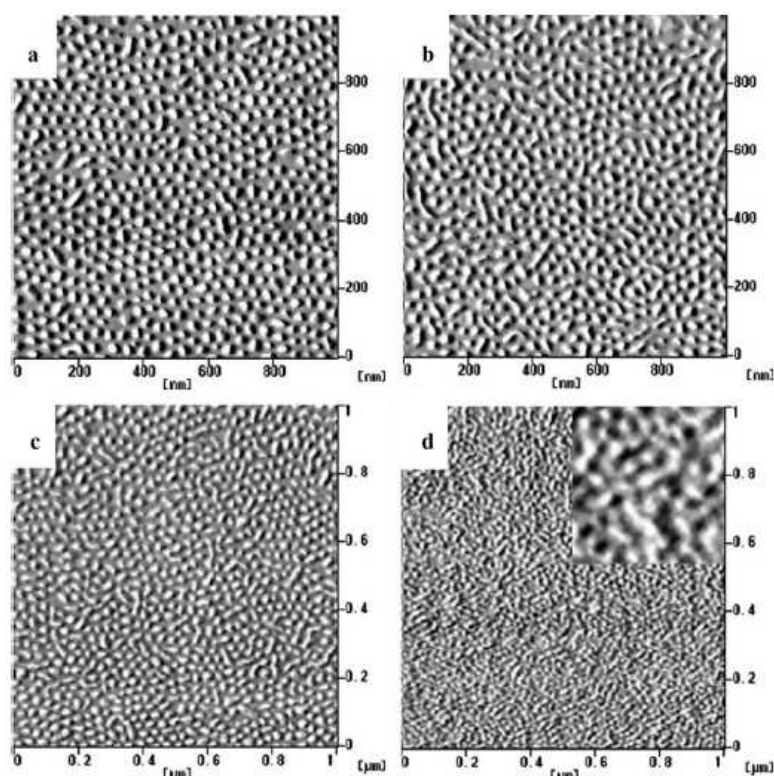


Figure 1.22: Images AFM des différents films préparés après spin-coating de différents PS-PLA à partir d'une solution dans le chlorobenzène. (a) $M_n = 53\,900$ g/mol, (b) $43\,400$ g/mol (c) $30\,900$ g/mol et (d) $14\,800$ g/mol. [Ho, 2005].

Kim et Libera ont étudié le développement de la morphologie cylindrique dans le poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène) PS-PB-PS ($M_n = 112\,000$ g/mol, $\Phi_{PS} = 0,30$) en fonction de la vitesse d'évaporation du solvant lors du spin-coating (figure 1.23). Lorsque cette évaporation est rapide, la microstructure obtenue est typique d'une microséparation de phases pour laquelle l'ordre à grande échelle n'a pas pu s'établir. Une vitesse d'évaporation intermédiaire génère des cylindres de polystyrène PS arrangés hexagonalement dans une matrice de polybutadiène PB et dont l'axe principal est perpendiculaire au plan du film. Enfin lorsque l'évaporation est très lente, les cylindres sont tous alignés dans le plan du film [Kim, 1998a], [Kim, 1998b].

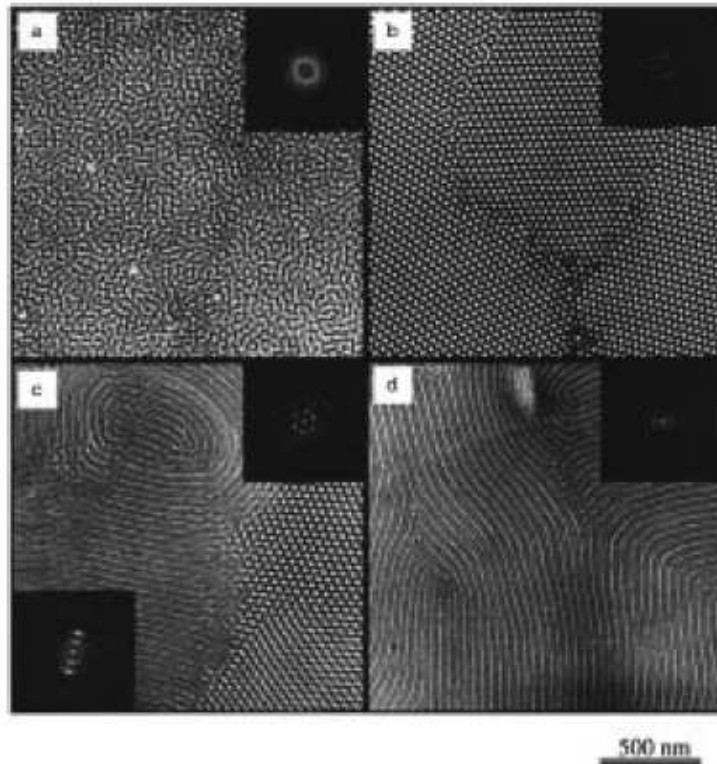


Figure 1.23: Images MET des films obtenus après spin-coating pour un copolymère de type PS-PB-PS ($M_n = 112\,000$ g/mol, $\Phi_{PS} = 0,30$) à partir d'une solution de toluène. (a) vitesse d'évaporation rapide (200 nL/s) (b) vitesse d'évaporation intermédiaire 5 nL/s (c) vitesse d'évaporation lente 1 nL/s (d) vitesse d'évaporation très lente 0.2 nL/s [Kim, 1998a].

Kimura *et al.* (PS-PB, $M_n = 42\,000$ g/mol ; $\Phi_{PS} = 0,32$) [Kimura, 2003] ont démontré également qu'une évaporation suffisamment lente du solvant conduit à des microdomaines cylindriques orientés parallèlement au substrat bien alignés et avec un ordre à grande échelle.

Enfin, Lin *et al.* ont décrit un moyen d'obtenir rapidement un film mince présentant une morphologie cylindrique orientée perpendiculairement à la surface à partir d'un copolymère dibloc poly(styrène)-poly(oxyéthylène) PS-PEO ($M_n = 90\,000$ g/mol, $\Phi_{PEO} = 0,35$) [Lin, 2002]. En effet, il apparaît qu'une évaporation rapide du solvant permet de contrôler l'orientation en bloquant les copolymères dans un état de non équilibre (image 1.24).

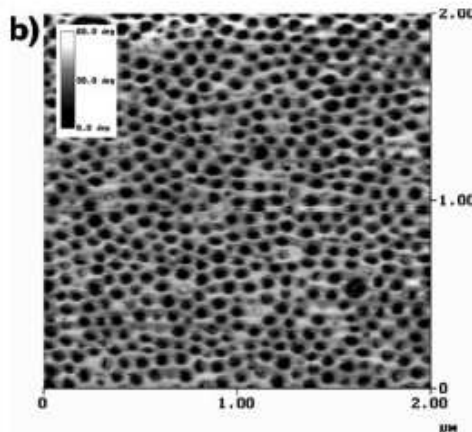


Figure 1.24: Image AFM d'un film de PS-PEO ($M_n = 90\,000$ g/mol, $\Phi_{\text{PEO}} = 0,35$) obtenu après spin-coating à partir d'une solution de benzène [Lin, 2002].

3.2.1.2 Lors de Post-traitements

L'organisation et l'orientation d'un copolymère à blocs peuvent être contrôlées sous l'effet de champs externes appliqués au système après dépôt par spin-coating (figure 1.25).

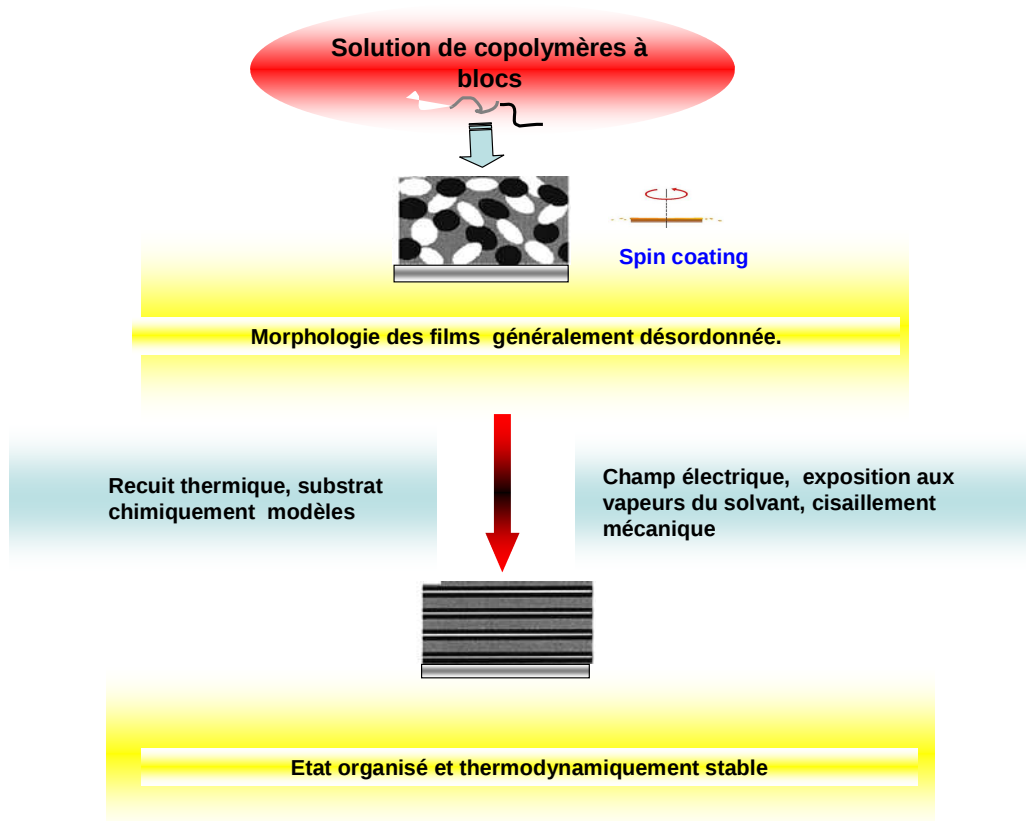
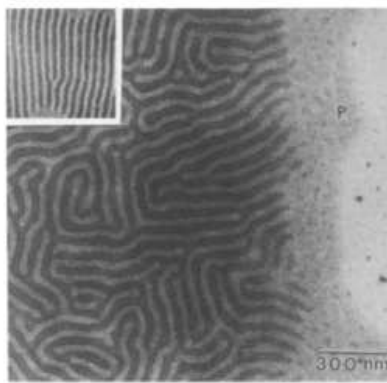
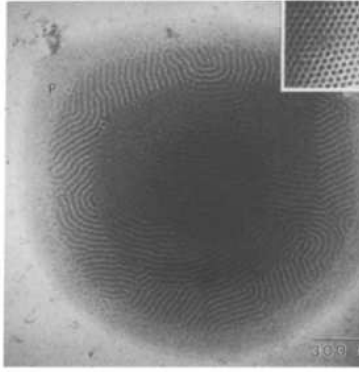
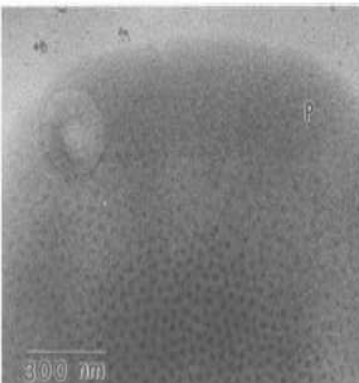


Figure 1.25: Schéma de principe illustrant les différentes techniques qui peuvent être mise en œuvre pour réorganiser le film de copolymères à blocs.

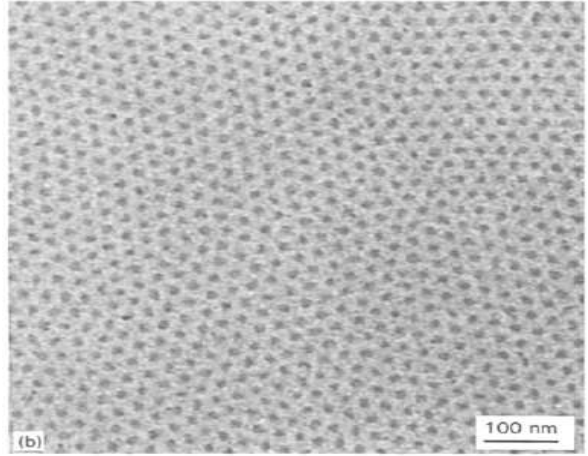
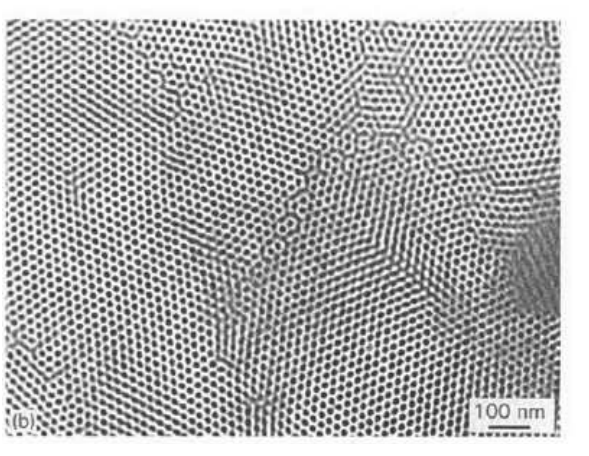
Les techniques employées dans ce but sont d'origines diverses et peuvent être de nature thermique, mécanique, électrique ou utiliser les interactions avec une surface. Les champs électriques [Thurn-Albrecht, 2000a], cisaillement [Laurer, 1999], les gradients de température [Bodycomb, 1999], la graphoépitaxie [Segalman, 2001], la cristallisation [Reiter, 1999], les substrats chimiquement modèles [Rockford, 1999] ont été étudiés largement dans la littérature. Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous limiterons aux cas des recuits thermiques et aux expositions aux vapeurs de solvants.

Recuit thermique

La méthode la plus connue pour élever l'ordre d'une structure de copolymère à blocs consiste à effectuer un recuit thermique du matériau. Ce traitement thermique permet aux chaînes du polymère de se relaxer et aux microdomaines de minimiser leurs énergies interfaciales. Par exemple, Henkee *et al.* ont mené une étude sur la morphologie des films minces en poly(styrène)-poly(butadiène) PS-PB et ont montré, par recuit thermique à 120°C, que ce copolymère s'organise en différentes morphologies lamellaire (1.26a), cylindrique (figure 1.26c) et sphérique (figure 1.26b) en fonction de la composition du copolymère [Henkee, 1988].

		
Figure 1.26a : image MEB d'un film de PS-PB ($M_n = 87\,300$ g/mol, $\Phi_{PB} = 0,55$) [Henkee, 1988].	Figure 1.26b: Image MEB d'un film de PS-PB ($M_n = 31\,200$ g/mol, $\Phi_{PB} = 0,32$) [Henkee, 1988].	Figure 1.26c: Image MEB d'un film de PS-PB ($M_n = 67\,500$ g/mol, $\Phi_{PB} = 0,18$) [Henkee, 1988].

Pour une série de copolymères analogues, Mansky *et al.* ont, de leur côté, généré pour un copolymère de type PS-PB par recuit à 110°C pendant 6 heures des structures pour lesquelles le composant minoritaire s'est aligné perpendiculairement au plan du film de façon sphérique (figure 1.27a) ou cylindrique hexagonale (figure 1.27b) [Mansky, 1995], [Mansky, 1996].

	
Figure 1.27a : Image MET d'un échantillon de PS-PB ($M_n = 75\,000$ g/mol, $\Phi_{PB} = 0,13$) [Mansky, 1995].	Figure 1.27b : Image MET d'un échantillon de PS-PB ($M_n = 33\,000$ g/mol, $\Phi_{PB} = 0,30$) [Mansky, 1995].

Une étude réalisée par Olayo-Valles *et al.* sur des copolymères de type PS-PLA montre une amélioration de l'organisation pour des températures comprises entre 110°C et 240°C [Olayo-Valles 2004] et [Olayo-Valles, 2005]. Dans cette étude, il est montré que l'efficacité des recuits dépend de la température (plus elle est élevée, plus la mobilité des chaînes est importante) et du temps de recuit (figures 1.28 et 1.29). Les conditions optimales de réorganisation dépendent également de la masse molaire du copolymère à blocs et de l'épaisseur du film (figure 1.30). En effet, la réorganisation entre en compétition avec des phénomènes de dégradation thermique de la phase PLA et de démouillage du film (tous deux favorisés par des températures de recuit élevées et de temps d'exposition longs).

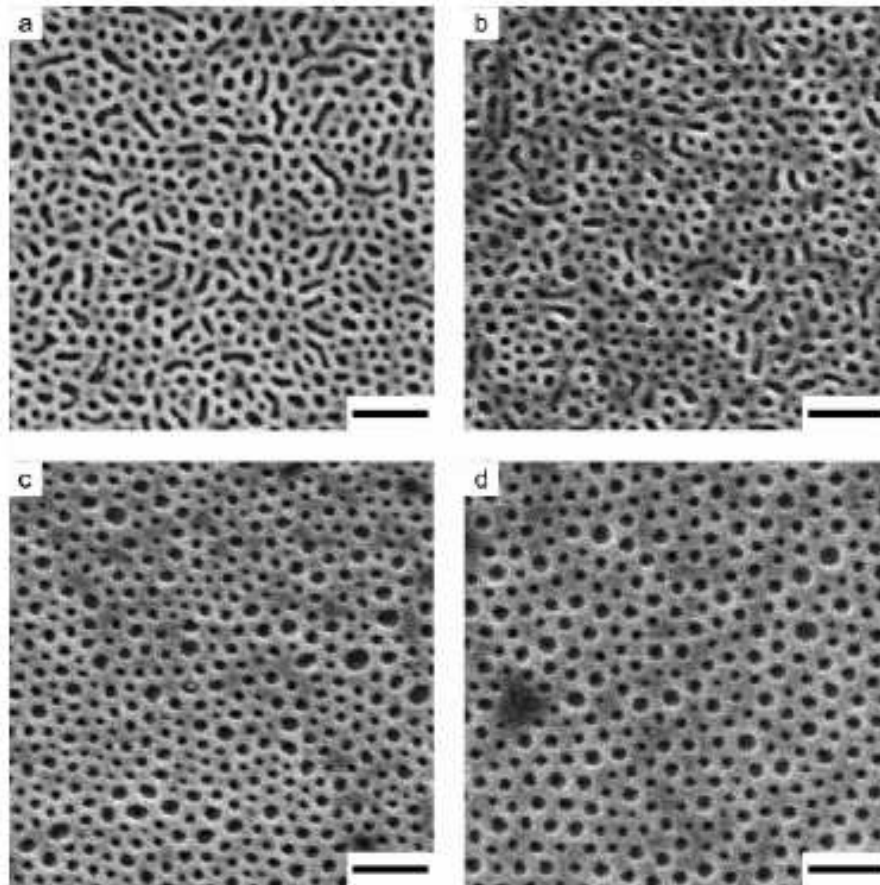


Figure 1.28: Images AFM (100 nm x 100 nm) obtenues à partir des films de PS-PLA ($M_n = 96\,000$ g/mol ; $\Phi_{PLA} = 0,36$) déposés sur un substrat puis recuit respectivement à : (a) 130°C (b) 170°C (c) 210°C (d) 240°C pendant 12 heures [Olayo-Valles 2005].

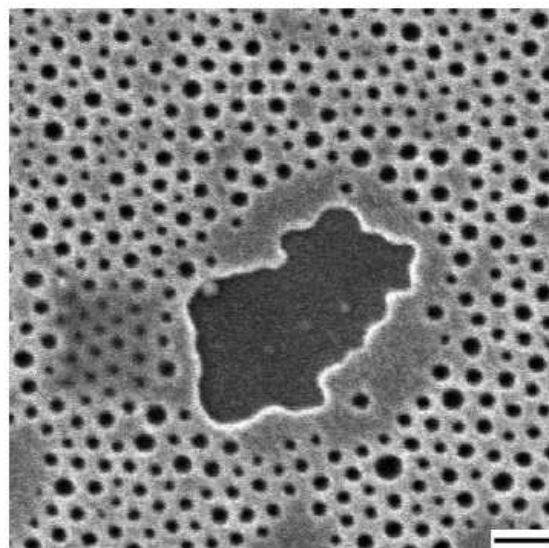


Figure 1.29: Image MEB obtenue à partir des films d'épaisseur 73 nm de PS-PLA ($M_n = 96\,000$ g/mol ; $\Phi_{PLA} = 0,36$) déposés sur un substrat puis recuit à 240°C pendant 12 heures (200 nm x 200nm) [Olayo-Valles 2005].

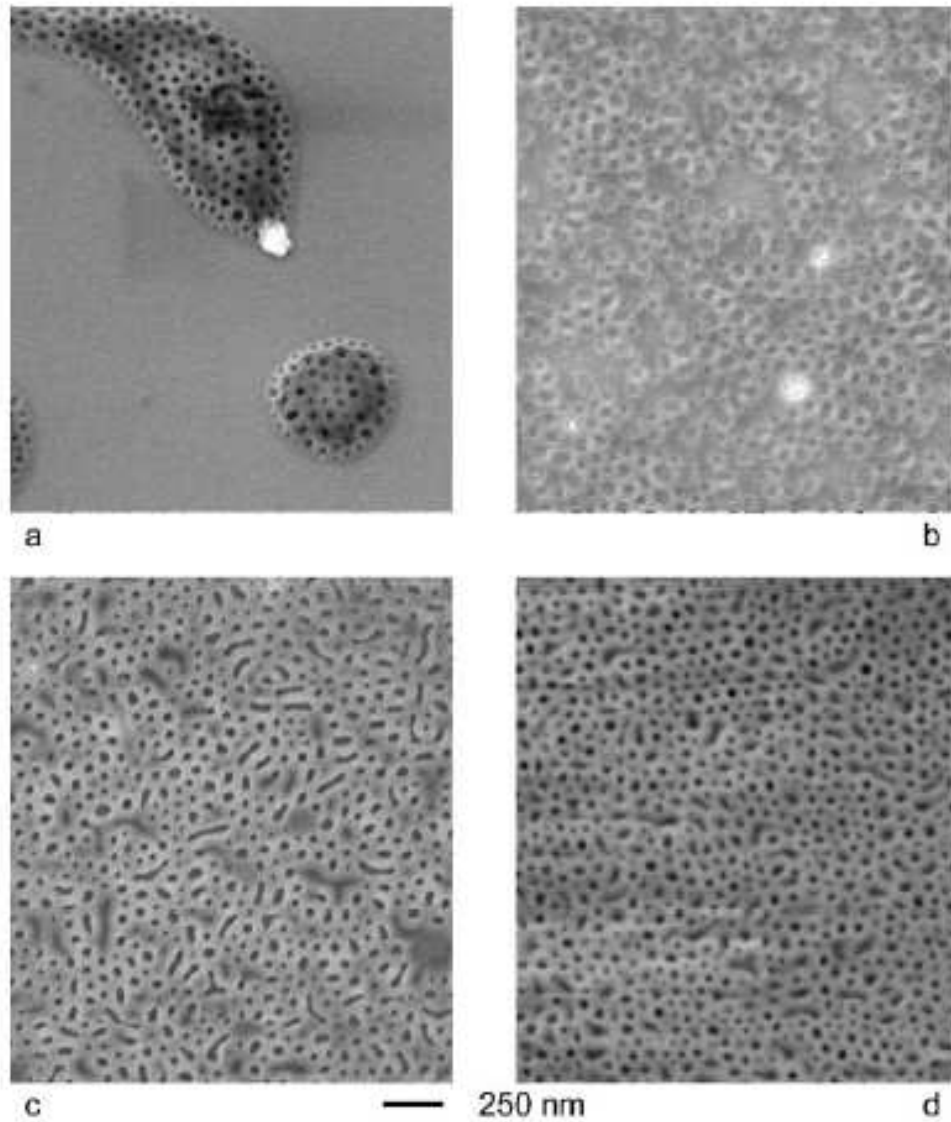


Figure 1.30: Images MEB obtenues à partir des films de PS-PLA ($M_n = 92\,000$ g/mol ; $\Phi_{PLA} = 0,36$) déposés sur un substrat puis recuit à 110°C pendant 12 heures (a) $e = 21$ nm (b) $e = 51$ (c) $e = 73$ nm et (d) $e = 184$ nm [Olayo-Valles 2004].

Expositions à des vapeurs de solvants

Il a été aussi montré qu'il est possible d'obtenir une organisation avec d'autres techniques que le recuit thermique. Park *et al.* ont étudié l'impact du temps d'exposition aux vapeurs de THF sur l'ordre du film pour un copolymère dibloc asymétrique PS-P4VP ($M_n = 70\,200$ g/mol ; $\Phi_{P4VP} = 0,30$) et ont montré qu'une augmentation de temps d'exposition affecte la qualité de l'ordre des cylindres verticaux (figure 1.31) [Park, 2009].

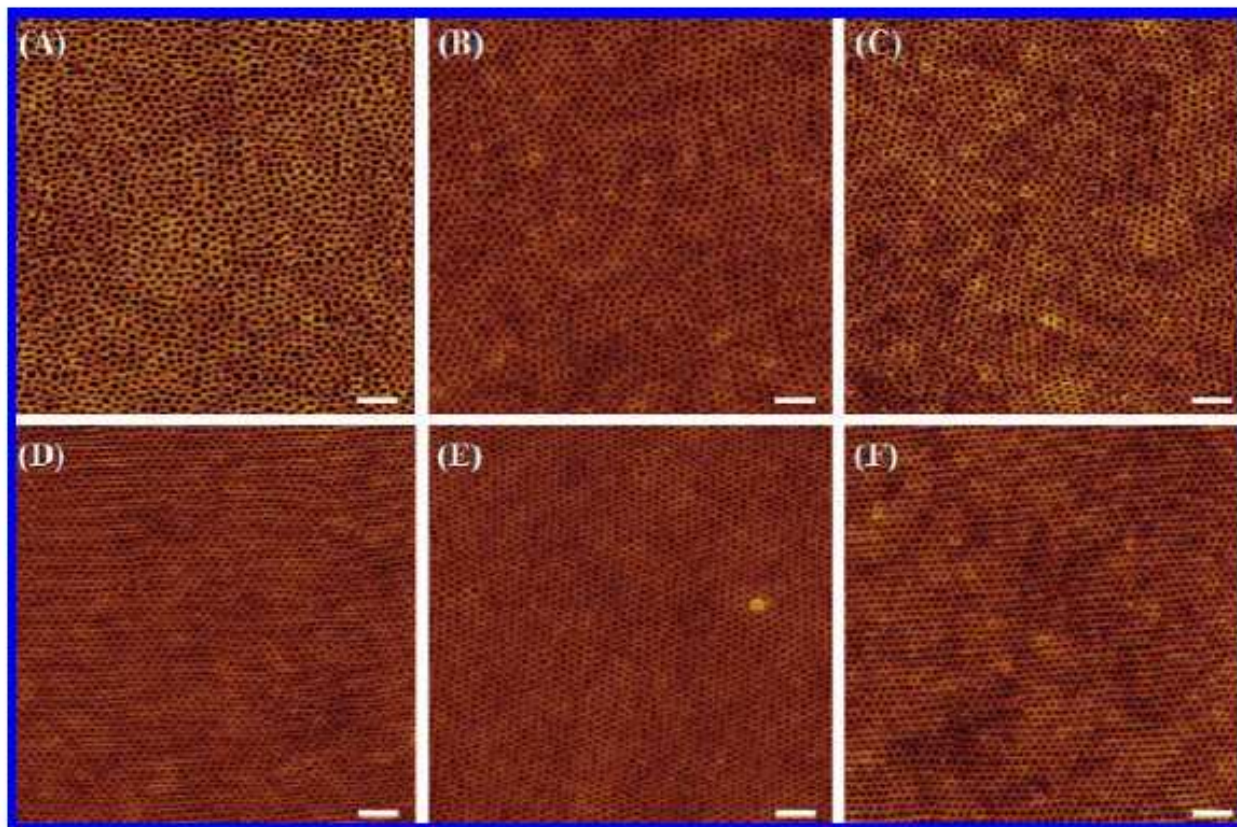


Figure 1.31: Images AFM : 200nm x 200 nm. Evolution de la morphologie de surface d'un copolymère dibloc PS-P4VP ($M_n = 70\,200$ g/mol ; $\Phi_{P4VP} = 0,30$) en fonction de temps d'exposition à des vapeurs de THF. (a) après spin-coating. (b) 30 minutes (c) 1 heure (d) 2 heures (e) 3 heures (f) 4 heures. [Park, 2009].

Cavicchi *et al.* ont montré dans le cas de copolymère dibloc PI-PLA ($M_n = 22\,000$ g/mol ; $\Phi_{PLA} = 0,77$) qu'il était possible de passer d'une organisation où tous les cylindres sont orientés parallèlement à la surface à une organisation où tous les cylindres sont orientés de façon verticale en jouant sur la nature, la concentration du solvant (chloroforme et benzène) du recuit et sur l'épaisseur du film. En effet, à concentration élevée de chloroforme, les cylindres s'orientent de façon perpendiculaire car les interactions interfaciales sont balancés [Cavicchi, 2005].

Peng *et al.* pour un copolymère de type PS-PEO ($M_n = 25\,400$ g/mol ; $\Phi_{PEO} = 0,25$) ont étudié l'influence de la nature de solvant de recuit sur l'organisation du film de copolymère préparé à partir d'une solution de benzène. Ils trouvent que l'organisation optimale est obtenue pour un solvant neutre (benzène, figure 1.32b) et sélectif pour le bloc polystyrène (toluène, figure 1.32c) [Peng, 2007].

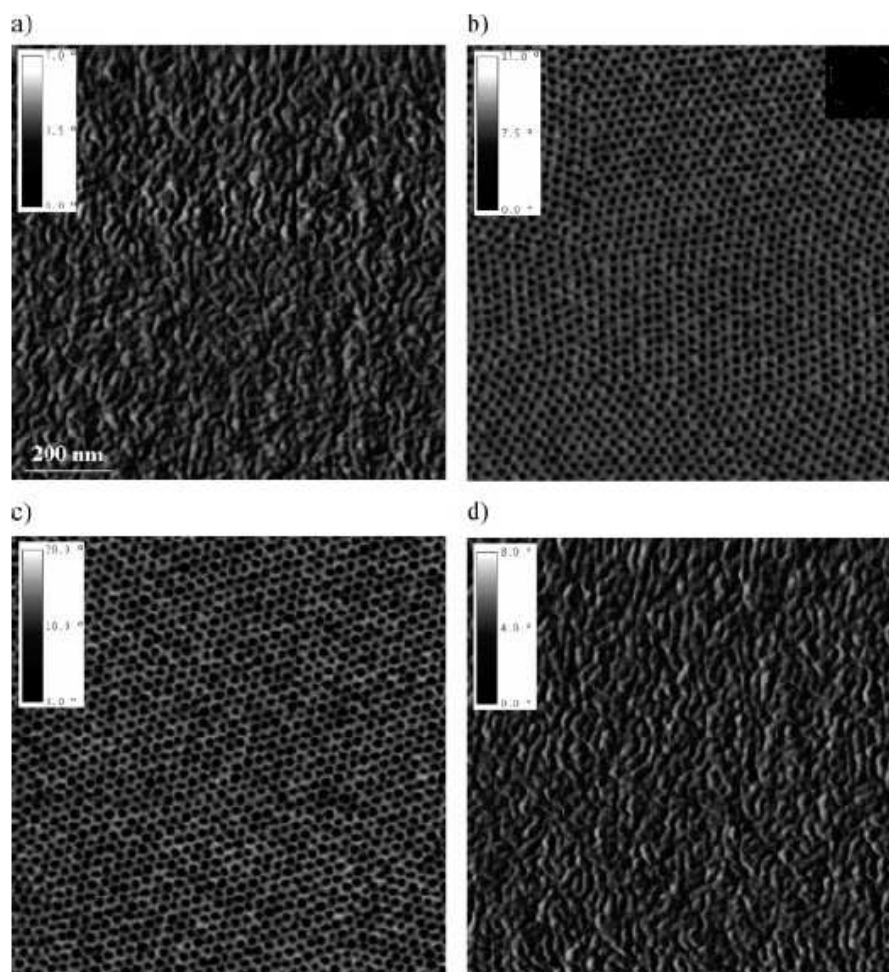
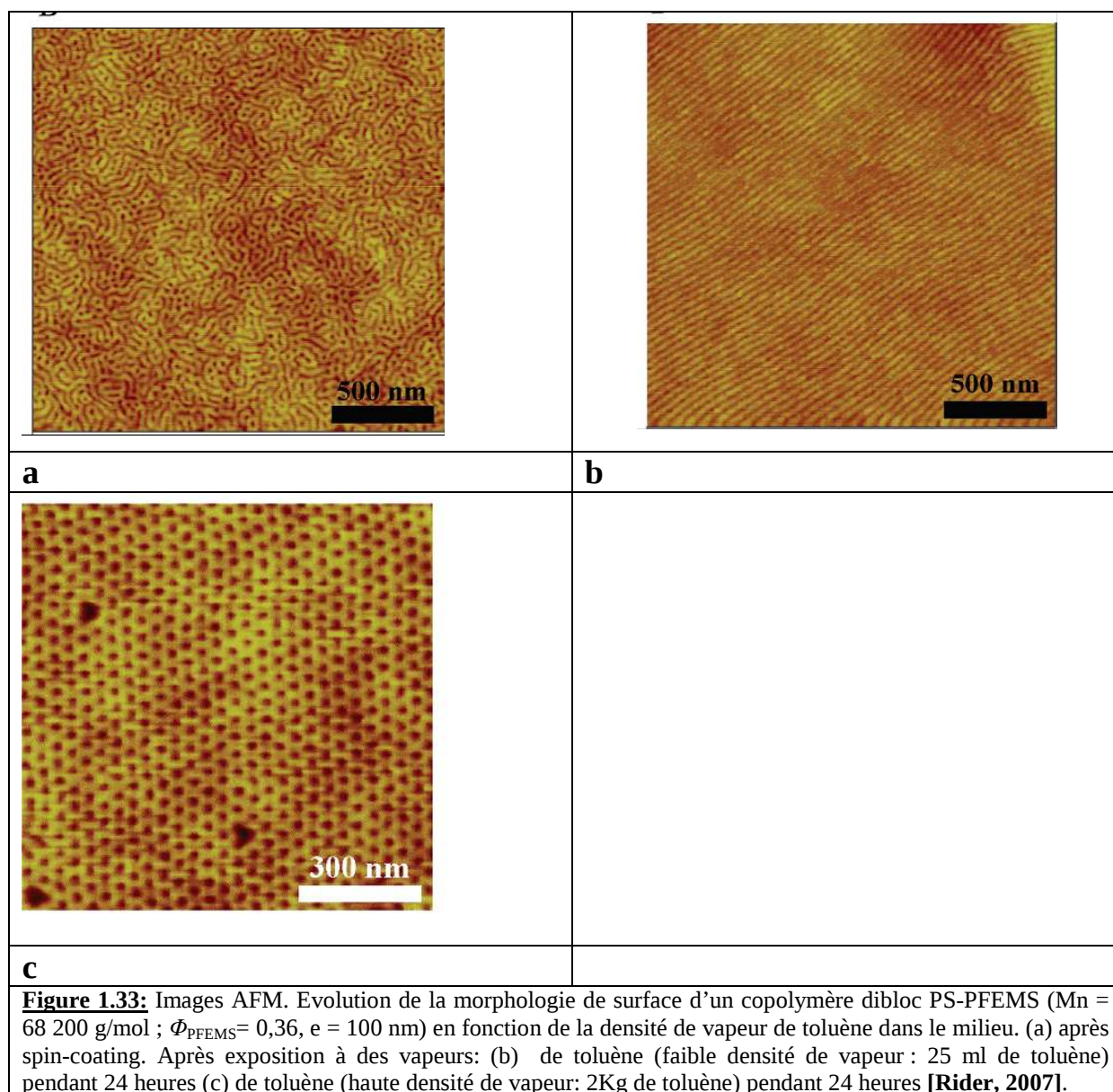


Figure 1.32: Images AFM $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Evolution de la morphologie de surface d'un copolymère dibloc PS-PEO ($M_n = 25\,400\text{ g/mol}$; $\Phi_{\text{PEO}} = 0,25$) en fonction de la nature de solvant de recuit utilisé. (a) après spin-coating. Après exposition à des vapeurs: (b) de benzène pendant 10 minutes (c) de toluène pendant 5 minutes (d) d'eau pendant 167 heures [Peng, 2007].

Rider *et al.* [Rider, 2007] pour un copolymère de type poly(styrène)-poly(ferrocenyléthylméthylsilanes) (PS-PFEMS, $M_n = 68\,200\text{ g/mol}$, $\Phi_{\text{PFEMS}} = 0,36$) ont montré en jouant sur la quantité de toluène utilisé (pour faire varier la densité de vapeur de toluène dans le milieu) pour faire le recuit qu'on peut avoir plusieurs types d'orientation des cylindres de PFEMS. En effet, en travaillant avec une densité en vapeur de toluène élevée, cela diminue l'affinité préférentielle pour l'un des blocs pour la surface, il en résulte une orientation perpendiculaire des cylindres de PFEMS (figure 1.33).



Fukunaga *et al.* ont montré qu'un traitement dans des vapeurs de solvant peut remarquablement améliorer l'organisation des copolymères poly(styrène)-poly(2-vinylpyridine)-poly(méthacrylate de *tert*-butyle) dans les films minces [Fukunaga, 2000], [Fukunaga, 2002].

3.2.2 MECANISMES D'ORGANISATION

3.2.2.1 Lors de recuits thermiques

Pour comprendre les mécanismes de réorganisation des films minces de copolymère à blocs lors d'un recuit thermique, il est utile de rappeler les différentes étapes conduisant, à partir d'un état désordonné, à un système ordonné à grande échelle. Ces différentes étapes

peuvent être considérées comme relativement bien comprises à l'heure actuelle. Deux types de mécanisme ont été proposés dans la littérature.

a) Mécanisme par décomposition spinodale et nucléation et croissance de grains ordonnés

Ce type de mécanisme a été étudié de façon détaillée dans la littérature. En effet, en partant d'un état complètement désordonné (par exemple à haute température pour $T > T_{ODT}$), une diminution de la température conduit à une transition désordre-ordre qui se réalise d'abord par un mécanisme de décomposition spinodale. La phase désordonnée (homogène) se transforme en une phase microséparée désordonnée par l'intermédiaire des fluctuations de concentration induites thermiquement qui s'opèrent dans tout le volume du film. Ensuite, la phase microséparée formée se transforme par un mécanisme de type nucléation et croissance en une phase organisée par croissance des grains. Après la nucléation initiale, les grains croissent d'une manière individuelle sans agrégation par consommation de la phase désordonnée microséparée environnante. Ceci conduit au final, à la formation de grains de forme anisotrope imbriqués les uns dans les autres et entourés par des lignes assimilables à des joints de grains (figure 1.34). Lorsque la phase désordonnée est totalement consommée, les grains croissent par coalescence, par un mécanisme mettant en jeu une annihilation des défauts aux joints de grains.

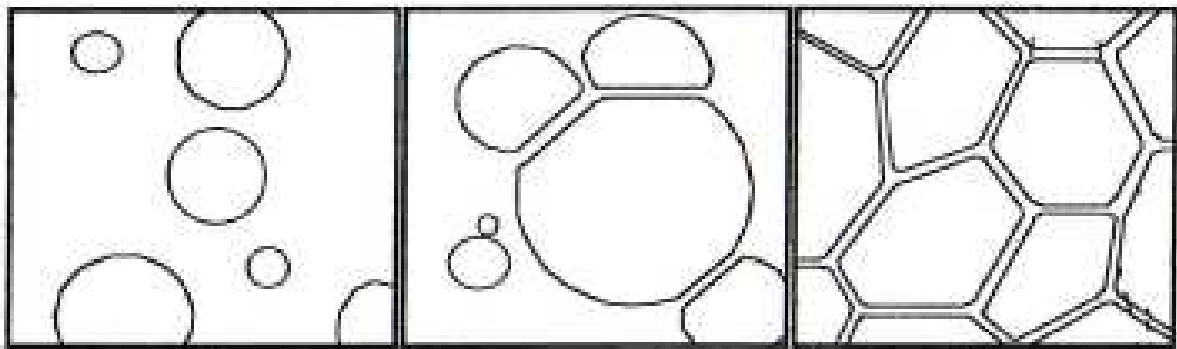


Figure 1.34: Représentation schématique du mécanisme de nucléation-croissance

b) Mécanisme par transition de phases

Ce mécanisme a été étudié théoriquement par Groot *et al.* [Groot, 1998] pour un copolymère dibloc A_3B_7 ($\Phi_A = 30\%$). Au bout de quelques temps et par un mécanisme de décomposition spinodale, les blocs minoritaires (A) forment des sphères qui coalescent ensuite au cours de temps pour former des tubes connectés. Les tubes formés se transforment

lentement en une structure hexagonale où tous les cylindres ne sont plus connectés entre eux (figure 1.35).

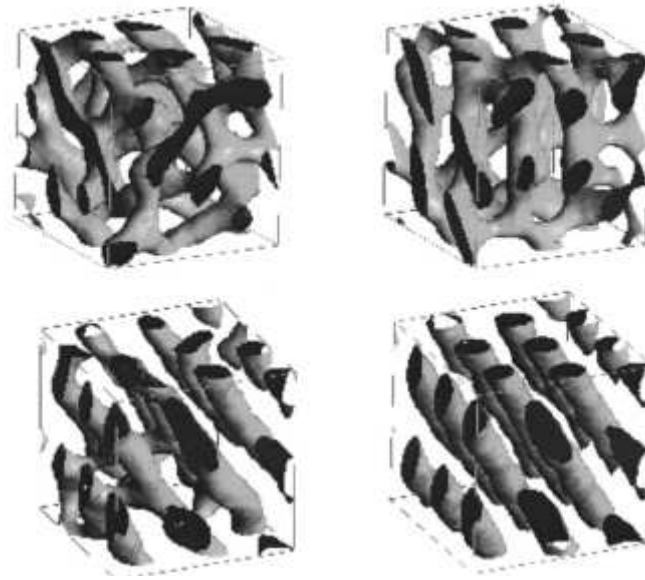


Figure 1.35: Evolution du système pour différents temps de simulation exprimés en unité arbitraire z et espacés de façon constante ($t = 2000 z$) [Groot, 1998].

Pour obtenir une phase cylindrique depuis une phase bicontinue (ou inversement), un mécanisme a été proposé par Matsen [Matsen, 1998] (figure 1.36). Ce mécanisme obtenu à partir des simulations théoriques propose que la phase cylindrique soit obtenue à partir de la phase bicontinue par un mécanisme de type nucléation croissance. Ce mécanisme est réalisé à partir de la formation de points de connexion à cinq branches (b) et (d) remplaçant des points de connexion à trois branches (a) ou à quatre branches (c).

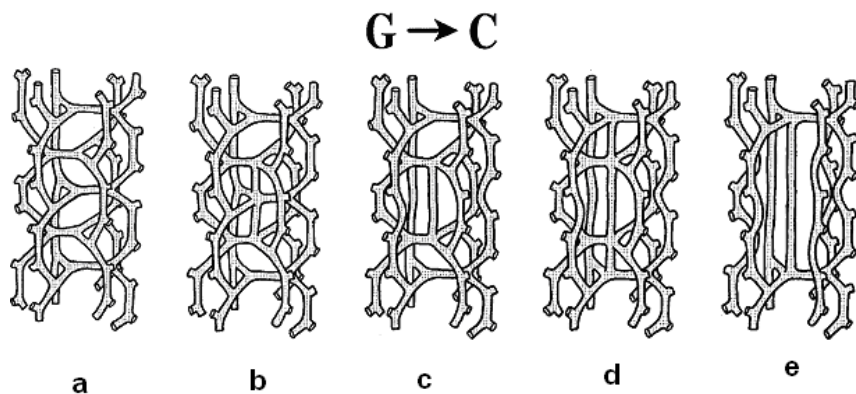


Figure 1.36: Mécanisme de formation de la phase cylindrique C, à partir d'une phase bicontinue G [Matsen, 1998].

Sakamoto *et al.* pour un copolymère PS-PI-PS ayant une fraction volumique en PS de 16.4% lors de la diminution de la température, ont proposé le mécanisme étudié par Groot *et al.* pour expliquer la formation d'une phase cylindrique présentant un ordre à grande distance à partir d'une phase désordonnée non microscopée, le système trouve son état final en passant par une phase sphérique désordonnée et sphérique cubique centré (figures 1.37 et 1.38) [Sakamoto, 1998].

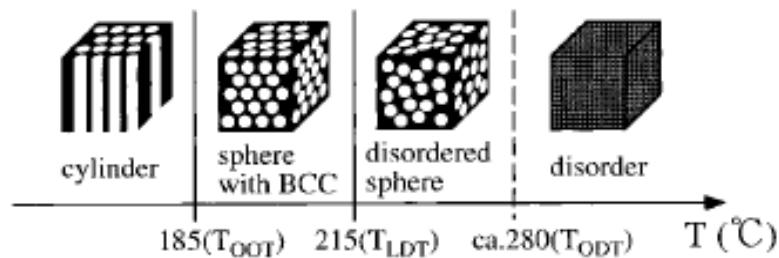


Figure 1.37: Représentation schématique des structures en fonction de la température [Sakamoto, 1998].

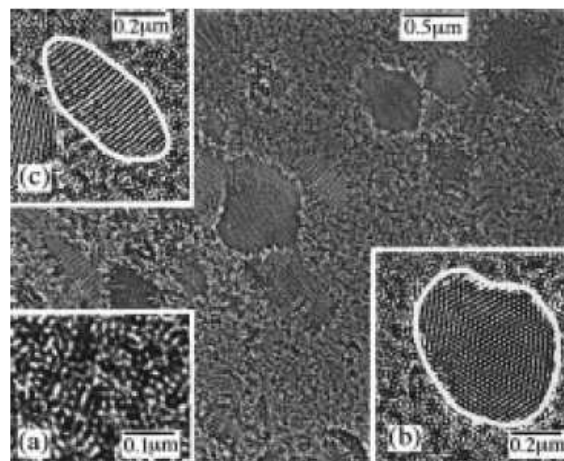


Figure 1.38: Image MET à 175°C d'un copolymère de type PS-PI-PS. La ligne blanche délimite les grains composés de cylindres orientés perpendiculairement et parallèlement à la surface [Sakamoto, 1998].

En pratique, et suivant le procédé de mise en œuvre du film choisi, le film peut se trouver dans l'un des états décrit plus haut après l'étape de préparation : désordonné homogène, micro séparé désordonné, avec grains. Le mécanisme de recuit thermique mis en jeu dépend alors du stade de départ du film.

Aissou par exemple part d'un milieu complètement désordonné (après dépôt par spin-coating), ce qui fait qu'il rencontre l'ensemble des étapes citées lors d'un recuit. Lorsque la phase non microscopée obtenue après dépôt est portée à 170°C, elle devient thermodynamiquement instable et se transforme en une phase des cylindres désordonnés par décomposition spinodale. Après une heure de recuit, des grains anisotropes composés de cylindres verticaux de PMMA s'établissent dans la matrice désordonnée. Après 24 heures de

recuit, la phase désordonnée est entièrement consommée par croissance des grains ordonnés (figure 1.39) [Aissou, 2009].

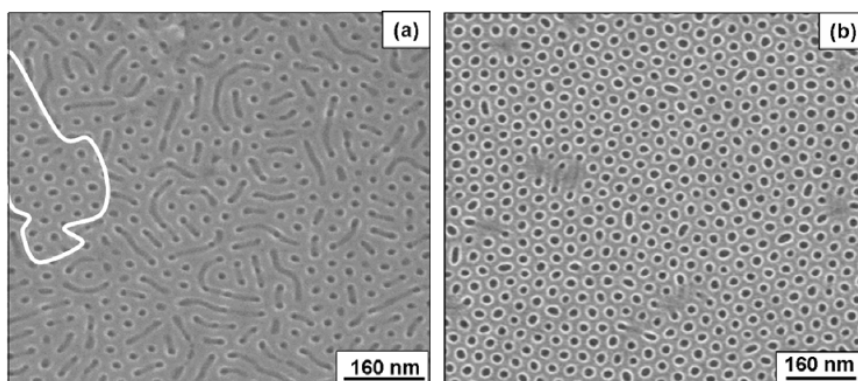


Figure 1.39: Images MEB de films après différents temps de recuit à 170°C (a) 1 h et (b) 24h [Aissou, 2009].

Pour des systèmes où les grains sont déjà formés, l'obtention d'un ordre à longue distance par recuit thermique se produit par annihilation des défauts et coalescence des petits grains (figures 1.40 et 1.41) [Tsarkova, 2006] [Hahm, 2001].

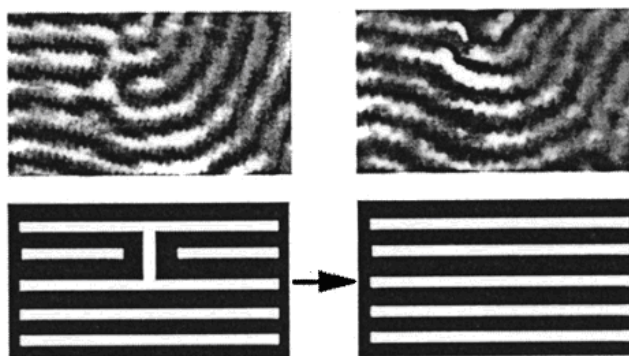
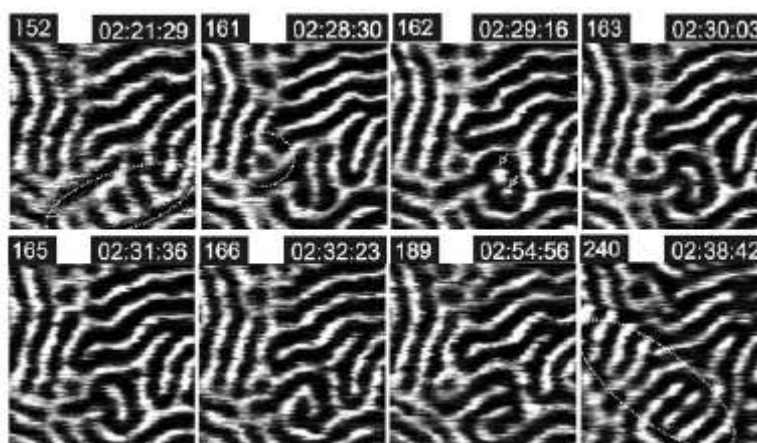


Figure 1.40: Images AFM d'un film de PS-PMMA ($\phi_{\text{PMMA}} = 25\%$) après recuit à 250°C pendant une heure. [Hahm, 2001]



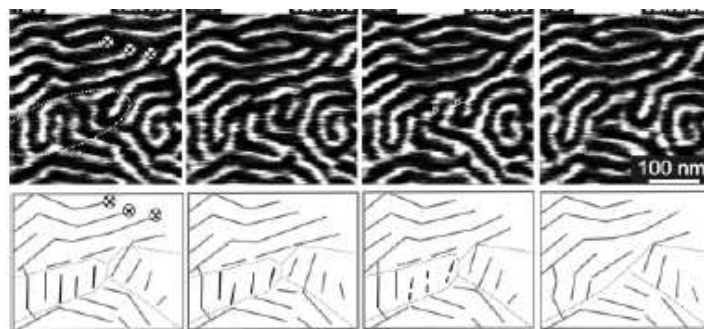


Figure 1.41: Images AFM in situ pour un copolymère PS-PB ($\Phi_{PS} = 26,1\%$). ($T = 140^\circ\text{C}$) [Tsarkova, 2006].

3.2.2.2 Exposition aux vapeurs de solvant

Les mécanismes de réorganisation du film lors d'exposition aux vapeurs de solvant présentent une analogie avec ceux par recuit thermique dans la mesure où la réorganisation peut s'opérer soit à partir d'un état non microséparé à l'état gonflé soit à partir d'un état microséparé. En effet, en fonction de la concentration, $\chi_{\text{eff}} N$ varie, le copolymère alors peut se trouver dans un état homogène non microséparé ou dans un état microséparé (en fonction de $(\chi_{\text{eff}} N)$; voir partie 2.3 du chapitre). La présence du solvant va provoquer une modification du paramètre d'interaction effectif et rendre plus ou moins accessible la transition ordre-désordre et la phase désordonnée.

Réorganisation lors d'évaporation du solvant (film non microséparé à l'état gonflé)

Ce type de mécanisme a été proposé par Russell *et al.* pour un copolymère de type PS-PEO ($M_n = 25\,300\text{ g/mol}$; $\Phi_{\text{PEO}} = 25\%$) [Russell, 2004]. Pendant l'exposition du film à des vapeurs de benzène, le film gonfle au bout de quelques minutes et devient complètement désordonné et homogène (GISAXS). L'évaporation du solvant s'accompagne d'une augmentation de la concentration en polymère dans les couches superficielles. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que une microséparation soit atteinte, ce qui va générer un ordre local à la surface qui se propage ensuite dans tout le volume du film (figures 1.42 et 1.43).

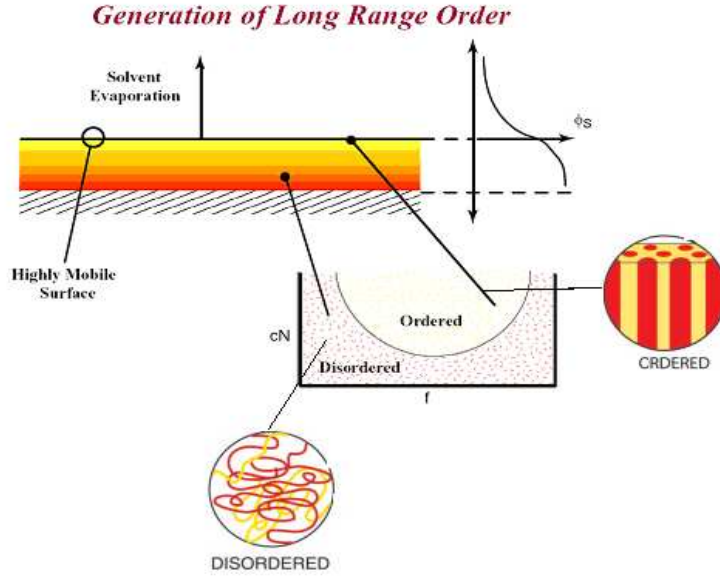


Figure 1.42: Représentation schématique du mécanisme de réorganisation proposé par Russell *et al.* [Russell, 2004].

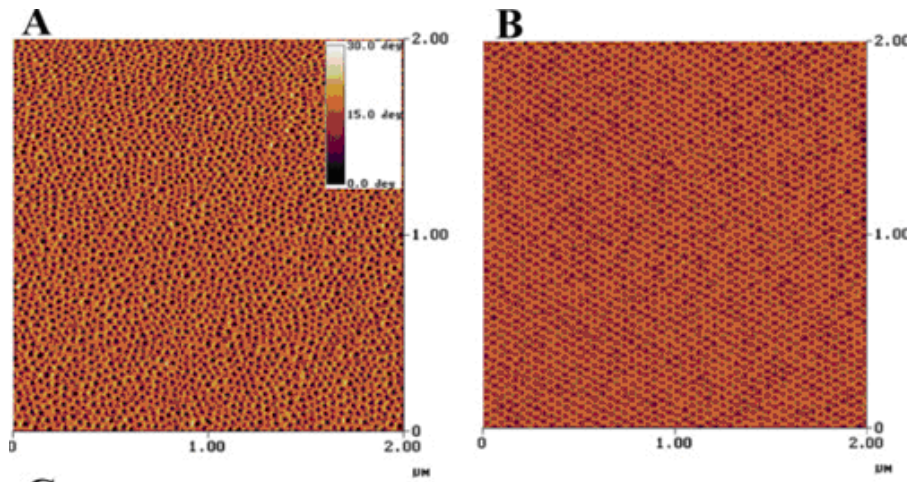


Figure 1.43: Image AFM d'un film mince de PS-PEO ($M_n = 25\,300$ g/mol, $\phi_{PEO} = 25\%$) (a) après spin-coating et (b) après exposition aux vapeurs du benzène pendant 48 heures [Russell, 2004].

Kim *et al.* par exemple, ont mené une étude sur la morphologie des films minces en poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène) PS-PB-PS ($M_n = 112\,000$ g/mol, $\phi_{PS} = 30\%$) et ont montré que le copolymère se trouve à l'état gonflé (dans le toluène) dans un état non microséparé. Lors de l'évaporation du solvant, le copolymère s'organise et les cylindres de PS s'orientent de façon parallèle ou perpendiculaire en fonction de la vitesse d'évaporation du solvant (figure 1.44)[Kim, 1998a] [Kim, 1998b].

