

N° d'ordre : 3733



THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Antoine BOUSQUET**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : POLYMERES

Nouvelles stratégies d'élaboration contrôlée de surfaces polymères

Soutenue le 09 Décembre 2008

Après avis de :

M. Y. GROHENS
M. J.J. ROBIN

Professeur
Professeur

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée par :

M. Y. GROHENS
M. J.J. ROBIN
M. E. BEYOU
M. P. RICHETTI
M. H. CRAMAIL
M. E. PAPON
M. J. RODRIGUEZ

Professeur, Université de Bretagne-Sud
Professeur, Université de Montpellier 2
Maître de Conférence, Université Lyon 1
Directeur de Recherche, CNRS
Professeur, Université de Bordeaux 1
Professeur, Université de Bordeaux 1
Chargé de Recherche, CNRS

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Le **matériau polymère** fait partie intégrante de notre quotidien, qu'il soit naturel (la cellulose du bois par exemple) ou synthétique, qu'il soit de commodité (le polystyrène, le polyéthylène), ou dit « de pointe » comme les biopolymères ou les nanocomposites polymères. Il est d'avis général que les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses propriétés de « volume » mais aussi de ses propriétés de « **surface** ». Le volume agit principalement sur tout ce qui est comportement mécanique du matériau. La surface polymère, jonction du matériau avec son environnement extérieur, présente des caractéristiques liées à sa **composition chimique** et à sa **structuration** aux petites échelles. Les matériaux polymère présentent en général une énergie libre de surface assez basse ce qui limite fortement les interactions qu'ils peuvent développer avec tout système en contact avec eux. Afin de remédier à ceci, diverses stratégies ont été proposées, qui visent toutes la **modification chimique et/ou topographique** de leur surface, par des traitements chimiques ou physiques généralement peu sélectifs (attaque acide, traitement par décharge couronne par exemple). Si ces traitements sont très développés dans le milieu industriel, le greffage de chaînes polymère est un thème en plein essor au niveau académique, et qui assure un meilleur contrôle de la fonctionnalité superficielle.

En s'inspirant des résultats déjà publiés, nous avons décidé d'explorer une autre méthode de modification de surface, basée sur le phénomène de **ségrégation de surface**, largement étudié par les physiciens mais moins par les chimistes. Il s'agit de faciliter la migration préférentielle d'un des constituants d'un mélange de polymères et/ou de copolymères de manière à moduler les caractéristiques de surface, en terme de mouillabilité ou de nano-structuration par exemple.

Ce manuscrit présente donc les résultats de trois années de recherche au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, au sujet de la modification de surface polymère. Cette thèse s'inscrit comme la première étude du laboratoire sur l'analyse des comportements de surface de matériau polymère, l'idée étant de profiter des compétences du laboratoire au niveau de l'ingénierie macromoléculaire, de manière à synthétiser une large gamme de **copolymères à blocs amphiphiles** afin de modifier des surfaces. Par modification nous entendons fonctionnalisation chimique et réorganisation structurelle. Nous avons étudié le comportement de mélanges de polystyrène (PS) avec des copolymères à blocs qui possèdent un bloc PS, compatible avec les chaînes d'homopolymères, et un autre bloc hydrophyle (polyacide acrylique, polyacide glutamique, polyLysine, polyméthacrylate de

diméthylaminoéthyle). Ces mélanges ont été soumis à des traitements thermiques dans des environnements tels que l'eau, l'air ou un solvant organique. Les surfaces se sont trouvées transformées par l'action de ces traitements, devenant plutôt hydrophiles ou plutôt hydrophobes, en raison de la migration préférentielle de chaînes susceptibles de réduire l'énergie de surface.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante. Le *premier* chapitre, qui est une **analyse des données bibliographiques**, traite des diverses méthodes qui permettent de moduler la fonctionnalisation des surfaces polymères, en mettant en exergue le phénomène de ségrégation superficielle.

Le *second* chapitre relate la **synthèse** des copolymères à blocs utilisés comme additifs, principalement réalisée par ATRP, mais aussi par modification chimique et polymérisation par ouverture de cycle des NCA.

Le *troisième* chapitre est consacré à l'étude du phénomène de **ségrégation superficielle dans des films** constitués de mélanges de polystyrène, considéré comme la matrice du matériau, et d'additifs copolymères à blocs. Les paramètres dirigeant cette ségrégation et la fonctionnalisation superficielle obtenue sont analysés.

Cette partie est complétée dans le *quatrième* chapitre, par l'application de la **fonctionnalisation superficielle aux particules sphériques de PS réticulé**. L'incorporation des copolymères amphiphiles au sein des particules est réalisée durant l'étape de polymérisation par précipitation, et la ségrégation de ces additifs donne lieu à l'émergence de groupes fonctionnels à la surface de la matrice particule.

Enfin, le *cinquième* chapitre concerne non pas la fonctionnalisation mais la **structuration de surface polymère**. Cette partie inclue une bibliographie et l'étude de nos mélanges PS/copolymère à blocs, essentiellement par microscopie à force atomique (AFM).