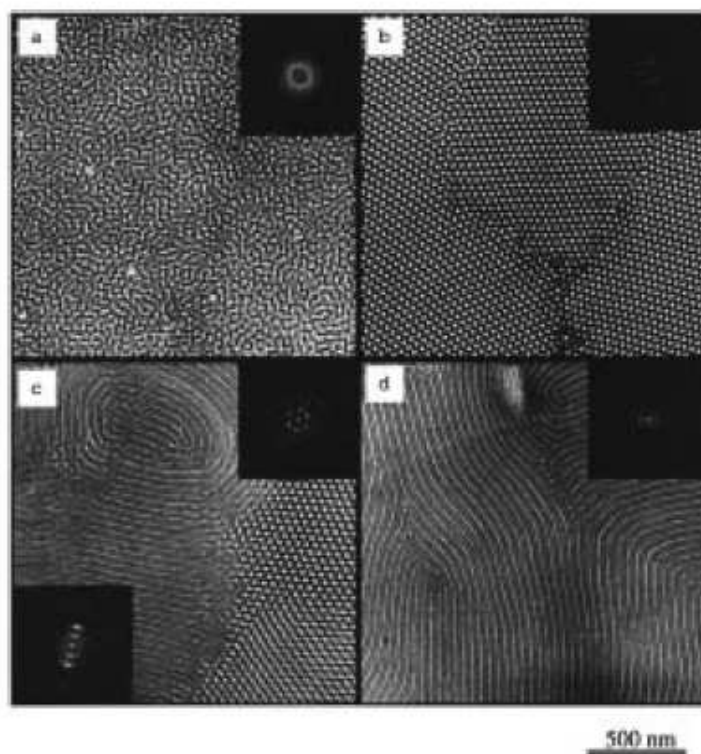


Figure 1.44: Images MET des films obtenus après spin-coating pour un copolymère de type PS-PB-PS ($M_n = 112\,000$ g/mol, $\Phi_{PS} = 0,30$) à partir d'une solution de toluène. (a) vitesse d'évaporation rapide (200 nL/s) (b) vitesse d'évaporation intermédiaire 5 nL/s (c) vitesse d'évaporation lente 1 nL/s (d) vitesse d'évaporation très lente 0.2 nL/s [Kim, 1998a].

Réorganisation structurale par annihilation des défauts (film microséparé à l'état gonflé):

Le film est microséparé à l'état gonflé et le solvant emprisonné dans le film induit une réorganisation des domaines par élimination des défauts, afin d'obtenir un ordre à grande distance. Dans ce cas, la morphologie de copolymère a donc largement assez de temps pour se stabiliser et tendre vers une structure à l'équilibre (figure 1.45) [Knoll, 2004].

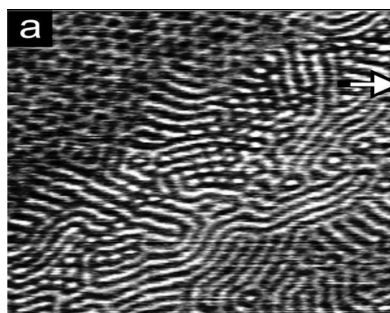


Figure 1.45: Image AFM in situ à l'état gonflé d'un film de PS-PB-PS ($M_n = 102\,000$ g/mol, $\Phi_{PS} = 26\%$) (Le solvant utilisé est le chloroforme) [Knoll, 2004].

4 LES COPOLYMERES PRECURSEURS DE SYSTEMES A POROSITE CONTROLEE

4.1 MODE D'OBTENTION

Le but étant d'obtenir un film mince nanoporeux, une voie d'élaboration de ces films est celle de structuration de copolymères à blocs, où l'un des blocs est utilisé comme porogène. Une fois que la nano-structuration est établie, il ne reste qu'à extraire un des blocs. On dénombre cinq techniques d'extraction : la thermodégradation, l'attaque chimique (acide ou basique), l'utilisation des UV, l'ozonolyse et l'utilisation de plasmas.

Les copolymères les plus couramment utilisés sont le PS-PMMA [Chen, 2004], [Stoykovich, 2006] (élimination du PMMA par rayonnement UV) et le PS-PLA [Zalusky, 2002], [Olayo-Valles, 2005] (élimination du PLA par hydrolyse). D'autres copolymères sont également employés, tels que le PS-P4VP [Park, 2008], le PS-PEO [Kim, 2004], [Mao, 2005] (élimination du PEO par HI), le PS-PI (élimination de PI par ozonolyse) [Park, 1997], le PI-PEO [Templin, 1997], PS-PB [Park, 1997] (élimination de PB par ozonolyse), PS-PDMS [Jung, 2008] (élimination du PS par Plasma d'O₂, et du PDMS par plasma CF₄). Ces derniers restent toutefois très peu utilisés.

L'utilisation des films minces des copolymères à blocs pour générer des nanostructures organisées nécessite, comme nous venons de le dire, le retrait sélectif de l'un des blocs après la formation des nanodomains. Dans cette optique Hillmyer s'est intéressé au PEO. Par un traitement à l'iodure d'hydrogène du film de PS-PEO, il génère une structure nanoporeuse cylindrique [Mao, 2005]. En 2006, sur un copolymère tribloc PS-PI-PLA et par spin-coating, il forme des films nanostructurés cylindrique. Après une ozonolyse (pour extraire le polyisoprène) et attaque basique (pour extraire le polylactide), il obtient des cylindres poreux. Lorsque le PI est extrait, un matériau poreux avec des porosités de type cylindrique est obtenu (figure 1.46) [Guo, 2006].

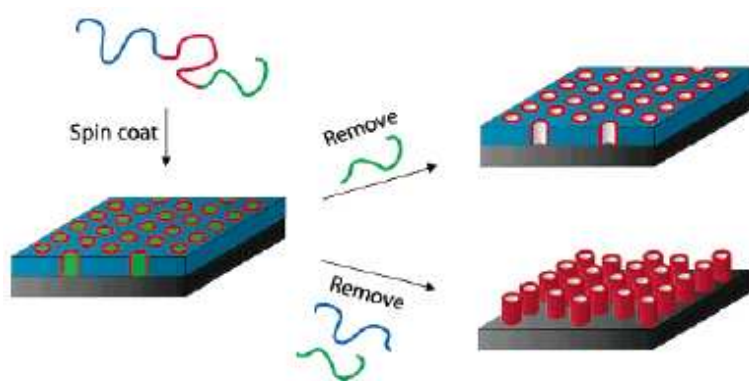


Figure 1.46: Représentation schématique de nanolithographie sur des films minces après extraction d'un ou deux blocs de PS-PI-PLA d'après Guo *et al.* [Guo, 2006]

Le groupe de Russel a travaillé avec des copolymères asymétriques (PS-PMMA), générant des nanodomains de PMMA, et des films minces nanoporeux. En appliquant un champ électrique, les cylindres peuvent être orientés perpendiculairement à la surface. Une radiation UV permet ensuite de dégrader le bloc PMMA et en même temps de réticuler la matrice de polystyrène (figure 1.47) [Thurn-Albrecht, 2000a], [Thurn-Albrecht, 2000b].

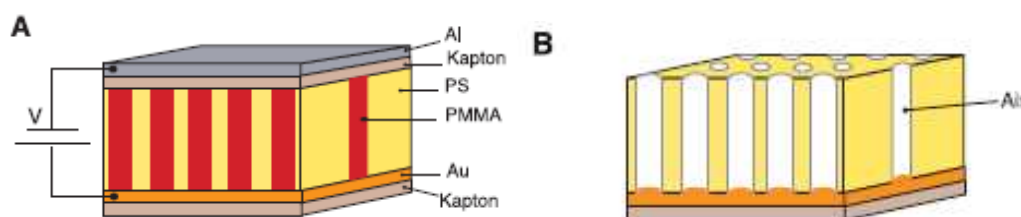


Figure 1.47: Représentation schématique de préparation d'une matrice de polystyrène nanoporeuse. (A) Film de PS-PMMA obtenu après recuit thermique et application d'un champ électrique (B) Après extraction de PMMA [Thurn-Albrecht, 2000a].

Par utilisation d'un traitement ozone, Park *et al.* [Park, 1997], ont montré qu'on pouvait dégrader sélectivement le bloc polyisoprène (PI) et le polybutadiène (PB) dans des systèmes PS-PI et de PS-PB. Ceci est dû au fait que l'ozone a la propriété de casser les doubles liaisons C=C contenues dans le squelette carboné de polydiènes.

Pour le système (PS-PDMS), il a été montré une dégradation sélective du bloc PS en utilisant une procédure de gravure plasma en deux étapes : (i) plasma CF_4 puis (ii) plasma O_2 [Jung, 2008]. Ici, le plasma fluoré permet d'éliminer la couche continue de PDMS formée à l'interface air/polymère tandis que le plasma O_2 grave sélectivement le bloc PS ayant un squelette carboné. Finalement, on peut citer l'utilisation des systèmes à base de PFS dont le squelette est composé de Si et de Fe présente une forte résistance à la gravure O_2 . Dans la

littérature, on retrouve, généralement, ce type des chaines associés à un bloc de PS ou bien à un bloc de PI. Ces blocs à squelette carboné offrant peu de résistance à une gravure O_2 [Lammertink, 2000], [Cheng, 2003].

4.2 QUELQUES EXEMPLES DES APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES

Une fois le choix du système établi, les films de copolymères à blocs peuvent servir comme des masques de dépôt. Les premiers transferts de motifs réalisés à partir de masques de copolymères sont obtenus par Park *et al.* [Park, 1997]. Pour cela, ces auteurs ont déposé, sur des substrats de nitrure de silicium (Si_3N_4), différents films de PS-PB dont les compositions ont été ajustées de sorte à obtenir une monocouche de sphères ou bien une monocouche de cylindres. Ainsi, par ozonation ou par la fixation de OsO_4 sur les doubles liaisons $C=C$ suivi d'une gravure CF_4/O_2 RIE, Park *et al.* ont démontré qu'il est possible d'obtenir des trous ou des piliers dans le substrat Si_3N_4 .

D'autres applications nécessitant des réseaux denses d'objets ont également montré un réel intérêt quand à l'utilisation de masque de copolymères à blocs pour fabriquer les briques élémentaires des réseaux. Parmi ces applications on peut citer la fabrication des médias de stockage magnétique [Thurn-Albrecht, 2000a], [Cheng, 2001], des nanofils [Thurn-Albrecht, 2000a] et des plots quantiques [Park, 1997], des filtres avec des pores de taille nanométrique [Park, 1997].

Notre but est de fabriquer des films minces des copolymères à blocs pour la réalisation des masques nanoporeux par retrait sélectif de l'un des blocs. Les films présentant un réseau de cylindres verticaux se révèlent plus avantageux, pour la réalisation des masques, par rapport aux films présentant un réseau de sphères (les autres morphologies ne sont pas utilisables pour la réalisation des masques nanoporeux). En effet, un film constitué de nanodomains sphériques doit avoir une épaisseur maximale de l'ordre de l'épaisseur d'une monocouche, puisque la formation d'une deuxième couche empêche toutes utilisations de ce film en tant que masque. Au contraire, les films constitués de nanodomains cylindriques verticaux présentent, à priori, aucune limitation en épaisseur [Jeyong, 2004] et sont donc plus intéressants. La ségrégation entre le polystyrène PS et le polylactide PLA étant de bonne qualité, nous nous sommes particulièrement intéressés au cas des copolymères polystyrène-polylactide PS-PLA. Le choix s'est porté sur ce copolymère principalement car le PLA est un polymère facilement dégradé chimiquement, grâce à une solution de soude.

5 CONCLUSION

Nous nous sommes d'abord intéressés aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs en masse, les différentes morphologies obtenues dépendent de plusieurs paramètres comme la composition du copolymère, le paramètre d'interaction entre les blocs constituant le copolymère. Ensuite nous avons étudié le comportement de ces copolymères en présence de solvants plus ou moins sélectifs. Le comportement du copolymère en solution dans un solvant non sélectif est semblable à celui du copolymère pur et les processus de microseparation de phases sont affectés par des facteurs tels que la composition et la concentration. En solution dans des solvants pour lesquels un des blocs du copolymère présente une affinité particulière, ces copolymères présentent une aptitude à s'auto-organiser. Dans ce cas, la géométrie de l'auto-assemblage est déterminée par la composition et la concentration du copolymère.

Les principaux procédés de réorganisation des films minces comme le recuit thermique et l'exposition à des vapeurs de solvant permettant d'obtenir un ordre à grande échelle ont été ensuite répertoriés et les processus thermodynamiques et cinétiques ainsi que les mécanismes d'organisation s'y rattachant ont été présentés. Pour terminer, nous nous sommes finalement intéressés aux applications technologiques des films minces.

Dans la partie expérimentale nous nous intéresserons à la préparation des films minces nanoporeux à partir d'un copolymère de type PS-PLA et leur réorganisation par exposition à des vapeurs de solvant. Il apparaît que cette méthode est la plus intéressante du point de vue de la qualité de l'organisation des structures formées. La difficulté principale de cette technique est liée au choix du solvant pour faire le recuit. L'objectif du chapitre suivant a donc été de tester une gamme des solvants permettant d'obtenir un film organisé présentant un ordre à grande échelle.

6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Aissou, 2007] Aissou, K.; Baron, T.; Kogelschatz, M.; Pascale, A. "Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Diblock Copolymer: Deformation and Division of Heptacoordinated Microdomains." *Macromolecules* 40 (2007): 5054-5059.
- [Aissou, 2009] Aissou, K.; Kogelschatz, M.; Baron, T. "Self-assembling study of a cylinder-forming block copolymer via a nucleation-growth mechanism" *Nanotechnology* 20 (2009) 095602
- [Balsara, 1998] Balsara, N. P.; Garetz, B. A.; Chang, M. Y.; Dal, H. J.; Newstein, M. C. "Identification of the Molecular Parameters That Govern Ordering Kinetics in a Block Copolymer Melt." *Macromolecules* 31, no. 16 (1998): 5309-5315.
- [Bodycomb, 1999] Bodycomb, J.; Funaki, Y.; Kimishima, K.; Hashimoto, T. "Single-Grain Lamellar Microdomain from a Diblock Copolymer." *Macromolecules* 32, no. 6 (1999): 2075-2077.
- [Cavicchi, 2005] Cavicchi, K. A.; Berthiaume, K. J.; Russell, T. P. "Solvent annealing thin films of poly(isoprene-*b*-lactide)." *Polymer* 46, no. 25 (2005): 11635-11639.
- [Cavicchi, 2007] Cavicchi, K. A.; Russell, T. P. "Solvent Annealed Thin Films of Asymmetric Polyisoprene-Polylactide Diblock Copolymers." *Macromolecules* 40 (2007): 1181-1186.
- [Chen, 2004] Chen, Y.; Huang, H.; Hu, Z.; He, T. "Lateral Nanopatterns in Thin Diblock Copolymer Films Induced by Selective Solvents." *Langmuir* 20, no. 9 (2004): 3805-3808.
- [Cheng, 2001] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z.-H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J. "Formation of a Cobalt Magnetic Dot Array via Block Copolymer Lithography." *Advanced Materials* 13, no. 15 (2001): 1174-1178.
- [Cheng, 2003] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, H. I.; Vancso, G. J. "Templated Self-Assembly of Block Copolymers: Effect of Substrate Topography." *Advanced Materials* 15, no. 19 (2003): 1599-1602.
- [Coulon, 1989] Coulon, G.; Russell, T. P.; Deline, V. R.; Green, P. F. "Surface-Induced Orientation of Symmetric, Diblock Copolymers: A Secondary Ion Mass Spectrometry Study" *Macromolecules* 22 (1989): 2581-2589.
- [De la Cruz, 1989] De La Cruz, M. "Theory of Microphase Separation in Block Copolymer Solutions." *Journal of Chemical Physics* 90, no. 3 (1989): 1995-2002.
- [DeMaggio, 1996] De Maggio, G. B.; Frieze, W. E.; Gidley, D. W.; Zhu, M.; Hristov, H. A.; Yee, A. F. "Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films." *Phys. Rev. Lett.* 78, no. 8 (1997):1524-1527.
- [Fasolka, 2000] Fasolka, M. J.; Banerjee, P.; Mayes, A. M.; Pickett, G.; Balazs, A. C. "Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment." *Macromolecules* 33 (2000): 5702-5712.

[Förster, 2003] Förster, S.; Konrad, M. "From Self-Organizing Polymers to Nano- and Biomaterials." *Journal of Materials Chemistry* 13, no. 11 (2003): 2671-2688

[Fredrickson , 1988] Fredrickson, G. H.; Leibler, L. "Theory of Block Copolymer Solutions: Nonselective Good Solvents." *Macromolecules* 22, no. 3 (1989): 1238-1250.

[Fukunaga, 2000] Fukunaga, K.; Elbs, H.; Magerle, R.; Krausch, G. "Large-Scale Alignment of A-B-C Block Copolymer Microdomains Via Solvent Vapor Treatment." *Macromolecules* 33, no. 3 (2000): 947-953.

[Fukunaga, 2002] Fukunaga, K.; Hashimoto, T.; Elbs, H.; Krausch, G. "Self-Assembly of a Lamellar ABC Triblock Copolymer Thin Film." *Macromolecules* 35, no. 11 (2002): 4406-4413.

[Groot, 1998] Groot, R. D.; Madden, T. J. "Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation" *Journal of Chemical Physics* 108 (1998): 8713-8724

[Guo, 2006] Guo, S.; Rzaev, J.; Bailey, T. S.; Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Hillmyer, M. A. "Nanopore and Nanobushy Arrays from ABC Triblock Thin Films Containing Two Etchable Blocks." *Chem. Mater.* 18, no. 7 (2006): 1719-1721.

[Hahn, 2001] Hahn, J.; Sibener, S. J. "Time-resolved atomic force microscopy imaging studies of asymmetric PS-*b*-PMMA ultrathin films: Dislocation and disclination transformations, defect mobility, and evolution of nanoscale morphology" *Journal of Chemical Physics* 114 (2001): 4730-4740

[Hajduk, 1997] Hajduk, D. A.; Takenouchi, H.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S.; Vigild, M. E.; Almdal, K. "Stability of the Perforated Layer (PL) Phase in Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* 30, no. 13 (1997): 3788-3795.

[Harrison, 1998] Harrison, C.; Park, M.; Chaikin, P.; Register, R. A.; Adamson, D. H.; Yao, N. "Depth Profiling Block Copolymer Microdomains." *Macromolecules* 31 (1998): 2185-2186.

[Heier, 1997] Heier, J.; Kramer, E. J.; Walheim, S.; Krausch, G. "Thin Diblock Copolymer Films on Chemically Heterogeneous Surfaces" *Macromolecules* 30 (1997): 6610-6614.

[Helfand, 1972] Helfand, E.; Tagami, Y. "Theory of the Interface between Immiscible Polymers.II." *The Journal of Chemical Physics* 56, no. 7 (1972): 3592-3601.

[Helfand, 1975] Helfand, E. "Block Copolymer Theory. III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure." *Macromolecules* 8, no. 4 (1975): 552-556.

[Helfand, 1976] Helfand, E.; Wasserman, Z. R. "Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation." *Macromolecules* 9, no. 6 (1976): 879-888.

[Henke, 1988] Henke, C. S.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. "The Effect of Surface Constraints on the Ordering of Block Copolymer Domains." *Journal of Materials Science* 23, no. 5 (1988): 1685-1694.

[Ho, 2005] Ho, R.-M.; Tseng, W.-H.; Fan, H.-W.; Chiang, Y.-W.; Lin, C.-C.; Ko, B.-T.; Huang, B.-H. "Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-*b*-poly(l-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning." *Polymer* 46, no. 22 (2005): 9362-9377.

[Horvat, 2004] Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Mesoscale modelling." *J. Chem. Phys.* 120, no. 2 (2004): 1117-1126.

[Huang, 1998a] Huang, C.-I.; Lodge, T. P. "Self-Consistent Calculations of Block Copolymer Solution Phase Behavior." *Macromolecules* 31, no. 11 (1998): 3556-65.

[Huang, 1998b] Huang, E.; Russell, T. P.; Harrison, C.; Chaikin, M.; Register, R. A.; Hawker, C. J.; Mays, J. "Using Surface Active Random Copolymers To Control the Domain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* 31 (1998): 7641-7650.

[Huang, 2000] Huang, E.; Mansky, P.; Russell, T. P.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Hawker, C. J.; Mays, J. "Mixed Lamellar Films: Evolution, Commensurability Effects, and Preferential Defect Formation" *Macromolecules* 33, no. 1 (2000): 80-88.

[Huinink, 2000] Huinink, H. P.; Brokken-Zijp, J. C. M.; Van Dijk, M. A.; Sevink, G. J. A. "Asymmetric block copolymers confined in a thin film" *Journal of Chemical Physics* 112, no.5 (2000): 2452-2462.

[Israelachvili, 1976] Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. "Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 72, no. 9 (1976): 1525-1568.

[Jean, 1997] Jean, Y. C.; Zhang, R.; Cao, H.; Yuan, J.-P.; Huang, C.-M.; Nielsen, B.; Asoka-Kumar, P. "Glass transition of polystyrene near the surface studied by slowpositron-annihilation spectroscopy." *Phys. Rev. B* 56, no. 14 (1997): R8459-R8462.

[Jeyong, 2004] Jeong, U.; Ryu, D. Y.; Kho, D. H.; Kim, J.K.; Goldbach, J.T.; Kim, D. H.; Russell, T. P. "Enhancement in the Orientation of the Microdomain in Block Copolymer Thin Films upon the Addition of Homopolymer." *Advanced Materials* 16, no. 6 (2004): 533-536.

[Jung, 2008] Jung, Y. S.; Jung, W.; Ross, C. A. "Nanofabricated Concentric Ring Structures by Templated Self-Assembly of a Diblock Copolymer." *Nano Lett.* 8, no. 9 (2008): 2975-2981.

[Keddie, 1994a] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory R. A. "Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films." *Europhys. Lett.*, 27, no. 1 (1994): 59-64.

[Keddie, 1994b] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory R. A. "Interface and surface effects on the glass transition temperature in thin polymer films" *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 98 (1994): 219-230.

[Kellogg, 1996] Kellogg, G. J.; Walton, D. G.; Mayes A. M.; Lambooy P.; Russell T. P.; Gallagher P. D.; Satija S. K. "Observed Surface Energy Effects in Confined Diblock Copolymers" *Physical review letters* 76, no. 14 (1996): 2503-2506.

[Khandpur, 1995] Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. "Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition." *Macromolecules* 28, no. 26 (1995): 8796-8806.

[Kimura, 2003] Kimura, M.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kim, S. H.; Russell, T. P. "Long-Range Ordering of Diblock Copolymers Induced by Droplet Pinning." *Langmuir* 19, no. 23 (2003): 9910-9913.

[Kim, 1998a] Kim, G.; Libera, M. "Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene- Polybutadiene-Polystyrene (Sbs) Triblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* 31, no. 8 (1998): 2569-2577.

[Kim, 1998b] Kim, G.; Libera, M. "Kinetic Constraints on the Development of Surface Microstructure in Sbs Thin Films." *Macromolecules* 31, no. 8 (1998): 2670-2672.

[Kim, 2004] Kim, S. H.; Misner, M. J.; Russell, T. P. "Solvent-induced ordering in thin film diblock copolymer/homopolymer mixtures." *Advanced Materials* 16, no. 23-24 (2004): 2119-2123.

[Knoll, 2004] Knoll, A.; Magerle, R. "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Experiments" *Journal of Chemical Physics* 120 (2004): 1105-1116

[Lammertink, 2000] Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Van Den Enk, J. E.; Chan, V. Z.-H.; Thomas, E. L.; Vancso, G. J. "Nanostructured Thin Films of Organic-Organometallic Block Copolymers. One-Step Lithography with Poly(Ferrocenylsilanes) by Reactive Ion Etching." *Advanced Materials* 12, no. 2 (2000): 98-103.

[Laurer, 1999] Laurer, J. H.; Pinheiro, B. S.; Polis, D. L.; Winey, K. I. "Persistence of Surface- Induced Alignment in Block Copolymers Upon Large-Amplitude Oscillatory Shear Processing." *Macromolecules* 32, no. 15 (1999): 4999-5003.

[Leibler, 1980] Leibler, L. "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers." *Macromolecules* 13, no. 6 (1980): 1602-1617.

[Lin, 2002] Lin, Z.; Kim, D. H.; Wu, X.; Boosahda, L.; Stone, D.; LaRose, L.; Russell, T. P. "A Rapid Route to Arrays of Nanostructures in Thin Films." *Advanced Materials* 14, no. 19 (2002): 1373-1376.

[Lodge, 2004] Lodge, T. P.; Bang, J.; Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Talmon, Y. "Strategies for Controlling Intra- and Intermicellar Packing in Block Copolymer Solutions: Illustrating the Flexibility of the Self-Assembly Toolbox." *Faraday Discussions* 128 (2005):1-12.

[Mansky, 1995] Mansky, P.; Chaikin, P.; Thomas, E. L. "Monolayer Films of Diblock Copolymer Microdomains for Nanolithographic Applications." *Journal of Materials Science* 30, no. 8 (1995): 1987-1992.

[Mansky, 1996] Mansky, P.; Harrison, C. K.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Yao, N. "Nanolithographic Templates from Diblock Copolymer Thin Films." *Applied Physics Letters* 68, no. 18 (1996): 2586-2588.

[Mao, 2005] Mao, H.; Hillmyer, M. A. "Nanoporous Polystyrene by Chemical Etching of Poly(ethylene oxide) from Ordered Block Copolymers." *Macromolecules* 38, no. 9 (2005): 4038-4039.

[Matsen, 1994] Matsen, M. W.; Schick, M. "Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt." *Physical Review Letters* 72, no. 16 (1994): 2660-2663.

[Matsen, 1996] Matsen, M. W.; Bates, F. S. "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories." *Macromolecules* 29, no. 4 (1996): 1091-1098.

[Matsen, 1998] Matsen, M. W. "Cylinder Gyroid Epitaxial Transitions in Complex Polymeric Liquids" *Physical Review Letters* 80, no. 20 (1998): 4470-4473.

[Mayes, 1993] Mayes, A. M. "Glass transition of amorphous polymer surface." *Macromolecules* 27 (1994): 3114-3115.

[Niemz, 2006] Niemz, A.; Bandyopadhyay, K.; Tan, E.; Kitty Cha, K.; Baker, S. M. "Fabrication of Nanoporous Templates from Diblock Copolymer Thin Films on Alkylchlorosilane-Neutralized Surfaces." *Langmuir* 22 (2006) 11092-11096

[Olayo-Valles 2004] Olayo-Valles, R.; Lund, M. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. "Large area nanolithographic templates by selective etching of chemically stained block copolymer thin films." *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004): 2729-2731.

[Olayo-Valles, 2005] Olayo-Valles, R.; Guo, S.; Lund, M. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. "Perpendicular Domain Orientation in Thin Films of Polystyrene-Polylactide Diblock Copolymers." *Macromolecules* 38, no. 24 (2005): 10101-10108

[Park, 1997] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. "Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of 10^{11} Holes in 1 Square Centimeter." *Science* 276, no. 1401 (1997): 1401-1404.

[Park, 2008] Park, S.; Wang, J.-Y.; Kim, B.; Russell, T. P. "From Nanorings to Nanodots by Patterning with Block Copolymers" *Nano Lett.* 8 (2008): 1667-1672.

[Park, 2009] Park, S.; Kim, B.; Xu, J.; Hoffman, T.; Ocko, B. M.; Russell, T. P. "Lateral Ordering of Cylindrical Microdomains Under Solvent Vapor." *Macromolecules* 42, no. 4 (2009): 1278-1284.

[Pereira, 1999] Pereira, G. G.; Williams, D. R. M. "Thin Films of Perpendicularly Oriented Diblock Copolymers: Lamellar Distortions Driven by Surface-Diblock Interfacial Tensions" *Macromolecules* 32 (1999): 1661-1664.

[Peng, 2007] Peng, J.; Han, Y.; Knoll, W.; Kim, D. H. "Development of Nanodomain and Fractal Morphologies in Solvent Annealed Block Copolymer Thin Films" *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007): 1422-1428

- [Qin, 1994]** Qin, A.; Tian, M.; Ramireddy, C.; Webber, S. E.; Munk, P.; Tuzar, Z. "Polystyrene-Poly(Methacrylic Acid) Block Copolymer Micelles." *Macromolecules* 27, no. 1 (1994): 120-126.
- [Radzilowski, 1996]** Radzilowski, L. H.; Carvalho, B. L.; Thomas, E. L. "Structure of Minimum Thickness and Terraced Free-Standing Films of Block Copolymers" *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 34 (1996):34, 3081–3093.
- [Reiter, 1999]** Reiter, G.; Castelein, G.; Hoerner, P.; Riess, G.; Blumen, A.; Sommer, J.-U. "Nanometer-Scale Surface Patterns with Long-Range Order Created by Crystallization of Diblock Copolymers." *Physical Review Letters* 83, no. 19 (1999): 3844-3847.
- [Rider, 2007]** Rider, D. A.; Cavicchi, K. A.; vanderark, L.; Russell, T. P.; Manners, I. "Orientationally Controlled Nanoporous Cylindrical Domains in Polystyrene-*b*-poly(ferrocenylethylmethylsilane) Block Copolymer Films." *Macromolecules* 40 (2007): 3790-3796.
- [Rockford, 1999]** Rockford, L.; Liu, Y.; Mansky, P.; Russell, T. P.; Yoon, M.; Mochrie, S. G. J. "Polymers on Nanoperiodic, Heterogeneous Surfaces." *Physical Review Letters* 82, no. 12 (1999): 2602-2605.
- [Russell, 2004]** Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation." *Advanced Materials* 16, (2004): 226-213.
- [Russell, 2005]** Xu, T.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Lyakhova, K. S.; Jinnai, H.; Russell, T. P. "Electric Field Alignment of Asymmetric Diblock Copolymer Thin Films" *Macromolecules* 38 (2005): 10788-10798.
- [Sakamoto, 1998]** Sakamoto, N.; Hashimoto, T. "Ordering Dynamics of Cylindrical and Spherical Microdomains in Polystyrene-*block*-Polyisoprene-*block*-Polystyrene. 1. SAXS and TEM Observations for the Grain Formation." *Macromolecules* 31 (1998): 8493-8502
- [Segalman, 2001]** Segalman, R. A.; Yokoyama, H.; Kramer, E. J. "Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films." *Advanced Materials* 13, no. 15 (2001): 1152-1155.
- [Sohn, 2002]** Sohn, B. H.; Yun, S. H. "Perpendicular lamellae induced at the interface of neutral self-assembled monolayers in thin diblock copolymer films" *Polymer* 43, no. 8 (2002): 2507-2512
- [Spontak, 1999]** Spontak, R. J.; Alexandridis, P. "Advances in Self-Ordering Macromolecules and Nanostructure Design." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4, no. 2 (1999): 140-146.
- [Stoykovich, 2006]** Stoykovich, M. P.; Nealey, P. F. "Block copolymers and conventional lithographie." *Materialstoday* 9, no. 9 (2006): 20-29.
- [Tanaka, 1996]** Tanaka, K.; A. Taura, A.; Ge, S.-R.; Takahara, A.; Kajiyama, T. "Molecular weight dependence of surface dynamic viscoelastic properties for the monodisperse polystyrene film." *Macromolecules* 29 (1996): 3040-3042.

[Templin, 1997] Templin, M.; Franck, A.; Du Chesne, A.; Leist, H.; Zhang, Y.; Ulrich, R.; Schadler, V.; Wiesner, U. "Mesostructures from Block Copolymer Phases Organically Modified Aluminosilicate." *Science* 278 (1997): 1795-1798.

[Thurn-Albrecht, 2000a] Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. "Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates." *Science* 290, no. 5499 (2000): 2126-2129.

[Thurn-Albrecht, 2000b] Thurn-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C. M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. "Ultrahigh Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films." *Advanced Materials* 12, no. 11 (2000): 787-791.

[Tsarkova, 2006] Tsarkova, L.; Horvat, A.; Krausch, G.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Magerle, R. "Defect Evolution in Block Copolymer Thin Films via Temporal Phase Transitions" *Langmuir* 22 (2006), 8089-8095

[Van Dijk, 1995] van Dijk, M. A.; van den Berg, R. "Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy." *Macromolecules* 28, no. 20 (1995): 6773-6778.

[Xu, 2001] Xu, T.; Kim, H.-C.; DeRouchey, J.; Seney, C.; Levesque, C.; Martin, P.; Stafford C. M.; Russell T. P. "The influence of molecular weight on nanoporous polymer films" *Polymer* 42 (2001): 9091-9095.

[Xu, 2005] Xu, T.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. " Interfacial Interaction Dependence of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Film " *Macromolecules* 38, (2005): 2802-280.

[Wang, 2008] Wang, Y.; Hong, X.; Liu, B.; Ma, C.; Zhang, C. "Two-Dimensional Ordering in Block Copolymer Monolayer Thin Films upon Selective Solvent Annealing." *Macromolecules* 41, no. 15 (2008): 5799-5808.

[Zalusky, 2002] Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. "Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene–Polylactide Block Copolymers." *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002): 12761-12773

.

**PARTIE A: ORGANISATION DES FILMS
MINCES DE COPOLYMERES A BLOCS
PS-PLA**

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 INTRODUCTION

Le but ici est de préparer des films minces poreux avec des pores orientés perpendiculairement au substrat et organisés de façon hexagonale à partir de copolymères à blocs PS-PLA.

Dans un premier temps, nous présenterons le copolymère ainsi que le substrat utilisés, les différentes étapes de préparation des films et les techniques d'analyse utilisées.

Ensuite, nous étudierons le dépôt par spin coating de copolymère à blocs, et l'exposition de ces films à des vapeurs de solvant. Pour chacune de ces étapes, nous étudierons la structure des films obtenus et nous nous interrogerons sur les mécanismes d'obtention de telles structures.

L'obtention de films poreux pouvant servir de gabarit en nanolithographie fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

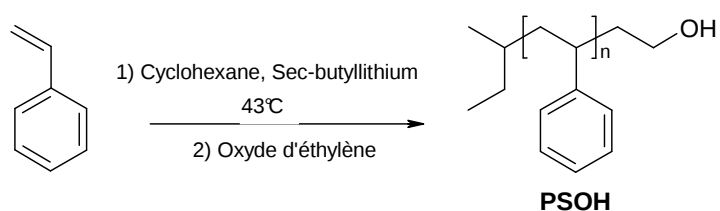
2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 LES MATERIAUX

2.1.1 LE COPOLYMERE ETUDIE

Le copolymère utilisé dans notre étude est un copolymère dibloc poly(styrène)-poly(lactide) (PS-PLA) fourni par le groupe du Pr. Marc Hillmyer de l'Université du Minnesota. Ce copolymère dibloc, porteur d'une fonction hydroxyle et d'un groupement butyle en bouts de chaîne, a été obtenu par une combinaison de polymérisation anionique de styrène et de ROP du lactide comme indiqué dans la figure 1.48 [Zalusky, 2002]:

Polymérisation anionique de styrène



Overture de cycle du lactide par ROP

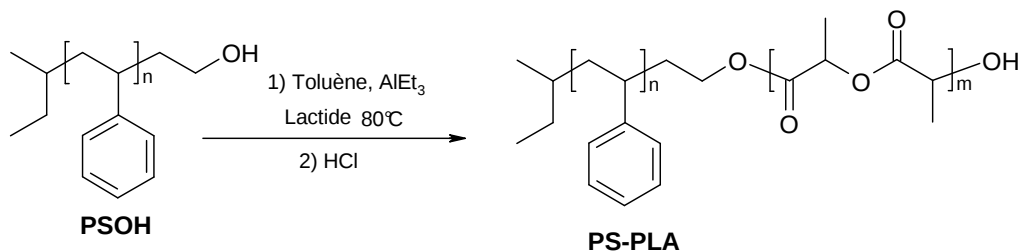


Figure 1.48: Schéma de synthèse de PS-PLA.

Le spectre RMN¹H de PS-PLA utilisé (figure 1.49) présente un ensemble de trois massifs. Le massif situé entre 6,2 et 7,2 ppm correspond aux protons aromatiques du bloc PS, l'ensemble de multiplets à 0,7-2,4 ppm correspond aux CH et CH₂ aliphatiques du PS mais aussi au CH₃ de polylactide, le massif situé entre 5,1 et 5,3 ppm au CH de polylactide. Connaissant la masse molaire du PS ($M_n = 56\,000$ g/mol, $N_{PS} = 538$, déterminée par RMN¹H du macroamorceur PSOH par analyse du groupement terminal), la masse du bloc PLA est estimée à partir du spectre RMN¹H du dibloc ($M_n = 34\,700$ g/mol, $N_{PLA} = 241$) ce qui nous donne une masse totale en nombre $M_n = 90\,700$ g/mol ($N = N_{PLA} + N_{PS} = 779$) pour le copolymère. A partir de ces résultats, la fraction volumique de PLA (ϕ_{PLA}) a pu être évaluée et est égale à 0,35 (avec $\rho_{PLA} = 1,18$ et $\rho_{PS} = 1,02$ g/cm³).

Ce copolymère a été ensuite analysé par chromatographie d'exclusion stérique avec une calibration avec des standards de polystyrène (CHCl₃, 35°C, 1ml/min). Cette analyse indique une masse molaire moyenne en nombre $M_n = 107\,400$ g/mol et en poids $M_w = 114\,840$ g/mol, et un indice de polymolécularité de 1,07.

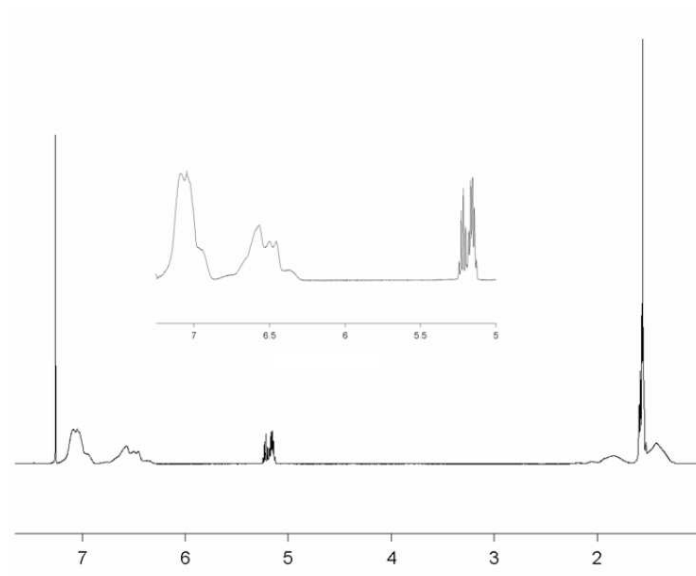


Figure 1.49: Spectre RMN1H de PS-PLA utilisé.

La distance répétitive a été déterminée par une analyse SAXS (figure 1.50) et est de 56,6 nm. La distance centre à centre est donc égale à 65,5 nm et le diamètre des cylindres est de 40,6 nm.

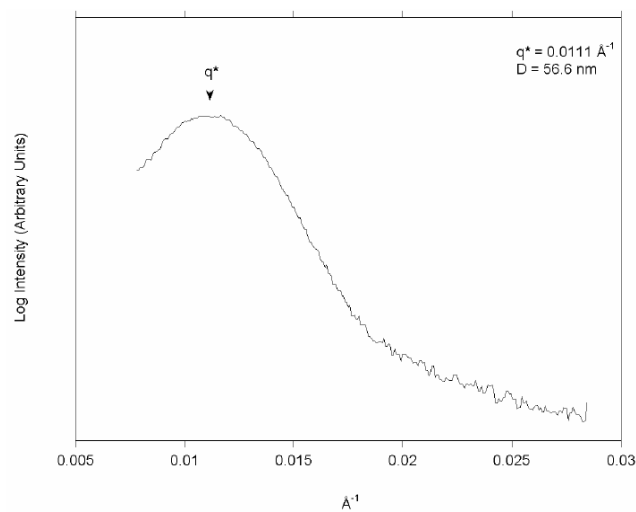


Figure 1.50: SAXS de PS-PLA utilisé.

2.1.2 PREPARATION DES SUBSTRATS SI

a) Origine et nature

Le substrat utilisé afin de réaliser le dépôt de copolymère est le silicium. Les échantillons sont découpés à partir de wafers de silicium (100) (dopage type p, fournis par STMicroelectronics Co.).

b) Découpe et nettoyage

Les échantillons sont des carrés de 7 mm de côté et d'épaisseur 0.5 mm. Après découpe, le substrat est généralement inutilisable pour un dépôt (éclats de silicium, poussières, résidus organiques). Si un dépôt de copolymère est réalisé directement, le film obtenu n'est pas homogène, avec de nombreuses imperfections visibles à l'œil nu. C'est pourquoi les substrats sont nettoyés avant toute autre opération. Ce nettoyage consiste à plonger les échantillons dans un solvant (le tout dans un bécher) et à les placer dans un bac à ultrasons. Il est réalisé en trois étapes : 10 minutes dans une solution de dichlorométhane, 10 minutes dans du méthanol et enfin 10 minutes dans de l'eau distillée. Entre chaque changement de solution, les échantillons sont rincés et séchés. Pour finir, les substrats sont séchés sur du papier, ou par courant d'azote (pour éviter les poussières).

c) Traitement des surfaces

Une succession de traitements de surface est ensuite effectuée afin de modifier la structure chimique de la surface. Dans un premier temps, on élimine la couche d'oxyde naturelle par contact avec une solution HF/HCl puis une immersion dans une solution oxydante ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) permet de reformer la couche d'oxyde/hydroxyde conduisant à la formation d'une couche de nature hydrophile. Dans certains cas, une étape supplémentaire de passivation est réalisée de façon à rendre le substrat hydrophobe (traitement par une solution de HF).

Le protocole expérimental utilisé est le suivant :

(i) Substrat hydrophile

Les substrats de Si sont placés dans des béchers en Téflon puis sont immergés dans l'obscurité successivement :

- 5 minutes dans une solution de HF/HCl ($\text{HF}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1:5 en volume, avec HF concentré et HCl concentré)
- 10 minutes dans une solution appelée SC1 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, 1:1:5 en volume)

Entre chaque changement de solution, les substrats sont rincés à l'eau distillée et sont au final séchés sur papier ou par courant d'azote.

(ii) Substrat hydrophobe

Le protocole est identique au précédent avec une étape supplémentaire. Les échantillons sont immergés :

- 5 minutes dans une solution de HF (HF/H₂O 1:20 en volume).

2.2 PREPARATION DES FILMS MINCES

Les films minces sont préparés par dépôt d'une solution de copolymères à bloc par spin-coating sur des substrats traités.

2.2.1 PREPARATION DE LA SOLUTION DE COPOLYMERE

Les solvants utilisés sont le chlorobenzène, le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme. Les concentrations varient de 10 à 80 mg/ml. Une masse connue de copolymère est introduit dans une fiole jaugée puis un volume de solvant est ajouté de façon à obtenir la concentration voulue.

2.2.2 SPIN-COATING

Le dépôt est réalisé à l'aide de la technique du spin-coating pouvant être facilement explicitée à partir de la figure 1.51. Le substrat de silicium est posé et maintenu par aspiration sur un plateau tournant à haute vitesse permettant de répartir la solution de copolymère à blocs de façon uniforme par force centrifuge. Une goutte de la solution de copolymère est donc déposée au centre du substrat à l'aide d'une pipette Pasteur, puis l'échantillon est mis en rotation afin de former le film.

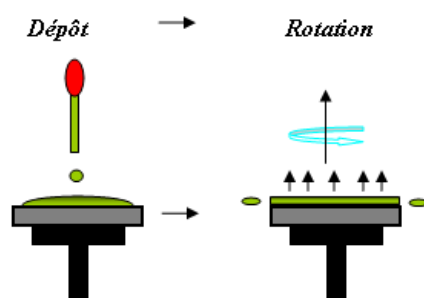


Figure 1.51: Schéma de principe du spin-coating.

Le réglage de la vitesse de rotation est important car il va conditionner la qualité du film (aspect et homogénéité en épaisseur). Le dépôt est effectué en deux temps : 15 s à 300 tours/min. suivi de 40 s à 2000 tours/min (il n'y a aucun temps d'arrêt entre les deux

rotations), le premier servant principalement à étaler entièrement la solution sur l'échantillon et le deuxième, plus rapide, à évaporer le solvant et contrôler l'épaisseur. Le dispositif est de marque Spin-Coater KW-4A fourni par Chemat Technology.

2.2.3 RECUIT THERMIQUE

La réorganisation structurale des films de copolymère à blocs peut être obtenue par recuit thermique. Il est nécessaire de se placer à une température supérieure à la température de transition vitreuse des deux polymères (environ 60°C pour le PLA et environ 100°C pour le PS) afin de permettre la mobilité des chaînes et ainsi la réorganisation structurale. Pour ceci, les échantillons sont placés dans un étuve sous vide primaire afin d'éviter l'oxydation thermique du polymère.

2.2.4 EXPOSITION A DES VAPEURS DE SOLVANT

Le recuit sous vapeurs de solvant est un procédé permettant la réorganisation structurale du copolymère. Les vapeurs pénètrent dans le film et par effet de plastification, permettent aux chaînes de se déplacer.

Les films sont exposés à des vapeurs d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) et de chlorobenzène, à 20°C. Pour ce faire, 15 ml de solvant sont versés dans un cristalliseur de diamètre 5 cm. L'échantillon est placé sur une grille au dessus du cristalliseur. Le tout est placé dans un dessiccateur de 1,5 L. Dans ces conditions, la pression de vapeur saturante est atteinte dans le dessiccateur après quelques minutes. Après chaque recuit, l'échantillon est observé. Les temps de recuit vont de 30 minutes à 64 heures.

2.2.5 HYDROLYSE DU PLA

L'hydrolyse est l'étape finale permettant d'obtenir la porosité du film. La solution d'hydrolyse est composée de soude, de méthanol et d'eau, et permet d'hydrolyser le PLA tout en laissant intacte la phase de PS. Ce traitement consiste simplement à placer l'échantillon pendant 30 minutes dans la solution d'hydrolyse à température ambiante (solution de concentration 0,5 mol/L de NaOH, 40/60 méthanol/eau). L'échantillon est ensuite rincé à l'aide d'une solution composée de méthanol et d'eau 40/60 en volume, afin de supprimer tous les résidus pouvant rester dans les pores.

2.2.6 OBSERVATION DE L'INTERFACE

Pour observer l'interface d'un film il faut décoller le film du substrat. Pour ce faire l'échantillon est placé à la surface d'une solution d'hydrolyse (flottaison). Dans ce cas, la soude attaque spécifiquement l'interface polymère/substrat. Lorsque cette attaque est totale, le film se désolidarise du substrat. Il est alors récupéré pour l'observation.

2.2.7 IRRADIATION UV

Le but de cette technique est de rendre plus résistant le film à l'hydrolyse [Harnich, 2003], les échantillons à analyser sont exposés à la lumière UV dans une enceinte UV (longueur d'onde : 365 nm, puissance : 40W) pendant 1 heure, les échantillons sont placés à 20 cm de la lampe UV sous air.

2.2.8 TRAITEMENT PLASMA

Le RIE (Reactive Ion Etching) est un traitement qui peut permettre d'éroder le film à l'aide d'un plasma d'O₂ (figure 1.52).

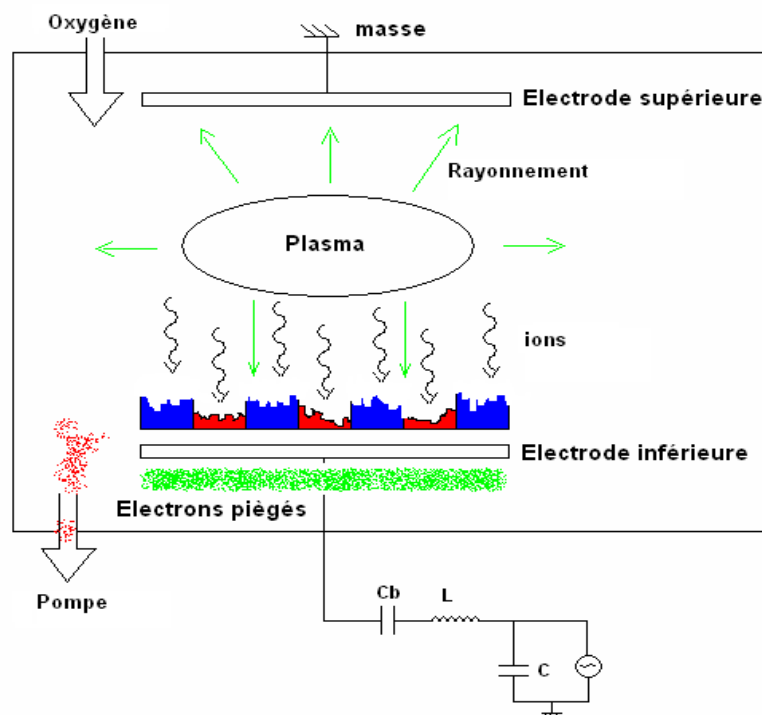


Figure 1.52: Schéma de principe du traitement RIE.

2.3 TECHNIQUES D'ANALYSE

2.3.1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

La microscopie à force atomique est basée sur les forces d'attraction ou de répulsion entre les atomes d'un échantillon et d'une pointe qui analyse la surface de cet échantillon. Les surfaces sont imagées sur un microscope de marque Nanoscope III de Digital Instruments Corp. Les expériences ont toutes été effectuées en mode contact intermittent ("*Tapping mode*"). Les pointes utilisées sont de forme pyramidale de 15 μ m de hauteur fournies par Budget Sensors (Silicon cantilevers Tap300) avec une fréquence de résonance voisine de 300 kHz et une constante de raideur de 42 N.m⁻¹.

Cette technique permet de déterminer la topographie de la surface de l'échantillon mais elle est également utilisée pour la mesure de l'épaisseur des films. Le film est rayé avec un stylet métallique et une image est réalisée afin de mesurer la hauteur de la marche réalisée et donc l'épaisseur du film. Sauf précision, les images AFM sont des images en hauteur obtenues en mode tapping.

2.3.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Pour caractériser la morphologie des matériaux, un Microscope Electronique à Balayage a été utilisé. La microscopie électronique à balayage a été réalisée au Centre de Microscopie Electronique à l'Université d'Orléans. L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope à effets de champ Hitachi S-4200 avec un analyseur Oxford et Link Isis comme logiciel. Nous avons travaillé avec une tension d'accélération de 1 ou 5 keV.

Lorsque l'observation de la tranche du film est nécessaire, les substrats sont cryofracturés dans l'azote liquide afin d'obtenir une cassure nette respectant la structure d'origine. Cette technique nous permet d'obtenir une information sur l'organisation des domaines de la surface de l'échantillon jusqu'à l'interface avec le substrat.

Dans certains cas, afin d'augmenter le contraste mais également afin de limiter la déformation du film sous le faisceau électronique, une exposition sous vapeur de RuO₄ est nécessaire. Pour ce faire, l'échantillon est placé au dessus d'une solution de RuO₄ obtenue par réaction RuCl₃ et de NaOCl suivant le protocole expérimental décrit par Brown et Butler [Brown, 1997]

2.3.3 ANGLE DE GOUTTE

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane d'un matériau, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact et est caractéristique du matériau. Les mesures d'angle de contact nous ont permis de qualifier la nature des blocs se trouvant à la surface libre du film. Le tableau 1.1 donne la valeur des composantes polaires et dispersives de tension de surface de l'eau utilisée dans la mesure de l'énergie de surface.

Liquides	$\gamma^P(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma^D(\text{mJ/m}^2)$
<i>Eau ultrapure</i> (Conductivité < 0,054 $\mu\text{S/cm}$)	51	21,8

Tableau 1.1: Composantes polaires et dispersives de la tension de surface de l'eau

L'appareil utilisé dans cette étude est le Digidrop DS de GBX à température ambiante, équipé d'une platine avec déplacements (y et z) millimétriques, d'une seringue (50 μl) avec vis de poussée micrométrique, d'une source lumineuse réglable en intensité, d'un système optique comprenant une caméra monochrome munie d'un objectif de focalisation et d'un ordinateur avec carte et logiciel d'acquisition vidéo. Lorsque la seringue est remplie du liquide à déposer, la vis micrométrique est tournée de façon à former une goutte d'un volume de 4 μL . La platine remonte automatiquement pour mettre en contact la goutte pendante à l'extrémité de l'aiguille et la surface. La platine redescend et l'image de la goutte est capturée.

3 RESULTATS

3.1 ECHANTILLON APRES SPIN-COATING

3.1.1 CHOIX DU SOLVANT ET DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE DEPOT

Le choix du solvant s'effectue en premier lieu en fonction de la sélectivité du solvant pour le copolymère à blocs. Un solvant non sélectif doit permettre de solubiliser le copolymère à bloc et de réaliser des films homogènes. Dans un premier temps, le THF et le chloroforme ont été retenus selon ce critère [Polymer Handbook, VII/507] mais ces solvants conduisent à des films non homogènes macroscopiquement. Ceci est dû à la grande vitesse

d'évaporation de ces solvants, ce qui est bon accord avec la tension de vapeur saturante élevée de ces solvants (chloroforme 159 mm Hg, THF 176 mm Hg). Nous avons donc élargi le choix à des solvants de faible tension de vapeur saturante comme le chlorobenzène (12 mm Hg). Malgré le fait que le chlorobenzène présente une sélectivité vis-à-vis du PS¹, les films obtenus sont macroscopiquement homogènes pour des concentrations qui varient entre 10 et 80 mg/ml. Dans la littérature, lorsque les solutions sont plus diluées, l'utilisation d'un solvant sélectif de l'un des blocs conduit à la formation de micelles. C'est par exemple le cas du copolymère dibloc PS-PVP qui forme des micelles inverses (à cœur de PVP) en solution dans le toluène (solvant sélectif du PS avec une concentration 4-6 mg/ml)) [Aysewa, 2007]. Dans notre cas, les concentrations utilisées sont plus importantes (20-40 mg/ml) et conduisent à la formation de couches homogènes.

La concentration quant à elle conditionne l'épaisseur du film déposé. Nous avons donc testé des solutions à 10, 20, 30, 40, 60, et 80 mg/ml. L'épaisseur des films obtenus a été analysée par AFM en rayant le film, et en mesurant la hauteur de la marche réalisée (figure 1.53).

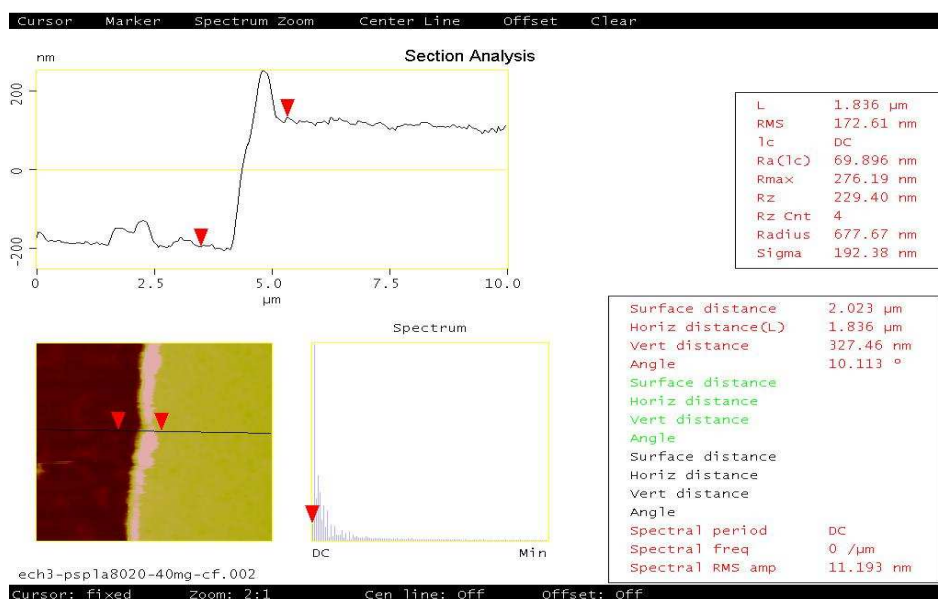


Figure 1.53: Image d'une marche par AFM.

La figure 1.54 montre l'évolution de l'épaisseur des films en fonction de la concentration. Dans nos conditions de dépôt, on observe une dépendance quasi- linéaire de l'épaisseur avec la concentration, ce qui suggère une faible influence de la viscosité de la solution déposée.

¹Une discussion plus détaillée de la sélectivité des solvants vis-à-vis des blocs de PS et de PLA sera présentée dans la partie 3.2.2.1 du chapitre 2.

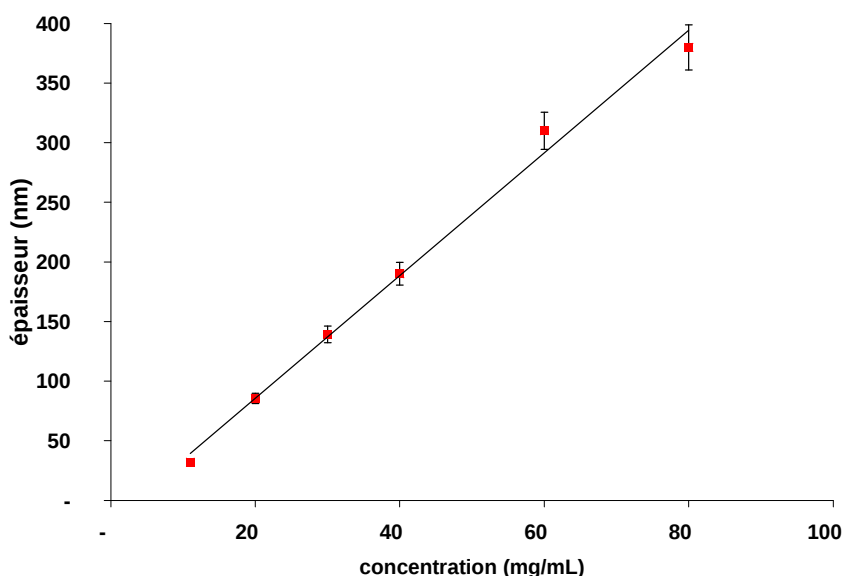


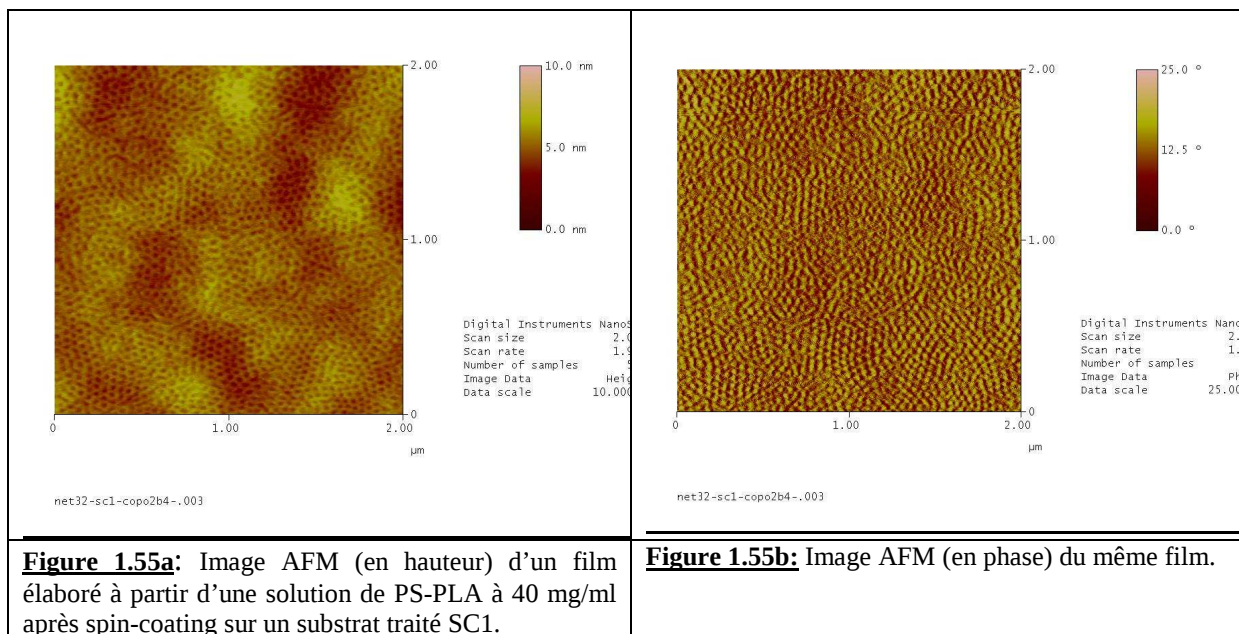
Figure 1.54: Epaisseur des films en fonction de la concentration.

Dans la suite de notre étude, nous avons réalisé des solutions de concentration variable, comprises entre 20 et 40 mg/ml dans le chlorobenzène.

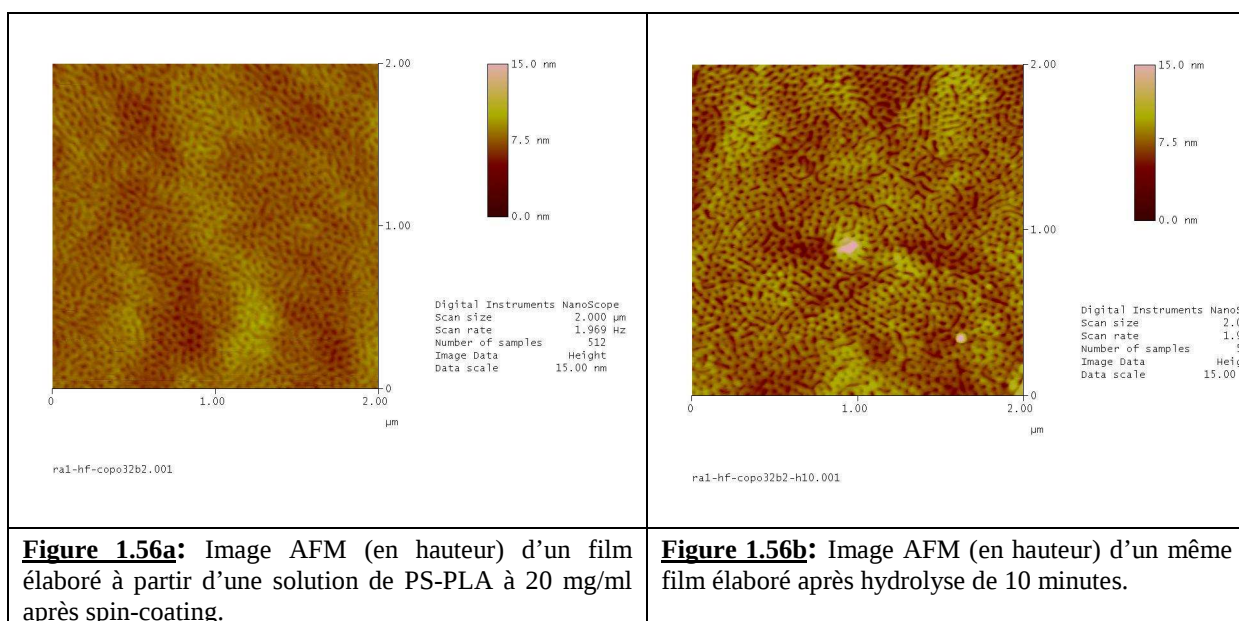
3.1.2 STRUCTURE DES FILMS APRES DEPOT

3.1.2.1 Observation de la surface

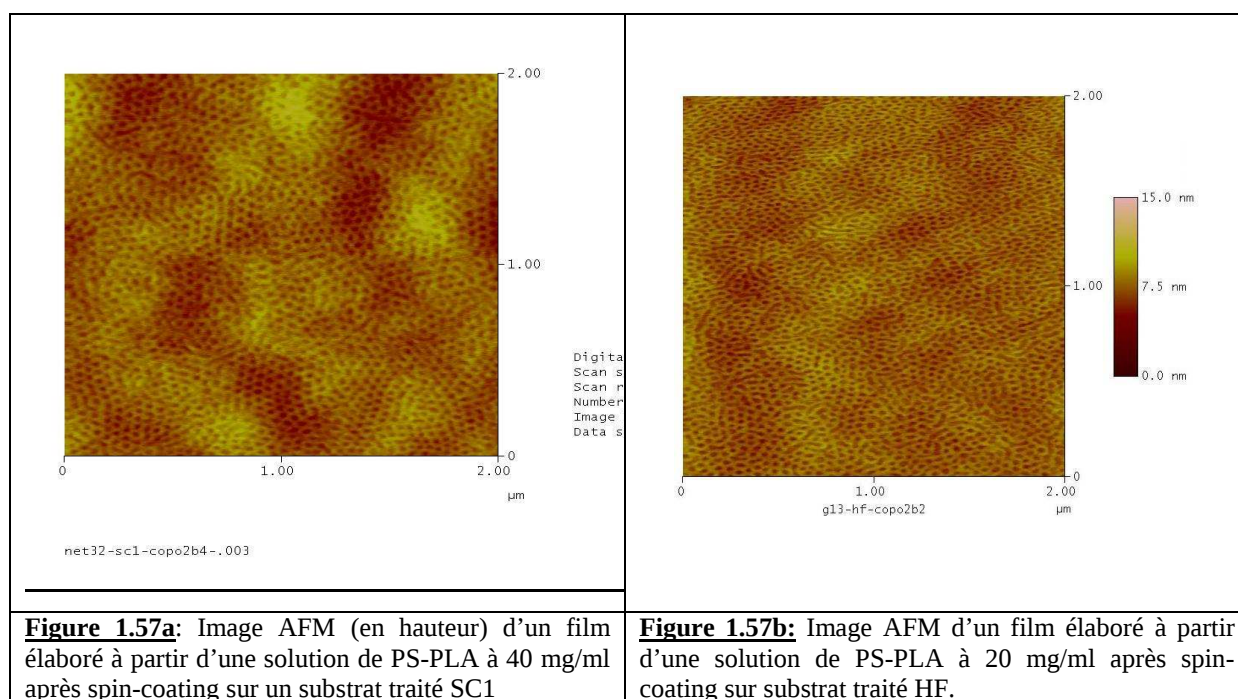
La méthode la plus couramment utilisée pour observer la surface d'un échantillon est la microscopie à force atomique. Les figures 1.55a et 1.55b présentent des images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) respectivement en hauteur et en phase en mode tapping, d'un film de PS-PLA préparé par spin-coating d'une solution de copolymère à blocs à 40 mg/ml. Sur l'image de gauche, le contraste est dû à une différence de hauteur, qui peut soit être réelle, soit être due à une réponse différente des deux matériaux (PS et PLA) présents sur la surface (effet d'indentation dû à la pointe). Sur l'image de droite, le contraste provient de l'angle de phase. Le changement d'angle de phase est dû à une différence de dissipation d'énergie du système durant le balayage et donc à une différence de propriétés viscoélastiques des matériaux présents sur la surface. Une différence de contraste apparaît donc entre le PS plus dur et le PLA plus mou. Cependant comme nous avons pu l'observer et comme le soulignent de nombreux auteurs, l'image de phase dépend également des paramètres de réglage du microscope, pouvant aller jusqu'à une inversion de phase [Wang, 2005a].



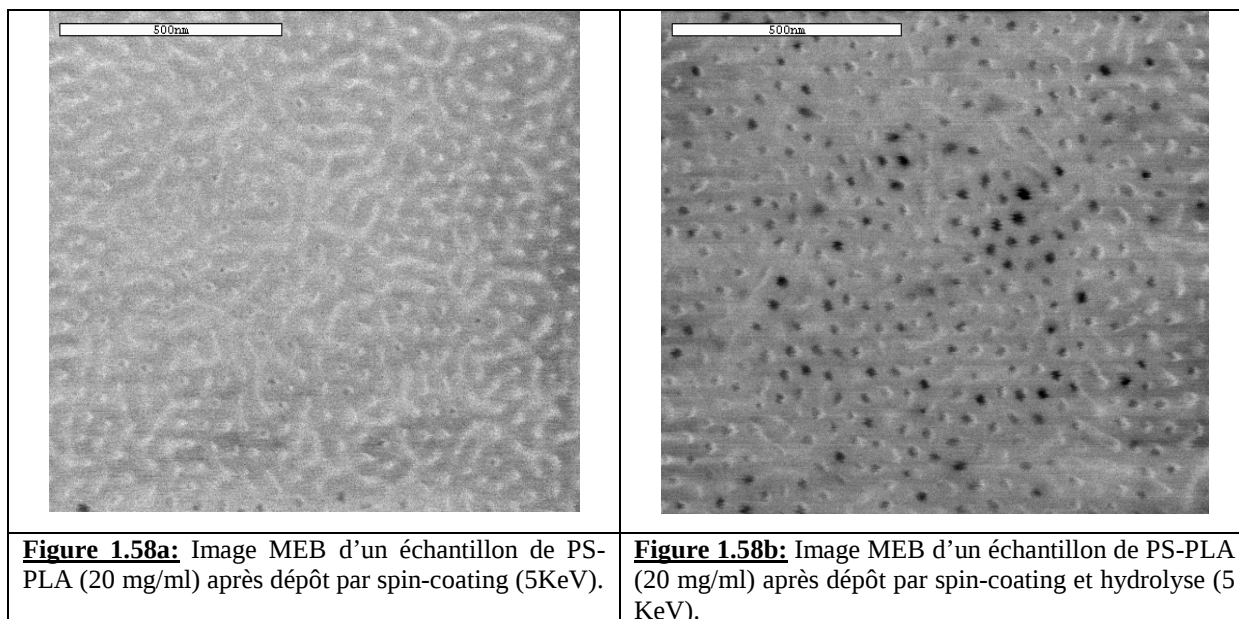
Ces observations AFM permettent de conclure à la présence d'un milieu hétérogène, constitué d'une phase minoritaire dispersée dans une matrice continue majoritaire. Compte tenu de la composition du système ($\phi_{\text{PLA}} = 0,35$) il est raisonnable d'attribuer les domaines minoritaires à des domaines de PLA. Ceci est d'ailleurs confirmé sur des images AFM de films ayant subi une légère hydrolyse ce qui permet d'éliminer le PLA présent en extrême surface. Comme le montre la figure 1.56b, les domaines dispersés sont en creux après cette hydrolyse, ce qui atteste un enlèvement de matière.



L'influence du traitement de surface des échantillons a été étudiée: traitement hydrophobe et hydrophile. Le traitement hydrophobe a été réalisé avec la méthode décrite au paragraphe 2.1.2. Un dépôt de PS-PLA a ensuite été effectué sur le substrat. Le film est enfin caractérisé par AFM afin d'observer l'organisation. Comme observé aux figures 1.57a et 1.57b, les morphologies présentes à la surface des films obtenus sont similaires que les substrats aient subi un traitement hydrophile ou hydrophobes. L'ensemble des films seront préparés sur des substrats traités SC1 (hydrophile).



De façon complémentaire, nous avons procédé à l'observation de la surface des films par MEB. La figure 1.58a présente une image MEB d'un film de PS-PLA après spin-coating. Sur cette image, on peut observer l'existence de deux phases bien distinctes ce qui vient confirmer les observations AFM. Comme nous l'avons fait pour AFM, une hydrolyse légère confirme la localisation des domaines de PLA (figure 1.58b). Des zones présentant une organisation hexagonale des domaines de PLA peuvent être observées. Aucun ordre à longue distance n'est toutefois obtenu.



3.1.2.2 Observation de l'interface

La figure 1.59 présente une image de l'interface obtenue par microscopie à force atomique (AFM) d'un film de PS-PLA. Le film après dépôt présente une structure complètement désorganisée à l'interface. Le film n'a aucun ordre ni à courte ni à grande distance.

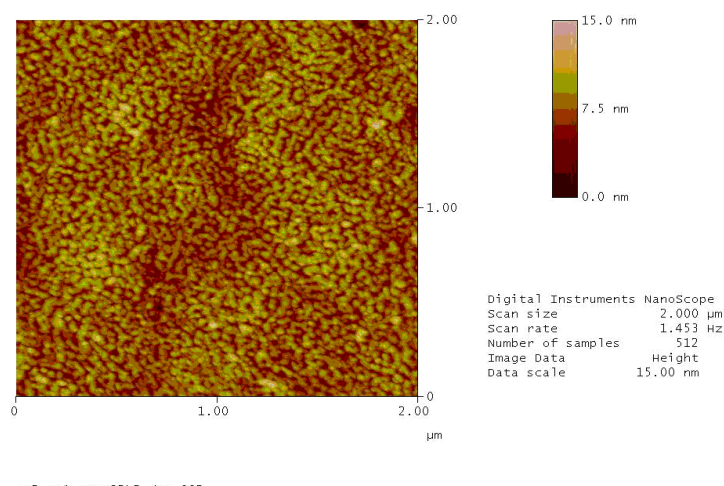
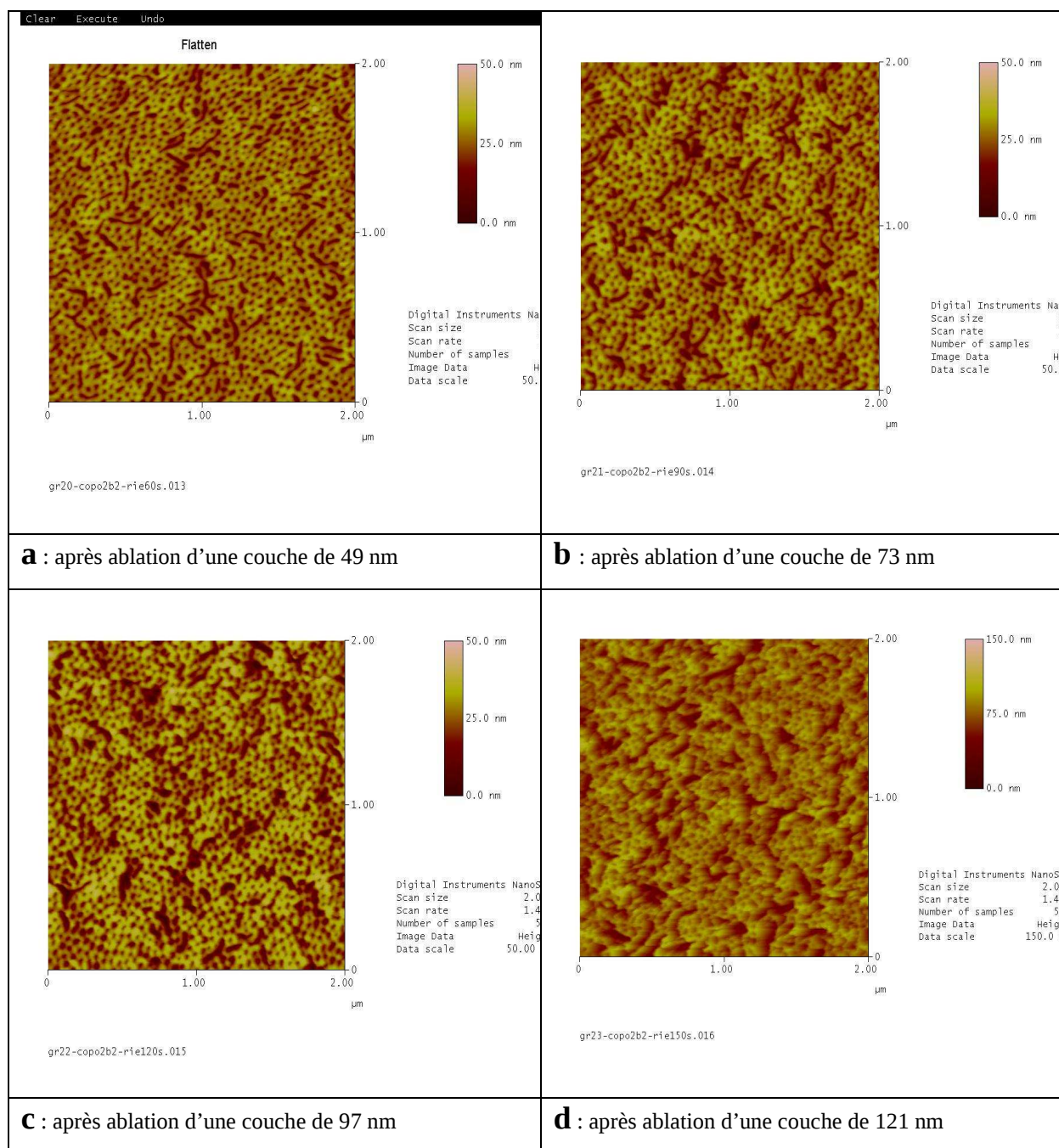


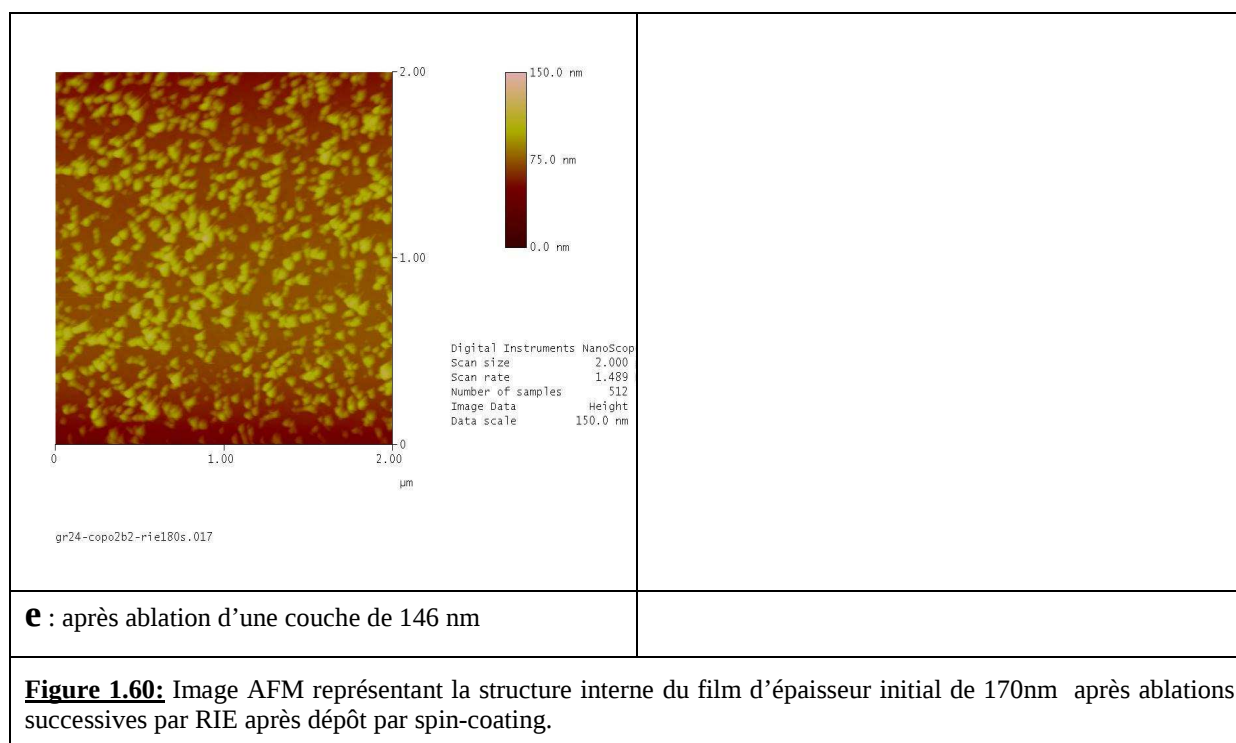
Figure 1.59: Image AFM (hauteur) de l'interface du film élaboré à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/ml après dépôt par spin-coating.

3.1.2.3 Etude de la structure interne du film

Dans un premier temps, nous avons essayé d'étudier la structure interne du film par analyse MEB de la tranche d'un échantillon fracturé. Cette analyse s'est révélée peu adaptée et a été réservée à l'analyse de films orientés après exposition aux vapeurs de solvant. Nous

avons dans ce cas étudié la structure interne des films en réalisant des ablations successives de matière par RIE et analyse de la surface par AFM. La figure 1.60 présente les images AFM après ablations successives du film d'une épaisseur de 170 nm. Quelque soit la profondeur sondée, la morphologie du film est très semblable à celle de la surface.





3.1.2.4 Discussion

La microséparation de phases dans les systèmes de copolymères à blocs résulte de l'incompatibilité chimique entre leurs blocs constitutifs. Généralement, la stabilité des différentes morphologies d'un copolymère à blocs est étudiée au regard de deux facteurs indépendants : (i) le produit du paramètre d'interaction de Flory-Huggins et du degré de polymérisation total (χN) (ii) la composition ϕ (fraction volumique). Dans le cas du copolymère PS-PLA utilisé pour la réalisation de ces films ($90\,000\text{ g.mol}^{-1}$), la valeur du produit (χN) peut être évaluée en déterminant, pour nos conditions de travail, la valeur de χ . Il est connu que χ , d'origine enthalpique et traduisant l'incompatibilité entre les blocs du copolymère, présente une dépendance avec la température de type : $\chi(T) = a/T - b$. Zalusky *et al.* [Zalusky, 2002] en étudiant par rhéologie les transitions ordre désordre (ODT) d'une série de copolymères à blocs PS-PLA de taille et de composition variables, ont pu établir l'expression de cette dépendance en température. En utilisant le diagramme de phase théorique prédisant les valeurs de χN à la transition ordre-désordre en fonction de la composition, Hillmyer et ses collaborateurs ont extrait une série de couple (χN , T_{ODT}), permettant d'établir l'expression de la dépendance de χN avec la température. Celle-ci a pour expression:

$$\chi(T) = 98.1/T - 0.112$$

Dans les même travaux, utilisant la variation des distances caractéristiques des systèmes lamellaires avec la température (par SAXS cette fois ci), une expression similaire de la dépendance de χ avec la température a été établie, confirmant la validité de l'expression. A partir de cette expression, nous avons effectué le calcul du paramètre χ pour une température de 25°C correspondant aux conditions de nos expériences. Dans ce cas $\chi = 0,22$, $N = N_{\text{PLA}} + N_{\text{PS}} = 779$ et $\chi N = 171$ indiquant que les blocs PS et PLA du copolymère montrent une très forte incompatibilité (le copolymère se trouve dans le domaine de ségrégation fort [Matsen, 1996]). Le film correspondant sera alors composé de deux phases bien distinctes. Ceci est en bon accord avec les images AFM et MEB de ce copolymère après dépôt par spin-coating où nous observons une microséparation nette des phases de PS et de PLA.

Il est intéressant d'examiner le diagramme de phase du copolymère PS-PLA établi par Zalusky *et al.* dans les travaux évoqués au dessus (figure 1.61 [Zalusky, 2002]) afin de déterminer la morphologie du copolymère à blocs utilisé dans cette étude ($\chi N = 171$, et $\phi_{\text{PLA}} = 0,35$).

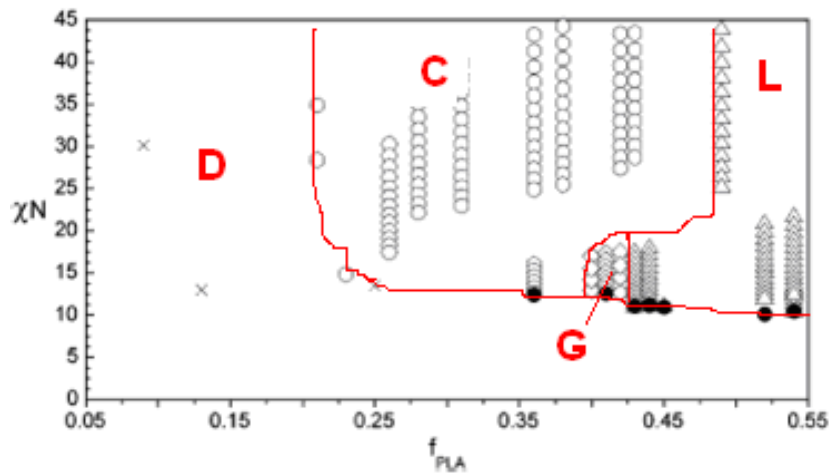


Figure 1.61: Diagramme de phase expérimental pour une série de copolymères diblocs PS-PLA (C = cylindres, G = gyroïdes, L = lamelles, D = phase désordonnée) déterminé par SAXS. Les points noirs indiquent les transitions ordre-désordre, ils sont déterminés par rhéologie [Zalusky, 2002].

Malgré des valeurs de χN expérimentales inférieures à $\chi N = 45$ sur ce diagramme, car les températures étudiées par Zalusky sont supérieures à 100°C, nous pouvons raisonnablement affirmer que le copolymère étudié présente, à l'équilibre thermodynamique, une organisation cylindrique hexagonale. Ceci n'est pas contradictoire avec les images MEB et AFM de la surface des films où les domaines de PLA mis en évidence s'apparentent à des

cylindres de PLA débouchant sur la surface, certains étant perpendiculaires à la surface, d'autres parallèles. L'analyse des images AFM et MEB montre une orientation préférentielle des cylindres perpendiculairement à la surface. L'analyse AFM combinée aux ablations RIE montre qu'il en est de même à l'intérieur du film. Cependant cette organisation n'est toutefois pas satisfaisante pour les applications visées car de nombreux défauts sont présents empêchant l'établissement d'un ordre à courte et longue distance. Un ordre local est toutefois observé avec un arrangement périodique des cylindres de PLA sur une rangée ou suivant un arrangement triangulaire régulier de plusieurs cylindres de PLA. Ces arrangements se répartissent sur la surface, et entre ceux-ci on retrouve des cylindres désordonnés. Le film après spin-coating est donc considéré comme un ensemble de petits « grains », arrangements réguliers de cylindres de PLA sur quelques distances périodiques dans un ensemble de cylindres désordonnés. Il est probable que cette organisation provienne du mode de formation des films (spin-coating) où la vitesse d'évaporation du solvant est grande devant la vitesse de réorganisation des chaînes. Le temps accordé au système n'a pas été suffisamment long pour qu'il puisse évoluer vers une structure présentant un ordre à longue distance. Après dépôt on aboutit donc à un état « métastable », qui n'est thermodynamiquement pas le plus stable mais qui est figé. A partir d'une goutte de solution de copolymère à bloc déposé sur la surface, dans laquelle le copolymère se trouve dans un état désordonné non microséparé, le spin-coating induit une micro-séparation de phase qui procède vraisemblablement par décomposition spinodale et nucléation et croissance compte tenu des états initiaux et finaux considéré [Aissou, 2009]. L'étape de spin-coating dans notre cas, compte tenu de la taille et de la nature du copolymère à bloc procède par décomposition spinodale et nucléation et croissance, contrairement au cas par exemple d'Aissou [Aissou, 2009].

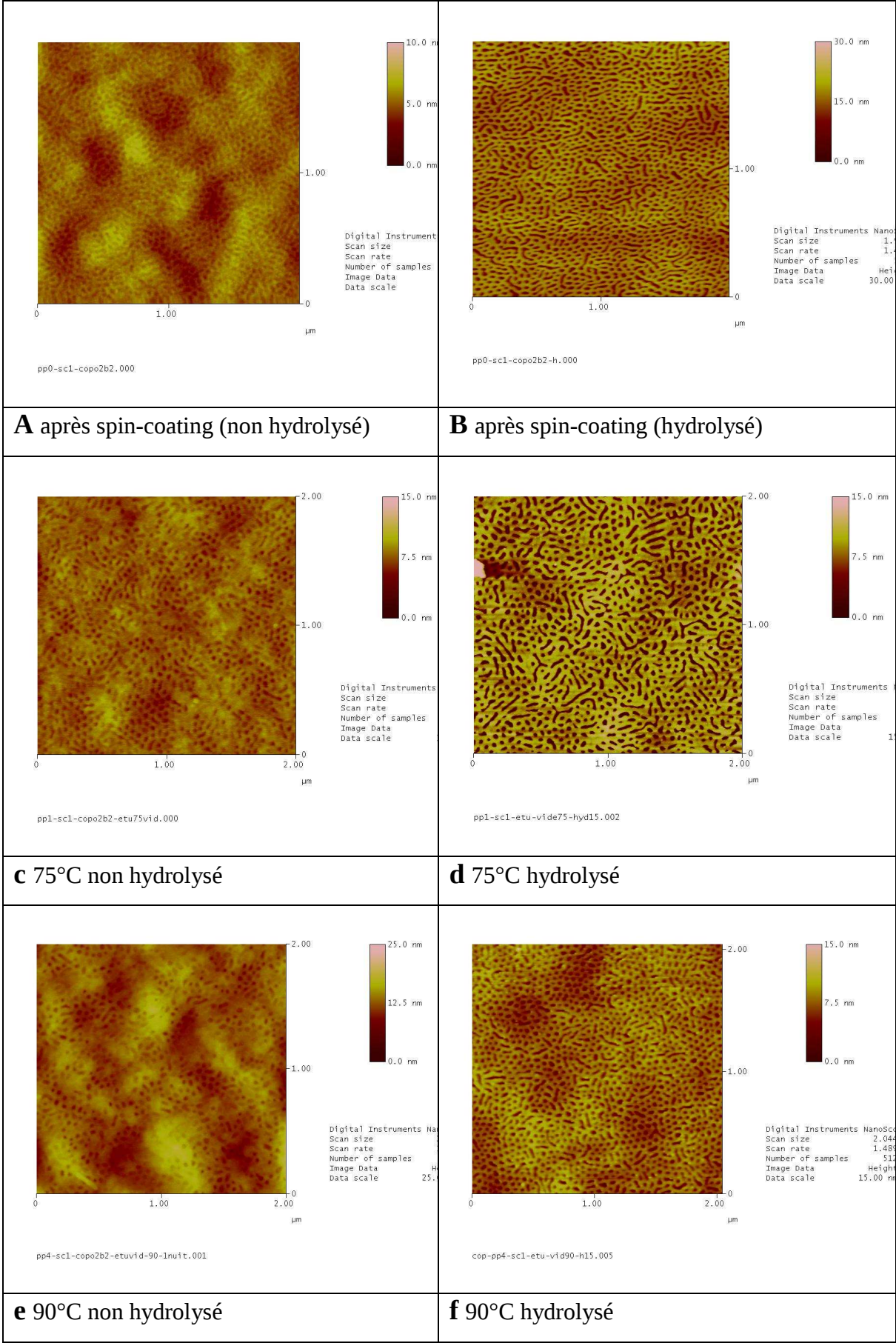
3.2 REORGANISATION STRUCTURALE DES FILMS DE COPOLYMERES

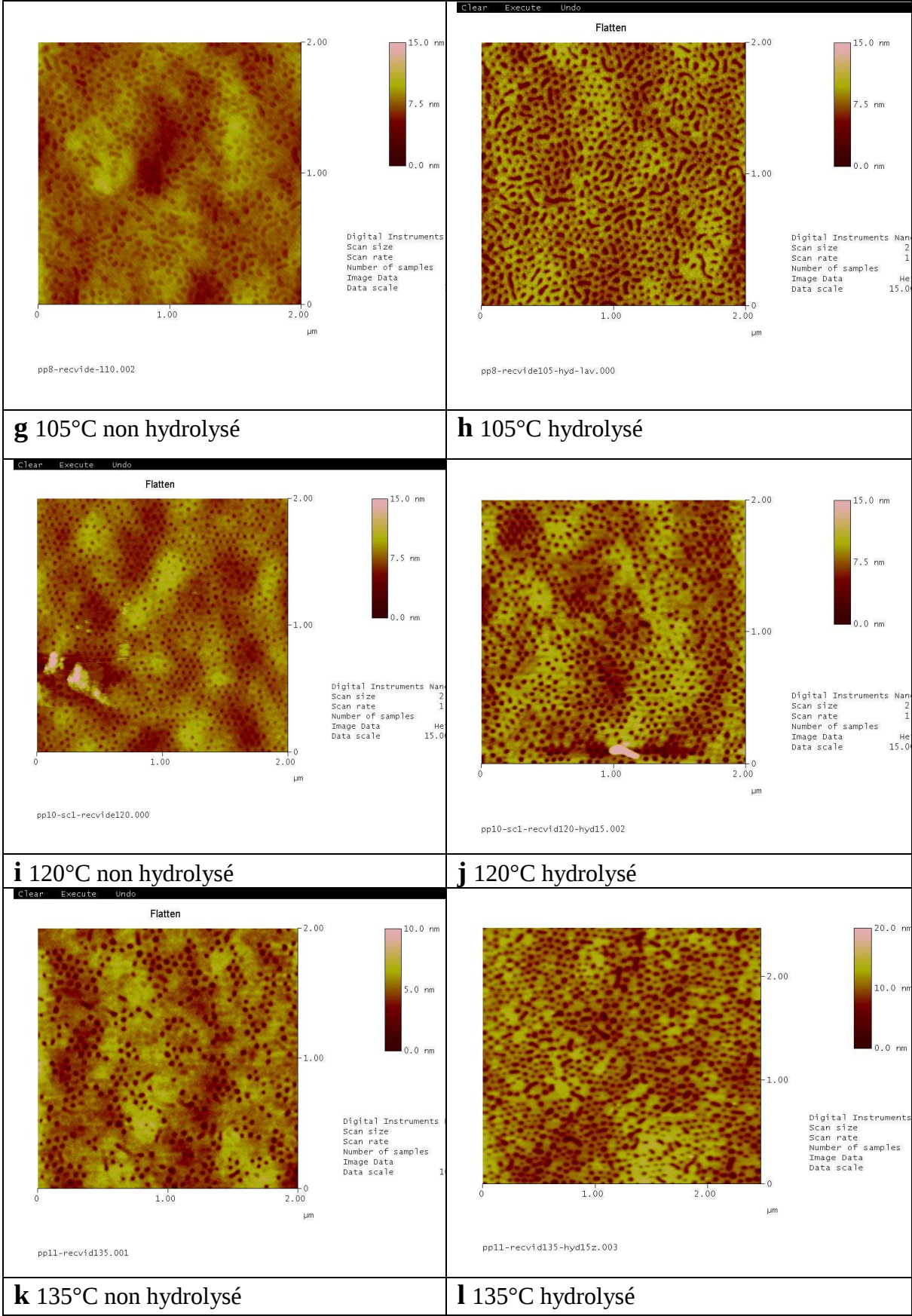
3.2.1 RECUIT THERMIQUE

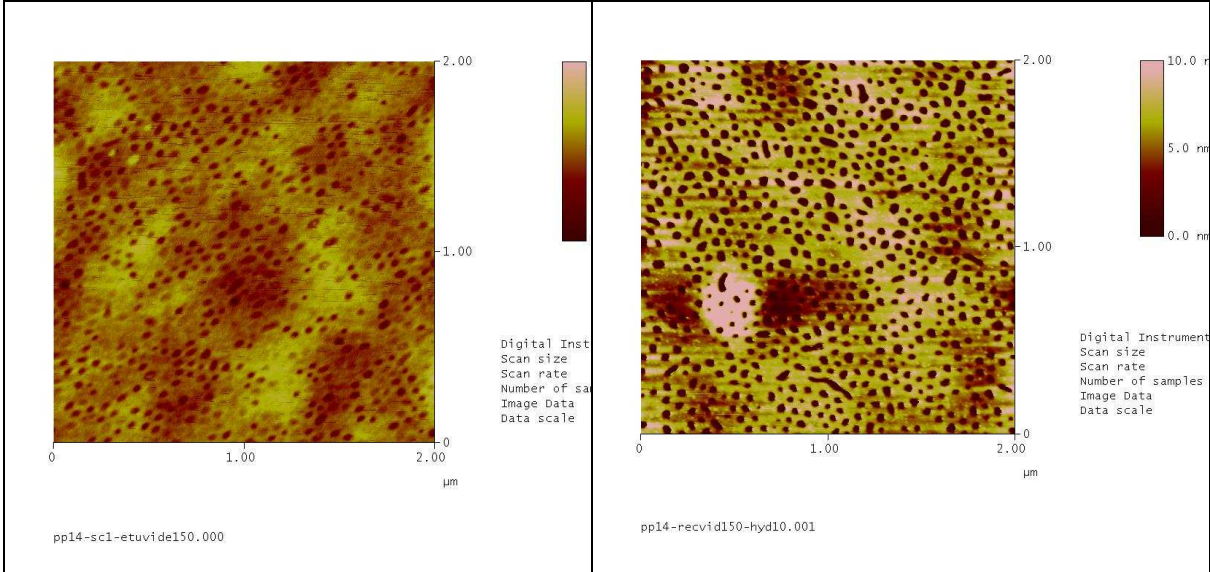
Parmi les méthodes connues pour organiser la microstructure des copolymères à blocs, les recuits thermiques sont les plus simples à mettre en œuvre. Ils consistent à recuire le matériau au-dessus de la température de transition vitreuse des divers blocs permettant la relaxation des chaînes de polymères qui se réorganisent de façon à minimiser l'énergie totale du système. Une étude réalisée par Olayo-Valles *et al.* sur des copolymères de type PS-PLA montre une amélioration de l'organisation pour des températures comprises entre 110°C et

240°C [Olayo-Valles 2004] et [Olayo-Valles, 2005]. Dans cette étude, il est montré que l'efficacité des recuits dépend de la température et du temps de recuit. Les conditions optimales de réorganisation dépendent également de la masse molaire du copolymère à blocs et de l'épaisseur du film. Nous avons étudié la réorganisation structurale des films minces avec cette méthode pour une gamme de température comprise entre 75°C et 150°C pour un temps d'exposition de 12 heures.

La figure 1.62 compare la morphologie de films obtenus après recuit à différentes températures (75°C, 90°C, 105°C, 120°C, 135°C et 150°C) avec celle d'un film obtenu après spin-coating (figures 1.62a et 1.62b)). Cette figure présente également la structure des films après une hydrolyse légère, ce qui a pour effet de mieux révéler l'organisation des films. Pour des températures faibles 75°C (figures 1.62c et 1.62d), la réorganisation des domaines n'a pas lieu et la structure des films est très proche de celle des films initiaux. Ceci n'est pas surprenant compte tenu de la température de recuit qui est inférieure à la Tg du PS (Tg de PS = 100°C, Tg de PLA = 60°C). La mobilité des chaînes dans ce cas est limitée. Lorsque la température de recuit augmente (90°C (1.62e et 1.62f) ; 105°C (1.62g et 1.62h) une réorganisation est alors observée. L'ordre à longue distance est toutefois peu satisfaisant, même à 120°C (figures 1.62i et 1.62j) qui est dans nos conditions, le résultat optimal que nous avons obtenu. Pour des températures plus élevées (135°C: figures 1.62k et 1.62l), on observe une augmentation de la taille des domaines de PLA qui peut s'expliquer par un phénomène de dégradation et/ou coalescence. Ce phénomène est visible dès 150°C (figures 1.62m et 1.62n) et devient très important pour des températures supérieures ou des temps supérieurs (figure 1.63). L'analyse MEB des tranches d'échantillons recuit thermiquement à 150°C confirme ces résultats. La figure 1.64 montre une orientation aléatoire des domaines de PLA. Des recuits plus longs (24 heures et jusqu'à 60 heures comme étudiés par Hillmyer dans les travaux évoqués plus haut) effectués à des températures plus modérées (comprises 100°C et 120°C) n'ont pas été envisagés dans le cadre de ce projet en raison de leur manque de réalisme pour des applications pratiques. Ce type de traitement n'est donc pas à privilégier, car la structure désirée n'a pas été obtenue.

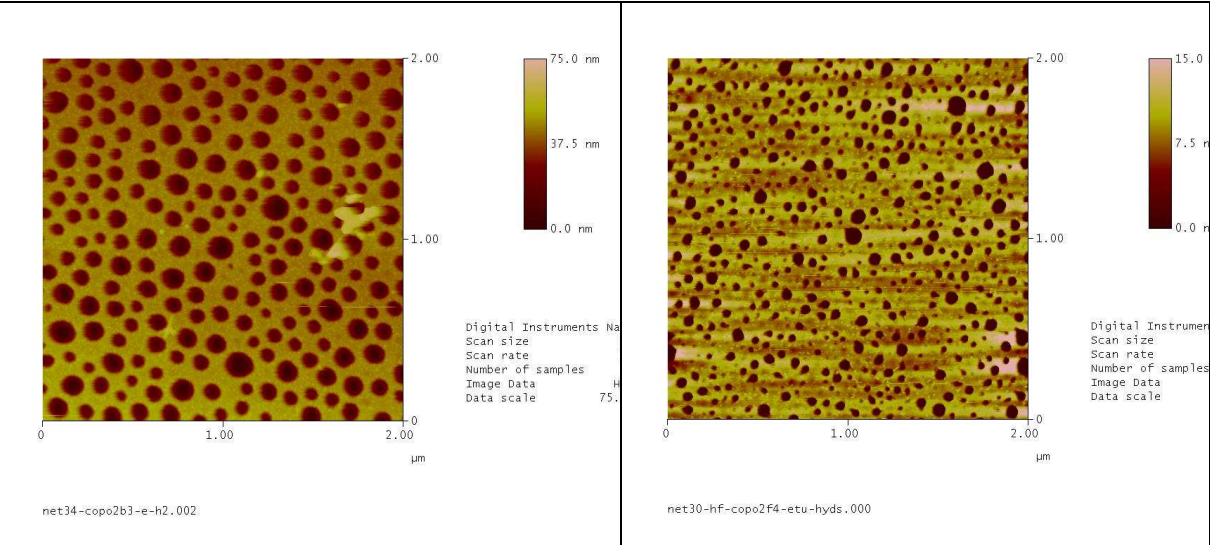






m 150°C non hydrolysé **n** 150°C hydrolysé

Figure 1.62: Images AFM obtenues à partir des films de PS-PLA déposés sur un substrat de silicium ((a) et (b (hydrolysé)) puis recuit à : 75°C (c) et (d (hydrolysé)), 90°C (e) et (f (hydrolysé)), 105°C (g) et (h (hydrolysé)), 120°C (i) et (j (hydrolysé)), 135°C (k) et (l (hydrolysé)), 150°C (m) et (n (hydrolysé)). La couleur claire correspond à la matrice de PS tandis que la couleur plus foncée correspond à des domaines de PLA.



a **b**

Figure 1.63: Images AFM obtenues à partir des films de PS-PLA déposés sur un substrat de silicium puis recuit respectivement à : 150°C pendant 15 jours (a) et 170°C pendant 72 heures.

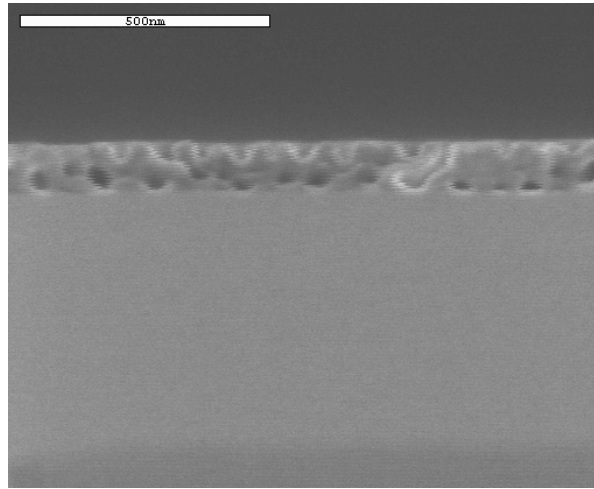


Figure 1.64: Image MEB de la tranche du film de PS-PLA (20 mg/ml) déposé sur substrat après recuit thermique à 150°C pendant 72 h, et hydrolyse (1 keV).

3.2.2 RECUIT SOUS VAPEURS DE SOLVANT

3.2.2.1 *Choix des solvants*

Le choix du solvant s'effectue principalement selon le critère de sélectivité du solvant vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère. Pour cela le paramètre d'interaction de Flory-Huggins a été calculé pour différents solvants, à partir des valeurs des composantes polaires et dispersives des paramètres de solubilité des solvants et des polymères (en MPa) à partir de la formule :

$$\chi_{P-S} = V_m [(\delta_{Pd} - \delta_{Sd})^2 + (\delta_{Pp} - \delta_{Sp})^2] / RT$$

avec : V_m , le volume molaire du solvant (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ; R , la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; T , la température (en K) et δ_{Sp} et δ_{Sd} , δ_{Pp} δ_{Pd} , sont respectivement les composantes polaires et dispersives du paramètre de solubilité des solvants et des polymères (en MPa). Pour avoir un solvant possédant une bonne affinité vis-à-vis d'un polymère, il faut que la valeur de χ soit faible (en théorie inférieure à 0,5). Les différents solvants à l'essai sont le chlorobenzène, l'acétone, et le THF. Le tableau 1.2 contient les différentes valeurs de composantes polaires et dispersives de paramètres de solubilité pour les polymères et les solvants, utilisés dans le calcul du paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

	Paramètre de solubilité : Composante dispersive [MPa] ^{1/2}	Paramètre de solubilité : Composante polaire [MPa] ^{1/2}
PS ¹	18,5	4,5
PLA ²	18,5	9,7
Acétone ³	15,5	10,4
Chlorobenzène ³	19,0	4,3
THF ³	16,8	5,7

Tableau 1.2: Valeurs des composantes dispersives et polaires de paramètre de solubilité de PS, PLA, acétone, chlorobenzène et THF.

¹ = [Hansen 2000]; ² = [Argawal, 2004]; ³ = [Grulke, 1999], [Polymer Handbook, VII/678].

Le tableau 1.3 contient les valeurs des paramètres d'interaction solvant/PS et solvant/PLA, calculées. D'après ce tableau, le chlorobenzène est un solvant sélectif du PS, l'acétone est un solvant sélectif du PLA et le THF est un solvant neutre (avec une légère sélectivité pour le PS).

Solvant	$\chi_{PS/solvant}$	$\chi_{PLA/solvant}$
Chlorobenzène	0,01	1,21
Acétone	1,30	0,28
THF	0,15	0,62

Tableau 1.3: Valeurs des paramètres d'interaction PS/solvant et PLA/solvant pour les trois solvants.

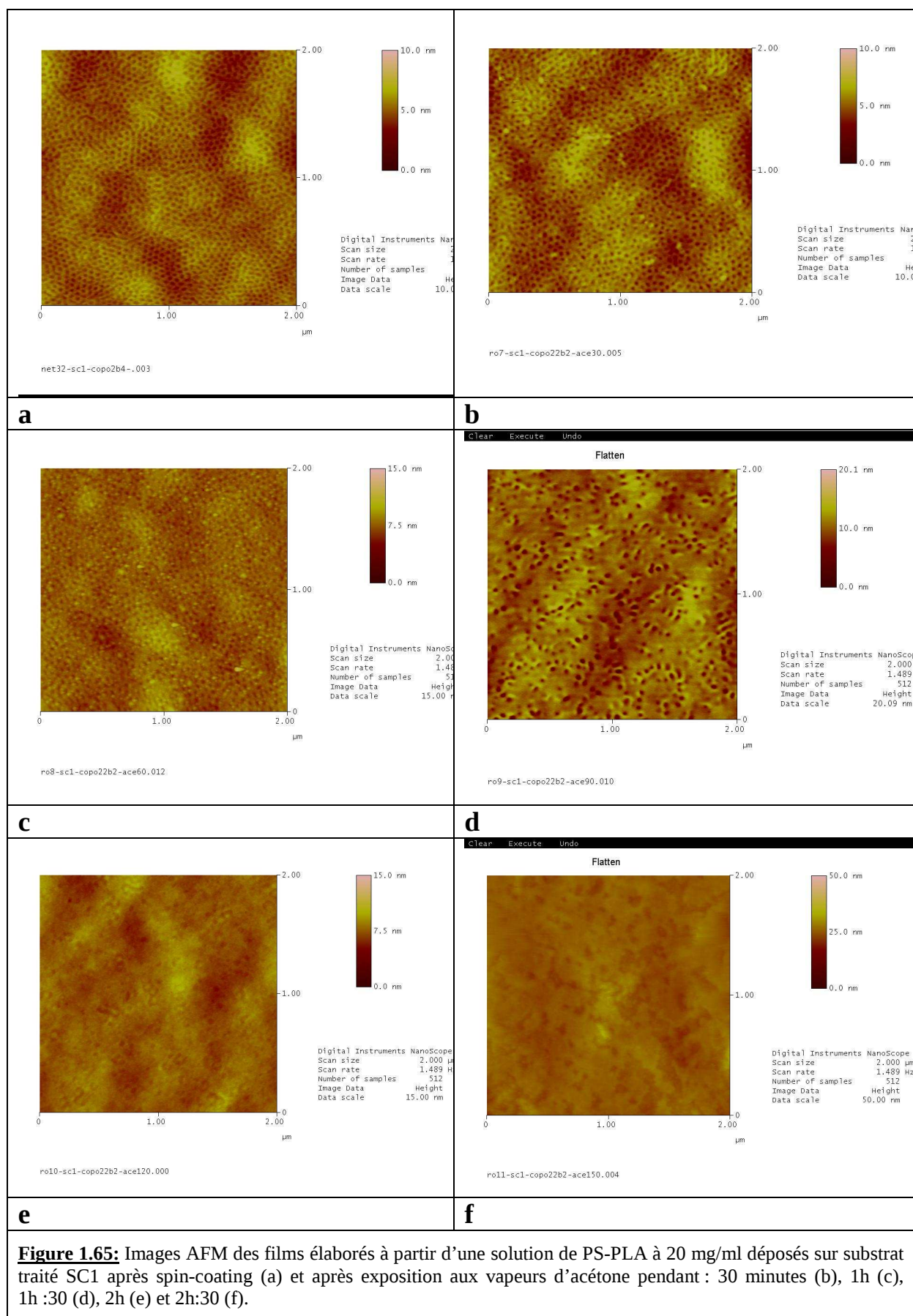
3.2.2.2 Résultats

Lors du spin-coating, l'évaporation étant très rapide, la structure est figée et n'a pas le temps de s'organiser correctement. L'exposition à des vapeurs de solvant permet aux molécules de solvant de pénétrer dans le film et va ainsi en plastifiant le film offrir beaucoup plus de mobilité au copolymère pour s'organiser.

Il faut préciser que les temps de recuits sont donnés ici à titre indicatif et que ces temps dépendent de la température du recuit, et de la qualité de la surface (présence de défauts) et l'épaisseur du film.

3.2.2.2.1 Cas de l'acétone

La figure 1.65 présente différentes images AFM obtenues à partir de films PS-PLA sur un substrat traité SC1 et exposés aux vapeurs d'acétone à différents temps. Des recuits sous vapeurs d'acétone pendant 30 et 60 minutes n'entraînent visiblement aucune modification de la surface du film (figures 1.65b, 1.65c).



Pour un temps d'exposition long supérieur à 90 minutes (figures 1.65d, 1.65e et 1.65f) la surface du film devient progressivement homogène, on ne distingue plus qu'une seule phase. Ceci peut être expliqué par la formation d'une couche de surface de polystyrène ou de polylactide qui vient recouvrir toute la surface du film.

Les valeurs des angles de contact mesurés avec une goutte d'eau en fonction de temps d'exposition aux vapeurs d'acétone des films obtenus sont présentées dans la figure 1.66 (courbe violette). Une diminution d'angle de contact en fonction du temps d'exposition à l'acétone a été observée et met clairement en évidence la croissance du caractère hydrophile du film de copolymère. L'examen de la courbe obtenue indique, comme on pouvait s'y attendre à cause de la grande affinité de l'acétone vis-à-vis du PLA, que l'angle de contact de la surface du film évolue vers celui du PLA pris individuellement qui est égal à 74° , ceci montre que la couche de surface est formée majoritairement de PLA. Pendant le recuit sous solvant, le film gonflé par l'acétone est en équilibre avec une phase vapeur contenant l'acétone. Comme l'acétone est un solvant sélectif pour le PLA (voir tableau 1.3), cela crée un fort champ surface à l'interface polymère/phase vapeur pour le bloc minoritaire le PLA et ce dernier aura tendance donc à se mettre préférentiellement à cette interface. Lors de l'évaporation de l'acétone, le film se vitrifie et les chaînes de PLA restent figées à la surface du film, ce qui conduit à la formation d'une couche composée préférentiellement de PLA en surface.

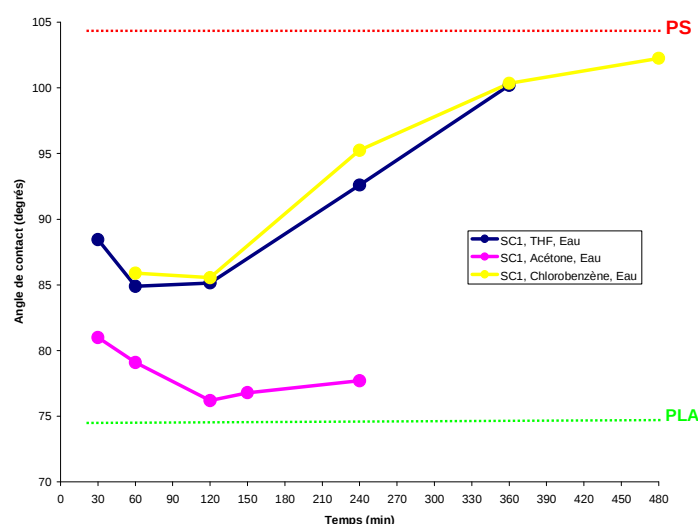
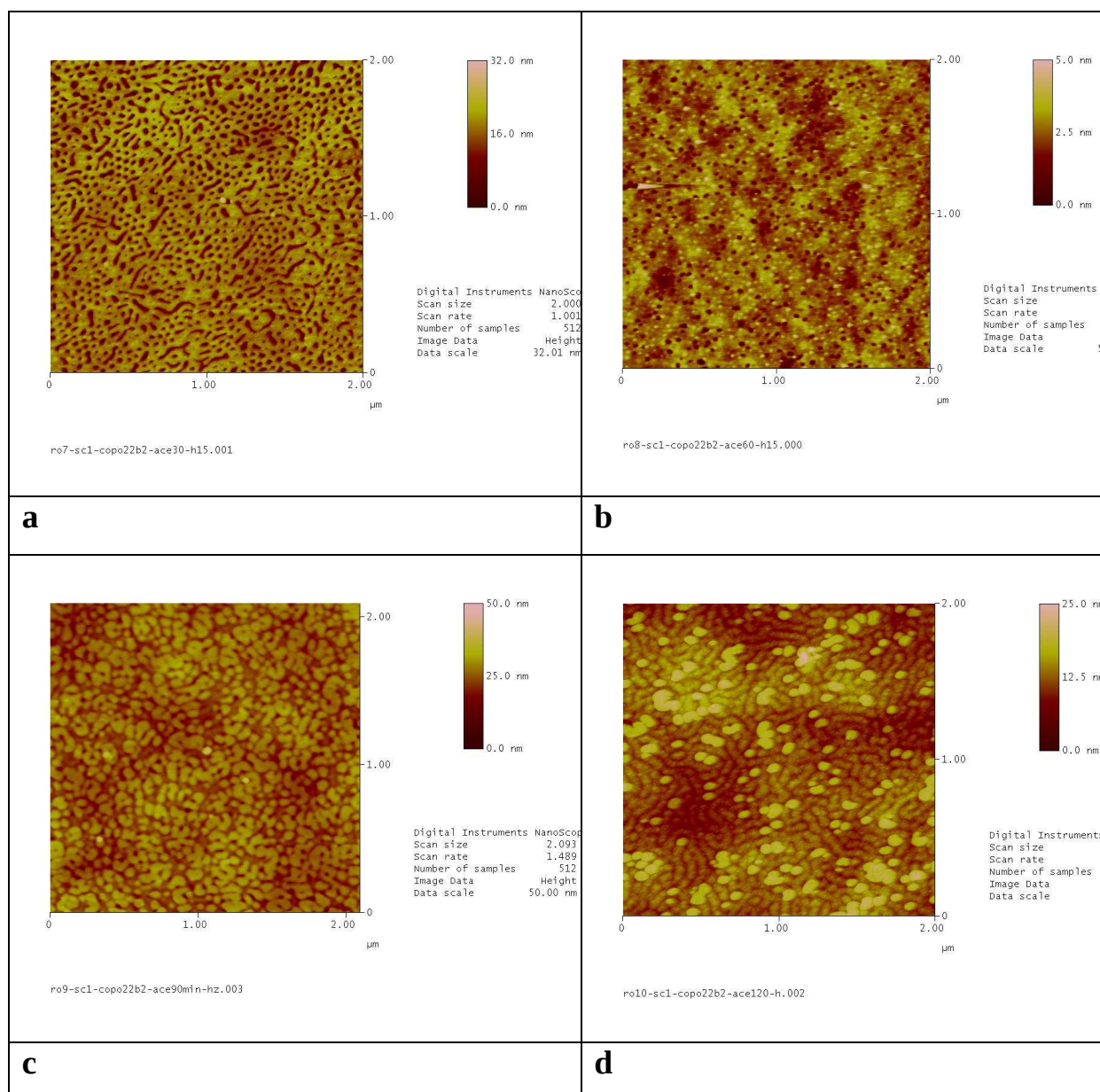


Figure 1.66: Valeurs des angles de contact mesurés avec une goutte d'eau en fonction de temps d'exposition aux vapeurs d'acétone (en violet), de THF (en bleu) et de chlorobenzène (en jaune) des films élaborés à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposés sur substrat traité SC1.

Une hydrolyse légère des films exposés aux vapeurs d'acétone au delà de 90 minutes est en bon accord avec l'hypothèse d'une couche de PLA recouvrant la surface du film (figure 1.67). Pour autant, comme le montrent les images de la figure 1.68 montrant le dos de l'échantillon, la structure du film n'est pas lamellaire sur toute l'épaisseur du film. On retrouve une structure voisine de celle de départ avec cependant une orientation plutôt parallèle au plan du substrat.



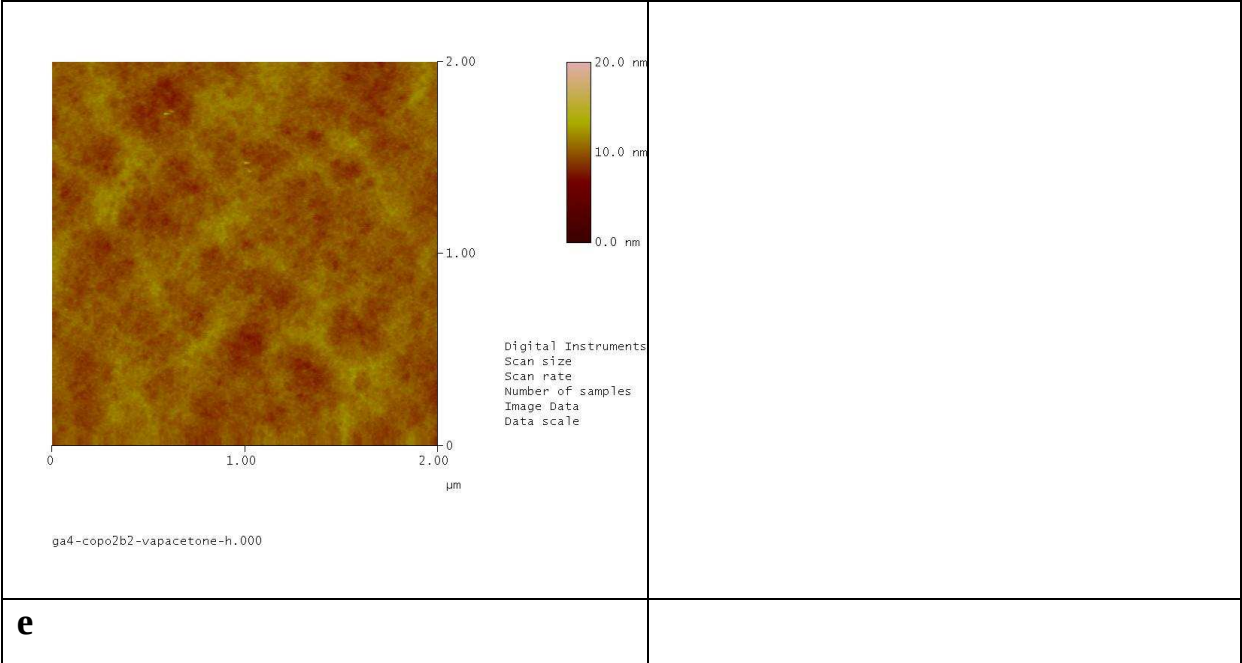


Figure 1.67: Images AFM des films élaborés à partir d’une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposés sur substrat traité SC1 et hydrolysés après exposition aux vapeurs d’acétone pendant : 30 minutes (a), 1h (b), 1h :30 (c), 2h (d), et une nuit (e).

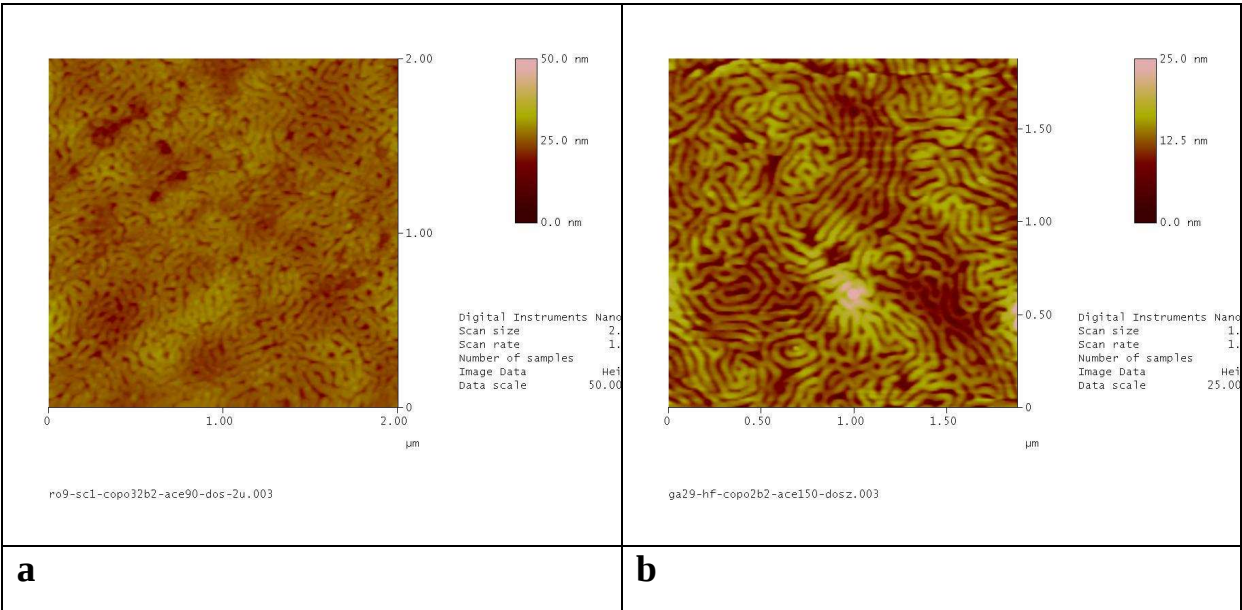
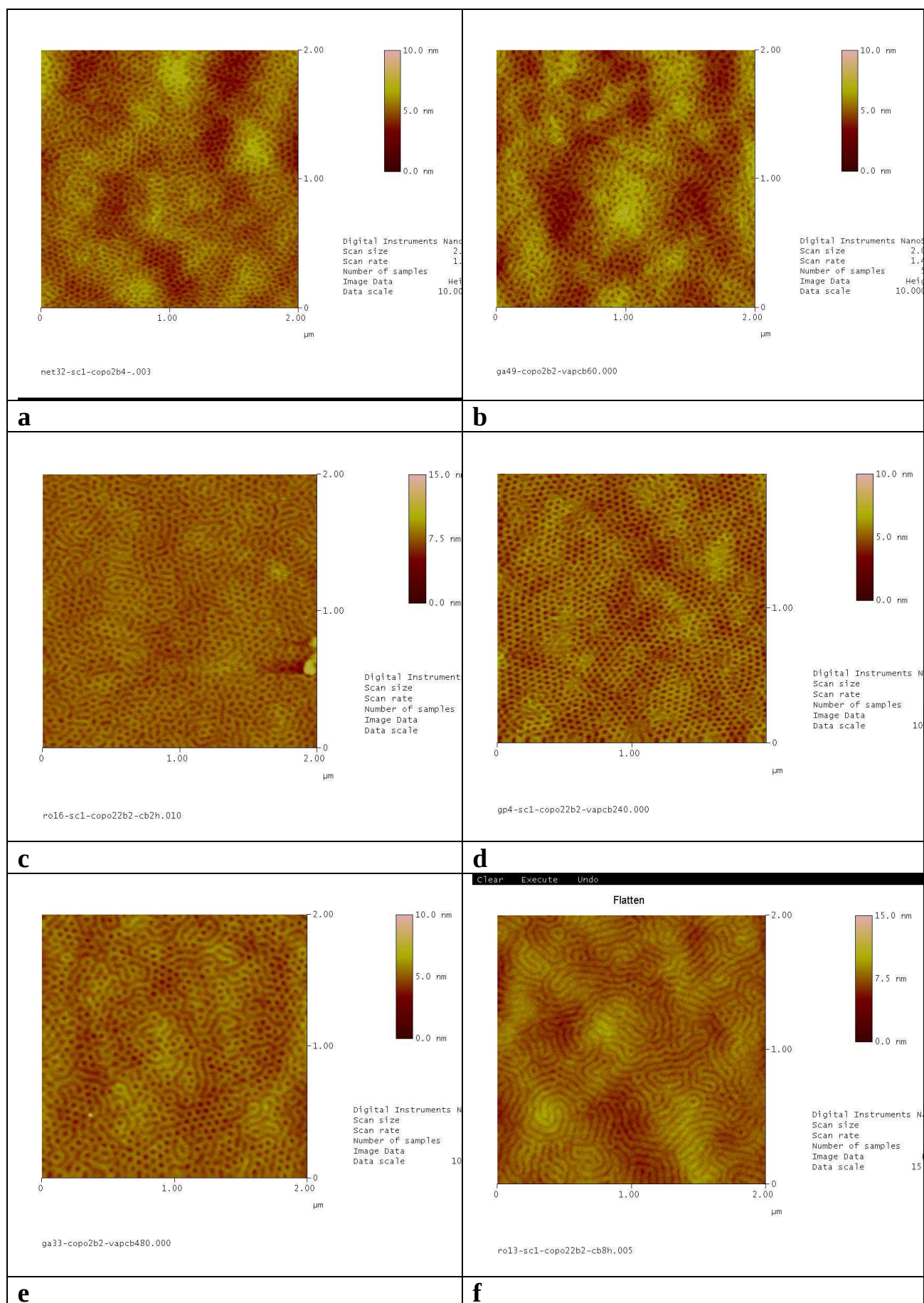
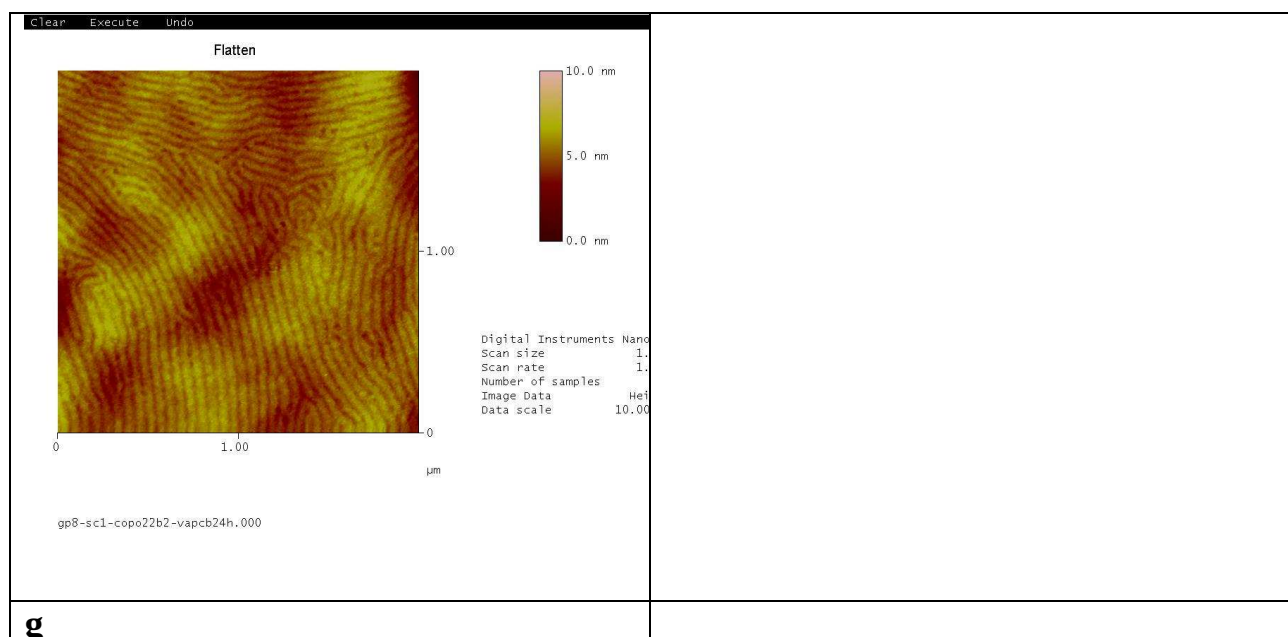


Figure 1.68: Image AFM de l’interface du film élaboré à partir d’une solution de PS-PLA à 20 mg/ml après exposition aux vapeurs d’acétone pendant : 90 minutes (a) et 150 minutes (b).

3.2.2.2.2 Cas du chlorobenzène

La figure 1.69 présente différentes images AFM obtenues à partir de films PS-PLA exposés à des vapeurs de chlorobenzène pendant différents temps.





g

Figure 1.69: Images AFM des films élaborés à partir d’une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposés sur substrat traité SC1 après spin-coating (a) et après exposition aux vapeurs de chlorobenzène pendant : 1h (b), 2h (c), 4h (d), 6h (e), 8h (f) et 24h (g).

Pour des temps d’exposition courts (≤ 2 heures), le film n’a pas eu le temps de se réorganiser de façon très visible, on remarque toujours l’existence de domaines de PLA qui sont orientés de la même façon que sur un film après spin-coating (figures 1.69b). Pour un temps d’exposition de 2 heures (figure 1.69c), le film se réorganise sans que ni une orientation préférentielle ni un ordre à longue distance ne se dessinent. Pour un temps d’exposition de 4 heures (figure 1.69d), on observe une orientation préférentielle des domaines de PLA perpendiculairement à la surface et une organisation de ces domaines suivant une structure hexagonale compacte sur plusieurs distances périodiques. Toutefois, l’ordre à longue distance n’est pas atteint et on observe des zones de défauts avec soit une orientation de domaines parallèlement à la surface, soit la présence exclusive d’une des phases sur la surface. Dans les régions organisées, la distance centre à centre des domaines de PLA a été extraite des images AFM.

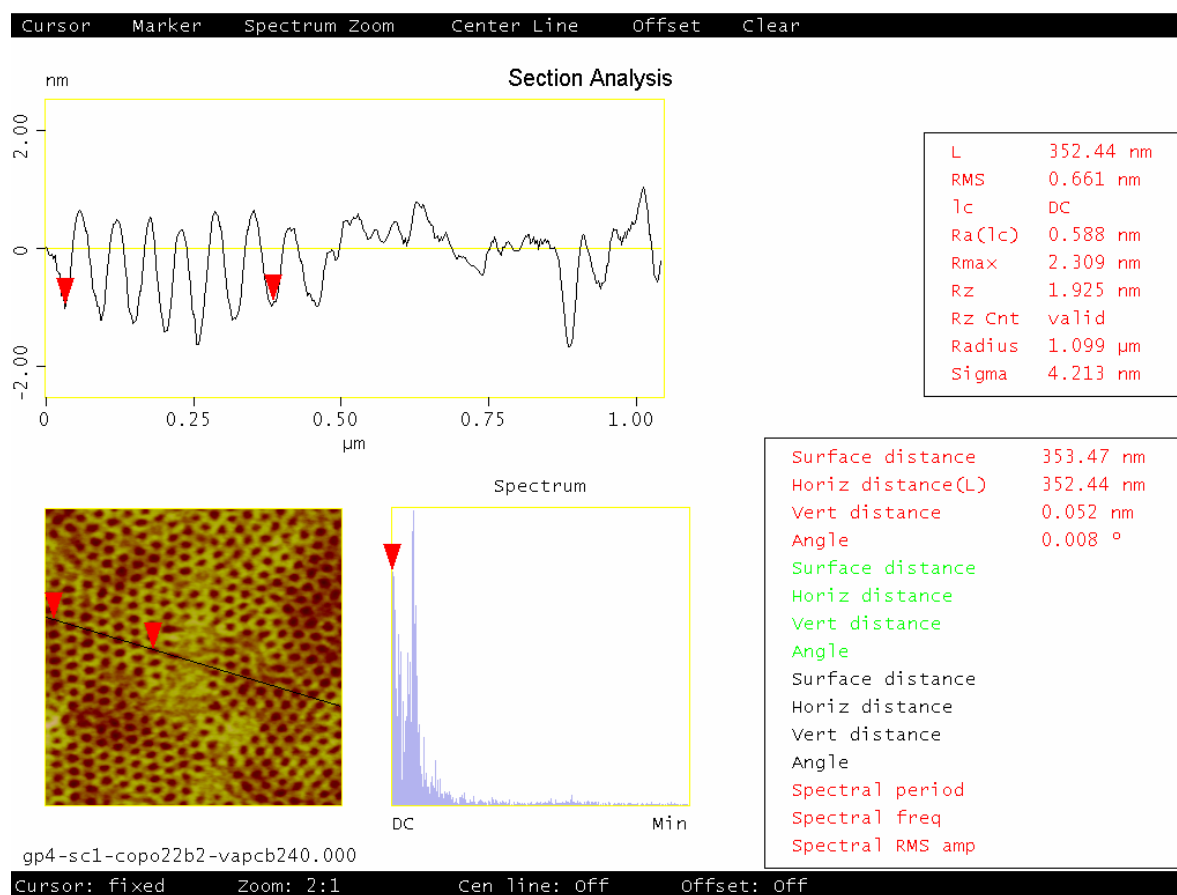


Figure 1.70: Coupe 2D de l'image AFM 1.69d

La figure 1.70 montre une coupe 2D de l'image 1.69d. Cette coupe met premièrement très bien en évidence la variation de hauteur des domaines de PS et PLA, qui est à l'origine du contraste en AFM. Cette variation de hauteur est toutefois limitée (entre 1 et 2 nm). A partir de cette coupe une estimation de la distance centre à centre des domaines de PLA a été réalisée. Une valeur de 58 nm a été obtenue, ce qui est tout à fait comparable aux données SAXS obtenues pour ce PS-PLA dans le volume (distance répétitive SAXS de 56,6 nm, distance centre à centre égale de 65,5 nm diamètre des cylindres de 40,6 nm). Il est également intéressant de noter sur cette coupe, la présence de zones de plus faible rugosité qui sont des zones de défaut.

Pour des temps de recuit supérieurs à 4 heures, le film continue de se réorganiser avec une présence de plus en plus importante des domaines présentant une orientation parallèle à la surface allant jusqu'à la présence exclusive de ces domaines (figures 1.69e, f et g). On observe alors au final une allure typique en forme d'empreinte digitale (finger print like structure [Wang, 2005b]) traduisant des variations locales du relief de la structure. L'amplitude et la période de ces variations topographiques peuvent être appréciées sur une coupe 2D d'une image AFM de la surface (figure 1.71). Comme on peut l'observer sur cette

figure, la période (en x) de ces fluctuations de hauteur est d'environ 55 nm (moyenne calculée sur plusieurs distances périodiques) alors que l'amplitude (en z) est assez limitée (1 nm tout au plus). La période des fluctuations de hauteur (55 nm) est similaire avec la distance caractéristique centre à centre de domaines de PLA cylindriques organisés de façon hexagonale compacte.

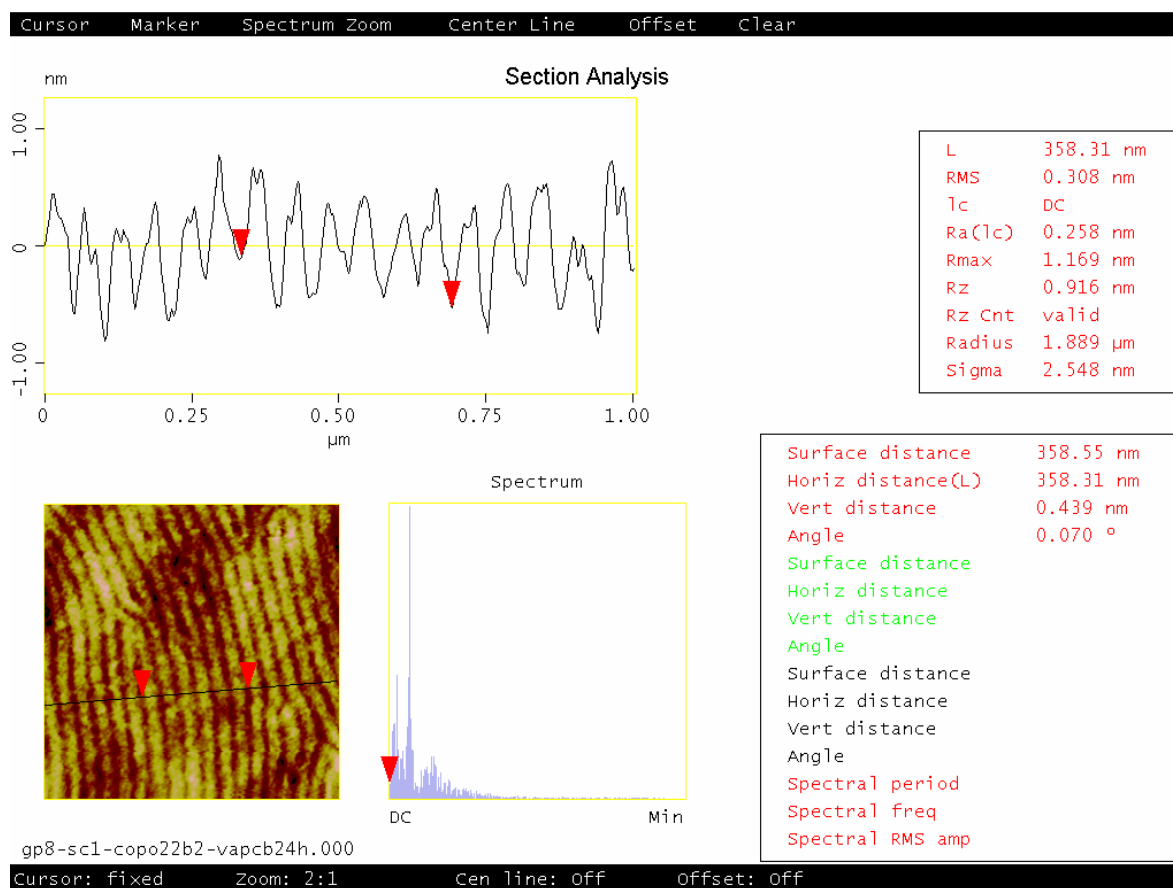


Figure 1.71: Coupe 2D de l'image AFM 1.69g

La figure 1.72 présente des images AFM de films exposés aux vapeurs de chlorobenzène après hydrolyse et permettant d'attribuer les différents domaines. L'hydrolyse de ces films montre que de moins en moins de PLA devient accessible à la solution d'hydrolyse indiquant une migration progressive du PS en extrême surface.

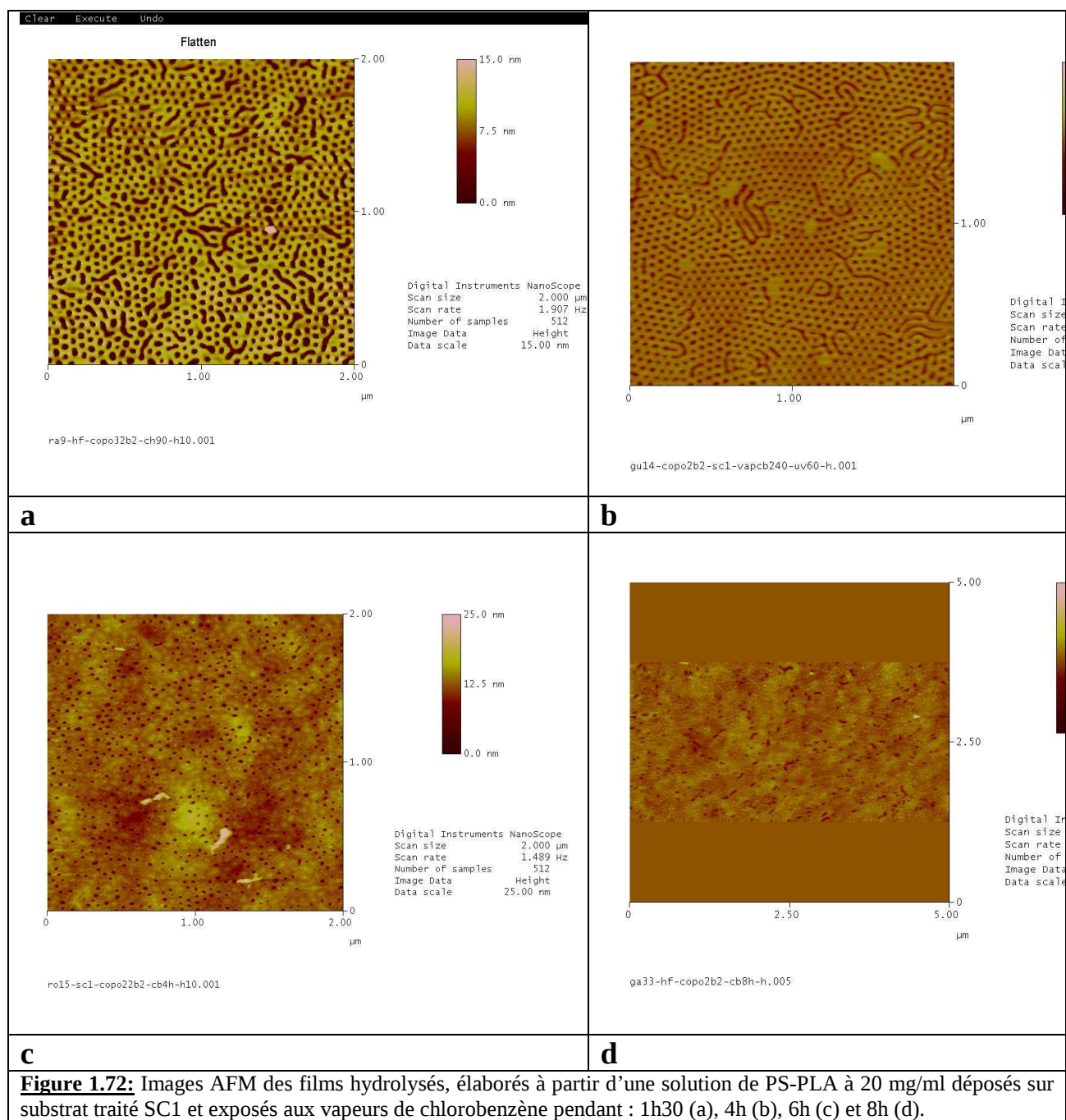
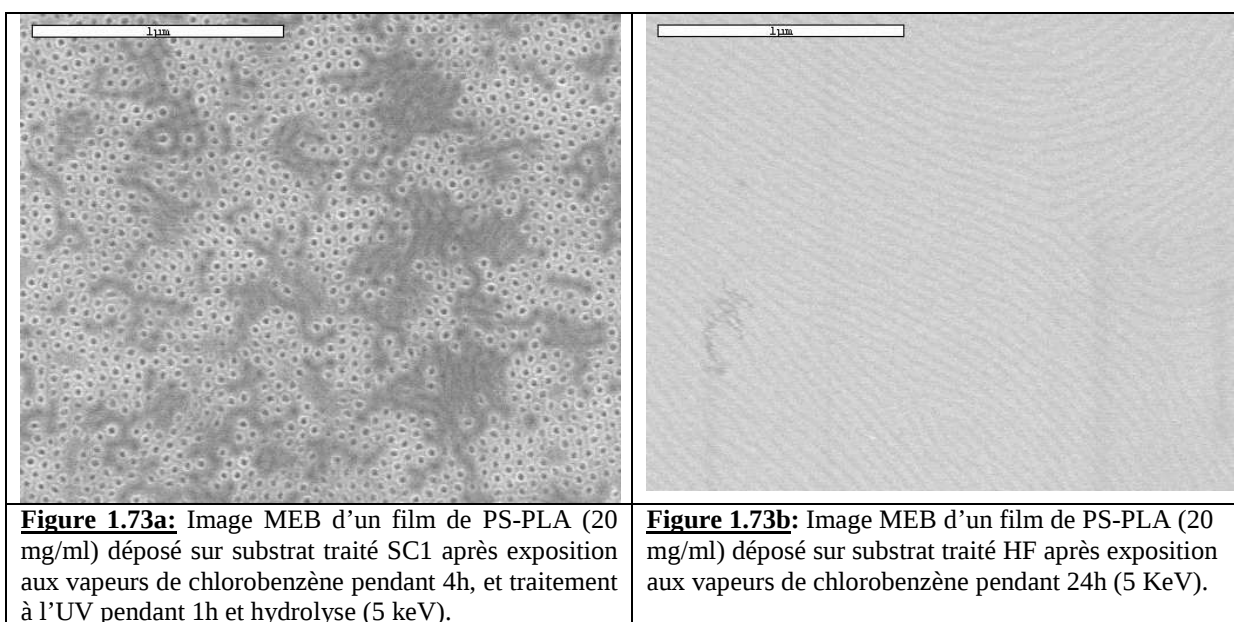


Figure 1.72: Images AFM des films hydrolysés, élaborés à partir d’une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposés sur substrat traité SC1 et exposés aux vapeurs de chlorobenzène pendant : 1h30 (a), 4h (b), 6h (c) et 8h (d).

Les images MEB obtenues pour deux échantillons exposés aux vapeurs de chlorobenzène pendant 4 heures (figure 1.73a) et 24 heures (figure 1.73b) confirment les comportements observés en AFM. Après 4 heures d’exposition (figure 1.73a), la surface présente des régions de taille limitée à quelques distances périodiques (entre 100 et 500 nm), où les domaines de PLA sont organisés de façon hexagonale compacte et orientés perpendiculairement à la surface. Pour des temps d’exposition plus longs (24 heures, figure 1.73b) on retrouve une allure d’empreinte digitale, traduisant une orientation parallèle des domaines de PLA.



Les mesures de l'angle de contact effectuées avec une goutte d'eau indiquent une augmentation de l'angle de contact en fonction du temps d'exposition. On trouve pour des temps d'exposition longs une valeur autour de 102° , proche de celle du PS homopolymère qui est entre 99 et 104° (figure 1.66, courbe jaune). Ces résultats confirment la ségrégation préférentielle du PS à la surface pour des temps d'exposition longs. Ceci est en bon accord avec la sélectivité du chlorobenzène vis-à-vis du bloc PS par rapport au bloc de PLA. Pour des temps d'exposition longs, une couche de PS se forme à la surface du film rendant les domaines de PLA inaccessibles ce qui explique les résultats obtenus lors de l'hydrolyse de ces structures.

L'analyse AFM des interfaces substrat/film des films exposés aux vapeurs de chlorobenzène, est présentée dans la figure 1.74. Ces images indiquent qu'une modification de la morphologie de cette interface a lieu au cours de l'exposition suggérant une réorganisation de la structure interne du film. Pour les temps courts, l'interface est similaire à celle que l'on observe à la surface avec une orientation préférentielle des cylindres perpendiculairement au plan du substrat. Pour les temps plus longs, on observe une orientation préférentielle des cylindres parallèlement à la surface avec cependant aucun ordre ni à courte ni à longue distance.

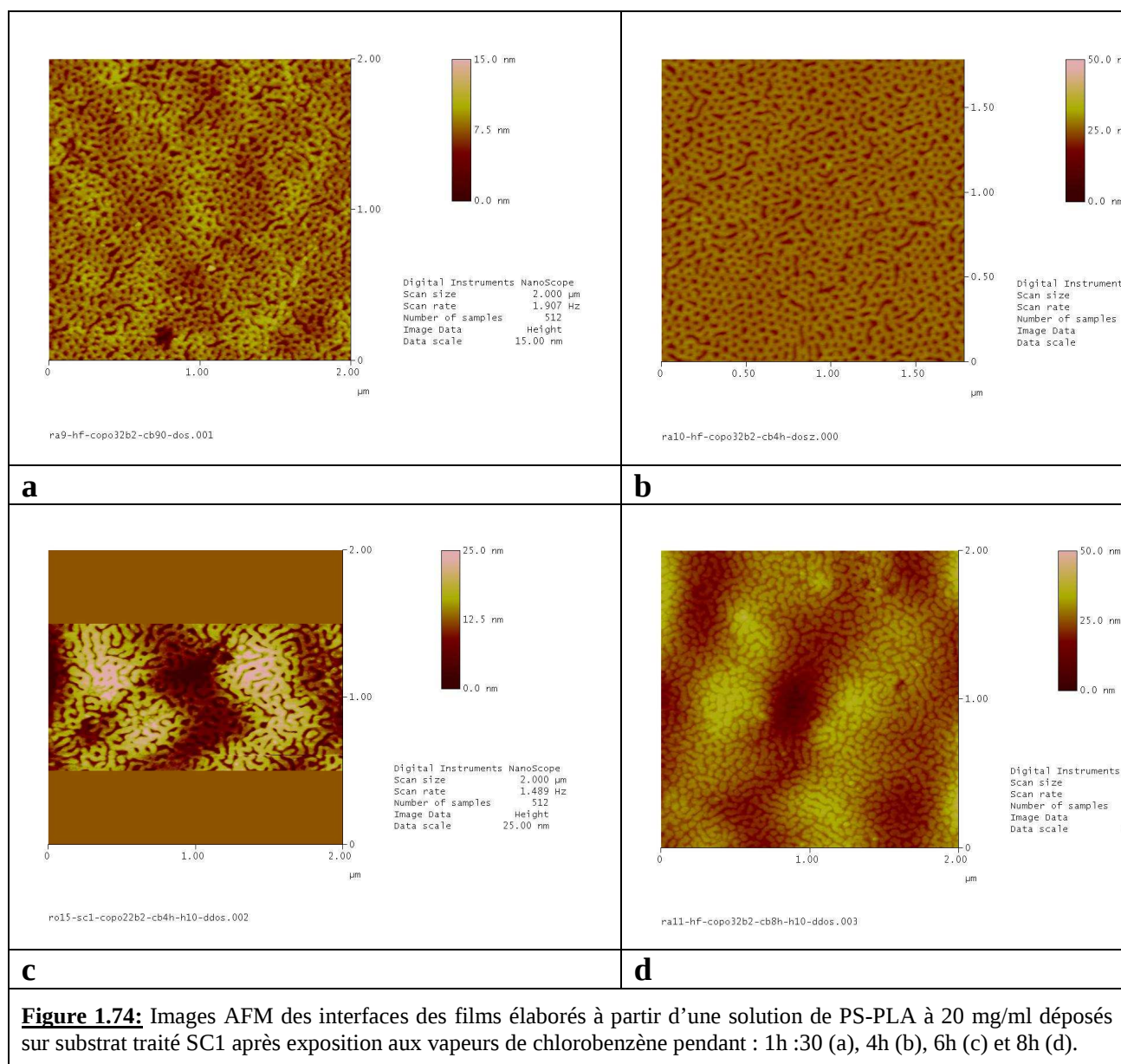
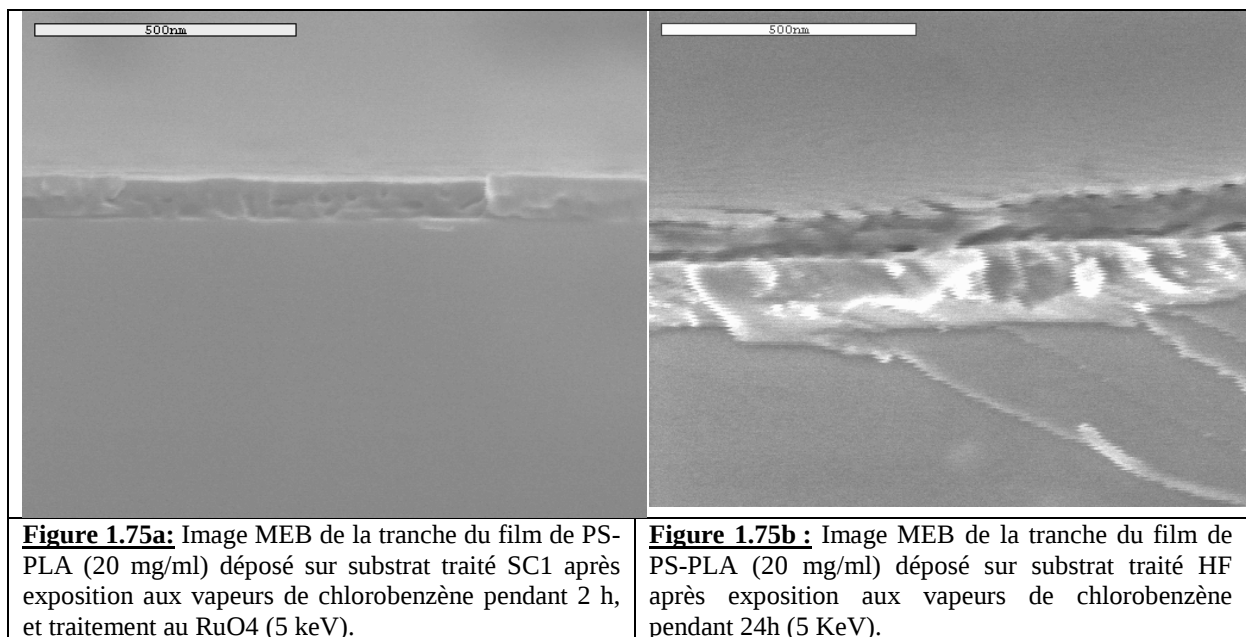


Figure 1.74: Images AFM des interfaces des films élaborés à partir d’une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposés sur substrat traité SC1 après exposition aux vapeurs de chlorobenzène pendant : 1h :30 (a), 4h (b), 6h (c) et 8h (d).

La réorganisation structurale interne du film suggérée par l’examen des interfaces est confirmée par l’étude de tranche de films exposés à des vapeurs de solvants (figure 1.75). Ces images montrent que la proportion de domaines de PLA orientés parallèlement au substrat augmente avec le temps d’exposition.

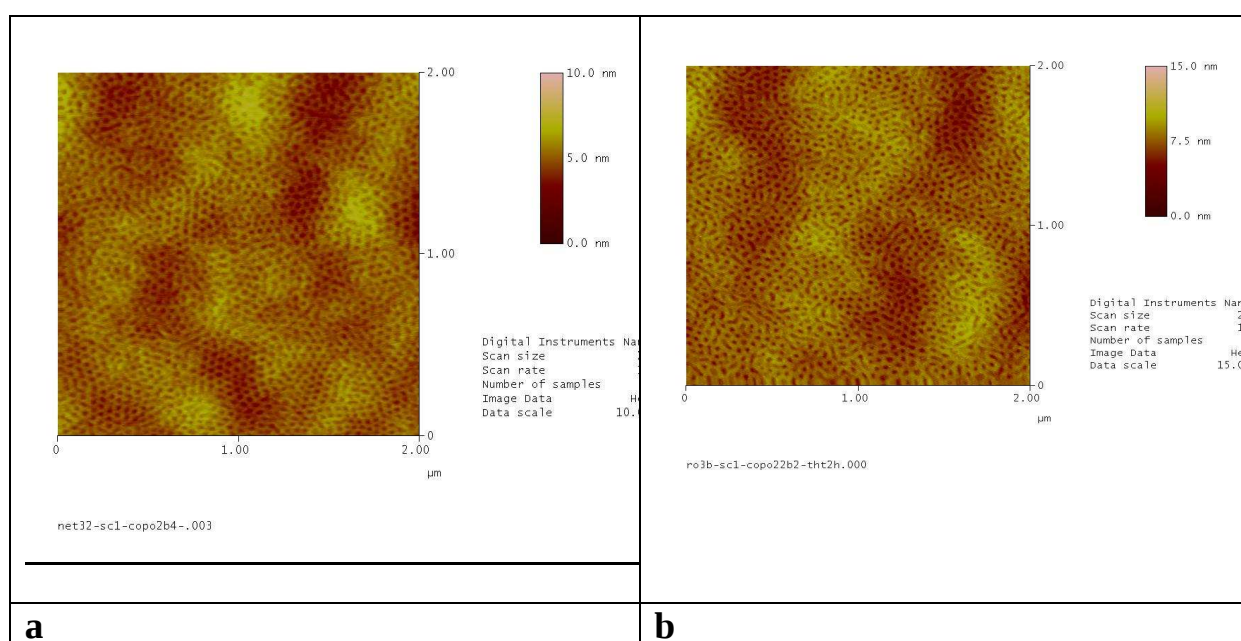


3.2.2.2.3 Cas du THF

La figure 1.76 présente différentes images AFM obtenues à partir de films PS-PLA exposés aux vapeurs de THF à différents temps. Pour des temps d'exposition courts (figure 1.76b), on observe, comme dans le cas du chlorobenzène, une morphologie de surface similaire à celle des films après spin-coating (figure 1.76a). Des temps d'exposition plus longs (entre 2 et 4 heures), conduisent à des films présentant des cylindres de PLA organisés perpendiculairement au substrat avec une organisation à une échelle de plusieurs dizaines de distances répétitives (figures 1.76c) ce qui constitue une distance nettement supérieure à celle obtenue dans le cas du chlorobenzène. Le niveau d'organisation est dans ce cas supérieur à celui obtenu avec le chlorobenzène et la localisation des défauts (5 ou 7 voisins et/ou cylindres fusionnés) est limitée à un ensemble de lignes, assimilable à des joints de grains, ce qui diffère du cas du chlorobenzène où les défauts semblent dispersés aléatoirement à la surface des films. Ceci suggère certainement un mécanisme d'orientation et d'organisation différents dans les deux cas. La circularité des domaines de PLA a été estimée (par analyse des images AFM binarisées) à 97% pour des expositions au THF contre 50% pour le chlorobenzène. A l'intérieur d'un grain, la transformée de Fourier de l'image AFM montre une organisation hexagonale parfaite (figure 1.77). A partir de ce type d'image, une distance centre à centre moyenne de 53 nm, un diamètre de cylindre de 30 nm et un taux couverture de PLA de 31% sont obtenus. Ces valeurs sont encore une fois en bon accord avec les données concernant le copolymère étudié (distance répétitive SAXS de 56,6 nm, distance centre à

centre égale à 65,5 nm, diamètre du cylindre de 40,6 nm). L'observation de la surface à des échelles plus importantes (5x5 μm voire 10x10 μm) révèle que le film n'est pas plan à cette échelle. Comme le montre la figure 1.78a, la surface présente des lignes de plissement localisées sur les lignes de défauts précédemment évoquées. Il faut noter que l'échantillon présente malgré tout une orientation perpendiculaire des domaines de PLA sur l'ensemble de la surface.

Des temps d'exposition plus longs conduisent à l'apparition de domaines présentant une orientation parallèle (figure 1.76d) se développant jusqu'à occuper la totalité de la surface (figure 1.76e). Il est intéressant de noter que ces domaines parallèles se développent systématiquement à partir des zones de défaut qui, comme nous l'avons précédemment évoquées sont des zones de plissement, présentant une hauteur locale plus importante. L'évolution de ces domaines peut être appréciée à la figure 1.78b qui montre la coexistence de domaines présentant une orientation perpendiculaire (de hauteur plus faible) avec des domaines d'orientation parallèle (de hauteur plus élevée).



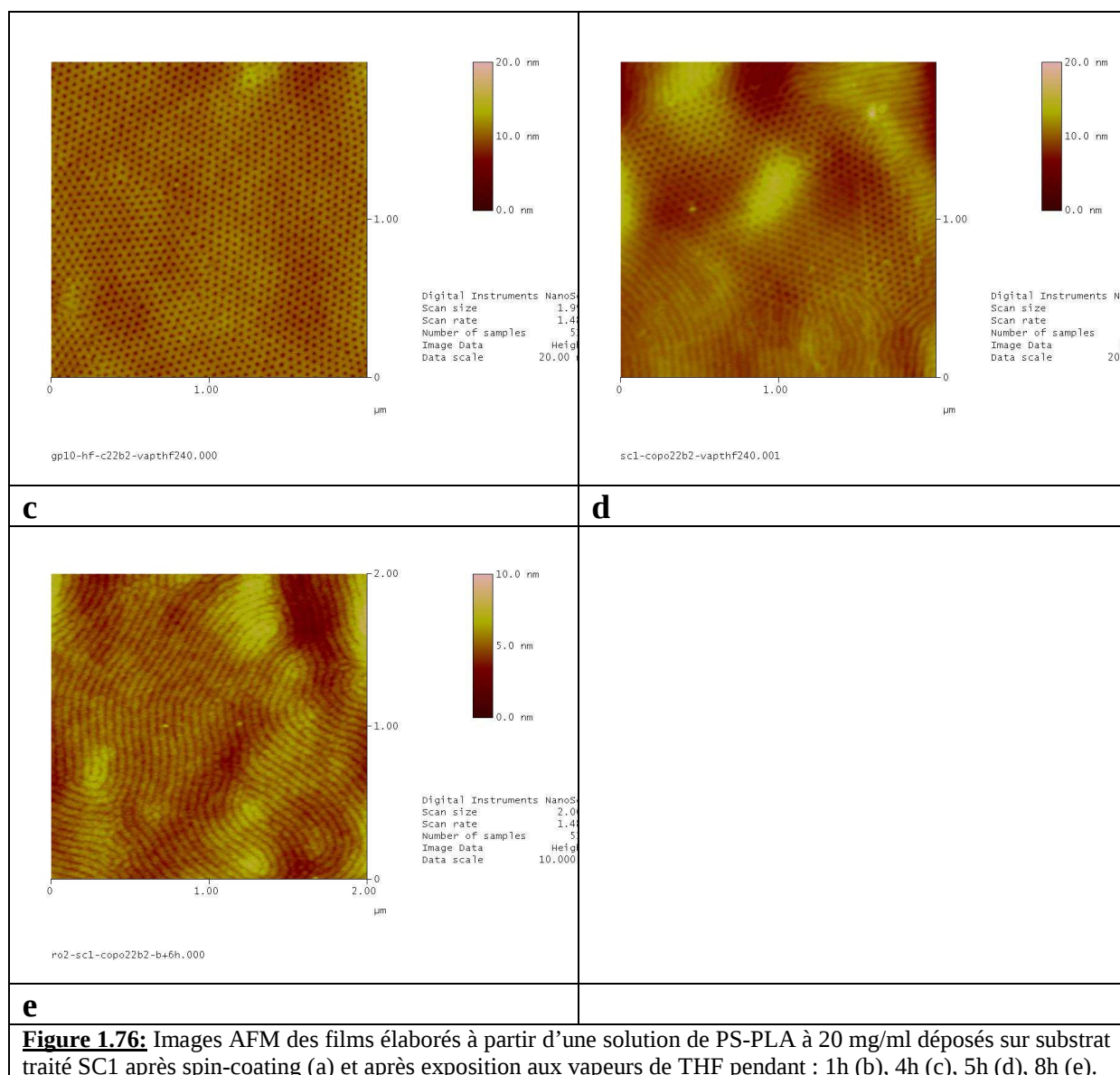
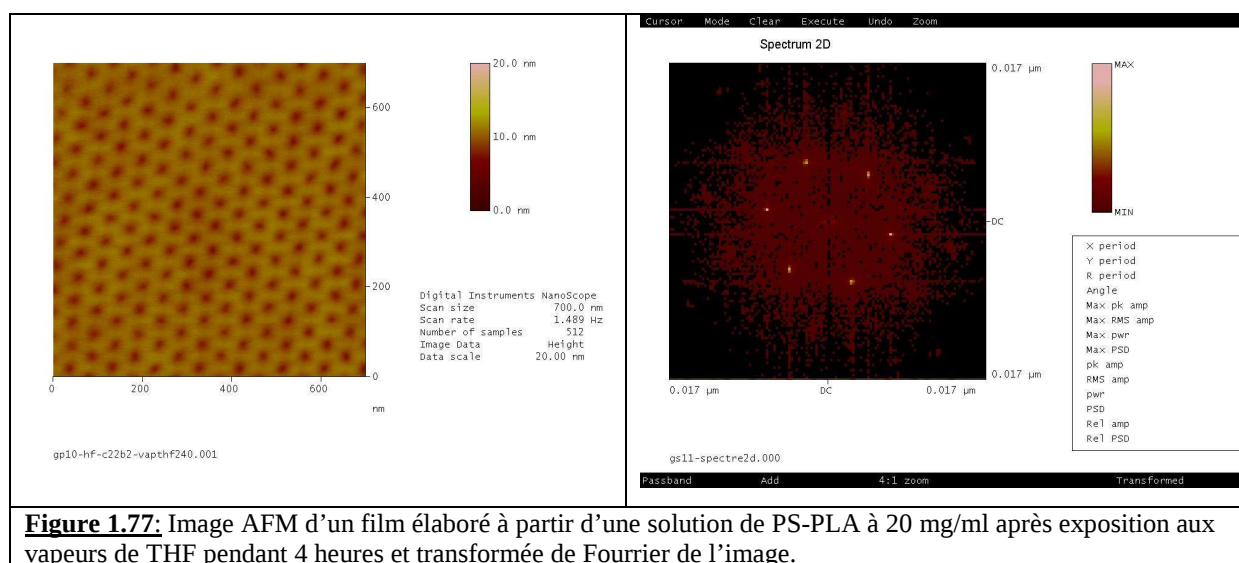
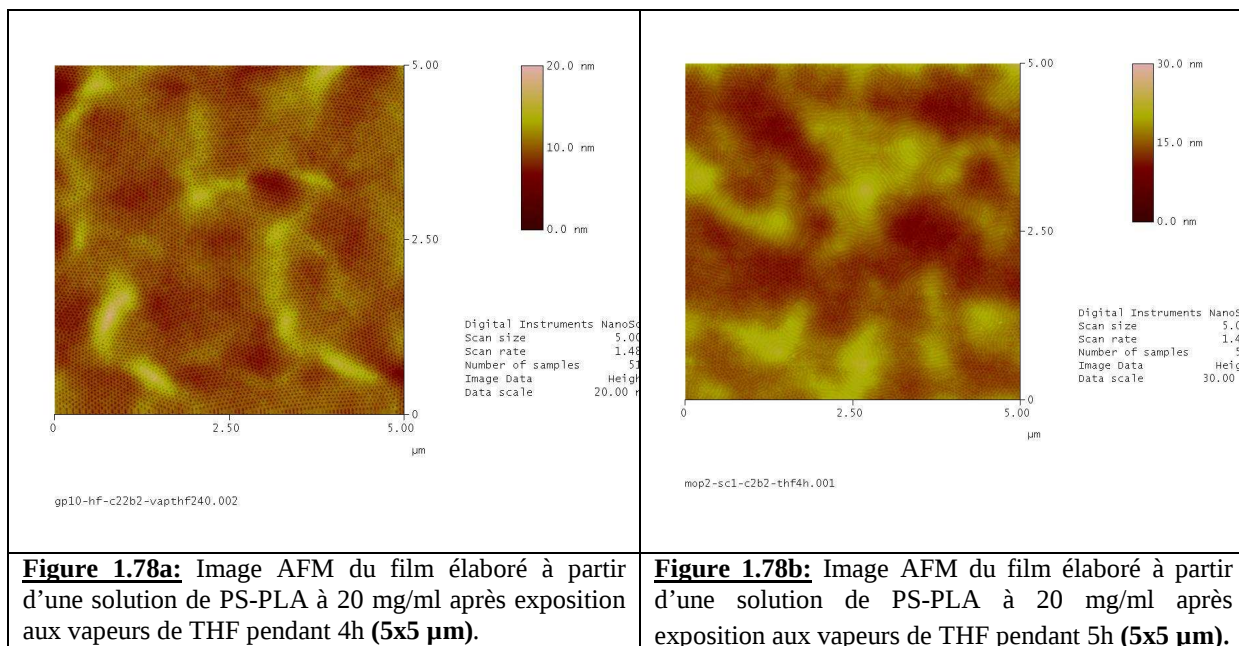
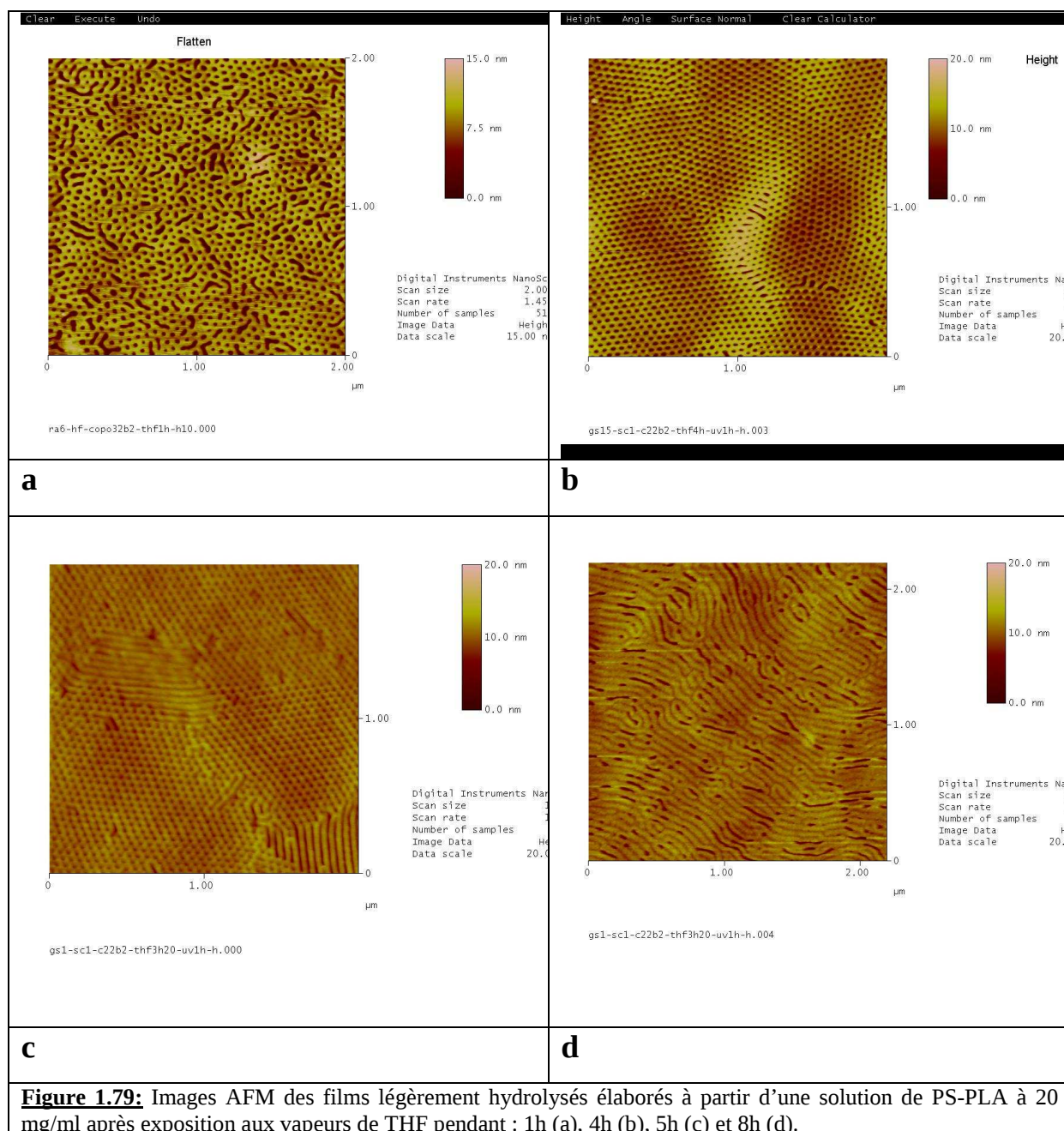


Figure 1.76: Images AFM des films élaborés à partir d’une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposés sur substrat traité SC1 après spin-coating (a) et après exposition aux vapeurs de THF pendant : 1h (b), 4h (c), 5h (d), 8h (e).

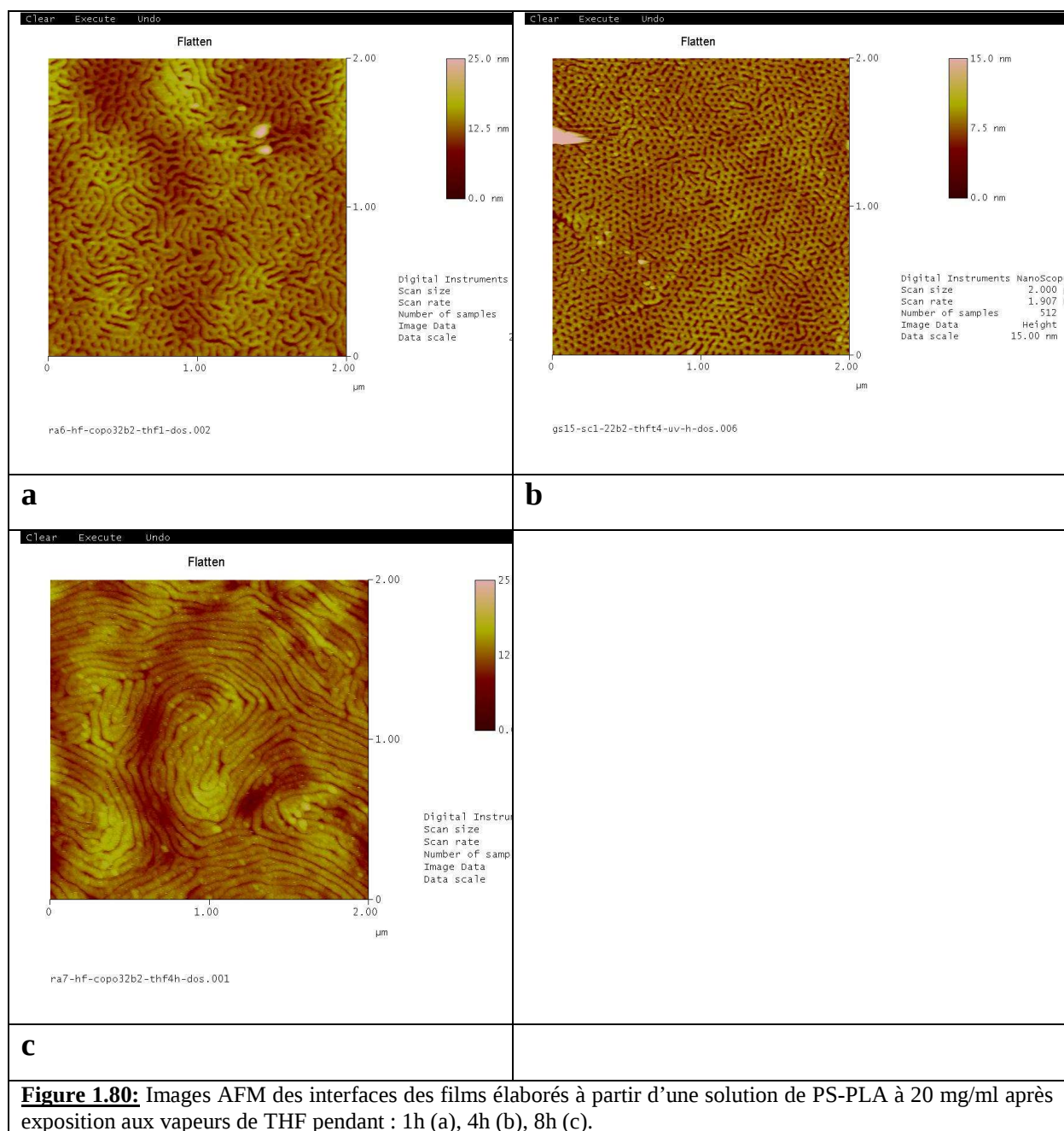




Comme nous l'avons déjà précédemment évoqué, l'analyse AFM de la surface des films légèrement hydrolysés permet de renseigner sur l'accessibilité du PLA. L'augmentation du contraste traduit l'enlèvement du PLA en surface et indique que les domaines de PLA débouchent sur la surface. L'hydrolyse légère d'un film exposé à des temps courts (1h, figure 1.79a) montre que tous les domaines de PLA sont accessibles depuis la surface, quelque soit leur orientation. Après 4 heures d'exposition (figure 1.79b), les domaines de PLA sont orientés majoritairement de façon perpendiculaire à la surface et sont accessibles à l'hydrolyse. On remarque que les défauts, localisés sur les joints de grains (ici principalement des cylindres fusionnés), sont également accessibles à l'hydrolyse. L'hydrolyse d'échantillons présentant des orientations mixtes (5 heures d'exposition, figure 1.79c) montre que les domaines de PLA sont encore accessibles quelque soit l'orientation des cylindres. Pour des temps d'exposition plus longs (8 heures, figure 1.79d) on observe que cette fois-ci, une partie des domaines de PLA ne sont plus accessibles à l'hydrolyse ce qui suggère, comme dans le cas du chlorobenzène, qu'une couche protectrice de PS se forme à l'extrême surface de l'échantillon. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'étude de l'évolution de l'angle de contact de l'eau à la surface des films (figure 1.66, courbe bleue). La valeur de l'angle de contact de l'eau augmente progressivement au cours de l'exposition pour atteindre la valeur observée sur du PS seul, ce qui vient confirmer l'hypothèse de la ségrégation du PS en surface.



Les interfaces substrats/films présentent une allure similaire à celle de la surface ce qui suggère encore une fois que le film se ré-organise sur toute son épaisseur (figure 1.80).



L’analyse MEB de la surface donne les mêmes informations que l’analyse AFM. La figure 1.81 donne par exemple l’image d’échantillons après exposition à des vapeurs de THF pendant 4h (figure, 1.81).

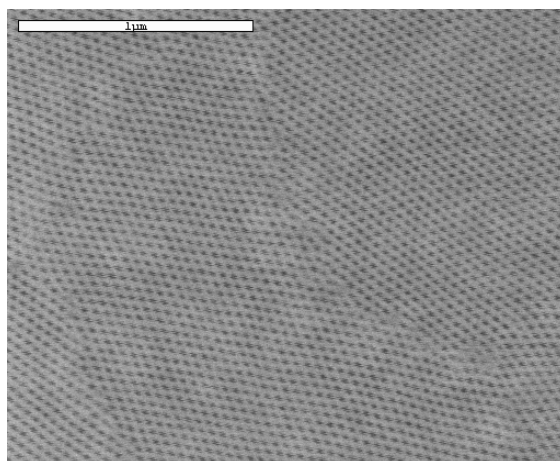
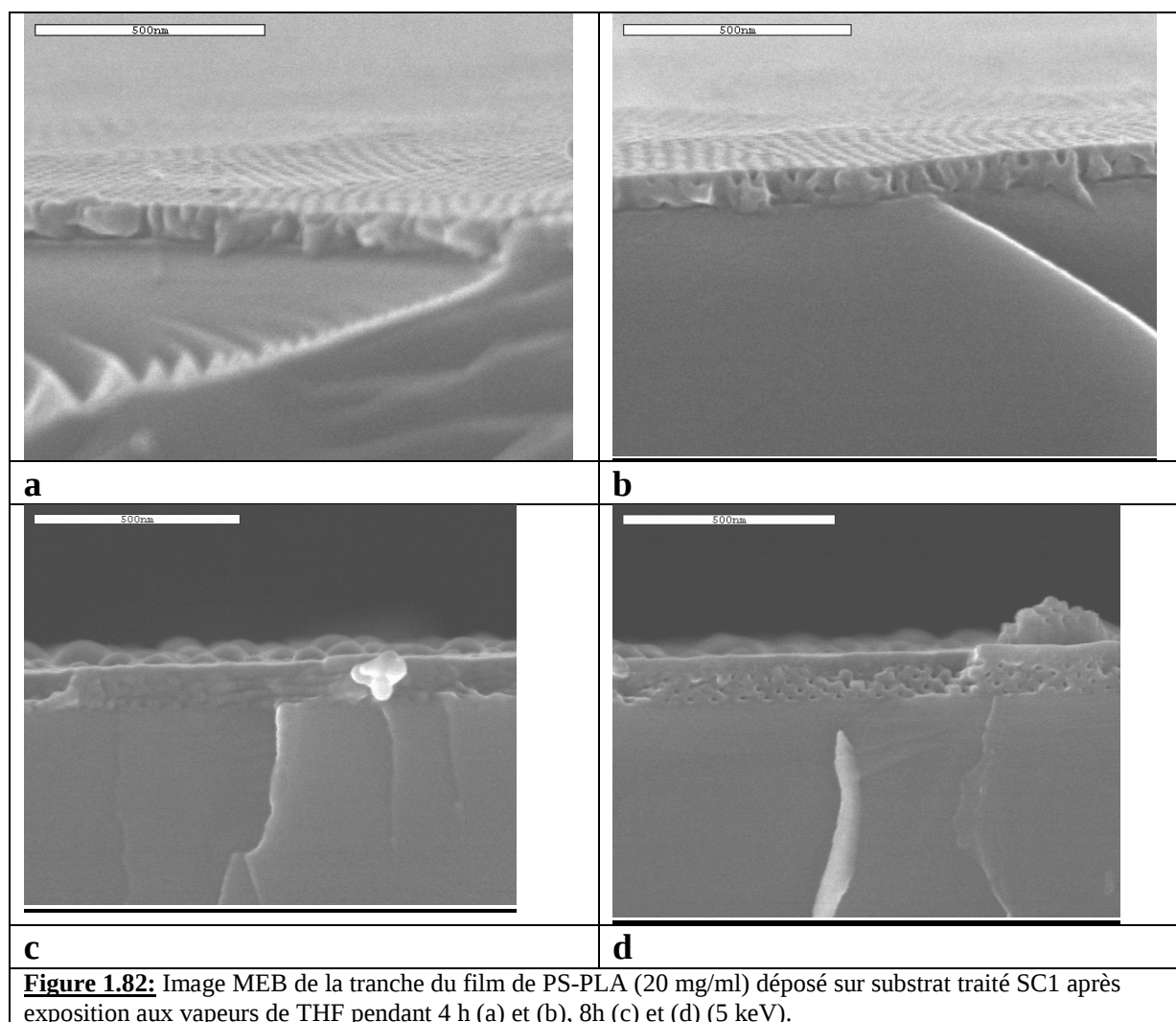


Figure 1.81: Image MEB d'un film de PS-PLA (20 mg/ml) déposé sur substrat traité HF après exposition aux vapeurs de THF pendant 4h et hydrolyse (5keV).

L'analyse de la tranche permet en revanche d'accéder à des informations complémentaires concernant la réorganisation interne du film. La figure 1.82 présente l'image de la tranche de films exposés 4 heures et 8 heures. Pour les échantillons perpendiculaires, une hydrolyse de 30 minutes a été réalisée afin d'extraire sélectivement le PLA des films, ce qui conduit à des systèmes poreux. Pour les systèmes présentant une orientation parallèle, l'hydrolyse n'a pas été réalisée car les domaines de PLA ne sont pas accessibles. Dans les deux cas, la réorganisation interne des films est évidente avec dans le premier cas une orientation des domaines de PLA plutôt perpendiculaire à la surface du film (figure 1.82a et 1.82b), et dans le second cas une orientation parallèle (figure 1.82c et 1.82d). Pour les échantillons perpendiculaires l'analyse d'un grand nombre de clichés similaires montre qu'une proportion importante de domaines de PLA traverse toute l'épaisseur du film. L'interprétation de ces images est toutefois délicate, extrêmement dépendante de la qualité et de l'orientation de la fracture. Il est ainsi difficile de conclure sur le fait que les cylindres débouchent sur le substrat, ce qui est une des qualités recherchées en nanolithographie. Pour les échantillons parallèles, l'observation des domaines de PLA est plus délicate car l'hydrolyse n'a pas été réalisée. Dans ce cas, le contraste entre le PS et le PLA provient vraisemblablement d'un arrachement préférentiel des domaines de PLA, qui apparaissent légèrement en creux sur les faciès de rupture. Sur les clichés MEB, les domaines parallèles de PLA peuvent apparaître parallèlement (figure 1.82c) ou bien perpendiculairement au plan de rupture.



3.2.2.2.4 Etude comparative et discussion

Le dépôt des films de PS-PLA par spin-coating conduit comme nous l'avons montré précédemment à un ensemble de petits « grains », arrangements réguliers de cylindres de PLA sur quelques distances périodiques dans un ensemble de cylindres désordonnés.

L'exposition des films ainsi préparés aux vapeurs d'acétone, chlorobenzène et THF conduit, comme nous avons pu l'observer à une réorganisation progressive des films. Effectivement, nous avons observé que pour ces trois solvants, des états intermédiaires se forment avant de conduire à l'état de plus grande stabilité thermodynamique, que l'on qualifiera ici d'état final. Dans cette discussion, nous intéresserons premièrement aux états finaux, et en particulier à la morphologie de surface et de volume. Nous nous intéresserons ensuite aux états intermédiaires en pointant les différences observées entre les solvants.

Etats finaux

Les états finaux observés dépendent de la nature du solvant utilisé : ce qui peut être relié dans une première approche à l'affinité des solvants vis-à-vis des blocs. Cette affinité, peut être reliée aux paramètres de Flory-Hugings (tableau 1.4) et se traduit dans notre cas par la ségrégation d'un des blocs en extrême surface du film:

(i) Dans le cas de l'acétone, le film gonflé par l'acétone est en équilibre avec la phase vapeur contenant l'acétone, cela crée un fort champ surface à l'extrême surface en faveur du bloc minoritaire le PLA. Ce dernier s'y met préférentiellement ce qui conduit à une distorsion de la morphologie cylindrique à la surface et formation d'une couche de mouillage de PLA. Ceci a été prédit théoriquement par Horvat *et al.* [Horvat, 2004]. Dans le cas de l'acétone, la morphologie de volume n'a pas été étudiée de façon détaillée mais il est peu probable que la morphologie lamellaire de la surface se propage sur toute l'épaisseur du film. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'étude de l'interface montrant une morphologie peu organisée de nature cylindrique, plutôt parallèle à l'interface.

(ii) Dans le cas du chlorobenzène et du THF, les deux solvants ont une affinité pour le bloc majoritaire (PS), qui constitue la phase continue. L'affinité très importante du chlorobenzène pour le PS conduit à l'établissement d'un fort champ de surface en faveur du PS entraînant la ségrégation du PS en surface et donc la formation d'une couche de PS à la surface du film. Dans le cas du THF, le champ de surface en présence du THF est plus faible mais induit cependant une ségrégation du PS en surface *in fine*. Dans ces deux cas, il n'y a pas de nécessité pour le système de distorsion de la morphologie, qui reste cylindrique au voisinage de la surface. L'examen de la structure interne des états finaux a été réalisé grâce à l'examen de la tranche, et des interfaces. Dans les deux cas, les cylindres de PLA s'orientent dans des plans parallèles à la surface. Nous observons donc que le THF et le chlorobenzène présentent de grandes similitudes dans la mesure où ces deux solvants conduisent à des états finaux où les cylindres de PLA sont orientés parallèlement aux interfaces. Cependant, une différence peut être observée expérimentalement entre les deux solvants. Pour le THF, les cylindres de PLA sont orientés de façon anisotrope dans les plans (ceci a été observé à la surface mais également à l'interface), tandis que dans le cas du chlorobenzène les cylindres sont orientés de façon plus isotrope parallèlement au plan de surface. Cette différence d'état final après exposition aux solvants THF et chlorobenzène provient d'une différence des états intermédiaires que nous décrivons à présent.

Solvant	$\chi_{PS/solvant}$	$\chi_{PLA/solvant}$
Chlorobenzène	0,01	1,21
Acétone	1,30	0,28
THF	0,15	0,62

Tableau 1.4: Valeurs des paramètres d'interaction PS/solvant et PLA/solvant pour les trois solvants.

Etats intermédiaires, cas du THF et du chlorobenzène et mécanisme d'organisation

Dans les deux cas, lors de l'exposition des films aux vapeurs de THF et chlorobenzène, on observe dans des états intermédiaires des cylindres de PLA avec une orientation perpendiculairement à la surface et organisés de façon hexagonale. Cependant, expérimentalement un certain nombre de différences apparaissent entre ces deux solvants. Ces différences portent sur le niveau d'organisation des domaines et la localisation et la nature des défauts.

Bien que dans le cas du chlorobenzène on observe des zones où les cylindres de PLA sont organisés de façon hexagonale, ces zones sont de faible extension spatiale (moins d'une dizaine de distances répétitives). Ces zones sont limitées par la présence de zones présentant une ségrégation du PS en surface, par la présence de défauts ponctuels (cylindres de PLA dans un environnement hexagonal distordu, ou avec 5 ou 7 cylindres voisins), de défauts linéaires (voir figures 1.69 d, e et 1.72b) avec des cylindres de PLA orientés parallèlement à la surface et des dislocations. Il est à noter que l'exposition de films aux vapeurs de chlorobenzène ne permet pas d'observer des grains bien définis sur la surface. De plus le passage d'une structure où les cylindres sont orientés perpendiculairement à la surface à une structure où les cylindres sont orientés parallèlement à la surface ne semble pas résulter d'un mouvement coopératif. En effet, la surface se transforme très localement avec une orientation des cylindres dans le plan de la surface assez aléatoire.

Dans le cas du THF, dans les états intermédiaires, les cylindres de PLA s'orientent perpendiculairement à la surface. Des grains de cylindres de PLA parfaitement organisés de façon hexagonale sont formés. Les joints de grains sont visibles et l'extension surfacique de ces grains peut atteindre plusieurs dizaines voire centaines de distances périodiques. Le passage d'une morphologie où les cylindres sont orientés perpendiculairement à la surface à une morphologie où les cylindres de PLA sont orientés parallèlement à la surface commence dans les joints de grains et n'affecte dans un premier temps que certains grains. Les cylindres orientés parallèlement à la surface forment des grains organisés avec une direction commune à tous les cylindres. De même que pour les grains avec des cylindres orientés

perpendiculairement à la surface, ces grains sans défaut sont d'extension plusieurs dizaines de distances répétitives.

Comme nous venons de le montrer, les expositions de films minces de PS-PLA aux vapeurs de chlorobenzène ou de THF conduisent à des états finaux et des états intermédiaires différents par des mécanismes que nous avons décrits dans la partie 3.2.2 du chapitre 1 et sur lesquels il convient maintenant de s'interroger.

Les films minces sur lesquels nous avons travaillé présentent après spin-coating un état microséparé avec présence de « grains » par un mécanisme de décomposition spinodale et nucléation et croissance. Aissou *et al.* [Aissou, 2009] expliquent la réorganisation de films minces de PS-PMMA lors de recuits thermiques par une première étape de décomposition spinodale puis dans une seconde étape de nucléation-croissance. Ces étapes ne peuvent pas être envisagées dans notre cas à cause de l'état des films après spin-coating. De même, le mécanisme de réorganisation, dans le cas d'exposition aux vapeurs de solvant proposé par Russell *et al.* [Russell, 2004] n'est pas non plus adapté à notre système, car dans ce cas et pour expliquer le phénomène de réorganisation, les auteurs partent d'un état complètement désorganisé (monophasé) ce qui est pas observable dans notre cas.

Pour notre système, dans le cas du THF, un mécanisme de type réarrangement par annihilation de défauts (5 et 7 voisins), semblable à celui observé par Knoll *et al.* pour un copolymère de type PS-PB-PS [Knoll, 2004] est proposé. Le système est microséparé à l'état gonflé et composé des grains présentant un ordre local. En augmentant le temps d'exposition aux vapeurs de solvants, les défauts sont éliminés et l'ordre à longue distance se trouve augmenté par croissance des grains localement ordonnés. A la fin de cette étape, le film présente des grains de taille micrométrique, dans lesquels les cylindres de PLA sont parfaitement organisés. Cet état constitué de cylindres perpendiculaires n'est pas l'état de plus grande stabilité thermodynamique et pour des temps d'exposition plus long, on observe une transition perpendiculaire/parallèle. Ceci peut s'expliquer par la minimisation de l'énergie du système. De plus, compte tenu de l'affinité du PS pour le THF, le PS aura tendance à ségréger à la surface conduisant alors à une orientation parallèle des domaines [Kim, 1998], [Cavicchi, 2007].

La conversion des cylindres perpendiculaires en cylindre parallèles ne s'effectue pas instantanément et de façon homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Les domaines parallèles sont observés d'abord de façon préférentielle aux niveaux des joints de grains (on n'observe jamais la croissance de domaines parallèles au beau milieu d'un grain).

Dans le cas du chlorobenzène, le différentiel est plus important, la plastification du film est moins importante, à cause de la faible tension de vapeur du chlorobenzène. Le mécanisme de réorganisation par annihilation des défauts décrit précédemment entre en compétition avec (au moins pour l'extrême surface) la ségrégation d'une partie du PS en surface. En effet, il existe un différentiel important des valeurs de χ entre le PS et le PLA et le chlorobenzène. Cette compétition combinée à la plus faible plastification des films conduit pour l'étape intermédiaire à des films avec une organisation hexagonale des cylindres perpendiculaires moins bonne que dans le cas du THF et pour l'étape finale une organisation moindre des cylindres parallèlement à la surface.

3.2.2.2.5 Conclusion

Nous avons étudié le comportement de phase des copolymères diblocs PS-PLA et avons obtenu des morphologies désordonnées et ordonnées cylindriques. Nous avons démontré qu'en jouant sur, la nature du solvant, le temps de recuit du solvant, différentes morphologie sont obtenues.

Cette étude nous a permis de choisir les conditions optimales permettant d'obtenir un film PS-PLA avec des cylindres verticaux organisés qui va être ensuite utilisé, comme nous allons le voir dans la partie suivante, pour le développement des films minces nanoporeux.

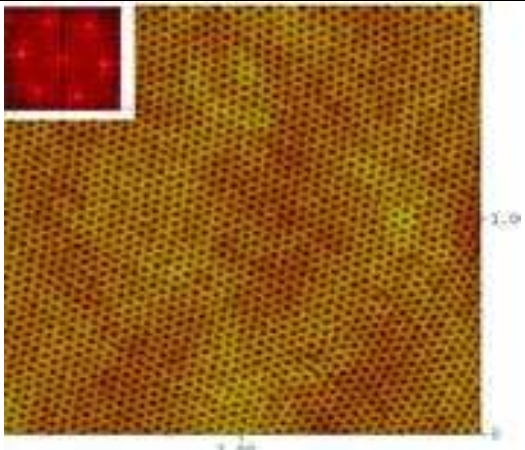
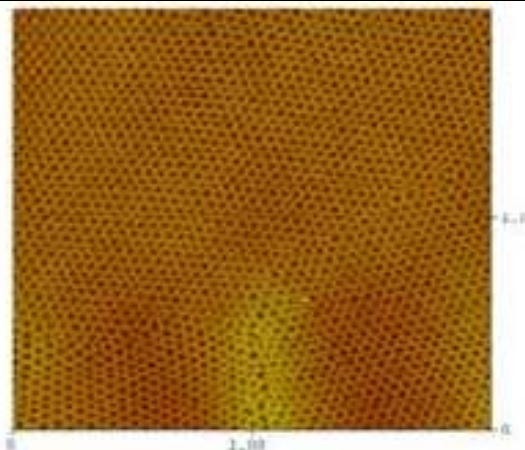
3.3 EXTRACTION SELECTIVE DU PLA : OBTENTION DES SYSTEMES POREUX

Après obtention d'un film possédant des cylindres de PLA orientés perpendiculairement à la surface et organisés de façon hexagonale sur des distances pouvant avoisiner plusieurs micromètres, il reste une étape importante du processus, l'hydrolyse permettant d'éliminer le PLA et devant aboutir à des trous débouchant sur la surface du substrat et ainsi d'obtenir un masque. Cette partie est donc consacrée à cette étape.

Afin d'éliminer le PLA, l'échantillon est plongé dans une solution d'hydrolyse composée de NaOH, de méthanol et d'eau. Le problème principal lors de cette opération est l'absence de résistance du dépôt à l'hydrolyse. En effet, lorsque l'échantillon est plongé dans la solution d'hydrolyse, le film est partiellement ou totalement décollé du substrat. Il s'agit donc de trouver une méthode permettant d'immobiliser les films de copolymère sur le substrat.

La méthode choisie consiste en une exposition UV du film. Cette méthode déjà été utilisée pour des films de polystyrène en particulier entraîne une réticulation du PS qui est immobilisé le film sur la surface [Yan, 2003]. Cette méthode a été testée dans un premier temps sur des films minces de PS-PLA déposés sur des substrats de silicium ayant subi un traitement rendant soit la surface du substrat hydrophobe, soit hydrophile. Après le traitement de surface initial, le dépôt est réalisé par spin-coating à l'aide d'une solution à 20 mg/ml. Les films sont exposés à un rayonnement UV pendant 30 minutes ou 1 heure ou 2 heures. Après exposition, les échantillons ont été hydrolysés pendant 30 minutes, puis rincés avec une solution méthanol/eau. Pour tous les substrats hydrophobes, le film se décolle après hydrolyse. Pour les substrats traités hydrophiles, les films sont intacts, même après rinçage, et cela quelque soit le temps d'exposition au rayonnement UV. De plus après observation à l'AFM, les images montrent que la structure est conservée. L'exposition UV permet donc de préserver lors de l'hydrolyse l'intégrité des films de PS-PLA déposés sur un substrat hydrophile au contraire des films déposés sur un substrat hydrophobe.

Dans un second temps, cette méthode a été testée sur des films de PS-PLA déposés sur un substrat de silicium traité de façon à le rendre hydrophile, exposés pendant 4 heures à des vapeurs de THF, placés sous rayonnement UV pendant 1 heure puis finalement hydrolysés pendant 30 minutes. Après retrait de l'échantillon de la solution d'hydrolyse et rinçage, le film est préservé. Les figures 1.83a et 1.83b présentent les images AFM de l'échantillon après exposition aux vapeurs de THF et après exposition au rayonnement UV et hydrolyse. Comme le montrent ces figures, la structure obtenue après recuit sous solvant n'est pas modifiée par le traitement UV.

	
Figure 1.83a: Image AFM et sa transformée de Fourier d'un film, élaboré à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposé sur un substrat traité SC1, après recuit sous vapeurs de THF 4 heures et après traitement à l'UV pendant une heure.	Figure 1.83b : Image AFM d'un film, élaboré à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/ml déposé sur un substrat traité SC1, après recuit sous vapeurs de THF 4 h et traitement à l'UV 1 heure et hydrolyse pendant 30 minutes.

L'observation MEB (figure 1.84) du même échantillon après hydrolyse a permis de montrer que l'organisation de l'échantillon n'est pas modifiée par l'exposition UV. Les pores sont orientés perpendiculairement au substrat et débouchant sur le substrat.

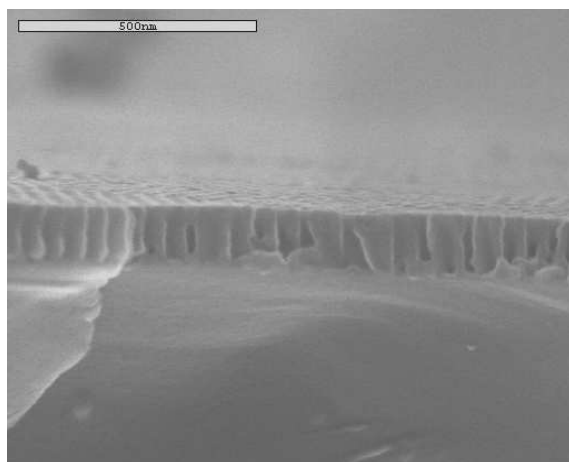


Figure 1.84: Image MEB de la tranche d'un échantillon recuit sous vapeurs de THF pendant 4 heures et exposé à un rayonnement UV pendant une heure puis hydrolysé 30 minutes.

3.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié dans un premier temps la préparation de films minces de PS-PLA par spin-coating ainsi que le recuit thermique et les expositions aux vapeurs de solvants (acétone, THF, chlorobenzène) de ces films. Après spin-coating, les films présentent une structure bi-phasique et peut être considéré comme un ensemble de petits « grains », arrangements réguliers de cylindres de PLA sur quelques distances périodiques dans un ensemble de cylindres désordonnés. L'étape de spin-coating dans notre cas, compte tenu de la taille et de la nature du copolymère à bloc procède par décomposition spinodale et nucléation et croissance. Les recuits thermiques, pour un temps de recuit caractéristique de 15 heures, quelque soit la température de recuit n'entraînent pas une réorganisation satisfaisante des films : pour des températures inférieures à 120°C, pas de modifications visibles des films n'est observée, pour 120°C, une réorganisation est observée mais l'organisation n'est satisfaisante que sur quelques distances périodiques. Pour des températures supérieures ou des temps longs, on observe une dégradation du film. Les expositions au vapeurs de solvant de films de PS-PLA obtenus par spin-coating conduit quelque soit le solvant à une réorganisation du film, dont les caractéristiques dépendent de la compétition entre la ségrégation d'un des blocs dû au champ de surface induit par la présence du solvant, et le réarrangement par élimination des défauts dans le volume du film en relation avec la plastification du film et la

tension de vapeur saturante du solvant. Dans le cas de l'acétone, un champ de surface important entraîne la migration du PLA en surface sur forme d'une couche homogène empêchant la réorganisation du volume. Dans le cas du chlorobenzène, un champ de surface favorise la ségrégation en surface du PS mais ce phénomène du moins au voisinage de la surface entre en compétition avec la réorganisation du film, qui présente dans un stade intermédiaire une organisation hexagonale des cylindres orientés perpendiculairement à la surface sur quelques distances périodiques. Au finale, le PS se retrouve sous forme d'une couche homogène sur la surface et les cylindres sont orientés parallèlement à la surface. La faible tension de surface du chlorobenzène conduit à une faible mobilité des chaînes et donc une réorganisation sur seulement quelques distances périodiques. Dans le cas du THF, le champ de surface en faveur du PS est très faible, par contre la forte tension de vapeur du THF conduit à un gonflement important du film. La réorganisation du film sous forme d'arrangement des cylindres de PLA orientés perpendiculairement à la surface sous forme hexagonale s'effectue sur plusieurs centaines de distances périodiques. Au final, le PS se retrouve sous forme d'une couche homogène sur la surface et les cylindres sont orientés parallèlement à la surface.

Dans une seconde partie, les conditions d'obtention d'un film nanoporeux pouvant servir de masques ont été étudiées. L'exposition des films de PS-PLA obtenu par spin-coating aux vapeurs de THF pendant un temps contrôlé (typiquement 4 heures) conduit à la formation d'un film composé de cylindres de PLA orientés perpendiculairement à la surface sous forme hexagonale sur plusieurs centaines de distances périodiques. Une exposition UV des films et le traitement des substrats de façon à les rendre hydrophiles sont nécessaires afin d'immobiliser les films sur la surface avant l'étape d'hydrolyse et de rinçage. On obtient au final, un film comportant des cylindres poreux de diamètre 30 nm orientés verticalement et organisés de façon hexagonale sur la surface. Cette étude a permis d'améliorer considérablement le processus de formation du masque poreux, tout d'abord en obtenant une structure parfaitement ordonnée, et en traitant le film afin qu'il résiste à l'hydrolyse.

4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Aissou, 2009] Aissou, K.; Kogelschatz, M.; Baron, T. "Self-assembling study of a cylinder-forming block copolymer via a nucleation–growth mechanism" *Nanotechnology* 20 (2009) 095602

[Aizawa, 2007] Aizawa, M.; Buriak, J. M. "Block Copolymer Templated Chemistry for the Formation of Metallic Nanoparticle Arrays on Semiconductor Surfaces." *Chem. Mater.* 19 (2007): 5090-5101.

[Argawal, 2004] Agrawal, A.; Saran, A. D.; Rath, S. S.; Khanna, A. "Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid)—validation and comparison" *Polymer* 45 (2004): 8603-8612.

[Brown, 1997] Brown, G. M.; Butler, J. H. "New method for the characterization of domain morphology of polymer blends using ruthenium tetroxide staining and low voltage scanning electron microscopy (LVSEM)" *Polymer* 38 (1997): 3937-3945.

[Cavicchi, 2007] Cavicchi, K. A.; Russell, T. P. "Solvent Annealed Thin Films of Asymmetric Polyisoprene-Polylactide Diblock Copolymers." *Macromolecules* 40 (2007): 1181-1186.

[Grulke, 1999] E. A. Grulke in *Polymer Handbook 4th edition*, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Ed., John Wiley, New York. 1999, pp 675.

[Hansen, 2000] C.M. Hansen in *Hansen solubility parameters, a user's hand book*. Boca Raton, CRC Press, 2000.

[Horvat, 2004] Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Mesoscale modelling." *J. Chem. Phys.* 120, no. 2 (2004): 1117-1126.

[Kim, 1998] Kim, G.; Libera, M. "Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (Sbs) Triblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* 31, no. 8 (1998): 2569-2577.

[Knoll, 2004] Knoll, A.; Magerle, R. "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Experiments" *Journal of Chemical Physics* 120 (2004): 1105-1116

[Matsen, 1996] Matsen, M. W.; Bates, F. S. "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories." *Macromolecules* 29, no. 4 (1996): 1091-1098.

[Olayo-Valles 2004] Olayo-Valles, R.; Lund, M. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. "Large area nanolithographic templates by selective etching of chemically stained block copolymer thin films." *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004): 2729-2731.

[Olayo-Valles, 2005] Olayo-Valles, R.; Guo, S.; Lund, M. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. "Perpendicular Domain Orientation in Thin Films of Polystyrene-Polylactide Diblock Copolymers." *Macromolecules* 38, no. 24 (2005): 10101-10108

[Russell, 2004] Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation." *Advanced Materials* 16, (2004): 226-213.

[Wang, 2005a] Wang, H.; Djurisić, A. B.; Chan, W. K.; Xie, M. H. " **Factors** affecting phase and height contrast of diblock copolymer PS-*b*-PEO thin films in dynamic force mode atomic force microscopy." *Applied Surface Science* 252 (2005) 1092–1100.

[Wang, 2005b] Wang, H.; Djurisić, A. B.; Xie, M. H.; Chan, W. K.; Kutsay, O. " Perpendicular domains in poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymer films on preferential surfaces." *Thin Solid Films* 488, (2005): 329-336.

[Yan, 2003] Yan, M.; Harnish, B. "A Simple Method for the Attachment of Polymer Films on Solid Substrates" *Advanced Materials* 15, no. 3 (2003): 244-248.

[Zalusky, 2002] Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. "Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene–Polylactide Block Copolymers." *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12761-12773.

**PARTIE B : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES
A BLOCS POLYSTYRENE-POLYLACTIDE
PAR COMBINAISON D'ATRP ET DE ROP A
PARTIR DE TRIBROMOETHANOL ET
ELABORATION DES FILMS MINCES
AUTO-ORGANISES**

PARTIE B : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS POLYSTYRENE-POLYLACTIDE PAR COMBINAISON D'ATRP ET DE ROP A PARTIR DE TRIBROMOETHANOL ET ELABORATION DES FILMS MINCES AUTO-ORGANISES	112
INTRODUCTION.....	114
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET MODE DE SYNTHÈSE RETENU	114
1 ETAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE D'UN COPOLYMERE CONTENANT UN BLOC POLYESTER	114
2 STRATEGIE DE SYNTHÈSE DE COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA RETENUE	118
3 GENERALITES SUR LES MECANISMES DE POLYMERISATION RETENUS	119
3.1 POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE.....	119
3.1.1 PRINCIPE.....	120
3.1.2 TERMINAISON REVERSIBLE	122
3.1.3 TRANSFERT REVERSIBLE	125
3.2 POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DU LACTIDE	126
3.2.1 POLYMERISATION CATIONIQUE DU LACTIDE	128
3.2.2 POLYMERISATION ANIONIQUE PAR OUVERTURE DE CYCLE DU LACTIDE	129
3.2.3 POLYMERISATION PAR COORDINATION/INSERTION	129
(a) Les amorceurs à base d'aluminium	130
(b) Les amorceurs à base d'étain.....	131
4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	134
CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	139
1 INTRODUCTION.....	139
2 METHODES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	139
2.1 SYNTHÈSE DU BLOC POLYSTYRENE PAR ATRP	139
2.2 SYNTHÈSE DU COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA PAR ROP.....	140
2.2.1 PURIFICATION DE LACTIDE	140
2.2.2 SILANISATION DES VERRERIES.....	141
2.2.3 SYNTHÈSE DE COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA (18O)	141
2.3 TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	143
2.3.1 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC).....	144
2.3.2 SPECTROSCOPIE RMN ¹ H.....	144
3 SYNTHÈSE DU COPOLYMERE PS-PLA: RESULTATS ET DISCUSSION.....	145
3.1 MODE DE SYNTHÈSE UTILISE AVEC LE TRIBROMOETHANOL	145
3.2 SYNTHÈSE DU BLOC POLYSTYRENE PAR ATRP	147
3.2.1 ETUDE STRUCTURALE.....	147
3.2.2 ETUDE CINETIQUE	150
3.2.3 BIBLIOTHEQUE DE MACRO-AMORCEURS SYNTHETISES	152
3.3 SYNTHÈSE DU BLOC POLYLACTIDE ET FORMATION DE COPOLYMERE DIBLOC PS-PLA	154
4 ORGANISATION DES COPOLYMERES A BLOCS SOUS FORME DE FILMS MINCES.....	161
4.1 INFLUENCE DE LA PURIFICATION ET STRUCTURE DES FILMS APRES SPIN COATING.	161
4.2 RE-ORGANISATION STRUCTURALE PAR EXPOSITION AUX VAPEURS DE SOLVANT....	164
4.3 CONCLUSION	170
5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172
CONCLUSION GENERALE	174

INTRODUCTION

Dans la partie A nous avons présenté une méthode afin de préparer des films minces nanoporeux de PS-PLA présentant un ordre à grande échelle. Le copolymère PS-PLA se révèle être un copolymère très intéressant pour des applications technologiques pouvant, par exemple, concurrencer des copolymères classiques comme le PS-PMMA. Dans ce contexte toute innovation concernant la synthèse de PS-PLA doit être considérée. Dans notre cas, le PS-PLA utilisé faisait intervenir un mode de polymérisation anionique qui par sa très grande sensibilité aux impuretés, est d'un emploi industriel assez difficile.

Le but de cette partie est de proposer une stratégie de synthèse alternative à ce PS-PLA obtenu par une combinaison de polymérisation anionique de styrène et du ROP de lactide. Cette partie présentera dans un premier chapitre une étude avec l'état de l'art sur les modes de polymérisations utilisés pour synthétiser des copolymères diblocs contenant un bloc polyester. Dans le second chapitre on présentera les résultats concernant : (i) la synthèse du PS-PLA (ii) et la validation de ce mode de procédé pour obtenir des films minces nanostructurés.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET MODE DE SYNTHÈSE RETENU

Dans cette partie bibliographique nous allons présenter un état de l'art de modes de synthèse de PS-PLA et de copolymères assimilés (copolymères contenant un bloc vinylique ou acrylique et un bloc polyester). A partir de cet état de l'art, nous proposerons le mode de polymérisation retenu dans le cadre de notre étude. Ensuite, nous présenterons quelques généralités sur les mécanismes de polymérisation de la stratégie retenue.

1 ETAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE D'UN COPOLYMÈRE CONTENANT UN BLOC POLYESTER

Pour synthétiser un copolymère dibloc de type PS-PLA, deux stratégies sont employées. La première consiste à introduire la fonctionnalité nécessaire à la croissance du second bloc après la polymérisation du premier bloc (stratégie A). La seconde (stratégie B) consiste à faire réagir, séquentiellement ou simultanément, les monomères avec un double amorceur (molécule possédant les deux groupements fonctionnels pour la croissance de deux blocs).

Stratégie A

Pour cette stratégie deux approches sont utilisées :

Dans la première approche, on commence par synthétiser un macro-amorceur terminé (OH) qui permettra de synthétiser dans une deuxième étape le bloc polyester. C'est par exemple le cas de Schmidt *et al.* qui ont décrit la synthèse de copolymère dibloc PI-PLA par une combinaison entre une polymérisation anionique (suivie d'un ajout d'oxyde d'éthylène à la fin de la réaction pour former le PI-OH) et une polymérisation par ouverture de cycle du lactide par le macro-amorceur PI-OH [Schmidt, 1999]. De même, Wang *et al.* utilisent la même combinaison (polymérisation anionique + ROP) pour synthétiser un copolymère dibloc PB-PLA. A l'ajout d'oxyde d'éthylène à la fin de la polymérisation anionique de butadiène, le PB-OH est formé. Ce dernier est ensuite utilisé comme un amorceur du ROP de lactide pour réaliser le PB-PLA [Wang, 2000]. De la même manière, Zalusky *et al.* pour synthétiser un copolymère dibloc de type PS-PLA font une combinaison de polymérisation anionique et de ROP. D'abord, la polymérisation anionique est réalisée pour synthétiser le polystyrène, à la fin de la réaction et par ajout d'oxyde d'éthylène ils obtiennent un polystyrène contenant une extrémité OH. Les PS-OH ont par la suite été utilisés comme des macro-amorceurs du ROP de lactide [Zalusky, 2002]. D'autres techniques de polymérisation sont également utilisées pour synthétiser le bloc polyvinylique comme l'ATRP ou la NMP. Ho *et al.* par NMP en utilisant le TEMPO, synthétisent d'abord le polystyrène fonctionnalisé OH. Le PS-OH est ensuite utilisé pour amorcer la réaction de polymérisation de lactide afin d'obtenir le PS-PLA [Ho, 2005].

La deuxième approche consiste à synthétiser un bloc polyester fonctionnalisé -Br et est moins utilisée. C'est par exemple le cas de Johnson *et al.* qui ont pu synthétiser par combinaison d'ATRP et du ROP des copolymères à blocs de type Byp(PLA-PMMA)₂ et Byp(PCL-PMMA)₂ en utilisant des macro-amorceurs de type Byp(PCLBr)₂ et Byp(PLABr)₂ obtenus par bromation de Byp(PCLOH)₂ et Byp(PLAOH)₂ [Johnson, 2004]. De la même manière, Xu *et al.* ont synthétisés des copolymères diblocs poly(caprolactone)-poly(acrylate de n-butyle) par une combinaison du ROP et d'ATRP. Dans un premier temps ils synthétisent le bloc polycaprolactone avec une extrémité OH par ROP. Suite d'une bromation, le polycaprolactone fonctionnalisé Br est utilisé comme un macro-amorceur pour l'ATRP de l'acrylate de n-butyle [Xu, 2007].

Stratégie B

Une autre méthode largement utilisée est l'utilisation d'un double amorceur. Dans ce cas les deux fonctionnalités nécessaires pour faire l'ATRP (un halogène) et la ROP (OH) existent déjà (sur le double amorceur) et donc cette méthode ne nécessite pas d'étapes supplémentaires de synthèse (comme une estérification par exemple). Hawker *et al.* ont utilisé cette approche. Ils ont utilisé le tribromoéthanol ($\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{OH}$) pour faire une combinaison d'ATRP et de ROP pour synthétiser un copolymère dibloc : le poly(méthacrylate de méthyle)-poly(caprolactone). Ils ont montré avec succès l'efficacité de cette molécule dans la polymérisation de caprolactone et de méthacrylate de méthyle en commençant par une ATRP puis ROP ou inversement [Hawker, 1998].

Quelques années plus tard, l'attention est attirée sur des composés α -haloesters [Matyjaszewski, 2001]. Meyer *et al.* [Meyer, 2002] ont décrit une méthode afin de synthétiser un copolymère dibloc poly(caprolactone)-poly(styrène) en utilisant un double amorceur (figure 2.1) préparé par une estérification entre 2-bromo-2-méthylpropionyle bromide et le benzyle ester bis(hydroxy)-acide propionique (bis-MPA).

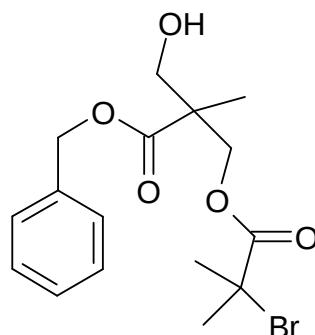


Figure 2.1: Structure de double amorceur utilisé par Meyer *et al.* [Meyer, 2002]

Un autre double amorceur de la même famille de α -bromoesters est largement utilisé : le 2-hydroxyéthyle 2-bromoisobutyrate (HEBI : figure 2.2). Il est obtenu par une réaction entre le 2-bromoisobutyryle bromide et l'éthylène glycol. Tao *et al.* par exemple, ont utilisé ce composé pour synthétiser le copolymère dibloc PS-PLLA par une combinaison ATRP-ROP [Tao, 2003].

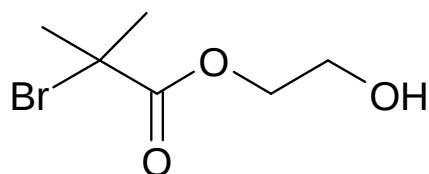


Figure 2.2: Structure chimique de double amorceur HEBI.

Jakubowski *et al.* [Jakubowski, 2005] ont utilisé le même double amorceur pour synthétiser le poly(caprolactone)-poly(méthacrylate d'octadécyle)-poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) par combinaison du ROP et d'ATRP (figure 2.3).

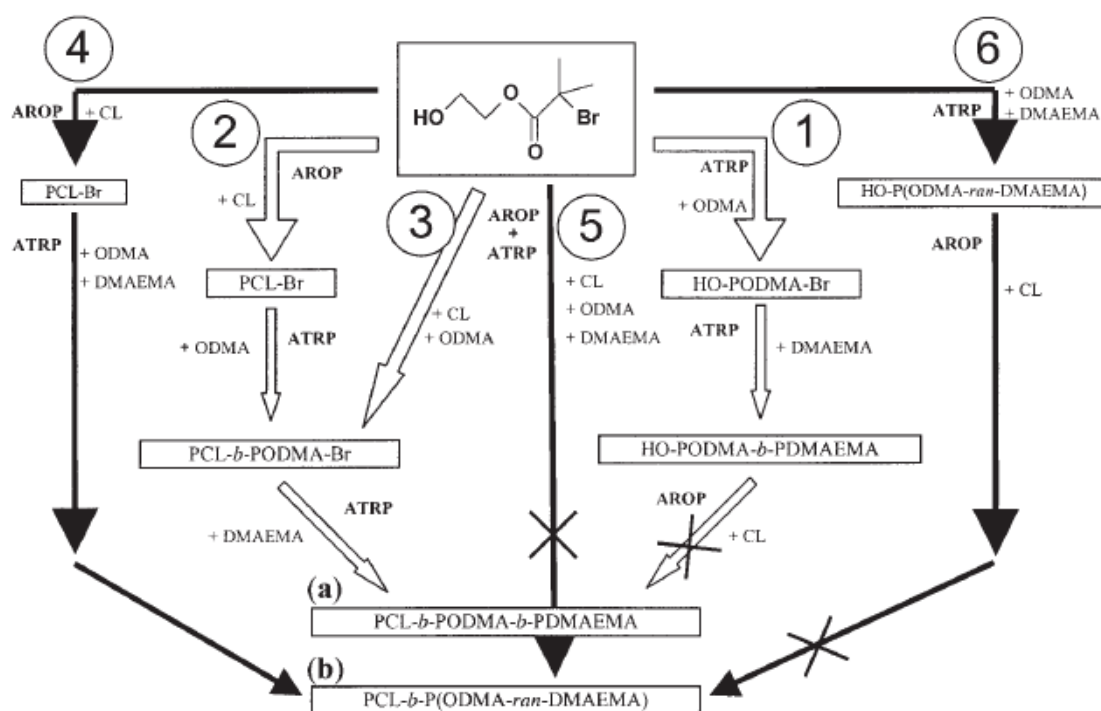


Figure 2.3: Schéma montrant les différentes voies possibles pour synthétiser le copolymère tribloc en utilisant l'HEBI [Jakubowski, 2005].

De même, Grande et ses collaborateurs en utilisant le HEBI ont synthétisé un copolymère dibloc PS-PLA par deux voies (i) voie séquentielle qui consiste à faire d'abord l'ATRP de styrène puis le ROP de lactide (figure 2.4). (ii) voie one-step : l'ATRP et la ROP sont réalisés en même temps (simultanément) [Antoun, 2009].

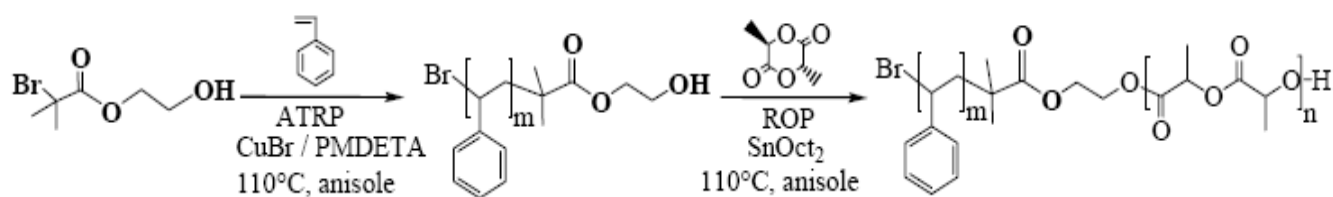


Figure 2.4: Schéma illustrant la synthèse de copolymère dibloc PS-PLA par la voie séquentielle en utilisant le HEBI [Antoun, 2009].

Nassere-Eddine *et al.* [Nasser-Eddine, 2005] utilisent un autre double amorceur de la même famille le 4-hydroxy-butyle-2-bromoisobutyrate pour synthétiser un copolymère dibloc de type poly(caprolactone)-poly(méthacrylate de tert-butyle) en faisant le ATRP et le ROP en une seule étape (one-step process : figure 2.5). Ce double amorceur a été synthétisé par une estérification de 1,4-butanediol avec le 2-bromo-2-méthylpropionyle bromide en présence de triéthyle amine.

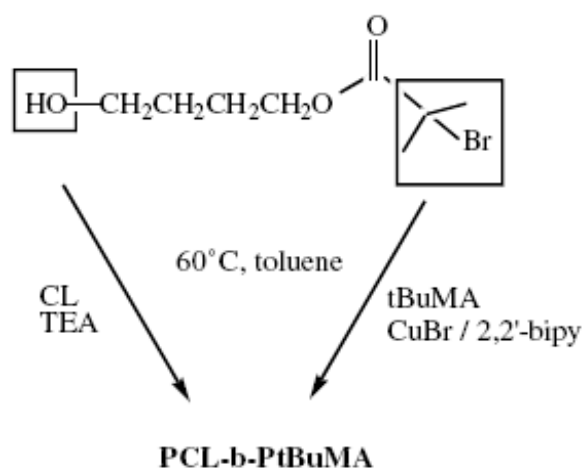


Figure 2.5: Schéma représentant la stratégie one-step utilisée par Nassere-Eddine *et al.* [Nasser-Eddine, 2005]

2 STRATEGIE DE SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRE DIBLOC PS-PLA RETENUE

Pour le bloc polystyrène, plusieurs techniques pouvaient être envisagées telles que les polymérisations ioniques (anionique ou cationique) et la polymérisation radicalaire contrôlée/vivante (PRC). Notre choix s'est porté sur cette dernière du fait que les conditions expérimentales sont moins contraignantes que celles des polymérisations ioniques (moins sensibles à la présence d'eau et d'oxygène) tout en permettant d'obtenir des indices de polymolécularité relativement faibles. Pour le bloc polylactide nous avons choisi la

polymérisation par ouverture de cycle par un mécanisme de coordination/insertion. En ce qui concerne l'amorceur, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un double amorceur : le tribrométhanol. Nous avons choisi ce double amorceur car il est commercial et donc ne nécessite pas d'étape de synthèse et de purification. D'ailleurs cette molécule a été utilisée avec succès en ATRP de méthacrylate de méthyle et de l'acrylate de n-butyle [Moineau, 1999], [Hawker, 1998] et en ROP de caprolactone ce qui nous a conforté dans notre choix. L'originalité de cette recherche réside dans le choix de ce double amorceur (le tribromoéthanol: TBE) non utilisé auparavant pour la synthèse de PS-PLA.

Avant de décrire en détail les résultats expérimentaux concernant cette synthèse, nous présenterons brièvement les principes et les mécanismes des différentes méthodes de polymérisations utilisées, à savoir comme nous l'avons dit au début (i) la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) pour la synthèse du bloc polystyrène et (ii) la polymérisation par ouverture de cycle de (ROP) pour la synthèse du bloc polylactide.

3 GENERALITES SUR LES MECANISMES DE POLYMERISATION RETENUS

3.1 POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

Parmi toutes les techniques de polymérisation, la polymérisation radicalaire présente les exigences expérimentales les moins drastiques, par exemple en terme de purification des réactifs, de conditions de température et de pression, de gammes de monomères polymérisables. C'est pourquoi elle est la plus utilisée par l'industrie et reste à l'heure actuelle la technique la plus étudiée au niveau académique. Cependant, elle présente également un inconvénient très important. Elle ne permet pas, dans sa forme classique, d'obtenir le contrôle précis d'architectures macromoléculaires. Les masses molaires des polymères synthétisés ne peuvent pas être contrôlées ni prédites de façon simple et l'obtention d'architectures définies (fonctionnalité, copolymères à blocs,...) est exclue contrairement à des procédés comme les polymérisations anionique ou cationique vivantes. Ce problème est attribué aux réactions rapides de terminaison et de transfert irréversibles inhérentes à la polymérisation radicalaire. C'est principalement pour pallier ces inconvénients que l'émergence récente de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a permis d'apporter un véritable renouveau dans ce domaine.

La polymérisation radicalaire contrôlée représente un ensemble de techniques de polymérisation permettant, contrairement à la polymérisation radicalaire conventionnelle, de

synthétiser des matériaux polymère possédant des architectures complexes et bien définies. Les débuts du développement de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) [Braunecker, 2006] remontent aux années 80 mais c'est dans les années 90 que cette thématique a pris son véritable essor. Depuis, plusieurs techniques sont apparues et ont permis une avancée majeure dans le domaine.

3.1.1 PRINCIPE

Tout comme la polymérisation anionique repose sur un équilibre entre paires d'ions et ions libres de réactivités différentes et à l'identique de la polymérisation cationique vivante, la polymérisation radicalaire contrôlée s'appuie sur un équilibre entre espèces dormantes et espèces actives propageantes (figure 2.6). Cet équilibre permet souvent de réduire la concentration instantanée en radicaux propageants et ainsi, de façon cinétique, de diminuer la probabilité de l'occurrence de réactions de terminaison irréversible. Une caractéristique de la polymérisation radicalaire contrôlée réside dans le temps de vie globale d'un radical. En polymérisation radicalaire conventionnelle, un radical vit environ 10^{-2} seconde (parfois jusqu'à une seconde) avant de se terminer, rendant impossible l'extension des chaînes par addition séquentielle de monomère. En revanche, en PRC, le temps de vie des radicaux est fractionné (via l'équilibre d'activation/désactivation) sur une durée pouvant s'étendre jusqu'à plusieurs heures, permettant la synthèse d'architectures complexes.

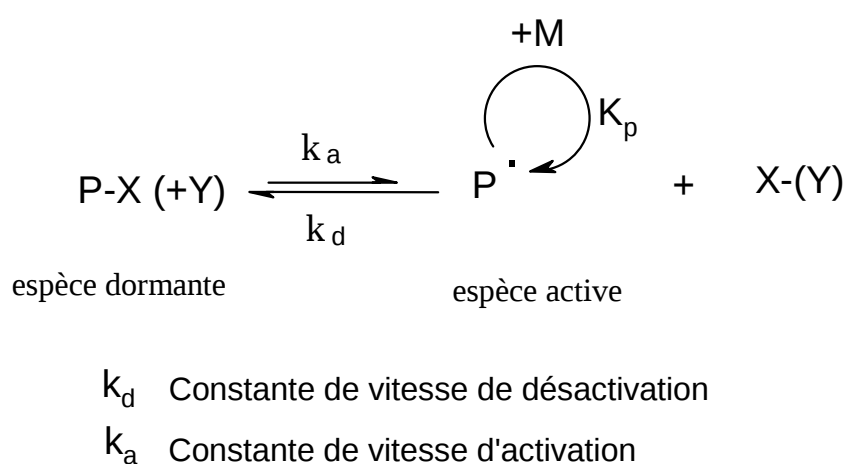
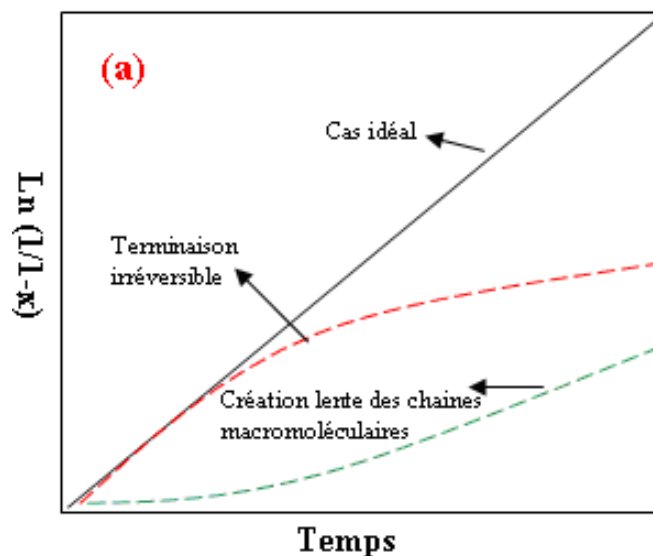


Figure 2.6: Equilibre d'activation/désactivation en polymérisation radicalaire contrôlée.

Dans le cas où la réaction d'amorçage est rapide devant la propagation, les critères de mise en évidence d'une polymérisation radicalaire contrôlée sont les suivants : i) si x est la conversion en monomère, alors l'évolution de la courbe $\ln(1/1-x) = f(t)$ est linéaire (parfois et à cause de l'effet radical persistant $\ln(1/1-x)$ est linéaire en fonction de $t^{2/3}$ [Lutz, 2001], [Colombani, 2007]) et indique une concentration constante en radicaux propageants (cinétique d'ordre un en monomère); ii) d'autre part, l'évolution de la courbe $DP = f(x)$ est linéaire, ce qui indique l'absence de réactions de transfert irréversible. L'indice de polymolécularité $I_p = M_w / M_n$ diminue avec la conversion. Au final on obtient des polymères avec une faible distribution des masses molaires (faible I_p).

La figure 2.7 illustre les effets des réactions de transfert, de terminaison et de création lente des chaînes macromoléculaires lentes sur la cinétique et le degré de polymérisation moyen en nombre lors d'une polymérisation radicalaire.



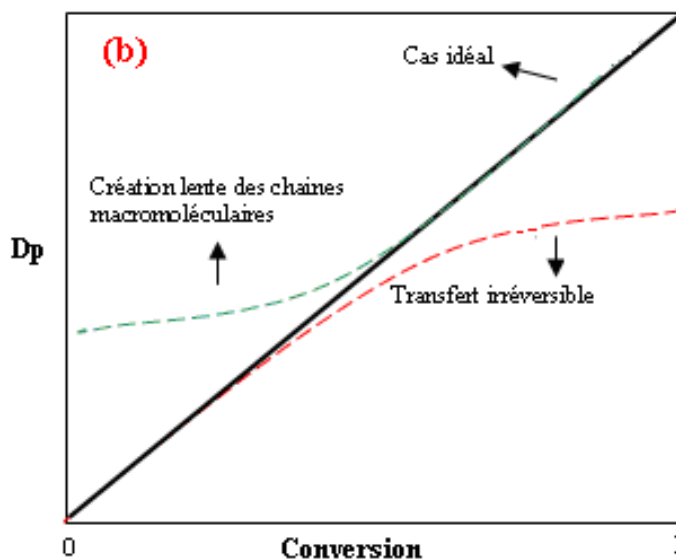


Figure 2.7: Représentations schématiques de l'influence des réactions de transfert, de terminaison et création des chaînes macromoléculaires lentes sur la cinétique (a) et le degré de polymérisation moyen en nombre (b) lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

Enfin le caractère vivant d'une polymérisation est caractérisé par la fonctionnalisation des extrémités de chaîne liée à la nature de l'espèce dormante. Si on veut permettre une extension ultérieure des chaînes, il est donc nécessaire de maintenir un taux faible de chaînes mortes.

En ce qui concerne les méthodes employées en PRC, on peut classer ces méthodes en deux catégories distinctes selon le mécanisme mis en jeu : la terminaison réversible et le transfert réversible. L'apport de ces techniques est aujourd'hui considérable et permet désormais de synthétiser des systèmes aux architectures et compositions complexes ouvrant la voie vers l'ingénierie macromoléculaire à une échelle encore jamais atteinte [Matyjaszewski, 2005].

3.1.2 TERMINAISON REVERSIBLE

Le contrôle par terminaison réversible est basé sur la réaction réversible entre les macroradicaux en propagation et une espèce désactivatrice présente en solution. Les deux techniques principalement utilisées et étudiées sont la NMP (Nitroxide-Mediated radical Polymerization) et l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization).

ATRP [Matyjaszewski, 2001], [Kamigaito, 2001]

L'ATRP est un type de polymérisation radicalaire contrôlée qui est apparu en 1994. L'équilibre repose sur une réaction redox entre un complexe de métal de transition et un halogénure d'alkyle. Ce mécanisme résulte du concept plus connu sous le nom d'effet Kharasch et a été développé en parallèle par Matyjaszewski [Wang, 1995] et Sawamoto [Kato, 1995] depuis 1995.

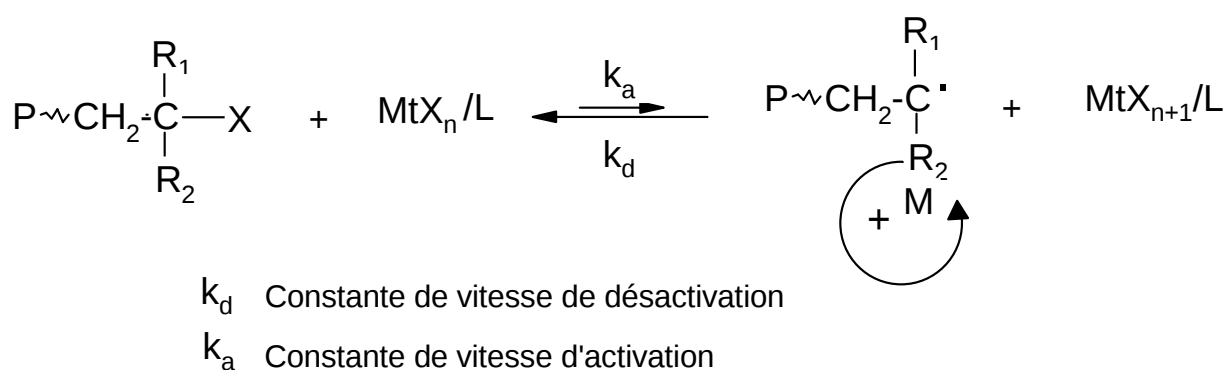


Figure 2.8: Représentation schématique du mécanisme d'ATRP.

La figure 2.8 donne une représentation schématique du mécanisme d'ATRP. Un catalyseur efficace en ATRP comprend donc un métal de transition (Mt) capable d'étendre sa sphère de coordination et d'augmenter son degré d'oxydation, un ligand complexant (L) et un contre-ion qui peut former une liaison covalente ou ionique avec le métal. Le complexe métallique (Mt / L) est responsable de la coupure homolytique de la liaison alkyle-halogène R-X qui génère le complexe métallique correspondant au degré d'oxydation n+1 (MtX_{n+1} / L) et un radical organique R•. Ce dernier peut ensuite propager avec un monomère vinylique, se terminer avec un autre radical organique ou être réversiblement désactivé par MtX_{n+1} / L pour former une chaîne polymère dormante halogénée. La plupart du temps, le métal de transition utilisé est le cuivre tandis que l'halogène est le brome ou le chlore. Les ligands classiques sont des composés de type alkylamines, pyrididines ou éthers. Ils servent à ajuster l'équilibre ATRP et à solubiliser le catalyseur. L'effet radical persistant s'applique ici et permet de déplacer l'équilibre vers les espèces dormantes limitant ainsi les réactions de terminaison irréversibles. L'effet radical persistant, largement étudié par Fischer [Fischer, 1997] consiste en l'accumulation de l'agent de contrôle en raison des réactions de terminaisons non réversibles (recombinaison P-P et/ou dismutation PH + P⁻) entre les chaînes propageantes, ce qui conduit à favoriser la terminaison croisée (réversible). Ainsi, l'équilibre est fortement déplacé vers les espèces dormantes ($K=k_a/k_d$ faible, de l'ordre de $10^{-8} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le progrès le plus important en terme d'impact possible de l'ATRP au niveau industriel a été apporté par l'ARGET (Activators ReGenerated by Electron Transfer) **[Jakubowski, 2006]** qui permet de réduire sensiblement la quantité de catalyseur nécessaire au contrôle de la polymérisation. En ATRP, en raison de réactions de terminaison irréversibles, le Cu(II) désactivateur s'accumule. Si la concentration initiale de catalyseur n'excède pas la concentration en chaînes réellement terminées, il ne reste plus de Cu(I) activateur et la polymérisation s'arrête. L'ARGET fait appel à un agent réducteur capable de convertir le Cu(II) en Cu(I), ce qui permet de limiter l'accumulation de Cu(II) tout en réduisant la quantité globale d'espèces métalliques utilisées. Un autre procédé nommé ICAR (Initiators for Continuous Activator ReGeneration) **[Mueller, 2007]** a été publié. Il emploie, à la place de l'agent réducteur de l'ARGET, un amorceur radicalaire, pouvant régénérer le Cu(I). Cette fois, la concentration en amorceur est très faible. Toutes ces avancées paraissent réellement significatives pour l'ATRP, notamment d'un point de vue industriel, puisque les quantités de métal sont réduites et la tolérance de ces systèmes à l'eau et l'oxygène permettent leur application aux procédés en milieu aqueux dispersé. Ces aspects sont consignés dans une revue récemment publiée les qualifiant d'ATRP "verte" **[Tsarevsky, 2007]**. D'autres métaux de transition ont été étudiés dans le cadre de l'ATRP, comme par exemple, le molybdène **[Le Grogne, 2001]**.

-Avantages et limitations :

Les principaux avantages de cette polymérisation sont les suivants :

- elle est simple à mettre en œuvre et ne requière pas la synthèse au préalable de composés organiques complexes.
- elle permet de contrôler la polymérisation de toutes les grandes familles de monomères conjugués tels que les acrylates, les méthacrylates et les styrènes.
- elle peut être réalisée en solution ou en émulsion dans l'eau.
- elle permet une excellente fonctionnalisation des extrémités du polymère.
- Elle permet de synthétiser des polymères possédant une architecture complexe telle que des polymères étoilés, greffés, hyperramifié....

Les principales limitations de cette méthode sont les suivantes :

- le niveau de contrôle de la polymérisation des monomères peu conjugués tels que l'acétate de vinyle et le chlorure de vinyle est faible parce que la liaison C-X qui se forme, est peu réactive et donc difficile à activer.

- le niveau de contrôle de la polymérisation de monomères portant un atome chélatant tel que le vinyle pyridine est faible parce que le groupe chélatant se fixe sur le métal et bloque son action
- la présence de métaux résiduels dans les polymères après purification limite leur domaine d'application.

En dehors de l'ATRP, il existe d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée moins répandues procédant également par terminaison réversible, comme le NMP (Nitroxide-Mediated radical Polymerization) [Hawker, 2001].

3.1.3 TRANSFERT REVERSIBLE

La deuxième méthode est basée sur un transfert réversible entre les chaînes polymères (polymérisation par transfert à l'iode ou ITP (figure 2.9) [David, 2006], et polymérisation par transfert de chaîne selon un processus d'addition-fragmentation réversible ou RAFT (figure 2.10) [Chieffari, 1998]). Cette méthode nécessite l'utilisation d'un agent de transfert qui permet d'introduire la fonctionnalité requise aux chaînes polymères pour assurer un transfert dégénératif (les chaînes polymères deviennent à leur tour des agents de transfert) et requiert l'utilisation d'un amorceur radicalaire classique comme source de radicaux. Dans le cas d'un transfert simple (ITP), la cinétique de polymérisation suit les lois de la polymérisation radicalaire classique. En RAFT, le processus est multi-étape, ce qui contribue parfois à modifier la cinétique de polymérisation (notamment effet de ralentissement). Dans la méthode de transfert réversible, la constante de transfert peut varier de quelques unités (ITP) (échange lent des radicaux entre les chaînes) à quelques milliers (RAFT) (échange rapide), mais la constante d'équilibre globale reste par définition égale à l'unité (transfert dégénératif).

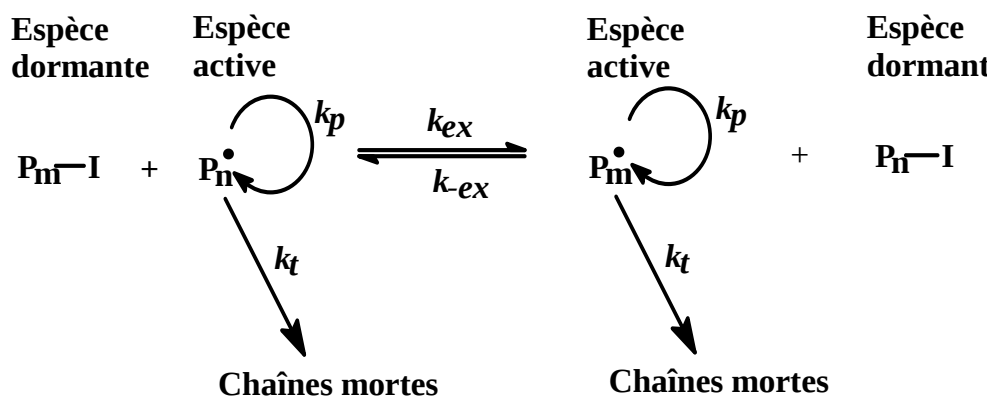


Figure 2.9: Polymérisation radicalaire par transfert à l'iode (Iodine transfer polymerization, ITP).

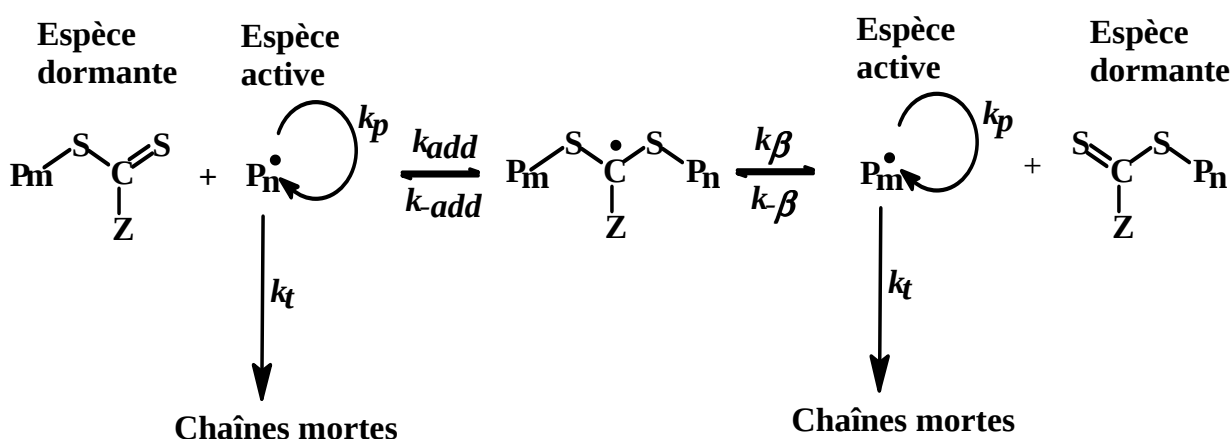


Figure 2.10 : Polymérisation radicalaire par transfert de chaîne selon un processus d'addition-fragmentation réversible (réversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) (Z : alkyl, aryl, thioéther,...).

3.2 POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE DU LACTIDE

La synthèse du polylactide peut se faire selon deux voies principales de polymérisation:

- Dans la première, l'acide lactique est polymérisé par polycondensation, ce qui donne un polymère de faible masse molaire.
- Dans la deuxième voie le polylactide est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle d'une dilactone, le lactide (figure 2.11) [Rashkov, 1996]. Les valeurs de la masse molaire du polymère sont bien plus élevées que dans la méthode précédente. Nous allons décrire plus en détail cette dernière méthode puisque c'est celle que nous avons utilisée pour nos travaux.

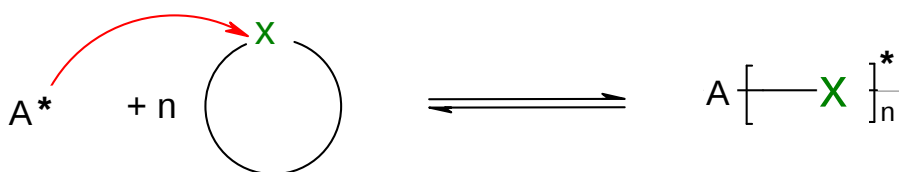


Figure 2.11: Schéma général d'une polymérisation par ouverture de cycle où (*) désigne le centre actif de la réaction de polymérisation.

La préparation du PLA par polymérisation par ouverture de cycle du lactide peut s'effectuer par polymérisation en solution, en masse ou en émulsion, en présence de catalyseurs, ceux-ci sont généralement des métaux de transition à base d'étain [Kowalski, 2000a], [Kowalski, 2000b], [Kricheldorf, 2000], d'aluminium [Kowalski, 1998], de zinc

[Kricheldorf, 1998], de fer [Stolt, 1999], d'yttrium [Simic, 1998] ou de zirconium [Dobrzynski, 2003].

La polymérisabilité du lactide comme tout monomère cyclique dépend simultanément de facteurs thermodynamiques et cinétiques. Comme toutes les polymérisations en général, la polymérisation par ouverture de cycle est une réaction équilibrée (figure 2.10). L'un des inconvénients majeurs de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide est causé par la réaction de transestérification intermoléculaire ou intramoléculaire, appelé également back-biting (figure 2.12).

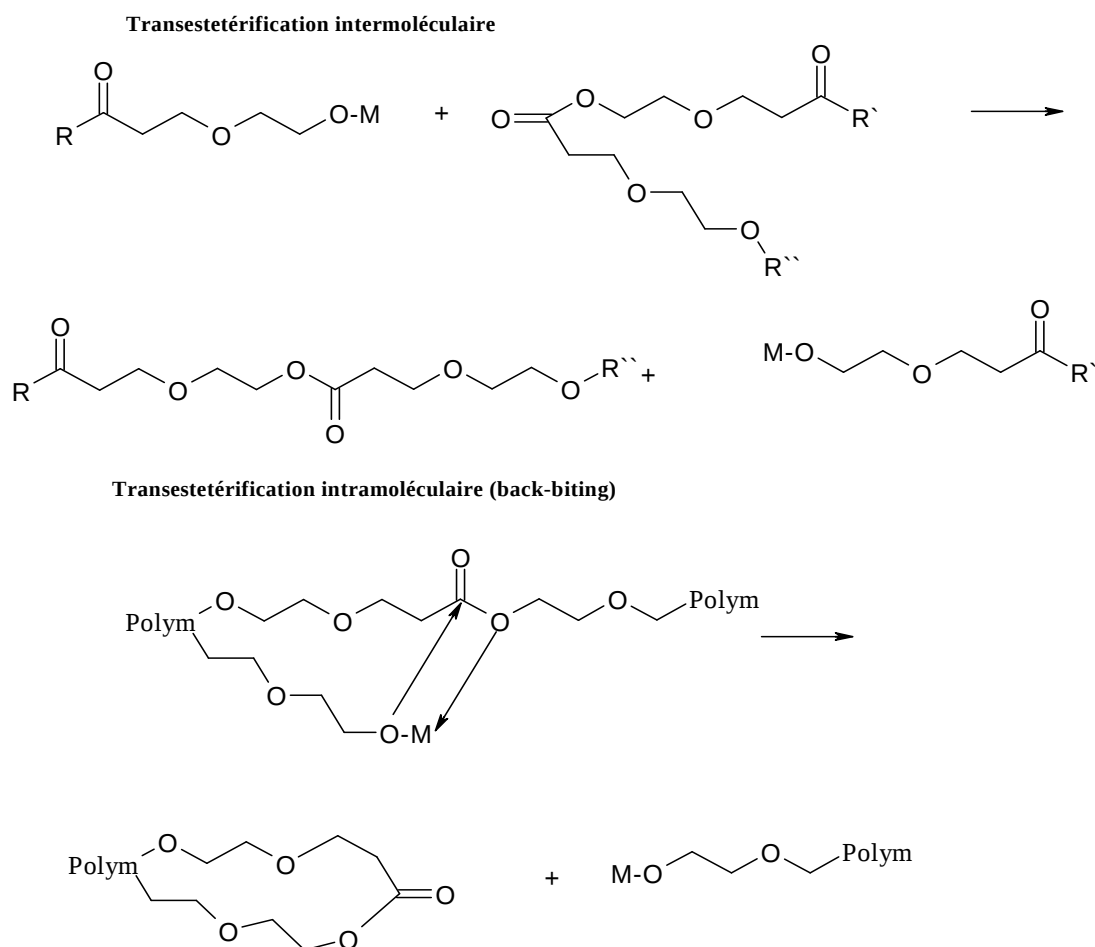


Figure 2.12: Réactions de transestérification intermoléculaire et intramoléculaire.

Les réactions de transestérification intermoléculaire ne changent pas le nombre de chaînes de PLA, mais influencent grandement la distribution des masses molaires. En ce qui concerne les réactions de transestérification intramoléculaires, elles mènent à une diminution de la masse molaire et à la formation de composés cycliques pouvant jouer un rôle négatif sur les propriétés finales du matériau.

La polymérisation par ouverture de cycle du lactide peut s'effectuer selon différents mécanismes (cationique, anionique, coordination) que nous décrivons dans la suite de ce chapitre; nous détaillerons tout particulièrement le mécanisme de polymérisation par coordination/insertion qui est celui de la méthode de synthèse que nous avons utilisée.

3.2.1 POLYMERISATION CATIONIQUE DU LACTIDE

Les principaux amorceurs utilisés en polymérisation par ouverture de cycle par voie cationique sont des acides de Brönsted, des acides de Lewis, des agents d'alkylation ou des agents d'acylation.

Le mécanisme actuellement admis pour ce type de polymérisation est une alkylation de l'oxygène exocyclique du lactide, suivie d'une rupture de la liaison oxygène-alkyle du cycle (figure 2.13) (avec l'acide trifluorométhanesulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$) par exemple).

Outre le fait que ce type de polymérisation ne permette pas l'obtention de polymères de masses molaires élevées avec un bon contrôle, la synthèse de copolymères à architectures contrôlées est difficile en raison de nombreuses réactions secondaires. Des revues détaillées concernant ce type de polymérisation ont été publiées par Penczek [Penczek, 2000].

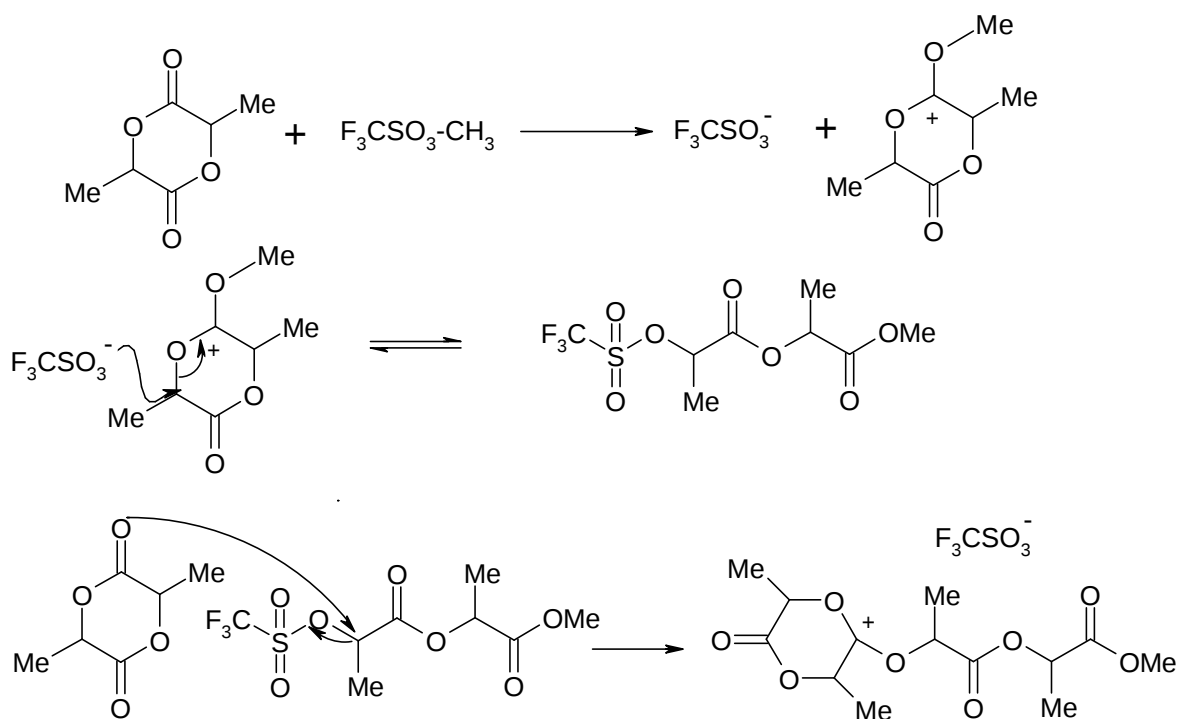


Figure 2.13: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide amorcée par voie cationique.

3.2.2 POLYMERISATION ANIONIQUE PAR OUVERTURE DE CYCLE DU LACTIDE

La polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique (figure 2.14) permet d'accéder à des vitesses de réaction plus élevées mais conduit à une large distribution des masses molaires. En effet, la réactivité des centres actifs étant plus importante, les réactions de transestérification sont plus nombreuses.

Les amorceurs utilisés sont des carboxylates ou des alcoolates de métaux alcalins. La nature du contre-ion, du solvant ou la température sont des paramètres importants qui conditionnent le contrôle de la polymérisation.

Le mécanisme de ce type de polymérisation dans le cas d'esters cycliques est basé sur une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbone électropositif de la fonction carbonyle du monomère, suivie d'une rupture de la liaison acyle-oxygène. Le centre actif est alors un alcoolate.

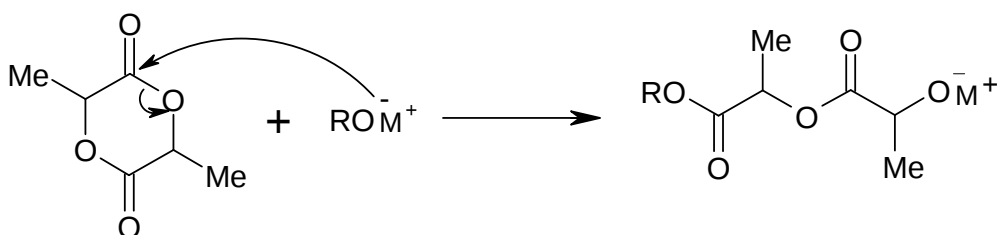


Figure 2.14: Mécanisme d'amorçage de polymérisation par voie anionique du lactide

En raison du nombre important de réactions secondaires se produisant lors de polymérisations par ouverture de cycle par voies cationique et anionique, peu de travaux concernant la synthèse de copolymères à architectures contrôlées ont pu être réalisés.

3.2.3 POLYMERISATION PAR COORDINATION/INSERTION

La polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion utilise généralement des alcoolates ou carboxylates de métaux comme l'aluminium, l'étain ou des métaux de transitions dont l'électropositivité est plus faible que celle des métaux alcalins. Il en résulte que les liaisons carbone-métal ont un caractère plus covalent, ce qui entraîne une baisse de réactivité des centres actifs et par conséquent une limitation des réactions

secondaires. Ceci permet un meilleur contrôle de la polymérisation mais donne également lieu à une diminution de la vitesse de polymérisation.

Les amorceurs les plus couramment utilisés par les principaux groupes de recherche travaillant dans le domaine et faisant intervenir un mécanisme de coordination-insertion sont présentés dans la figure 2.15.

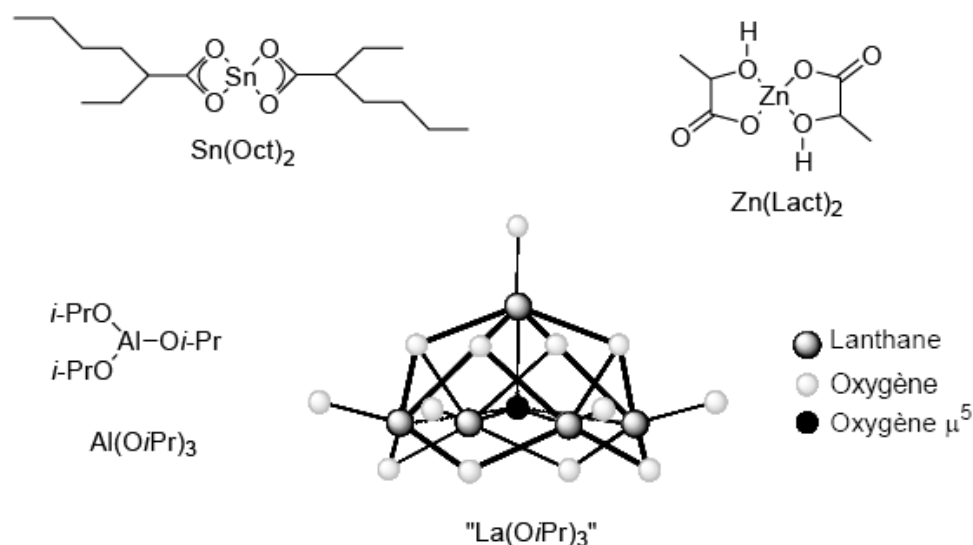


Figure 2.15: Structures chimiques de l'octanoate d'étain (II), du lactate de zinc (II), du triisopropanolate d'aluminium (III) et du triisopropanolate de lanthane (cluster $\text{Ln}_5(\mu\text{-O})(\text{Oi-Pr})_{13}$)

(a) Les amorceurs à base d'aluminium

Un des systèmes d'amorçage de la polymérisation du lactide selon un mécanisme par coordination/insertion fait appel aux composés à base d'aluminium. Le mécanisme de polymérisation se déroule en plusieurs étapes: tout d'abord il y a coordination du monomère à l'amorceur par la fonction carbonyle puis insertion dans la liaison métal-oxygène avec rupture de la liaison acyle-oxygène ; l'hydrolyse acide de la liaison métal-oxygène conduit ensuite à une extrémité hydroxyle [Jacobs, 1991] (figure 2.16).

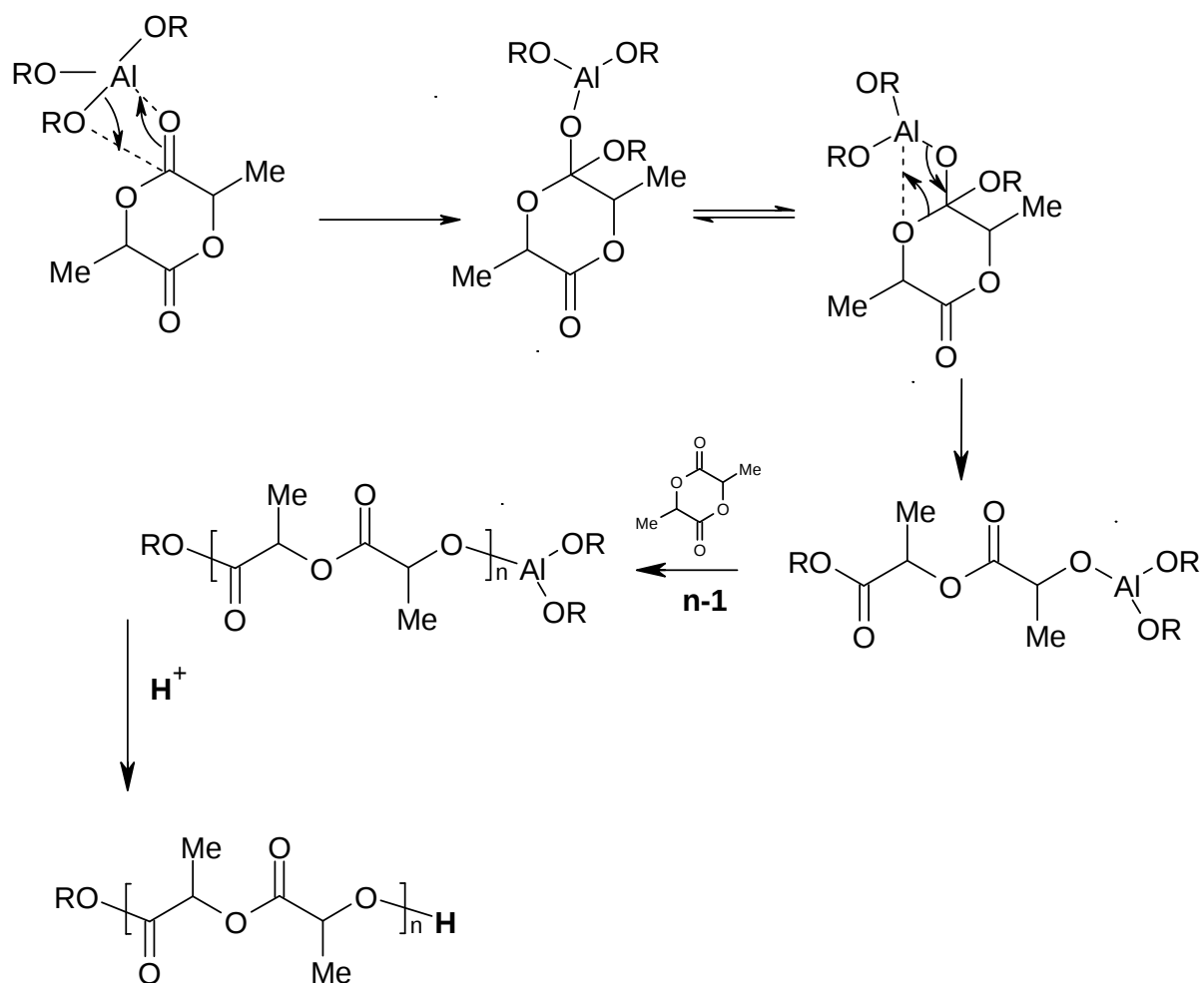


Figure 2.16: Mécanisme de polymérisation du lactide amorcée par un amorceur à base d'aluminium.

(b) Les amorceurs à base d'étain

Le bis(2-éthylhexanoate) d'étain (ou octanoate d'étain) $Sn(Oct)_2$ est l'amorceur le plus couramment utilisé pour la préparation de divers polyesters aliphatiques. C'est un catalyseur très efficace, facile à préparer et soluble dans la plupart des solvants organiques et il ne présente qu'une faible toxicité. Les temps de polymérisation classiques avec ce type d'amorceur vont de quelques minutes à plusieurs heures, pour des réactions se faisant généralement en masse à 140-180°C. Il permet l'obtention de polymères de masses molaires élevées en présence d'un alcool ou d'une amine.

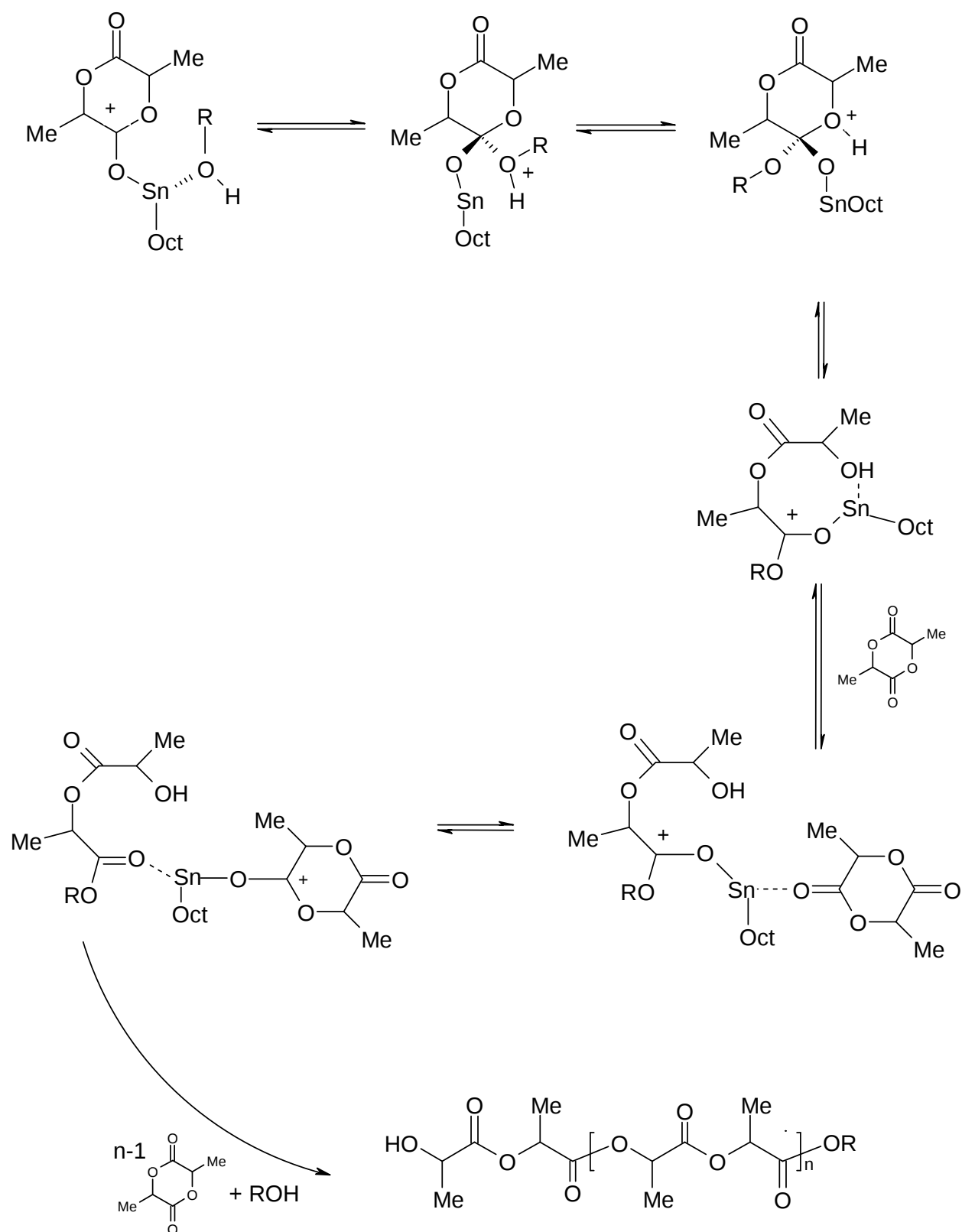


Figure 2.17: Mécanisme de polymérisation du lactide amorcée par $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ proposé par Du *et al.* [Du, 1995].

Le mécanisme de polymérisation du lactide amorcé par cet amorceur a été étudié abondamment dans la littérature. Le mécanisme proposé par Du [Du, 1995] (figure 2.17) intègre le rôle de coamorceur joué par l'étain ainsi que la participation de composés portant des groupes hydroxyle. Kricheldorf a lui aussi proposé un mécanisme par coordination/insertion [Kricheldorf, 1994] (figure 2.18).

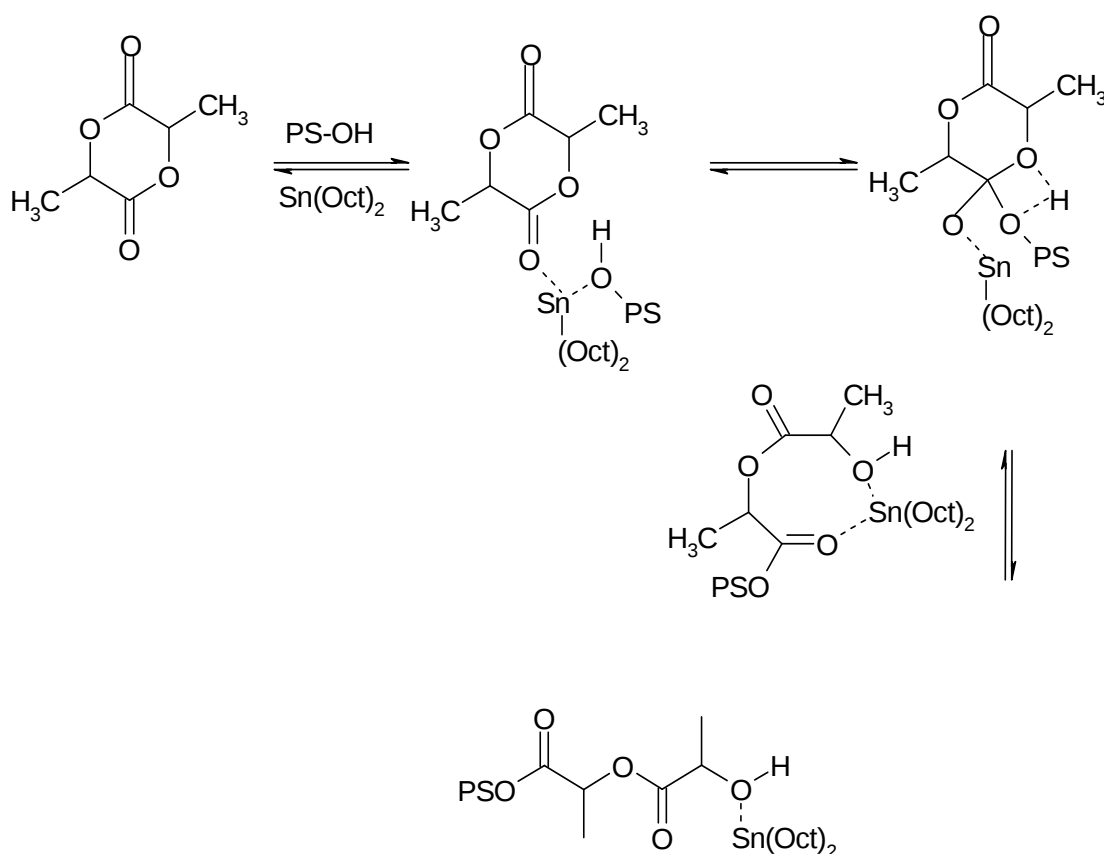


Figure 2.18: Mécanisme de la ROP du lactide catalysé par l'octanoate d'étain (II) [Kricheldorf, 1994].

4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Antoun, 2009] Antoun, T.; Gorzolk, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Grande, D. "Self-organized polystyrene-poly(lactide) block copolymers: synthesis, orientation, and use as nanostructured precursors to functional mesoporous polymers" *JNPN* 5/2 (2009): 44-51

[Braunecker, 2006] Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives" *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007): 93–146

[Chiefari, 1998] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Rizzardo, G. M. E.; Thang, S. H. "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process" *Macromolecules* 31 (1998): 5559-5562.

[Colombani, 2007] Colombani, O.; Ruppel, M.; Schubert, F.; Zettl, H.; Pergushov, D. V.; Müller, A. H. E. "Synthesis of Poly(*n*-butyl acrylate)-*block*-poly(acrylic acid) Diblock Copolymers by ATRP and Their Micellization in Water" *Macromolecules* 40 (2007): 4338-4350.

[David, 2006] David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. "Use of Iodocompounds in Radical Polymerization" *Chem. Rev.* 106 (2006): 3936-3962.

[Dobrzynski, 2003] Dobrzynski, P. "Initiation Process of L-Lactide Polymerization Carried Out with Zirconium(IV) Acetylacetonate" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004): 1886–1900

[Du, 1995] Du, Y. J.; Lemstra, P. J.; Nijenhuis, A. J.; van Aert, H. A. M.; Bastiaansen, C. "ABA Type Copolymers of Lactide with Poly(ethylene glycol). Kinetic, Mechanistic, and Model Studies" *Macromolecules* 28 (1995): 2124-2132.

[Fischer, 1997] Fischer, H. "The Persistent Radical Effect In "Living" Radical Polymerization" *Macromolecules* 30 (1997): 5666-5672.

[Hawker, 1998] Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Malmstrom, E. E.; Trollsas, M.; Mecerreyes, D.; Moineau, G.; Dubois, Ph.; Jerome, R. "Dual Living Free Radical and Ring Opening Polymerizations from a Double-Headed Initiator" *Macromolecules* 31 (1998): 213-219.

[Hawker, 2001] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations" *Chem. Rev.* 101 (2001): 3661-3688.

[Jacobs, 1991] Jacobs, C.; Dubois, Ph.; Jerome, R.; Teyssie, Ph. "Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 5. Synthesis and Characterization of Diblock Copolymers Based on Poly-ε-caprolactone and Poly(L,L or D,L)lactide by Aluminum Alkoxides" *Macromolecules* 24 (1991): 3027-3034.

[Jakubowski, 2005] Jakubowski, W.; Lutz, J.-F.; Slomkowski, S.; Matyjaszewski, K. "Block and Random Copolymers as Surfactants for Dispersion Polymerization. I. Synthesis via Atom

Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening Polymerization" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 43(2005): 1498–1510.

[Jakubowski, 2006] Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. "Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene" *Macromolecules* 39 (2006): 39-45.

[Johnson, 2004] Johnson, R. M.; Fraser, C. L. "Iron Tris(bipyridine)-Centered Star Block Copolymers: Chelation of Triblock Macroligands Generated by ROP and ATRP" *Macromolecules* 37 (2004): 2718-2727.

[Kamigaito, 2001] Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. "Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization" *Chem. Rev* 101(2001): 3689-3745.

[Kato, 1995] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/ Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tertbutylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization" *Macromolecules* 28 (1995): 1721-1723.

[Kowalski, 1998] Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. "Polymerization of l,l-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer" *Macromolecules* 31 (1998): 2114-2122.

[Kowalski, 2000a] Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. "Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. Polymerization of l,l-Dilactide" *Macromolecules* 33 (2000): 7359-7370.

[Kowalski, 2000b] Kowalski, A.; Libiszowski, J.; Duda, A.; Penczek, S. "Polymerization of l,l-Dilactide Initiated by Tin(II) Butoxide" *Macromolecules* 33 (2000): 1964-1971.

[Kricheldorf, 1994] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C. "Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study" *Polymer* 36 (1995): 1253-1259.

[Kricheldorf, 1998] Kricheldorf, H. R.; Damrau, D.-O. "Polymerization of L-lactide catalyzed by zinc amino acid salts" *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998): 1747-1752.

[Kricheldorf, 2000] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. "Polylactones 48. SnOct₂-Initiated Polymerizations of Lactide: A Mechanistic Study" *Macromolecules* 33 (2000): 702-709.

[Le Grogne, 2001] Le Grogne, E.; Claverieand, J.; Poli, R. "Radical Polymerization of Styrene Controlled by Half-Sandwich Mo(III)/Mo(IV) Couples: All Basic Mechanisms Are Possible" *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001): 9513-9524.

[Lutz, 2001] Lutz, J.-F.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. "The Persistent Radical Effect in Nitroxide Mediated Polymerization: Experimental Validity" *Macromol. Rapid Commun* 22 (2001): 189–193.

[Matyjaszewski, 2001] Matyjaszewski, K.; Xia, J. "Atom Transfer Radical Polymerization" *Chem. Rev* 101(2001): 2921-2990

[Matyjaszewski, 2005] Matyjaszewski, K. "Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties" *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005): 858–875

[Meyer, 2002] Meyer, U.; Palmans, A. R. A.; Loontjens, T.; Heise, A. "Enzymatic Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization from a Bifunctional Initiator" *Macromolecules* 35 (2002): 2873-2875.

[Moineau, 1999] Moineau, G.; Minet, M.; Dubois, Ph.; Teyssie, Ph.; Senninger, T.; Jerome, R.; " Controlled Radical Polymerization of (Meth)acrylates by ATRP with $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ as Catalyst" *Macromolecules* 32 (1999): 27-35.

[Mueller, 2007] Mueller, L.; Jakubowski, W.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. "Successful Chain Extension of Polyacrylate and Polystyrene Macroinitiators with Methacrylates in an ARGET and ICAR ATRP" *Macromolecules* 40 (2007): 6464-6472.

[Nasser-Eddine, 2005] Nasser-Eddine, M. ; Delaite, C.; Hurtrez, G.; Dumas, P. "Controlled one-step synthesis of a diblock copolymer" *European Polymer Journal* 41(2005): 313–318.

[Penczek, 2000] Penczek, S. "Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Major Mechanistic Phenomena" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 38 (2000): 1919–1933.

[Rashkov, 1996] Rashkov, I.; Manolova, N.; Li, S. M.; Espartero, J. L.; Vert, M. "Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA/PEO/PLA Triblock Copolymers with Short Poly(L-lactic acid) Chains" *Macromolecules* 29 (1996):, 50-56

[Schmidt, 1999] Schmidt, S. C.; Hillmyer, M. A. "Synthesis and Characterization of Model Polyisoprene-Polylactide Diblock Copolymers" *Macromolecules* 32 (1999): 4794-4801.

[Simic, 1998] Simic, V.; Girardon, V.; Spassky, N.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Duda, A. "Ring-opening polymerization of lactides initiated with yttrium Tris-isopropoxyethoxide" *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998) 227-229.

[Stolt, 1999] Stolt, M.; Sdergrd, A. "Use of Monocarboxylic Iron Derivatives in the Ring-Opening Polymerization of l-Lactide" *Macromolecules* 32 (1999): 6412-6417.

[Tao, 2003] Tao, L.; Luan, B.; Pan, C.-Y. "Block and star block copolymers by mechanism transformation. VIII Synthesis and characterization of triblock poly(LLA-b-St-b-MMA) by combination of ATRP and ROP" *Polymer* 44 (2003): 1013–1020.

[Tsarevsky, 2007] Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. "'Green' Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally-Friendly Polymeric Materials" *Chem. Rev.* 107 (2007): 2270-2299.

[Wang, 1995] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes" *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995): 5614-5615.

[Wang, 2000] Wang, Y.; Hillmyer, A. M. "Synthesis of Polybutadiene-Polylactide Diblock Copolymers Using Aluminum Alkoxide Macroinitiators. Kinetics and Mechanism" *Macromolecules* 33 (2000): 7395-7403.

[Xu, 2007] Xu, Z.; Zheng, S. "Reaction-Induced Microphase Separation in Epoxy Thermosets Containing Poly(caprolactone)-*block*-poly(*n*-butyl acrylate) Diblock Copolymer" *Macromolecules* 40 (2007): 2548-2558.

[Zalusky, 2002] Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. "Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene–Polylactide Block Copolymers." *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12761-12773.

**PARTIE B : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES
A BLOCS POLYSTYRENE-POLYLACTIDE
PAR COMBINAISON D'ATRP ET DE ROP A
PARTIR DE TRIBROMOETHANOL ET
ELABORATION DES FILMS MINCES
AUTO-ORGANISES**

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse de copolymères linéaires constitués d'un bloc hydrophobe polystyrène relié à un bloc hydrophile polylactide. Pour ce faire, nous avons utilisé une stratégie en deux étapes non développée auparavant au laboratoire, qui combine la méthode ATRP et ROP à partir de tribromoéthanol comme double amorceur. Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse du premier bloc à base de polystyrène. Nous poursuivrons avec la seconde étape, qui nous permet de synthétiser le deuxième bloc polylactide et par conséquent le copolymère dibloc PS-PLA. Ensuite, nous présenterons les résultats concernant l'obtention des films minces nanostructurés.

2 METHODES DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 SYNTHÈSE DU BLOC POLYSTYRENE PAR ATRP

La première étape consiste donc à synthétiser le bloc polystyrène porteur de deux fonctions terminales Br et OH en ayant recours à la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du styrène à partir du tribromoéthanol. Celui-ci est ensuite utilisé comme macromorceur pour la polymérisation du lactide et conduit au copolymère visé (figure 2.19).

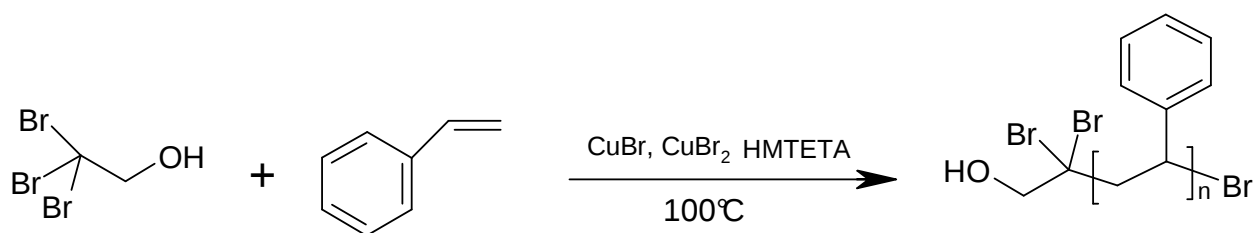


Figure 2.19: Schéma réactionnel de la polymérisation du styrène par ATRP en utilisant le tribromoéthanol comme amorceur.

Le monomère styrène est distillé sous vide avant d'être utilisé. CuBr (Acros, 98%) a été purifié par agitation dans l'acide acétique glacial pendant 15 heures et lavé à l'éthanol trois fois [Keller, 1946]. L'amorceur (2,2,2-tribromoéthanol (Acros, 99%), CuBr₂ (Acros, 99+%) [Colombani, 2007], 1,1,4,7,10,10-hexaméthyl-triéthylènetetramine HMTETA (Acros,

97%) [Xia, 1997] ont été utilisés sans purification particulière. Une polymérisation typique pour obtenir le PS-OH (11O-4h) consiste dans un premier temps à introduire dans un ballon muni d'un barreau aimanté, les réactifs suivants :

- Styène (10,4 g, 100 mmol) (283 équivalents).
- CuBr (0,05 g, 0,352 mmol), (0,95 équivalent).
- CuBr₂ (0,004 g, 0,018 mmol) (0,05 équivalents).
- HMTETA (0,08 g, 0,349 mmol) (1 équivalent).
- 2,2,2-tribromoéthanol (0,1 g, 0,353 mmol) (1 équivalent).

On applique alors au mélange réactionnel un bullage à l'azote pendant 30 minutes à température ambiante, afin d'éliminer l'oxygène. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 100°C et sous agitation magnétique. Après 4 heures la réaction est arrêtée, la solution est visqueuse et marron. Le brut réactionnel est ensuite dilué dans le toluène et passé sur une colonne d'alumine neutre de manière à éliminer le catalyseur (sels de cuivre CuBr/HMTETA et CuBr₂/HMTETA). Le polymère est ensuite précipité deux fois dans un excès de méthanol froid (0°C), filtré et séché sous vide à 80°C pendant 24 heures. Le polystyrène est ensuite caractérisé par SEC et RMN¹H et stocké en boîte à gants. La conversion est calculée à partir du spectre RMN¹H du brut réactionnel:

Conversion =

$$\frac{(I_{6,2-7,4 \text{ ppm}}) - 6/2 (I_{5,2 \text{ ppm}} + I_{5,7 \text{ ppm}}) / 5}{((I_{6,2-7,4 \text{ ppm}}) - 6/2 (I_{5,2 \text{ ppm}} + I_{5,7 \text{ ppm}}) / 5 + (I_{5,2 \text{ ppm}} + I_{5,7 \text{ ppm}}) / 2)}$$

2.2 SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE DIBLOC PS-PLA PAR ROP

2.2.1 PURIFICATION DE LACTIDE

Le monomère est la 3,6-diméthyle-1,4-dioxane-2,5-dione, trivialement appelé lactide. Le monomère commercial doit être purifié avant toute utilisation pour éliminer les impuretés

comme l'acide lactique et l'eau. Pour ce faire, le lactide est recristallisé dans l'acétate d'éthyle anhydre.

Dans un bécher, on place 10g de lactide commercial dans 70 ml d'acétate d'éthyle et on chauffe (à 60°C jusqu'à dissolution complète du lactide) sous violente agitation pendant quinze minutes. On laisse refroidir le bécher à température ambiante, ensuite on le met dans le frigo (0°C) pendant une heure, le lactide recristallise. On effectue une deuxième recristallisation suivi d'une filtration sur entonnoir filtrant. On sèche le lactide final sous vide primaire à température ambiante durant une nuit. Le lactide purifié est ensuite stocké en boîte à gants.

2.2.2 SILANISATION DES VERRERIES

Les ballons (50ml) sont traités (préalablement séché à la flamme et refroidi sous courant d'azote) une heure avec un mélange 90/10 de dichlorométhane/dichlorodiméthylsilane. Après, on sèche les ballons à 70°C pendant une nuit. A la sortie du four, le refroidissement est effectué sous atmosphère azote. Les seringues sont traitées de la même manière que les ballons. Les seringues sont introduites ensuite immédiatement dans un dessiccateur (muni de silicagel fraîchement régénéré) et sont transportées dans la boîte à gants.

2.2.3 SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRE DIBLOC PS-PLA (18O):

Mode opératoire

Les copolymères diblocs (PS-PLA) ont été synthétisés par ROP à partir des précurseurs polystyrènes-OH (figure 2.20). Le monomère D,L lactide (99%, Acros) est recristallisé avant d'être utilisé. Le toluène anhydre (99,8 %, Aldrich) et le triéthylaluminium dans le toluène (1,3 M) ont été utilisés sans purification particulière. L'octanoate d'étain (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (95 %, Aldrich)) est solubilisé dans le toluène anhydre pour faire une solution de concentration 0,5 M.

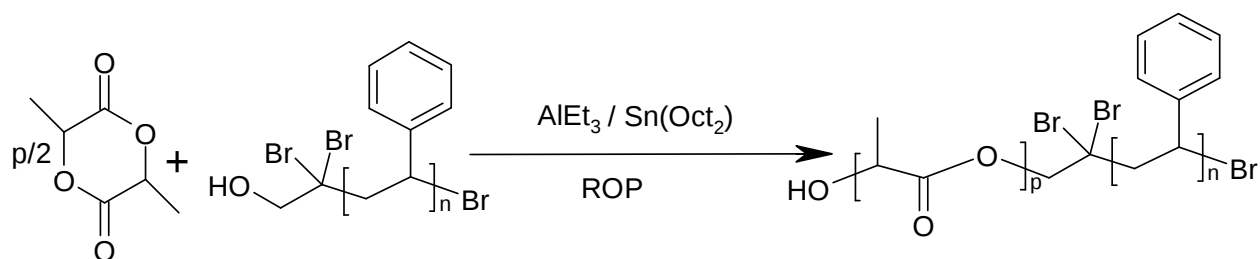


Figure 2.20: Schéma réactionnel de la polymérisation du lactide par ROP.

Une polymérisation typique du PS-PLA (18O) consiste dans un premier temps à introduire sous boîte à gants dans un ballon préalablement silanisé muni d'un barreau aimanté, les réactifs suivants:

- Lactide (1g, 6,94 mmol).
- PS-OH 11O-4H (1g, 0,041 mmol).
- Sn(Oct)₂/dans le toluène (40 µl, 0,02 mmol).
- Toluène (7ml).

Avec

$$[\text{Sn}(\text{Oct})_2] / [\text{OH}] = 0,5 \text{ et } [\text{Lactide}] / [\text{PS-OH}] = 169$$

A la sortie, le ballon est placé dans un bain d'huile sous agitation à 80°C pendant 15 heures. La polymérisation est alors désactivée par 1 ml d'acide chlorhydrique 1N. Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol froid à 0°C (deux fois) et séché sous vide à 80°C pendant 24 heures. Le produit obtenu a une coloration blanche jaunâtre (figure 2.21).

Traitement et purification sur colonne de silice [Czelusniak, 2007]

Pour purifier les copolymères à blocs (PS-PLA) contenant des homopolymères de PLA (à cause des nombreuses réactions secondaires durant la synthèse), nous avons utilisés la colonne de silice qui est une technique très largement utilisée notamment lors de réaction en chimie organique, pour séparer et purifier les différents constituants d'un mélange. En effet, le copolymère dibloc PS-PLA contenant une partie hydrophobe importante (le PS) a peu d'affinité pour la silice contrairement au PLA homopolymère hydrophile. Le polymère est alors solubilisé dans chloroforme et ensuite passé sur la colonne de silice. Le polymère purifié

est ensuite récupéré par évaporation du chloroforme au moyen d'un évaporateur rotatif (Rendement = 50%).

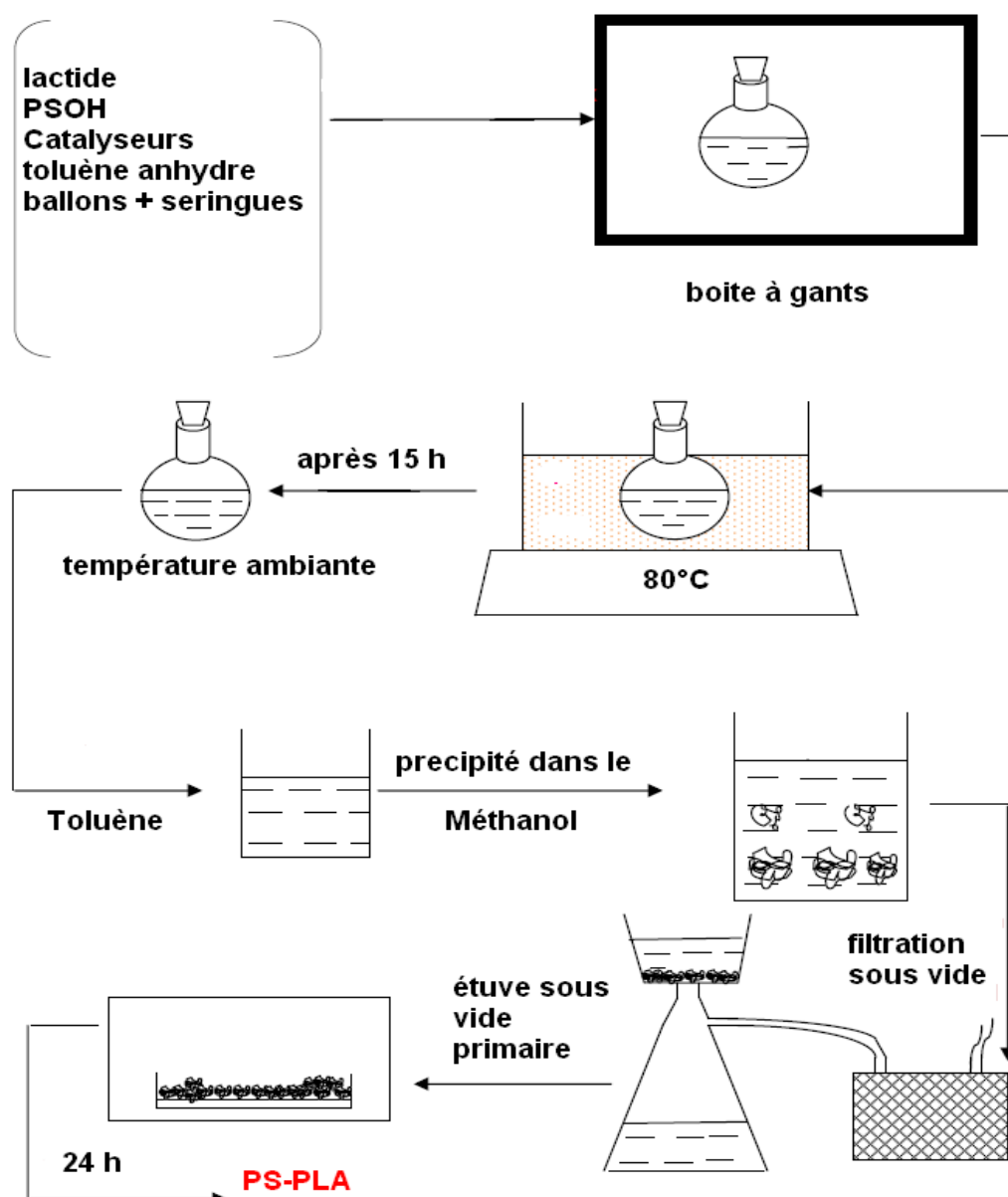


Figure 2.21: Mode opératoire du ROP de lactide.

2.3 TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

2.3.1 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

Pour le polystyrène et les copolymères PS-PLA, les analyses ont été réalisées à température ambiante dans le THF avec un débit de 1 ml/min. Les échantillons sont dissous dans le tétrahydrofurane (0,5% en masse) avant d'être filtrés sur des filtres à seringue de diamètre de pores 0,2 μm et injectés dans une boucle de 20 μL . Le système d'analyse comporte une colonne de 1 Styragel® HT6E (gamme de masses molaires séparable: $5,10^3 - 1,10^7$ g/mol), un détecteur par réfractométrie différentielle (Waters 410), un détecteur d'absorption UV à 254 nm (Waters 486) et une pompe WATERS 610. Le dispositif est calibré à l'aide de standard de polystyrène linéaire. Dans le cas des copolymères PS-PLA les masses obtenues ne sont donc pas des valeurs absolues mais des valeurs relatives. Nous pouvons cependant déterminer l'indice de polymolécularité I_p égal au rapport de la masse molaire moyenne en poids sur la masse molaire moyenne en nombre: $I_p = M_w/M_n$ (figure 2.22).



Figure 2.22: Montage expérimental du SEC.

2.3.2 SPECTROSCOPIE RMN¹H

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H) a été réalisée à 400 MHz sur un appareil BRUKER 400 MHz et à température ambiante. Le chloroforme deutéré (CDCl_3) a été utilisé comme solvant pour le polystyrène et les copolymères PS-PLA. Dans tous les cas, les solutions de concentration de l'ordre de 50 mg/ml ont été placées dans des tubes de 5 mm de diamètre. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au Tétraméthylsilane (TMS). Le traitement des spectres a été réalisé par l'intermédiaire du logiciel Mestrec.

3 SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE PS-PLA: RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 MODE DE SYNTHÈSE UTILISÉ AVEC LE TRIBROMOÉTHANOL

Nous avons choisi de synthétiser nos copolymères PS-PLA comme nous l'avons indiqué précédemment par une combinaison d'ATRP et du ROP en utilisant un double amorceur: le tribromoéthanol. Pour ce faire, Il existe deux stratégies :

(i) La première (stratégie 1) repose, dans un premier temps, sur la synthèse de PLA homopolymère obtenue par polymérisation par ouverture de cycle de lactide via un mécanisme de coordination/insertion. Cette première étape de ROP est suivie d'un ATRP de styrène.

(ii) La seconde stratégie (stratégie 2) consiste à faire d'abord l'ATRP de styrène puis le ROP de lactide.

Les résultats expérimentaux de la stratégie 1 ne sont pas encourageants, surtout lorsqu'on voulait synthétiser le dibloc PS-PLA à partir du PLA-Br car la SEC ne montre pas une évolution de la masse molaire de polymère. Ceci peut être expliqué par une complexation entre le PLA et les catalyseurs d'ATRP (CuBr/HMTETA) [Johnson, 2004], un vrai handicap pour la synthèse de copolymère dibloc souhaité. Pour cette raison nous avons décidé de travailler avec la stratégie 2. Dans un premier temps, nous préparons plusieurs macro-amorceurs de polystyrène de masses molaires différentes afin d'avoir une gamme variée de blocs polystyrènes. A partir de ces macro-amorceurs de PS, on ré-amorce la polymérisation de lactide. Les figures 2.23 et 2.24 résument la stratégie de synthèse de copolymère dibloc PS-PLA que nous avons adoptée.

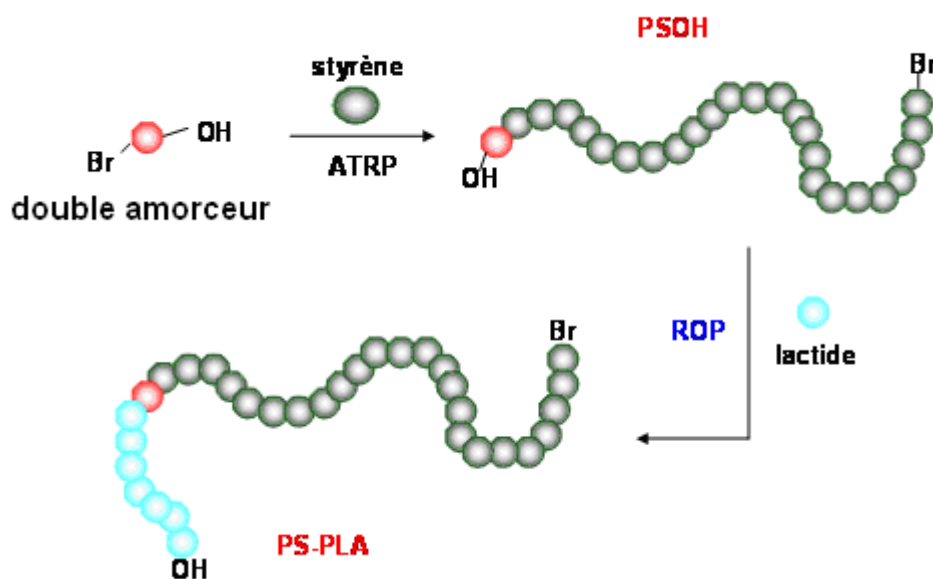


Figure 2.23: Représentation schématique de la stratégie de synthèse utilisée pour le PS-PLA.

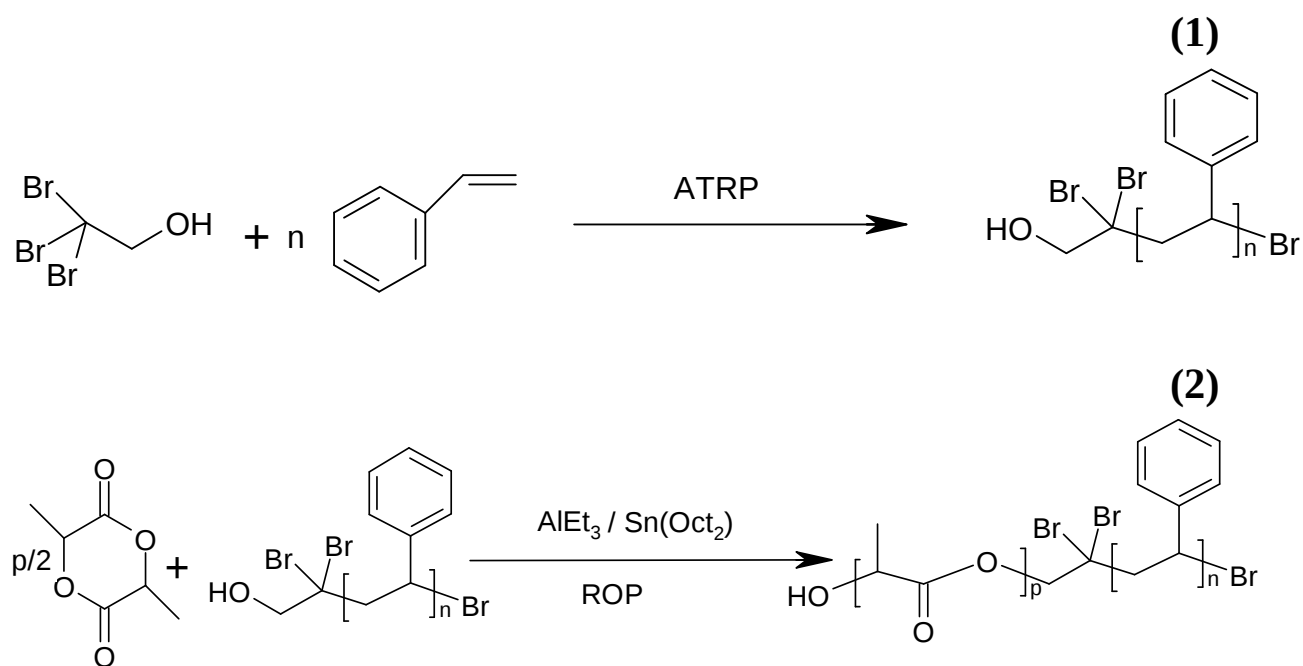


Figure 2.24: Schéma général des séquences réactionnelles utilisées pour la synthèse des copolymères PS-PLA.

3.2 SYNTHÈSE DU BLOC POLYSTYRÈNE PAR ATRP

3.2.1 ÉTUDE STRUCTURALE

La première étape consiste donc à synthétiser le bloc polystyrène porteur de deux fonctions terminales Br et OH (figure 2.25). Cette technique nous permet d'obtenir donc de polystyrène terminé par une fonction OH qui peut être utilisé pour la croissance du bloc polylactide.

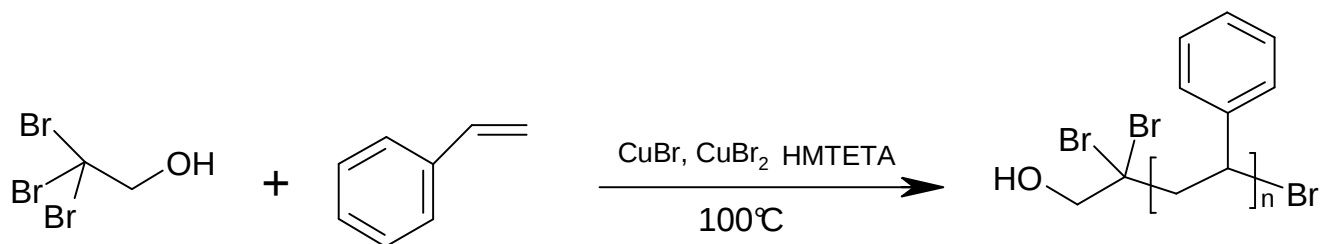


Figure 2.25: Schéma réactionnel de la polymérisation du styrène par ATRP en utilisant le tribromoéthanol comme amorceur.

Pour synthétiser ces polystyrènes, nous avons utilisé la polymérisation radicalaire contrôlée ATRP en utilisant le tribromoéthanol comme amorceur. La RMN¹H de polystyrène purifié sur une colonne d'alumine obtenu après une ATRP de styrène est présenté dans la figure 2.26. Le spectre RMN¹H de polymère présente un ensemble de deux massifs. Le massif situé entre 6,2 et 7,2 ppm correspond aux 5 protons aromatiques du polystyrène (c, d), et l'ensemble de multiplets correspond à 0,7-2,4 ppm aux CH et CH₂ aliphatiques du polystyrène (a, b). Le spectre RMN¹H donne un rapport d'intégration I_a/2 = I_b/1 = I_d/2 = I_c/3. Ceci montre la faisabilité de l'ATRP de styrène avec le tribromoéthanol. Toutefois, les protons caractéristiques de bouts de chaînes ne sont pas observables sur le spectre à cause de la grande masse molaire de polystyrène synthétisé. Des études ont montré qu'une perte du brome terminal [Matyjaszewski, 1997], [Lutz, 2002] ou de la fonction alcool terminale des chaînes polymères peut intervenir pendant la polymérisation et/ou au cours des étapes de purification. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Les réactions de recombinaison entre radicaux en croissance, ce qui peut se manifester par l'apparition d'une traîne dans le domaine des fortes masses molaires ou des faibles masses molaires (si cela intervient à faible conversion en monomère).
- La formation d'insaturations par élimination de HBr au cours des processus de synthèse et de purification.

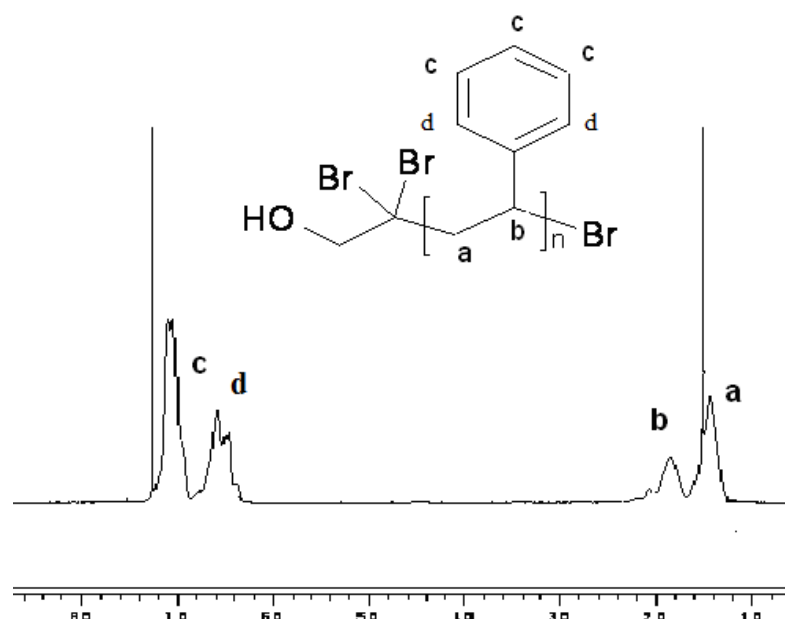


Figure 2.26: Spectre RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) du polystyrène (M_n = 26 500 g/mol, I_p = 1.17).

La préservation des groupements fonctionnels est pourtant importante dans notre démarche, parce que la présence de la fonction hydroxyle à l'extrémité de la chaîne polystyrène nous offre la possibilité de donner naissance au bloc polylactide par la méthode ROP. Afin de pouvoir examiner la présence de protons de bouts de chaîne et leurs déplacements chimiques, une étude RMN¹H plus détaillée a été réalisée sur un polystyrène de faible masse molaire (M_n = 5 100 g/mol) (figure 2.27). Nous pouvons observer sur le spectre RMN¹H, en plus des signaux du polystyrène, une série de signaux compris entre 4,2 et 4,8 ppm que nous avons attribué au déplacement des protons de bouts de chaînes. Pour ceci, nous nous sommes appuyés sur l'étude de composés modèles comme le montre le tableau 2.1.

	Déplacement chimique δ (ppm)	Composé modèle / simulation Chemdraw	Déplacement chimique δ (ppm)
b'	4,2-4,7	1-bromoéthyle benzène (Φ -CHBr-CH ₃)	5,1
e	4,3	tribromoéthanol (CBr ₃ CH ₂ OH) 2,3-dibromo-1-propanol (Br-CH ₂ -CHBr-CH ₂ OH)	4,03
a'	2,3	simulation Chemdraw	2,5

Tableau 2.1: Déplacements chimiques des protons de bouts de chaînes de polystyrène.

L'attribution des pics est en bon accord avec les déplacements trouvés dans la littérature pour les mêmes protons de bouts de chaînes (b' [Bernaerts, 2003], [Lutz, 2002] et e [Hawker, 1998]).

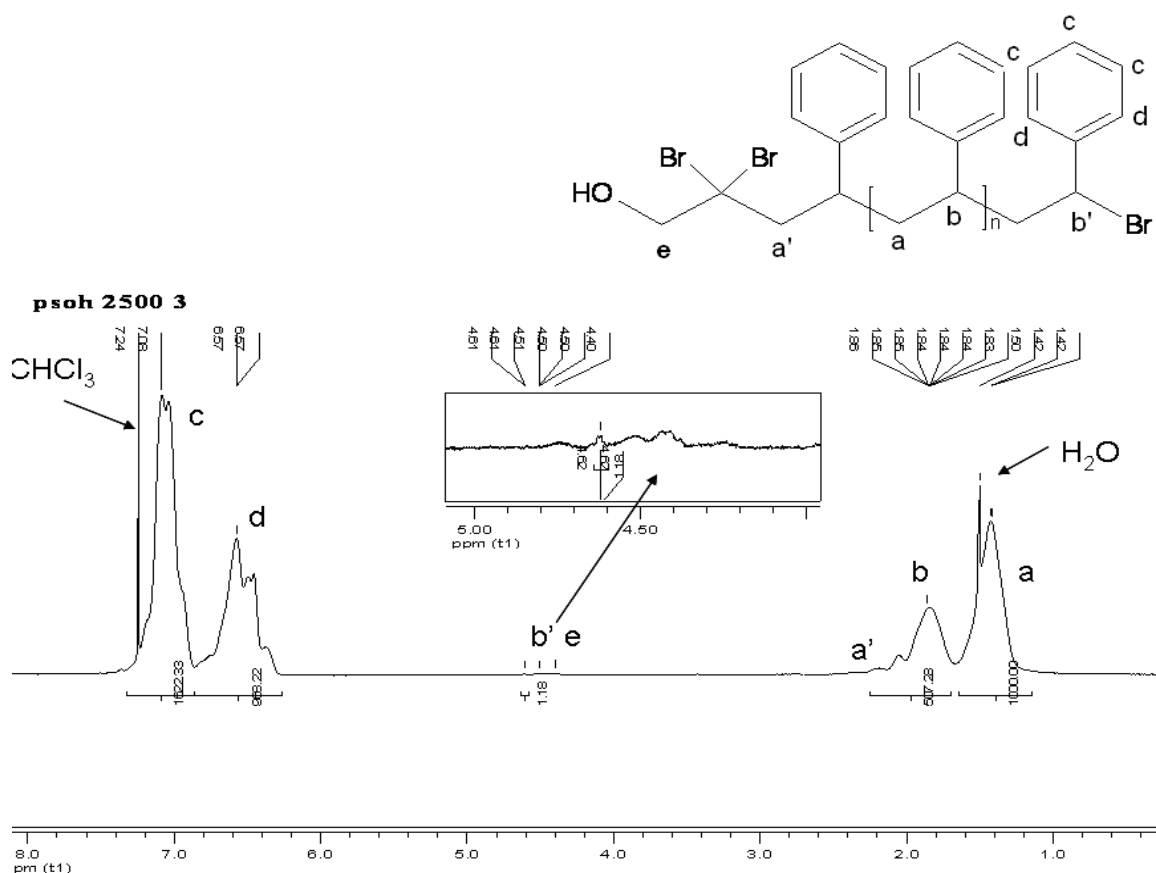


Figure 2.27: Spectre RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) d'un polystyrène (M_n = 5 100 g/mol, I_p = 1,3).

L'existence des tels pics sur le spectre RM N¹H de PS, témoignent de la présence des fonctionnalités OH et Br dans le polystyrène. Un tel polystyrène est susceptible d'être utilisé comme un macroamorceur du ROP du lactide. Ceci est d'ailleurs confirmé, comme nous allons le voir par la suite, par l'addition du deuxième bloc polylactide par ROP sur le macro-amorceur PS-OH.

En raison de la présence de trois atomes de bromes dans l'amorceur, il est important de noter que plus d'une chaîne de PS peuvent être en théorie amorcées. Dans le cas du polystyrène par exemple, il est bien connu que les polyhalogénoalcanes (RCl₃ par exemple) peuvent se comporter comme des amorceurs monofonctionnels ou bifonctionnels [Destarac, 1998] selon la nature du groupement R (figure 2.28). Si R est un groupe non-activant (R = alkyle), l'amorceur conduit à un monoamorçage, par contre si R est un groupe activant (R = Cl-, R = MeOC(O)- ou R = CF₃-), ceci conduit à un double amorçage. Dans leurs travaux, Jérôme *et al.* [Hawker, 1998] ont signalés une croissance d'une chaîne unique pour la

polymérisation de méthacrylate de méthyle avec le tribromoéthanol et $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$. D'après ces résultats le tribromoéthanol qui comporte un groupement non-activant pourrait se comporter comme un mono-amorceur. La question reste cependant ouverte, et fera l'objet de discussion ultérieure.

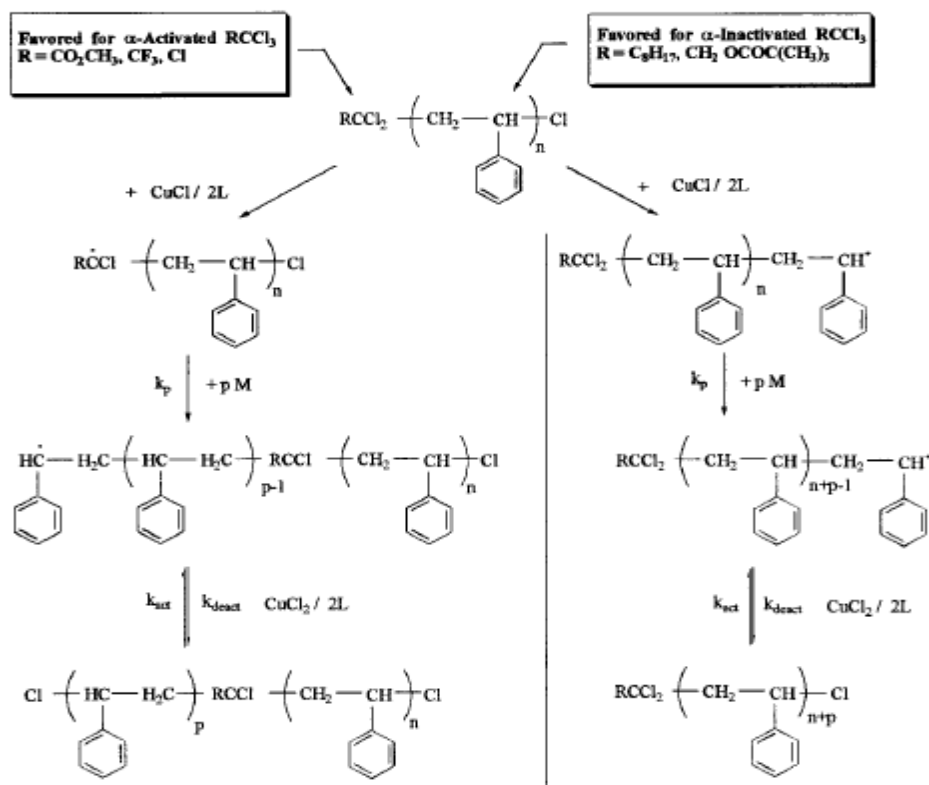


Figure 2.28: Schéma général d'ATRP de styrène amorcée par un amorceur polyhalogénoalcane de type RCCl_3 catalysée par $\text{CuCl}/2\text{Bpy}$ [Destarac, 1998]. Selon le type de groupement R (activateur ou non) plusieurs types d'amorçages (mono ou bi-amorçage) peuvent être réalisés.

Avant de réaliser ces macro-amorceurs de polystyrène, une cinétique de polymérisation a été effectuée afin d'avoir une idée si la polymérisation a un caractère contrôlé.

3.2.2 ETUDE CINETIQUE

Les critères expérimentaux que nous avons décidé de prendre en compte pour mettre en évidence le caractère contrôlé d'une polymérisation radicalaire sont les suivants :

- L'évolution de $\text{Ln}(1/1-x)$ en fonction du temps (t) doit être linéaire,
- L'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales $M_{n,\text{exp}}$ avec la conversion du monomère doit elle aussi être linéaire,

L'étude cinétique a été menée pour un rapport $[M]_0/[I]_0 = 1000$. Cette réaction a été réalisée à 100°C pendant 8 heures. Des prélèvements du milieu réactionnel ont été effectués après 2, 4, 6 et 8 heures. Ces prélèvements ont été immédiatement dilués avec du THF. Ils ont ensuite été purifiés (ils ont été passés dans une pipette pasteur contenant d'alumine et ensuite filtrés sur des filtres à seringue de diamètre de pores 0,2 μm) et injectés en SEC.

- Loi reliant masse et conversion

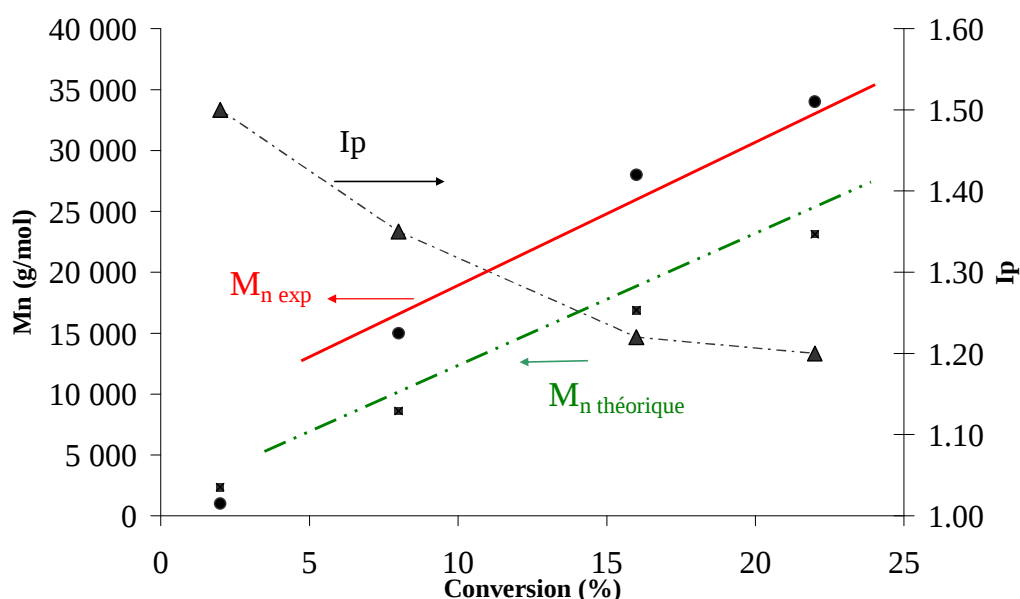


Figure 2.29: Evolution de M_n et de l_p en fonction du taux de conversion en styrène au cours de la polymérisation amorcé par le système tribromoéthanol/CuBr/HMTETA/CuBr₂ (1/1/1/0,05) avec $[\text{styrène}]_0/[\text{tribromoéthanol}]_0 = 1000$. $M_{n, \text{théorique}} = [\text{Styrène}]_0 \times 104 \times \text{Conversion} / [\text{tribromoéthanol}]_0 + 282$, $M_{n, \text{exp.}}$ est déterminée par SEC.

La figure 2.29 présente l'évolution de la masse molaire moyenne théorique et expérimentale ainsi que l_p en fonction de la conversion en styrène. La masse moyenne du polymère varie linéairement avec le taux de conversion en monomère reflétant le bon contrôle de polymérisation. La polymolécularité des chaînes formées diminue avec la conversion jusqu'à atteindre des valeurs de 1,2. Nous pouvons noter que les masses molaires expérimentales sont supérieures aux masses visées, probablement en raison d'un amorçage non quantitatif du TBE (amorçage lent par rapport à la propagation). Ceci est confirmé par une augmentation de l'efficacité avec le temps de réaction.

- Consommation du monomère en fonction du temps

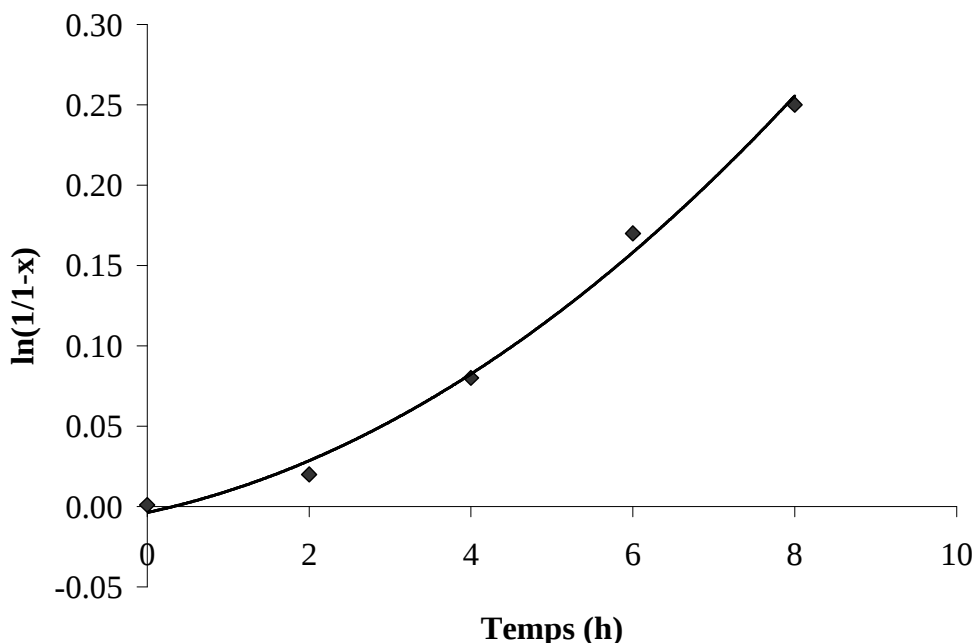


Figure 2.30: Evolution de $\ln(1/(1-x))$ en fonction du temps ($[\text{styrène}]_0/[\text{tribromoéthanol}]_0 = 1\,000$. $M_{n,\text{calculé}} = [\text{Sty}]_0 \times 104 \times \text{Conversion} / [\text{tribromoéthanol}]_0 + 282$).

La figure 2.30 nous montre l'évolution de $\ln[M]_0/[M]_t$ (exprimée sous la forme $\ln(1/(1-x))$) (puisque $[M]_t = [M]_0 - [M]_0 \cdot x$; $x = \text{conversion}$) en fonction du temps. On observe une accélération de polymérisation en fonction du temps ce qui indique une concentration en radicaux "*propageant*" croissante tout au long de la polymérisation. Cette évolution témoigne d'un amorçage lent des chaînes polymères (par rapport à la propagation) à partir du tribromoéthanol dans les conditions utilisés. Malgré un amorçage lent, la polymérisation du styrène, dans les conditions utilisées lors de cette étude cinétique, permet d'obtenir un polystyrène de faible indice de polymolécularité $I_p < 1,3$.

3.2.3 BIBLIOTHEQUE DE MACRO-AMORCEURS SYNTHETISES

Afin d'avoir une idée des conditions expérimentales nous permettant d'obtenir une longueur de bloc PS bien ciblée des essais préliminaires ont été effectuées. En ATRP, plusieurs rapports [monomère]/[amorceur] ($[M]_0/[I]_0$) et plusieurs temps de polymérisation ont été utilisés pour obtenir différentes tailles de bloc polystyrène. En effet, en ATRP le rapport $[M]_0/[I]_0$ correspond au degré de polymérisation théorique que l'on obtiendrait si la conversion était totale. On peut donc jouer sur ce rapport pour cibler une gamme de masses molaires des macro-amorceurs de polystyrène. Toutes les polymérisations ont été effectuées à 100°C, en masse avec un rapport monomère sur amorceur ($[M]_0/[I]_0$) égal à 170 ou 540, en utilisant le tribromoéthanol (TBE) comme amorceur. L'indice de polymolécularité (I_p) est

déterminé par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF. L'ensemble des résultats est regroupé dans les tableaux 2.2a et 2.2b.

$[M]_0/[I]_0$	Temps de Réaction	Mn,SEC g.mol ⁻¹	Ip	Conversion %	Mn,théo	E
170	6h	26 500	1,17	100	18 000	0,7
170	5h	23 000	1,14	62	11 200	0,5
170	4h	18 000	1,08	37	6 800	0,4
170	3h	11 000	1,10	25	4 700	0,4

Tableau 2.2a: Synthèse du bloc polystyrène par ATRP avec $[M]_0/[I]_0 = 170$ à différents temps de réaction. Mn,théo= (conversion $\times[M]_0/[I]_0\times M_{\text{styrène}}$) + M_{amorceur} , E = efficacité de l'amorceur (TBE) = Mn,théo / Mn,SEC.

$[M]_0/[I]_0$	Temps de Réaction	Mn,SEC g.mol ⁻¹	Ip	Conversion %	Mn,théo	E
540	10h	60 000	1,33	68	38 500	0,6
540	9h	44 300	1,30	63	35 700	0,8
540	8h	28 000	1,22	25	14 300	0,5

Tableau 2.2b: Synthèse du bloc polystyrène par ATRP avec $[M]_0/[I]_0 = 540$ à différents temps de réaction. Mn,théo= (conversion $\times[M]_0/[I]_0\times M_{\text{styrène}}$) + M_{amorceur} , E = efficacité de l'amorceur (TBE) = Mn,théo / Mn,SEC.

L'utilisation de ces deux rapports $[M]_0/[I]_0$, l'un égale à 170 l'autre à 540, permet de couvrir une large gamme de masses molaires moyennes allant de 11 000 à 60 000 g/mol. A partir de ces résultats, nous avons calculé l'efficacité de tribromoéthanol, nous avons trouvé des valeurs entre 0,4 et 0,8, qui sont semblables aux valeurs signalées dans la littérature pour cet amorceur [Moineau, 1999]. Les indices de polymolécularité sont relativement faibles et compris entre 1,08 et 1,33. Cela nous laisse espérer, après réamorçage de la fonction alcool terminale en présence de monomères de lactide, de pouvoir préparer des copolymères PS-PLA aux dimensions bien contrôlées. On se basera sur cette étude afin de prédire et cibler la longueur des blocs polystyrène lors de la synthèse des macro-amorceurs de PS.

Plusieurs lots de polystyrène ont par la suite été synthétisés. Les caractéristiques des échantillons sont regroupées dans le tableau 2.3. On obtient une distribution étroite des masses molaires dénotant un bon contrôle de la polymérisation. Ces échantillons de

polystyrène ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation des copolymères diblocs à base de polystyrène et de polylactide.

Code	$[M]_0/[I]_0$	T (°C)	Conversion %	Temps	Mn,théo g.mol ⁻¹ (a)	Mn,SEC g.mol ⁻¹ (b)	Ip	E (c)	R%
4O-8h	540	100	25	8h	14 300	28 000	1,3	0,5	20
4O-9h	540	100	63	9h	35 600	44 000	1,3	0,8	27
9O-6h	192	100	75	6h	15 200	25 000	1,4	0,6	36
6O-7h	1000	100	37	7h	38 800	43 000	1,3	0,9	22
10O-4h	283	100	60	4h	17 900	24 300	1,2	0,7	30
11O-4h	283	100	60	4h	17 900	17 300	1,3	0,9	30

Tableau 2.3: Caractéristiques des lots de polystyrène synthétisés par ATRP.

(a) $Mn,théo = (conversion \times [M]_0/[I]_0 \times M_{styrene}) + M_{amorceur}$, (b) Déterminées par SEC (THF, 1 ml/min, étalonnage PS

standards) (c) E = efficacité de l'amorceur (TBE) = $Mn,théo / Mn,SEC$

$M_{amorceur} = M_{TBE} = 282$ g/mol; $M_{styrene} = 104$ g/mol ; R = rendement.

3.3 SYNTHÈSE DU BLOC POLYLACTIDE ET FORMATION DE COPOLYMÈRE DIBLOC PS-PLA

Pour obtenir des chaînes de polylactide (PLA), nous avons choisi d'utiliser la ROP (par coordination/insertion car la polymérisation ionique du lactide est perturbée par des réactions secondaires de transestérifications intermoléculaires et intramoléculaires). Les échantillons de polystyrène précédemment synthétisés par ATRP sont terminés par une fonction OH qui peut être thermiquement réamorçée. Si ce réamorçage se fait en présence d'un nouveau type de monomère, il est possible de préparer des copolymères diblocs. Dans ce but, ils ont donc été utilisés comme macroamorceurs de la polymérisation du lactide, en présence du triéthylaluminium ou de l'octanoate d'étain (II) comme catalyseurs (figures 2.31, 2.32, 2.33).

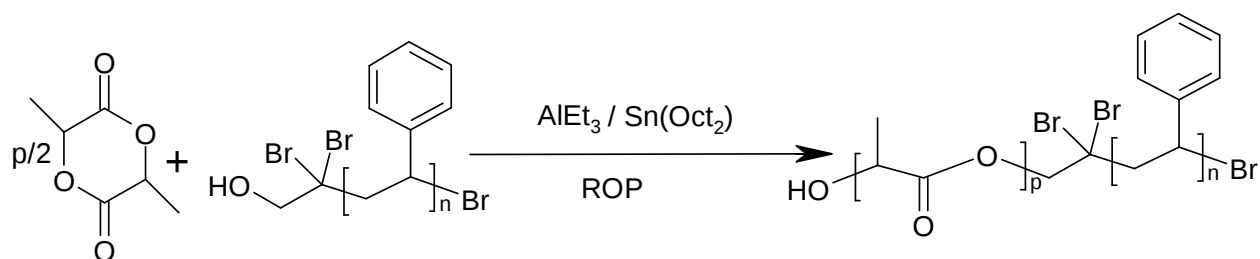


Figure 2.31: Schéma réactionnel de la polymérisation du lactide par ROP.

Parmi les différents PS-PLA synthétisés dans ces travaux, nous détaillerons ici les résultats concernant trois copolymères à blocs linéaires PS-PLA : PS-PLA 16O préparé avec le triéthylaluminium comme catalyseur (pour le mécanisme de synthèse voir la figure 2.32) et PS-PLA 17O, PS-PLA 18O préparés avec l'octanoate d'étain (II) comme catalyseur (pour le mécanisme de synthèse voir figure 2.33). Les conditions de polymérisation ainsi que les caractéristiques structurales des copolymères sont résumées dans le tableau 2.4. Toutes les polymérisations sont faites dans le toluène anhydre comme solvant.

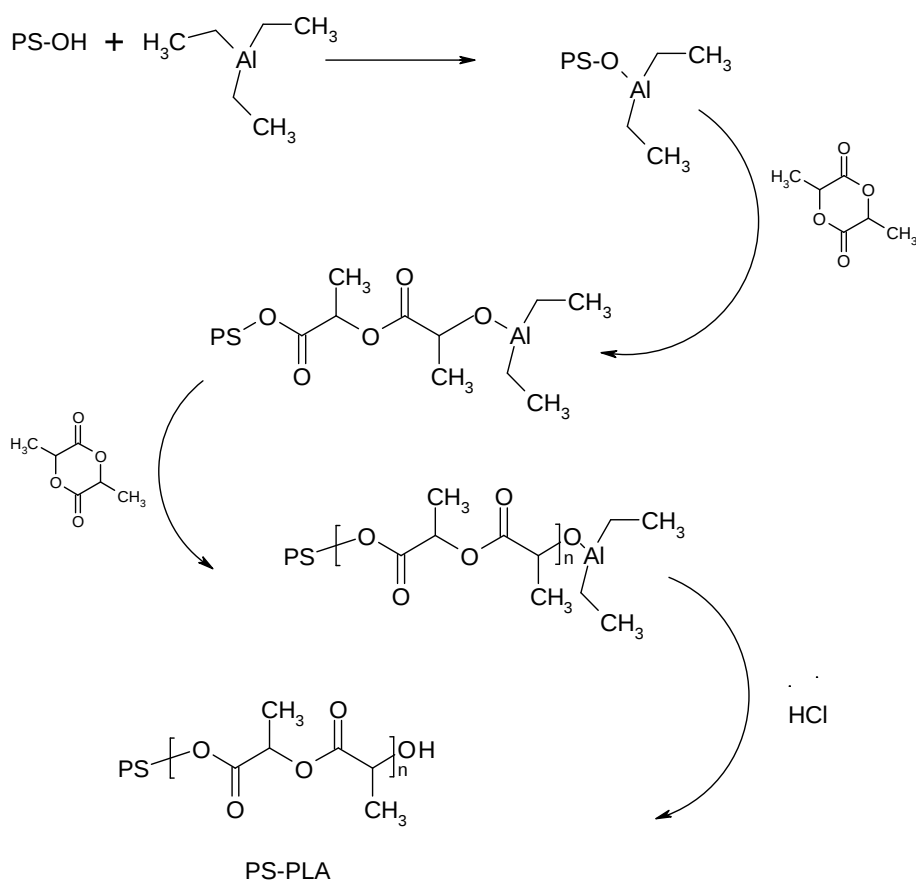


Figure 2.32: Mécanisme de la ROP du lactide avec le polystyrène catalysé par triéthylaluminium.

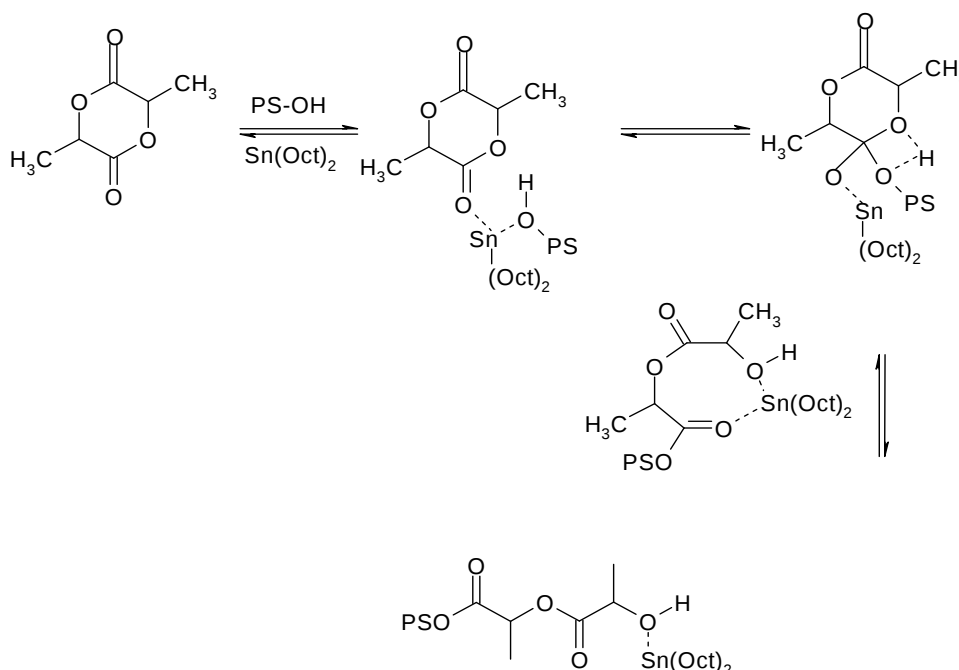


Figure 2.33: Mécanisme de la ROP du lactide avec le polystyrène catalysé par l’octanoate d’étain (II).

La RMN¹H nous a permis de déterminer la proportion relative de chacun des blocs. Connaissant la masse molaire du PS (SEC), la longueur des blocs PLA a pu être estimée. Le spectre RMN¹H de PS-PLA synthétisé (figure 2.34) présente un ensemble de trois massifs (deux massifs pour celui de précurseur : le PS-OH). Le massif situé entre 6,2 et 7,2 ppm correspond aux protons aromatiques du bloc PS, l’ensemble de multiplets à 0,7-2,4 ppm correspond aux CH et CH₂ aliphatiques du PS mais aussi au CH₃ de polylactide, le massif situé entre 5,1 et 5,3 ppm au CH de polylactide. Pour calculer par RMN¹H la masse du PLA obtenue, il nous faut intégrer les pics correspondant aux massifs **c** (1 proton de polylactide) et **e** (5 protons de polystyrène) (figure 2.34), où:

$$M_{\text{PLA,RMN}} = 72 \times M_{\text{PS}}/104 \times 5 \times [H_c] / [H_e]$$

A partir de ces résultats, la fraction volumique (Φ_{PLA}) du bloc PLA, a pu être évaluée et ces résultats sont résumés dans le Tableau 2.4.

ps-pla 170

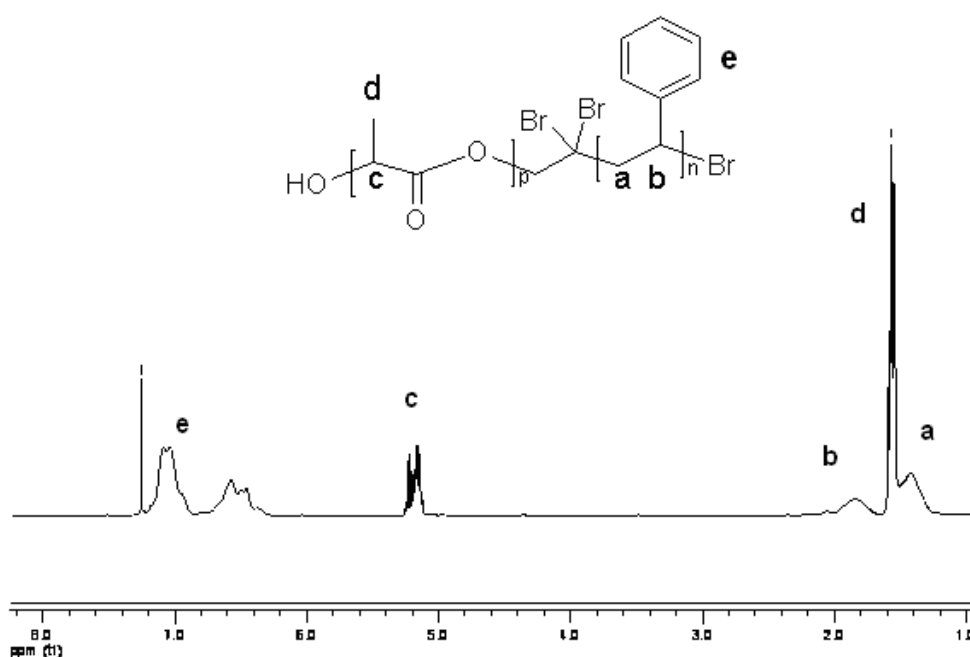


Figure 2.34: Spectre RMN1H (400 MHz, CDCl_3) du PS-PLA 170 NP non purifié.

Les masses des copolymères synthétisés ont été déterminées par SEC. Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette technique ne nous donne accès qu'à la valeur de M_n en équivalent PS. Les blocs PS et PLA de nos copolymères possédant des coefficients de Mark-Houwink différents (K , a ; l'équation empirique de Mark-Houwink relie la viscosité intrinsèque d'un polymère à son poids moléculaire $[\eta] = K \cdot M^a$ avec les constantes K et a spécifiques à un couple polymère-solvant, à une température donnée), la vraie valeur de M_n ne peut pas être extraite de la calibration utilisée. Toutefois, cette méthode donne une information fiable sur les masses molaires relatives de nos copolymères.

Code	PS-OH	$[M]_0/[I]_0$	Temps	Conversion %	$M_{n,\text{théo}}^3$ (PLA) g.mol^{-1}	M_n , RMN (PLA) g.mol^{-1}	M_n ,SEC ⁴ g.mol^{-1} (PLA)	I_p	Φ_{PLA}^5 %(RMN)
PS-PLA 18O ²	24 300	169	15h	50	24 300	18 100	7 700	1,5	39
PS-PLA 17O ²	17 300	120	24h	61	17 300	12 800	12 700	1,5	39

PS-PLA									
160 ¹	25 000	260	24h	43	37 400	18 000	6 000	1,5	38

Tableau 2.4: Caractéristiques des copolymères PS-PLA synthétisés par ROP avant purification sur une colonne de silice.

^[1] Synthétisé en utilisant le triéthylaluminium comme catalyseur.

^[2] Synthétisé en utilisant le Sn(Oct)₂ comme catalyseur.

^[3] $Mn_{théo} = 2 \times [M]_0 / [I]_0 \times 72$.

^[4] Compte tenu que la SEC utilisée est calibrée avec des échantillons de PS, les valeurs des masses molaires des copolymères ne sont qu'apparentes. Nous avons donc calculé, chaque fois les valeurs expérimentales de ces masses à partir de la composition mesurée par RMN ¹H et de la valeur de la masse molaire du précurseur. On observe une différence entre la masse obtenue par SEC pour le PLA et celle calculé par RMN¹H, ceci peut être expliqué par la présence des homopolymères de PLA.

^[5] Φ_{PLA} : Fraction volumique de PLA obtenue à partir de la fraction massique corrigée de densités : ($\rho_{PS} = 1,02 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{PLA} = 1,18 \text{ g/cm}^3$)

Les chromatogrammes obtenus par SEC, comme le montre la figure 2.35, indiquent un déplacement du pic du PS-PLA vers le domaine des masses molaires élevées (temps de rétention plus faible) par rapport à celui de précurseur. Ceci témoigne de la participation du macroamorceur PS-OH à la croissance des blocs PLA et de l'efficacité d'amorçage durant la copolymérisation. Nous pouvons également noter que le chromatogramme PS-PLA est plus large que celui du PS-OH. Ceci peut être expliqué par la présence d'homopolymères de PLA (qui peuvent être amorcés par la présence d'impuretés ou de traces d'eau durant la synthèse ou par réaction de transestérification intra ou inter-moléculaire) ou de PS (c'est à dire qu'une partie seulement des chaînes de PSOH ont été réamorcées et participent à la polymérisation de polylactide pour former un copolymère dibloc PS-PLA) ou bien par une polymérisation d'ouverture de cycle non contrôlée de lactide (ce qui conduit à des différentes tailles des blocs PLA et donc à I_p élevée). On peut donc supposer que dans ce cas le produit de la réaction est un mélange complexe constitué du copolymère dibloc PS-PLA et/ou d'homopolymères PLA (linéaires ou cyclique (transestérification intramoléculaire)) et/ou de PS. Ceci est d'ailleurs confirmé comme nous allons le voir dans la partie 4.2 par AFM (les films préparés à partir de ces copolymères présentent des gros domaines qui sont le signe des homopolymères de PLA ou de PS qui se regroupent à l'extrême surface pendant l'exposition à des vapeurs de solvant).

Nous avons essayé de déterminer la nature des espèces de contamination par différentes méthodes. Premièrement, nous avons utilisé la double détection UV/RI en SEC, mais la comparaison entre les traces de détecteurs UV (détecte le PS et le PS-PLA) et RI (détecte le PS, PLA, PS-PLA) ne nous permet de conclure sur la nature de contamination (PLA ou PS), car on n'observe pas une différence entre les deux chromatogrammes correspondants. Dans un deuxième temps, nous avons essayé de réaliser des extractions avec des solvants sélectifs du PS ou du PLA. Des essais des purifications ont ainsi été réalisés avec

le cyclohexane (solvant sélectif pour le polystyrène). Les résultats AFM (lors de la préparation des films minces nanostructurés) ne montrent aucune amélioration de la qualité du film préparé. En utilisant l'acétone qui est un solvant sélectif du PLA, nous n'avons pas pu réaliser correctement cette purification en raison d'une mauvaise sédimentation du PS-PLA dans ce solvant (le PS-PLA est dans ce cas partiellement miscible dans l'acétone par l'intermédiaire des segments PLA). Nous nous sommes alors orientés vers une purification des échantillons sur une colonne de silice. Les analyses par SEC et RMN¹H du polymère après traitement sur une colonne de silice ont démontré une modification de la valeur de la masse molaire du bloc PLA qui peut être expliqué par élimination de PLA homopolymère. Nous avons donc choisi d'utiliser cette méthode pour purifier nos copolymères afin d'améliorer la qualité du film préparé (cf. résultats AFM partie 4.2).

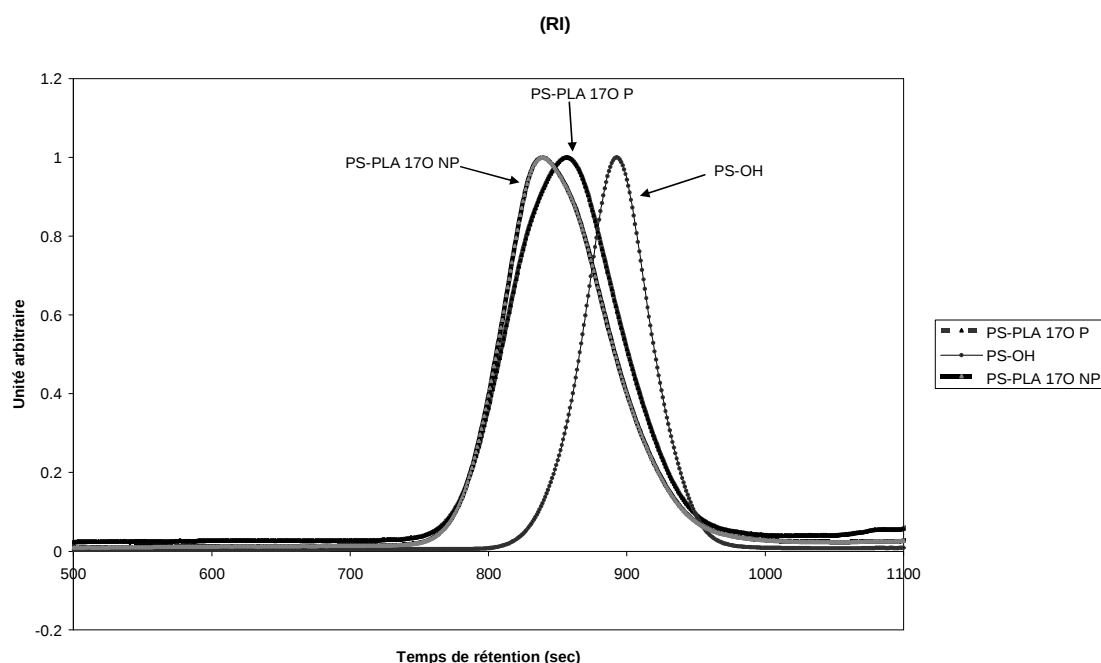


Figure 2.35: Chromatogrammes SEC (détecteur RI) de PS-PLA 17ONP non purifié, PS-PLA 17OP purifié sur une colonne de silice, et PS-OH 10O-4H.

Après purification sur une colonne de silice, la présence du bloc PLA est confirmée par RMN¹H (figure 2.36), à travers les signaux entre 5,1 et 5,3 ppm (correspondant au CH de polylactide). Les masses molaires des blocs PLA après purification ont ensuite été déterminées par RMN¹H, à partir de la composition du copolymère à blocs, connaissant la masse molaire du bloc précurseur de PS.

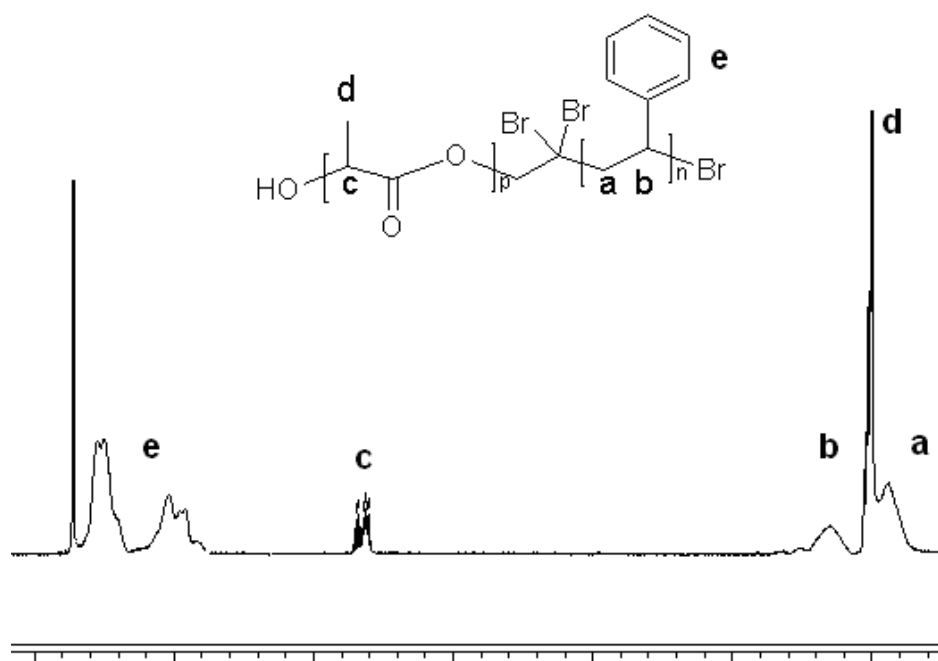


Figure 2.36: Spectre RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) du PS-PLA 17OP purifié.

A partir de ces résultats RMN¹H, la fraction volumique (Φ_{PLA}) du bloc PLA, a été calculée après purification et ces résultats sont résumés dans le Tableau 2.5.

Code	PS-OH	Mn,théo ¹ (PLA) g.mol ⁻¹	Mn, RMN (PLA) g.mol ⁻¹	Mn,SEC g.mol ⁻¹ (PLA)	Ip	ϕ_{PLA} ² %(RMN)
PS-PLA 18OP	24 300	24 300	8 100	6 200	1,5	22
PS-PLA 17OP	17 300	17 300	4 500	11 200	1,3	18
PS-PLA 16OP	25 000	37 400	4 200	5 000	1,4	13

Tableau 2.5: Caractéristiques des copolymères PS-PLA synthétisés par ROP après purification sur une colonne de silice.

^[1] $Mn, \text{théo} = 2 \times [M]_0 / [I]_0 \times 72$.

^[2] Φ_{PLA} : Fraction volumique de PLA obtenue à partir de la fraction massique corrigée de densités : ($\rho_{\text{PS}} = 1,02 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{PLA}} = 1,18 \text{ g/cm}^3$)

Le problème majeur rencontré lors de cette étape était l'élimination de l'homopolymère PLA formé en même temps avec le copolymère dibloc PS-PLA. Pour le résoudre, nous avons utilisé une méthode de séparation sélective (colonne de silice) d'homopolymères de PLA dans le chloroforme. La silice permet d'éliminer le PLA en perdant un minimum de copolymère. Ainsi, nous avons pu obtenir des échantillons de copolymères « propres ».

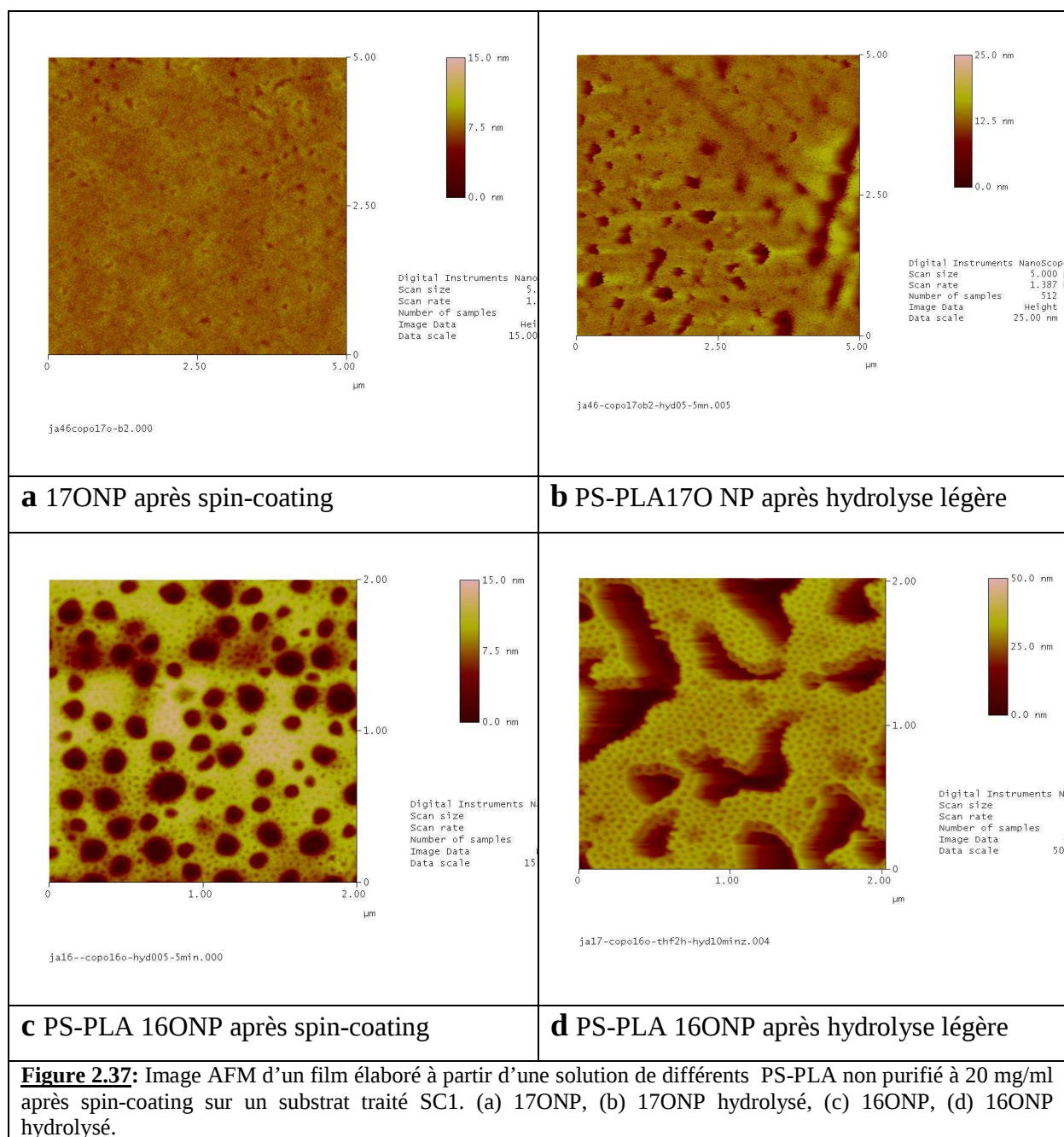
La ROP du lactide à partir des macro-amorceurs PS-OH a été l'étape la plus délicate de nos travaux visant à préparer des architectures à blocs PS-PLA à partir de double amorceur : le tribromoéthanol. Même si des nombreuses difficultés rencontrées au cours de cette étape ont ralenti de façon considérable la progression de notre étude, nous avons tout de même atteint les objectifs fixés et nous avons réussi à préparer des copolymères à blocs PS-PLA «propres», ce qui est un point essentiel pour préparer des films minces nanostructurés. Ces copolymères diblocs vont dorénavant être utilisés pour la formation de films minces nanostructurés.

4 ORGANISATION DES COPOLYMERES A BLOCS SOUS FORME DE FILMS MINCES

4.1 INFLUENCE DE LA PURIFICATION ET STRUCTURE DES FILMS APRES SPIN COATING

Films minces avec des copolymères PS-PLA non-purifiés :

La figure 2.37 présente différentes images AFM obtenues à partir de films PS-PLA non purifiés sur un substrat traité SC1 avant et après hydrolyse. Comme on peut le constater sur les images 2.37a et 2.37c qui sont des images AFM des films préparés à partir de copolymères non purifiés (PS-PLA 17ONP et PS-PLA 16ONP), une microséparation des domaines a eu lieu, mais on voit aussi apparaître des domaines de plus ou moins grosses tailles que l'on peut attribuer à des homopolymères (de PLA ou de PS) qui se regroupent pendant l'évaporation de solvant. Après une hydrolyse légère, nous observons sur les films hydrolysés des régions de couleur plus sombre (plus creusées) que la matrice contenant de PLA (figures 2.37b et d). Ceci confirme l'hypothèse de la contamination avec d'homopolymères de PLA (hydrolyse totale des domaines de PLA existant à l'extrême surface).

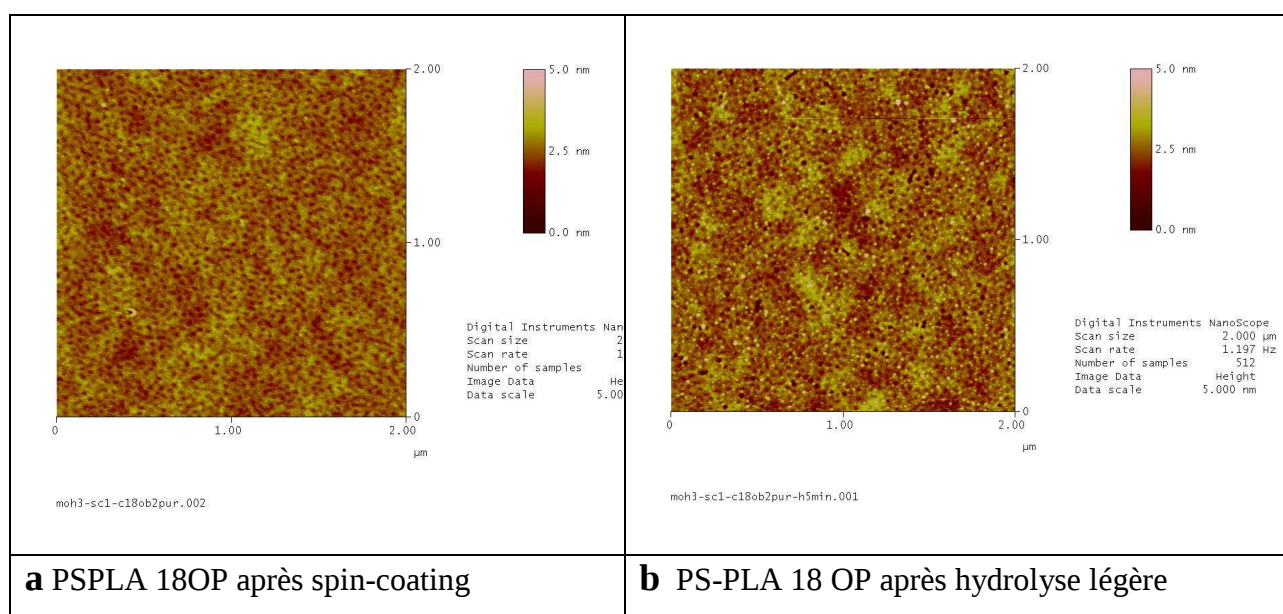


Films minces avec des copolymères PS-PLA purifiés sur une colonne de silice:

La figure 2.38 montre l'influence de la purification sur une colonne de silice qui conduit à la disparition de gros domaines et donc l'élimination d'homopolymères de PLA.

Pour le PS-PLA 18OP après dépôt par spin-coating (figure 2.38a), l'existence des domaines claires et sombres atteste de la présence de domaines de PLA dans une matrice continue de PS, les majorités des domaines de PLA sont orientés perpendiculairement au substrat car le dépôt par spin-coating force l'évaporation du solvant avec un flux orienté vers la surface. Cette attribution des domaines a été d'ailleurs confirmé sur des images AFM de

films ayant subi une légère hydrolyse ce qui permet d'éliminer le PLA présent en extrême surface (figure 2.38b). Etant donné la fraction volumique en PLA de cet échantillon ($\phi_{\text{PLA}} = 0,22$), nous pouvons supposer, d'après le diagramme de phase théorique [Matsen, 1996], que la structure formée est constituée de cylindres de PLA dans une matrice de PS. En effet, après dépôt par spin-coating, le film obtenu se microsépares, or cette microséparation des phases ne présente aucune degré d'organisation à grande distance. Après dépôt on aboutit donc à un état « métastable » qui n'est thermodynamiquement pas le plus stable. L'examen par AFM de la surface d'un film mince après spin-coating préparé avec le copolymère PS- PLA17OP conduit à l'image AFM (figure 2.38c). Des disques, marquant l'existence de cylindres orientés majoritairement de façon perpendiculaire sont également apparus ($\phi_{\text{PLA}} = 0,18$). Aucun ordre à grande distance n'est toutefois observé. La figure 2.38d montre les images de la caractérisation par AFM du film PS-PLA 16OP après spin-coating. Comme précédemment, la surface est recouverte de disques. Mais cette fois, la nanostructuration n'est pas si net car le copolymère utilisé est caractérisé par une forte asymétrie de composition ($\phi_{\text{PLA}} = 0,13$) et conduit en théorie à une phase sphérique (des sphères de PLA dans une matrice de PS).



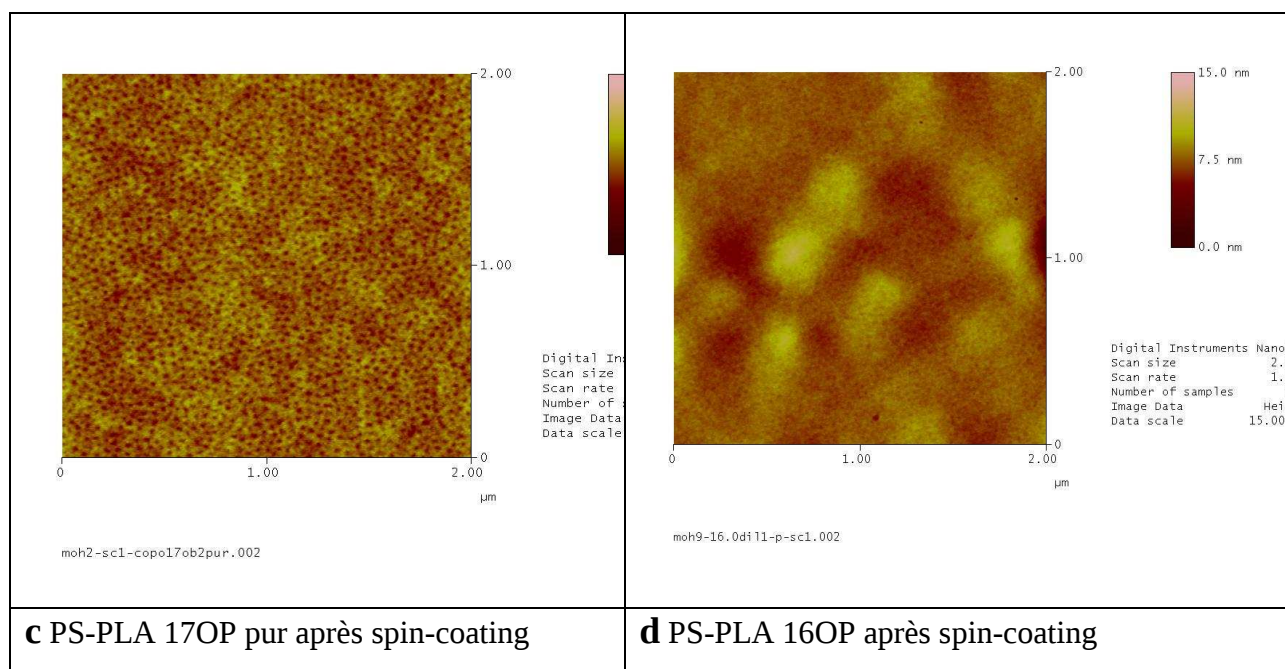


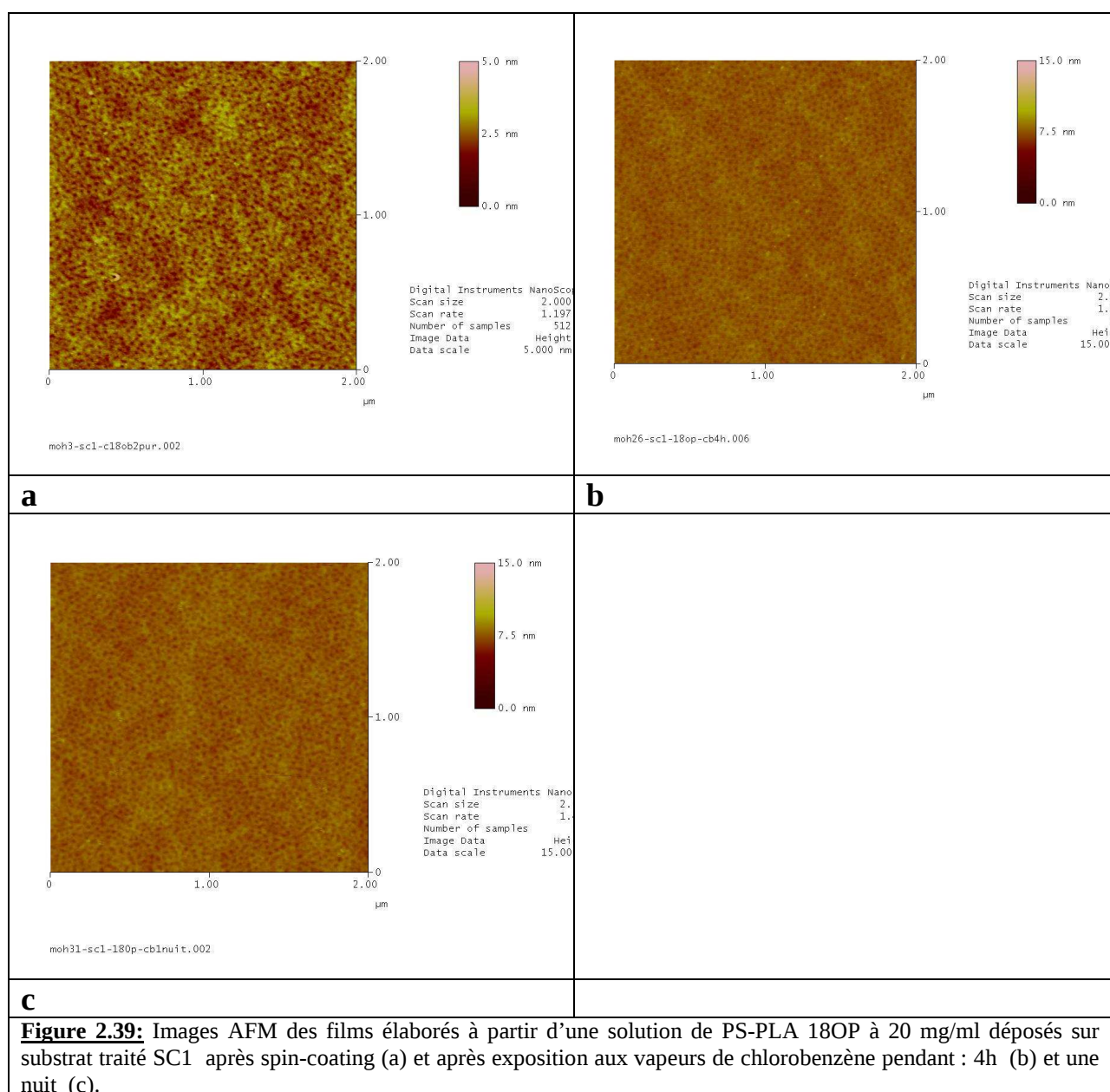
Figure 2.38: Image AFM (en hauteur) d'un film élaboré à partir d'une solution de différents PS-PLA à 20 mg/ml après spin-coating sur un substrat traité SC1. La couleur claire correspond à la matrice de PS tandis que la couleur plus foncée correspond à des domaines de PLA. (a) 18OP, (b) 18OP hydrolysé, (c) 17OP, (d) 16OP.

4.2 RE-ORGANISATION STRUCTURALE PAR EXPOSITION AUX VAPEURS DE SOLVANT

L'étape suivante a été d'étudier l'influence d'une exposition à des vapeurs des solvants sur l'organisation à courte et à grande distance des copolymères à blocs synthétisés dans le cadre de cette étude. Les différents films préparés par spin-coating ont été exposés aux vapeurs de chlorobenzène et de THF à différents temps.

Les films réalisés à partir des copolymères PS-PLA 17OP et 18OP ont conduit à des comportements similaires. Nous présenterons ici le comportement typique du copolymère à blocs PS-PLA18OP. La figure 2.39 présente différentes images AFM obtenues à partir de films PS-PLA 18OP sur un substrat traité SC1 et exposés à des vapeurs de chlorobenzène à différents temps. Pour un temps d'exposition de 4 heures, le film se réorganise avec une orientation des cylindres de PLA perpendiculaire au plan de surface sans qu'un ordre à grande échelle se produise (figure 2.39b). Pour des temps de recuit supérieurs (une nuit), le film continue de se réorganiser avec quelques domaines présentant une orientation parallèle à la surface (figure 2.39c), sans qu'une réelle transition perpendiculaire/parallèle ne s'opère comme nous l'avons observée dans le cas du PS-PLA 90 700 g/mol. De plus on remarque

l'absence des joints de grains dans tous les films préparés à partir des copolymères synthétisés (nous l'avons observés dans le cas du PS-PLA 90 700 g/mol).



La figure 2.40 présente différentes images AFM obtenues à partir de films PS-PLA 18OP sur un substrat traité SC1 et exposés à des vapeurs de THF à différents temps. Pour des temps d’exposition courts (1h30 : figure 2.40a), on observe une morphologie de surface similaire à celle des films après spin-coating. Pour des temps d’exposition plus longs (4 heures: figure 2.40b), on obtient des films présentant des cylindres de PLA organisés perpendiculairement au substrat avec une organisation à une échelle de plusieurs dizaines de distances répétitives et supérieure à celle de chlorobenzène. La transformée de Fourier de

l'image AFM montre une organisation hexagonale (figure 2.41). L'étude plus approfondie de ce cliché révèle que le diamètre moyen de ces cylindres est de 25 nm et que leur espacement centre à centre est de 43.1 nm. Les valeurs trouvées pour ce copolymère sont plus petites que celles trouvées pour le copolymère PS-PLA ($M_n = 90\,000$ g/mol dont la distance centre à centre est égale à 65,5 nm et le diamètre des cylindres est de 40,6 nm), ce qui est en bon accord avec la masse molaire du copolymère. Pour des temps de recuit supérieurs à 4 heures (figures 2.40c et 2.40d), le film continue de se réorganiser avec une présence de plus en plus importante des domaines présentant une orientation parallèle à la surface. Toutefois, le comportement est encore une fois différent de celui observé dans le cas d'une exposition au THF d'un PS-PLA de masse 90 700 g/mol où une transition franche perpendiculaire/parallèle avait été observée.

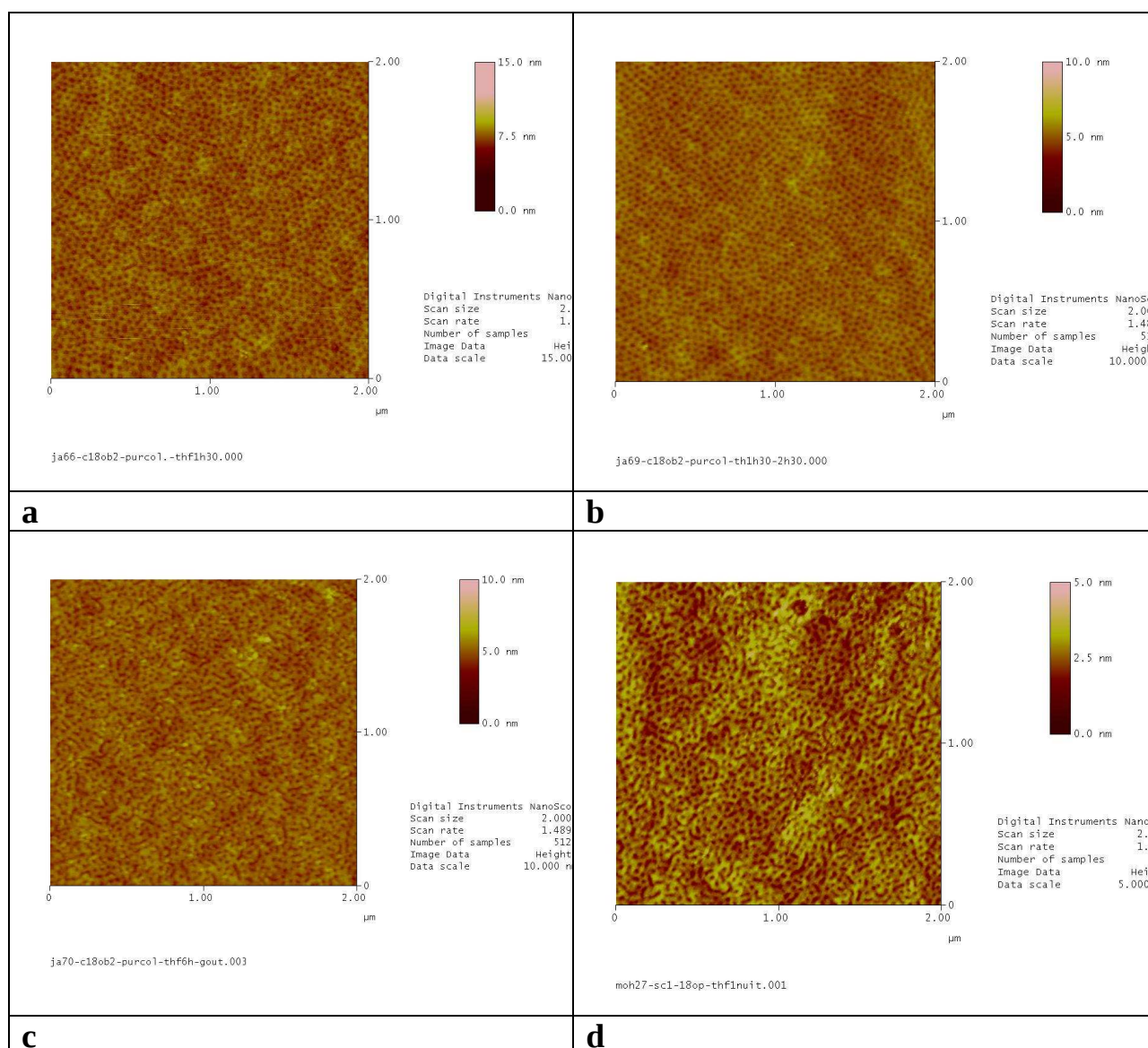


Figure 2.40: Images AFM des films élaborés à partir d'une solution de PS-PLA 18OP à 20 mg/ml déposés sur substrat traité SC1 et après exposition aux vapeurs de THF pendant : 1h 30 (a), 4h (b), 6h (c) et une nuit (d).

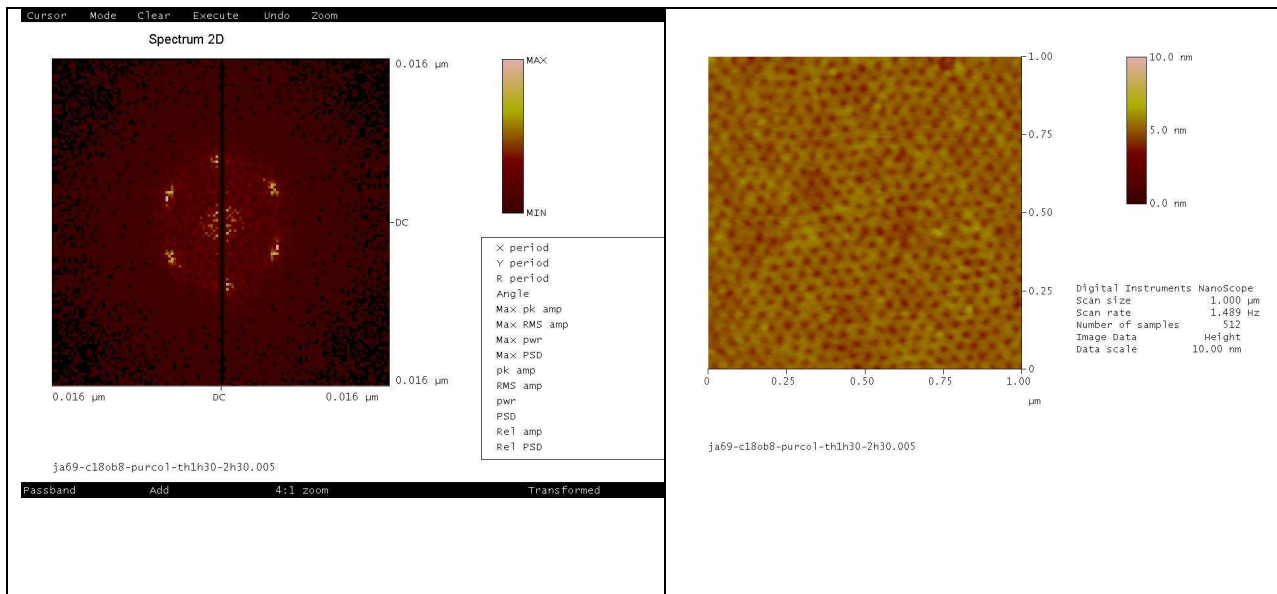
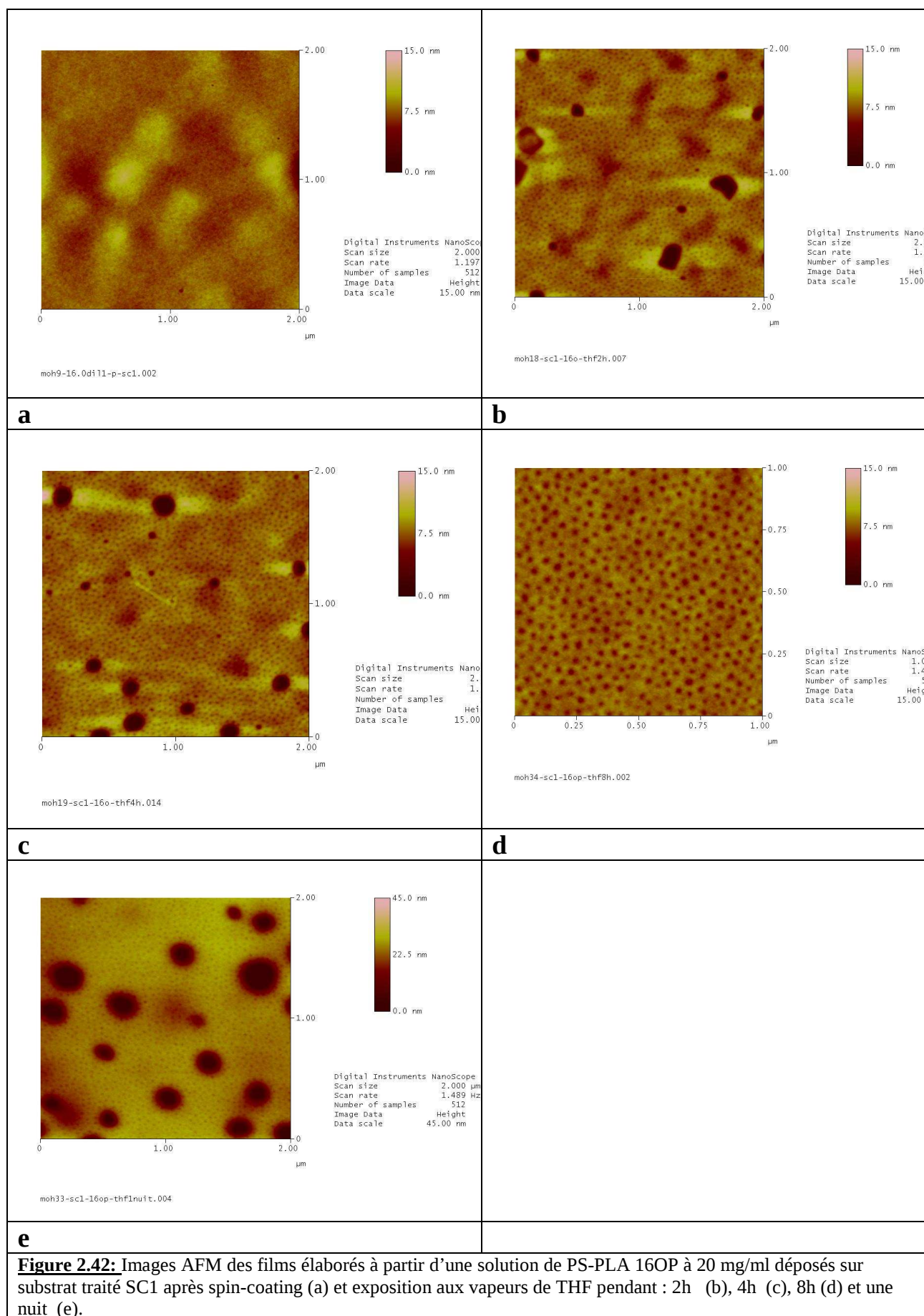


Figure 2.41: Image AFM d'un film élaboré à partir d'une solution de PS-PLA 18OP à 20 mg/ml après exposition aux vapeurs de THF pendant 4 heures et transformée de Fourier de l'image.

La figure 2.42 présente différentes images AFM obtenues à partir de films PS-PLA 16OP (synthétisé avec le TEA comme catalyseur) ($\phi_{\text{PLA}} = 0,13$) exposés à des vapeurs de THF à différents temps. Comme le montre la figure 2.42, le copolymère se réorganise avec l'augmentation de temps d'exposition sans qu'une organisation à grande échelle se produise. De plus, plus le temps d'exposition est long, plus on voit des gros domaines de PLA homopolymère qui se forment. Il est probable que ces homopolymères, inclus à l'intérieur des domaines de PLA avant recuit sous solvant, migrent lors de l'exposition pour s'agréger dans des domaines plus gros. Cet échantillon purifié fournit un bon exemple de présence de PLA homopolymère indétectable avant l'étape d'exposition aux vapeurs de solvant. L'utilisation de triéthylaluminium est moins efficace que le $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (favorise l'obtention des homopolymères de PLA) car il est beaucoup plus sensible aux impuretés. Ce qui donne donc un copolymère moins propre.



Discussion/commentaire

Les images AFM des échantillons purifiés PS-PLA 18OP et PS-PLA 17OP nous permettent de conclure à la présence de cylindre de PLA organisés dans un réseau hexagonal dans une matrice de PS. Ceci est en bon accord avec les caractéristiques des copolymères (tableau 2.6). En effet, d'après le diagramme de phase du copolymère PS-PLA établi par Zalusky *et al.* [Zalusky, 2002], les copolymères étudiés présentent, à l'équilibre thermodynamique, une organisation cylindrique hexagonale ($\Phi_{\text{PLA}} \approx 20$ avec χN entre 44 et 64). Durant la synthèse de copolymères à blocs, comme nous l'avons précédemment indiqué, il est possible en raison de la présence de trois atomes de brome sur le double amorceur, que plus d'une chaîne de PS puissent être en théorie amorcées (cas de polyhalogénoalcanes [Destarac, 1998]). Pourtant, l'observation de cette morphologie cylindrique est en faveur d'une structure linéaire de PS-PLA. En effet, on peut supposer que la présence d'une ramification du bloc PS conduirait à une distorsion importante de cette morphologie. Bien que nous n'ayons pas de preuves directes de la formation de PS-OH linéaire ou ramifiée (SEC et RMN n'ont pas été suffisants pour identifier la structure chimique), nous supposons que le PS-PLA synthétisé est linéaire.

Matériau	Φ_{PLA}	(χN)
PS-PLA 18OP	0,22	64
PS-PLA 17OP	0,18	44

Tableau 2.6: Valeurs des paramètres Φ_{PLA} et χN (25°C) calculés pour chaque copolymère.

Ensuite dans une deuxième partie, nous avons étudié l'influence des paramètres tels que la nature du solvant, le temps d'exposition à des vapeurs de solvant sur l'organisation du film de PS-PLA synthétisé (la réorganisation des domaines est obtenue lors du recuit de solvant par plastification du film de copolymères à blocs). Nous avons observés que les cinétiques d'organisation sont différentes en fonction des solvants, et pour un même solvant sont dépendantes de la durée d'exposition. Les copolymères contenant une fraction volumique en PLA (22% et 18%) présentent une organisation hexagonale perpendiculaire à la surface pour un temps d'exposition 4 heures. Il en ressort qu'avec le THF comme solvant on obtient, encore une fois, la meilleure organisation.

La principale différence entre les copolymères à blocs étudiés dans les deux parties concerne la taille des macromolécules formées, ce qui aura pour effet d'agir directement sur la valeur de χN . Pour le copolymère ($M_n = 90\,700$ g/mol), nous avons trouvé une valeur de χN (à 25°C) égale à 171 indiquant que les blocs PS et PLA du copolymère montrent une très forte incompatibilité (le copolymère se trouve dans le domaine de ségrégation fort [Matsen, 1996]). En ce qui concerne les copolymères synthétisés PS-PLA 17OP et PS-PLA 18OP, nous avons trouvé une valeur de χN (à 25°C) égale à 44 et 64 respectivement. Les copolymères se trouvent donc dans le domaine de ségrégation intermédiaire. La structure du matériau sera donc relativement moins bien ordonnée et la qualité de l'organisation en sera directement affectée.

Plus encore, nous suspectons ici une modification des mécanismes de réorganisation confirmée par l'absence de joints de grains. Comme nous l'avons expliqué dans la partie A pour le copolymère PS-PLA ($M_n = 90\,700$ g/mol) on pense à un mécanisme de type réarrangement par annihilation de défauts. Le système est microséparé à l'état gonflé et composé de grains présentant un ordre local. Les défauts sont alors éliminés par augmentation de temps d'exposition et l'ordre à longue distance augmente par croissance des grains localement ordonnés. A la fin, le film présente des grains ordonnés séparés par des joints de grains. Ici, compte tenu de la taille des copolymères étudiés, on pense à un autre type de mécanisme de réorganisation (proposé par Russell *et al.* [Russell, 2004]) où le copolymère à l'état gonflé se trouve dans un état complètement désorganisé (monophasé) et le système se microsépare et devient ordonné par évaporation de solvant ce qui produit au final un film moins bien ordonné. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser une étude *in situ* (GISAX, AFM, ellipsométrie...) afin d'étudier et de caractériser l'état gonflé des systèmes étudiés.

4.3 CONCLUSION

Notre but dans ce dernier chapitre était de tester une nouvelle voie de synthèse de copolymères de type PS-PLA proposée pour fabriquer des films minces nanostructurés présentant un ordre à grande échelle. Dans ce chapitre nous avons présenté en première partie la synthèse en deux étapes d'un copolymère dibloc PS-PLA en utilisant le tribromoéthanol comme double amorceur. Pour cette étude, des copolymères ont été préparés avec différentes longueurs de chaînes de polymères. La structure chimique de ces polymères a été déterminée par des analyses en RMN¹H et la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique. Le

problème majeur rencontré lors de synthèse de copolymère à blocs PS-PLA était l'élimination de l'homopolymère PLA. Pour contourner ce problème, nous avons utilisé une colonne de silice.

Dans la deuxième partie, les échantillons de PS-PLA purifiés ont été déposés par spin-coating sur des substrats de silicium et ont ensuite été exposés à des vapeurs de solvant (chlorobenzène, THF). Nous avons démontré qu'en jouant sur la nature du solvant et le temps d'exposition, différentes orientations de la morphologie sont obtenues. Expérimentalement, nous avons observés une différence de comportement et de niveau d'organisation entre les copolymères synthétisés dans cette partie et le copolymère étudié dans la partie A, ce qui peut être relié à la différence de tailles entre les copolymères étudiés. Ces résultats sont encourageants pour développer une autre approche concernant la synthèse de copolymère dibloc PS-PLA et la préparation des films minces nanostructurés. Cette nouvelle stratégie pourrait être étendue aussi à d'autres architectures des copolymères à blocs comme des copolymères triblocs par exemple qui sont utilisés pour former des systèmes nanoporeux fonctionnalisés (figure 2.43b).

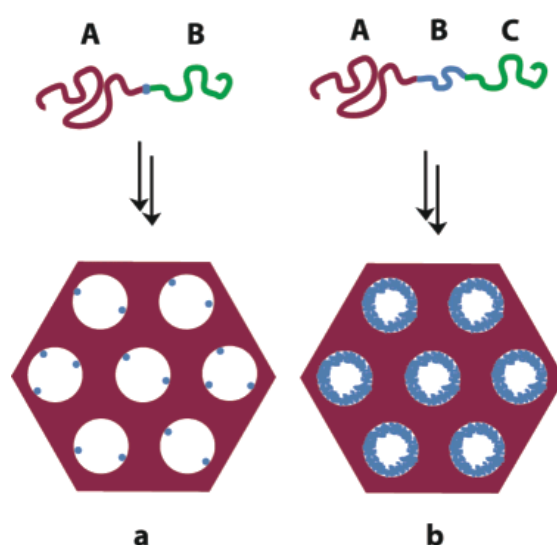


Figure 2.43: Représentation schématique des matériaux nanoporeux obtenus à partir de : copolymères diblocs (a) et copolymères triblocs (b) [Rzayev, 2005].

5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Bernaerts, 2003] Bernaerts, K. V. ; Schacht, E. H.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. "Synthesis of Poly(tetrahydrofuran)-*b*-Polystyrene Block Copolymers from Dual Initiators for Cationic Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41 (2003): 3206–3217.

[Colombani, 2007] Colombani, O.; Ruppel, M.; Schubert, F.; Zettl, H.; Pergushov, D. V.; Muller, A. H. E. "Synthesis of Poly(*n*-butyl acrylate)-*block*-poly(acrylic acid) Diblock Copolymers by ATRP and Their Micellization in Water" *Macromolecules* 40 (2007): 4338-4350.

[Czelusniak, 2007] Czelusniak, I.; Khosravi, E.; Kenwright, A. M.; Ansell, C. W. G. "Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of Polylactide-Functionalized Polyoxanorbornenes" *Macromolecules* 40 (2007): 1444-1452

[Destarac, 1998] Destarac, M.; Bessiere, J.-M.; Boutevin, B. "Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by Polychloroalkanes and Catalyzed by CuCl/2,2'-Bipyridine: A Kinetic and Mechanistic Study" *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 36 (1998): 2933–2947.

[Hawker, 1998] Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Malmstrom, E. E.; Trollsas, M.; Mecerreyes, D.; Moineau, G.; Dubois, Ph.; Jerome, R. "Dual Living Free Radical and Ring Opening Polymerizations from a Double-Headed Initiator" *Macromolecules* 31 (1998): 213-219.

[Ho, 2005] Ho, R.-M.; Tseng, W.-H.; Fan, H.-W.; Chiang, Y.-W.; Lin, C.-C.; Ko, B.-T.; Huang, B.-H. "Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-*b*-poly(l-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning." *Polymer* 46, no. 22 (2005): 9362-9377

[Johnson, 2004] Johnson, R. M.; Fraser, C. L. "Iron Tris(bipyridine)-Centered Star Block Copolymers: Chelation of Triblock Macroligands Generated by ROP and ATRP" *Macromolecules* 37 (2004): 2718-2727.

[Keller, 1946] Keller, R. N.; Wyckoff, H. D.; *Inorg. Synth.* 2 (1946): 1-4.

[Lutz, 2002] Lutz, J.-F.; Matyjaszewski, K. "Kinetic Modeling of the Chain-End Functionality in Atom Transfer Radical Polymerization" *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002): 1385–1395

[Matsen, 1996] Matsen, M. W.; Bates, F. S. "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories." *Macromolecules* 29 (1996): 1091-1098.

[Matyjaszewski, 1997] Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T. E.; Wei, M. "Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene" *Tetrahedron* 53 (1997): 15321-15329.

[Moineau, 1999] Moineau, G.; Minet, M.; Dubois, Ph.; Teyssie, Ph.; Senninger, T.; Jerome, R.; " Controlled Radical Polymerization of (Meth)acrylates by ATRP with NiBr₂(PPh₃)₂ as Catalyst" *Macromolecules* 32 (1999): 27-35.

[Russell, 2004] Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation." *Advanced Materials* 16, (2004): 226-213.

[Rzayev, 2005] Rzayev, J.; Hillmyer, M. A. "Nanoporous Polystyrene Containing Hydrophilic Pores from an ABC Triblock Copolymer Precursor." *Macromolecules* 38 (2005): 3-5.

[Xia, 1997] Xia, J.; Matyjaszewski, K. "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands" *Macromolecules* 30 (1997): 30, 7697-7700

[Zalusky, 2002] Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. "Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene–Polylactide Block Copolymers." *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12761-12773.

CONCLUSION GENERALE

La nanostructuration des copolymères diblocs est une des propriétés leur conférant un intérêt important et croissant dans de nombreux domaines d'applications. Mieux comprendre cette structuration à l'état solide ou en solution aqueuse permet par la suite de prévoir ou de moduler ces propriétés.

Ce travail de thèse a eu pour principal objectif d'utiliser des copolymères à blocs de type PS-PLA pour l'élaboration de films minces nanoporeux à morphologie contrôlée. Dans une première approche, nous avons utilisé un copolymère dibloc PS-PLA fourni par le groupe du professeur Marc Hillmyer synthétisé par une combinaison de polymérisation anionique de styrène et polymérisation d'ouverture de cycle de lactide. Le but était de mettre à profit l'auto-organisation à l'échelle nanoscopique de ces copolymères diblocs dans le but d'élaborer des films à porosité contrôlée. Dans un deuxième temps, nous avons élaboré une nouvelle méthode de synthèse, non utilisée auparavant pour ce type de copolymères, qui combine une polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) et une polymérisation par ouverture de cycle en utilisant un double amorceur commercial le tribromoéthanol.

Ainsi, le comportement de copolymère PS-PLA ($M_n = 90\,700$ g/mol ; $\Phi_{PLA} = 0,35$) sous forme de films minces a été étudié de façon détaillée dans la première partie. Après dépôt de la solution par spin-coating, les analyses en AFM, MEB montrent que les films préparés présentent une structure nanoséparée avec une morphologie cylindrique localement ordonnée. Le polylactide constitue la phase dispersée (cylindres) dans une matrice de polystyrène. Nous avons ensuite décrit l'effet de la nature de solvant (acétone, THF et chlorobenzène) et le temps d'exposition à des vapeurs de solvant sur l'orientation de la morphologie. Trois cas de figures ont ainsi pu être identifiés; une microstructure cylindrique désorganisée, une morphologie cylindrique ordonnée perpendiculairement et une structure où les cylindres s'orientent parallèlement. Ces résultats ont été expliqués par un compromis entre influence de la cinétique et l'état thermodynamiquement favorisé. Ensuite, un mécanisme d'organisation a été proposé de type réarrangement par annihilation de défauts. Le système est microséparé à l'état gonflé et composé des grains présentant un ordre local. A la fin, le film est composé de

grains ordonnés séparés par des joints de grains. Pour les films présentant une orientation perpendiculaire des cylindres de PLA et un ordre à grande échelle, une irradiation UV a été réalisée afin d'immobiliser le film sur la surface rendant possible l'extraction du PLA par hydrolyse. Ceci conduit à la création d'un film présentant des pores cylindriques nanoscopiques perpendiculaires au substrat.

Dans la deuxième partie, nous avons développé une méthode de synthèse originale permettant de préparer des copolymères diblocs PS-PLA en utilisant le tribromoéthanol. L'utilisation du tribromoéthanol offre les différents groupes fonctionnels nécessaires à l'ATRP de styrène (le brome) et au ROP du lactide (l'hydroxyle). Il est intéressant de noter que le tribromoéthanol, qui était jusqu'à présent limité à la polymérisation de la caprolactone est utilisée ici pour la première fois afin de préparer des copolymères à blocs à base de PLA dans une procédure séquentielle simple combinant l'ATRP de styrène et le ROP du lactide. Dans la première étape de cette approche, nous avons synthétisé le bloc polystyrène contenant une fonctionnalité OH ce qui nous a permis de préparer, lors de la seconde étape, des blocs polylactide par ROP du lactide. Après purification des copolymères synthétisés sur une colonne de silice afin d'éliminer les homopolymères PLA, les différentes morphologies obtenues après spin-coating ont été étudiées et des expositions à des vapeurs de solvants ont été réalisées afin d'améliorer l'ordre à grande échelle des films préparés. Un certain nombre de différences concernant le niveau d'organisation et la présence ou non de joints de grains ont été observées expérimentalement entre les copolymères synthétisés dans la partie B et le copolymère étudié dans la partie A, ce qui peut être relié à la différence de tailles entre les copolymères étudiés et donc à un mécanisme de réorganisation différent dans les deux cas. Le copolymère synthétisé, compte tenu de la taille, se trouve à l'état gonflé dans un état complètement désorganisé et le système se microsépare par évaporation de solvant.

Cette thèse étant la première au CRMD sur cette thématique, les perspectives suite à ce travail sont très nombreuses. (i) Tout d'abord, il est évident que la stratégie que nous avons mise en œuvre pour la synthèse des copolymères à blocs PS-PLA avec le tribromoéthanol doit encore être améliorée afin d'obtenir des copolymères diblocs avec des masses molaires plus élevées et une contamination en homopolymère de PLA plus faible. (ii) Il serait aussi intéressant de réaliser une étude plus systématique dans laquelle serait utilisé des différentes masses molaires et des différentes compositions de copolymères diblocs PS-PLA et de réaliser des études *in situ* (GISAX, AFM, ellipsométrie...) afin d'aller plus loin dans la compréhension de la nanostructuration et des mécanismes de réorganisation. (iii) Il serait intéressant de changer la nature chimique du copolymère utilisé pour l'auto-organisation afin

de tester une nouvelle gamme des copolymères (iv) Il serait intéressant de travailler avec des copolymères triblocs afin des réaliser des systèmes nanoporeux fonctionnalisés.

Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de type PS-PLA

Les films minces de copolymères à bloc PS-b-PLA peuvent servir de gabarits pour la fabrication de nano-objets sur une surface. Ce copolymère à bloc doit dans ce cas être organisé sous forme de cylindres de PLA orientés perpendiculairement et arrangés en hexagone dans une matrice de PS sur plusieurs micromètres. Le PLA extrait par hydrolyse conduit alors à un film mince poreux. Dans cette perspective, des films minces ont été préparés par spin-coating d'une solution d'un PS-PLA, de fraction volumique en PLA 0,35. Les analyses en AFM, MEB montrent que les films ainsi préparés présentent un état métastable avec une structure nanoséparée avec des cylindres de PLA orientés perpendiculairement et arrangés en hexagone très localement. Il est nécessaire de réorganiser les films pour obtenir une organisation à longue distance. Les recuits thermiques sous vide s'avèrent peu efficace. L'exposition des films à des vapeurs de solvant (THF, acétone et chlorobenzène) entraîne la réorganisation des films. La nature du solvant, le temps d'exposition conditionnent la morphologie observée. Une étude détaillée de ces paramètres permet d'obtenir une organisation optimale pour les applications visées. Une irradiation UV permet d'immobiliser le film sur la surface rendant possible l'extraction du PLA par hydrolyse. Des films de PS à nanoporosités organisés sur plusieurs micromètres peuvent donc être produits. En parallèle, une stratégie de synthèse originale de copolymères diblocs PS-PLA fondée sur la combinaison d'ATRP et du ROP en utilisant le tribromoéthanol comme amorceur commercial a été essayée. Après purification des copolymères synthétisés sur une colonne de silice afin d'éliminer les homopolymères PLA, les différentes morphologies obtenues après dépôt par spin-coating ont été étudiées et des expositions à des vapeurs de solvants ont été réalisées afin d'améliorer l'ordre à grande échelle des films préparés.

Mots-clés: Films minces, Copolymères à blocs, PS-PLA, Auto-organisation, ATRP, ROP.

Self-organized thin films based on PS-PLA block copolymers

Block copolymers thin films (PS-PLA) can be used as templates to fabricate nano-objects on a surface. This block copolymer must be organized in the form of cylinders of PLA oriented perpendicularly and arranged in a hexagonal array in PS matrix over several micrometers. PLA extracted by hydrolysis leads to a porous thin film. In this perspective, thin films were prepared by spin-coating from a solution of PS-PLA, the PLA volume fraction was 0,35. Analysis by AFM, SEM showed that the films prepared after spin-coating has a metastable state with a nanoseparated structure with PLA cylinders oriented perpendicularly and arranged in hexagon very locally. It is necessary to reorganize the films to obtain a long range order. The thermal annealing have been shown to be ineffective. The exposition of films to solvent vapours (THF, acetone and chlorobenzene) improves the reorganization of block copolymers thin films. The solvent nature and exposure time determine the film morphology. With a detailed experimental study of these parameters we determine the experimental conditions to obtain thin films with cylinders of PLA oriented perpendicularly and arranged in hexagonal array over several micrometers (exposure to THF for 4H). UV irradiation immobilizes the film on the surface and therefore the extraction of PLA is possible by hydrolysis. Nanoporous polystyrene thin film organized over several micrometers can be produced.

In parallel, original synthesis of PS-PLA based on the combination of ATRP and ROP using commercial dual-initiator tribromoethanol has been tried. After purification of copolymers synthesized on a silica column to remove the PLA homopolymer, the morphologies obtained after spin-coating have been studied and exposition to solvent vapours were performed to improve the film order-scale.

Key-words: Thin films, Block copolymers, PS-PLA, Self-organization, ATRP, ROP.



Centre de Recherche sur la Matière Divisée
UMR 6619 - CNRS
1b rue de la ferronnerie
45071 Orléans Cedex 2