Liste des symboles et des abréviations

A :	Absorbance
AA :	Acide acrylique
ADN :	Acide Désoxyribo-Nucléique
AED :	Analyse enthalpique différentielle
AFM :	Microscope à force atomique
AIBN :	Azobis-isobutyronitrile
ATRP :	« Atom transfer radical polymerization »
BLG :	L-glutamate de γ -benzyle
bipy :	2,2'-bipyridine
CES :	Chromatographie d'exclusion stérique
CMTS :	Méthyl-p-toluène sulphonate N-cyclohexyl-N'-(2-morpholinoéthyl)-carbodiimide
DMA :	Méthacrylate de diméthylaminoéthyle
DMF :	Diméthyle formamide
DP _n :	Degré de polymérisation
d-PS :	Polystyrène deutéré
DVB :	Divinylbenzène
I _p :	Indice de polymolécularité
IRTF :	Infra Rouge à Transformée de Fourier
LCST :	« Low critical solubility temperature »
MEB :	Microscope électronique à balayage
MMA :	Méthacrylate de méthyle
M _n :	Masse molaire moyenne en nombre
NCA :	N-carboxyanhydride
NIPAM :	Acrylamide de N-isopropyle
NMP :	« Nitroxide mediated polymerization »
P3HT :	Poly(héxylthiophène)
PAA :	Poly(acide acrylique)
PB :	Polybutadiène
PBLG :	Poly(L-glutamate de γ -benzyle)
PC :	Poly(carbonate de bisphénol A)
PCL :	Polycaprolactone
PDMA :	Poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle)
PDMS :	Poly(diméthyle siloxane)
PE :	Polyéthylène
PEE :	Poly(éthyléthylène)
PEP :	Poly(éthylène propylène)
PET :	Poly(éthylène téréphtalate)
PGA :	Poly(acide glutamique)
PI :	Polyisoprène
PLA :	Poly(acide lactique)
PLys :	Poly(Lysine)
PMAD-s-MEA :	Poly(méthacrylamide de dopamine-s-acrylate de methoxyéthyle)
PMDETA :	N,N,N',N',N''-Pentaméthyl-diéthylènetriamine
PMMA :	Poly(méthacrylate de méthyle)

PNIPAM :	Poly(acrylamide de N-isopropyle)
POE :	Poly(oxyde d'éthylène)
PP :	Polypropylène
PPy :	Polypyrrole
PS :	Polystyrène
PtBA :	Poly(acrylate de tertio-butyle)
PTFE :	Poly(tétrafluoroéthylène)
PU(s) :	Polyuréthane(s)
PVA :	Poly(alcool vinylique)
PVC :	Poly(chlorure de vinyle)
PVDF :	Poly(fluorure de vinylidène)
PVME :	Poly(éther méthylvinylique)
PVMS :	Poly(vinylméthylsiloxane)
PVP :	Poly(vinylpyrrolidone)
PtfaLys :	Poly(trifluoro-L-lysine)
RAFT :	« Reversible addition-fragmentation transfer »
RMN ¹ H :	Résonance magnétique nucléaire du proton
ROMP :	« Ring opening metathesis polymerization »
RX :	Rayons X
SAM :	« self assembled monolayer »
t ₀ :	temps initial
tBA :	Acrylate de tertio-butyle
TEA :	Triéthylamine
TFA :	Acide trifluoroacétique
tfaLys :	trifluoro-L-lysine
T _g	Température de transition vitreuse
THF :	Tétrahydrofurane
tp :	temps de polymérisation
UV :	Ultra Violet
XPS :	« X-ray photo-electron spectroscopy »
[A] :	Concentration en amorceur
[M] :	Concentration en monomère
[M] ₀ :	Concentration en monomère au temps initial
γ :	Tension de surface
% Conv :	pourcentage de conversion

Table des Matières

Introduction	1
Liste des Symboles et des Abréviations	3
Table des matières	5

Chapitre I : Bibliographie

I. Notion de surface ou d'interface	11
II. Structuration, fonctionnalité : clefs de la compréhension des phénomènes superficiels	13
III. Fonctionnalisation de surfaces polymères	16
A. Fonctionnalisation par traitement physique ou chimique.....	17
B. Greffage de polymères	21
1. « Grafting onto »	22
2. « Grafting from »	24
C. Ségrégation superficielle	28
1. Mélange d'homopolymères de nature chimique différente	30
2. Du mélange d'homopolymères de même nature chimique avec fonction terminale différente	31
a. L'importance de l'environnement	32
b. L'influence de la structure chimique et de la masse molaire	33
c. Deux fonctions en bout de chaîne	35
d. L'influence de l'architecture de la chaîne	36
e. Les études concernant les autres polymères	37
f. La cinétique de migration	38
3. ...au mélange d'homopolymères avec des copolymères à blocs	40
a. La réorientation en surface des copolymères	40
b. La ségrégation de surface des copolymères dans les mélanges	41
IV. Conclusion.....	46

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

I. Ingénierie Macromoléculaire	57
II. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome.....	59
A. Aspects théoriques	59
B. Synthèse de copolymères à blocs PS- <i>b</i> -PAA	62

C. Synthèse de copolymères à blocs PS- <i>b</i> -PDMA	68
III. Elaboration de copolymères à blocs PS-<i>b</i>-polypeptides	71
A. Polymérisation par ouverture de cycle des NCA	71
B. Synthèse de copolymères à blocs PS- <i>b</i> -PGA et PS- <i>b</i> -PLys.....	74
IV. Conclusion.....	80

Chapitre III : Phénomène de ségrégation de surface dans des films polymères

I. Présentation du système et préparation des films.....	89
A. Les systèmes étudiés	89
B. Mise au point de la préparation de films d'épaisseurs contrôlées.....	90
C. Mise au point des conditions de traitement thermique.....	92
II. Caractérisation de la surface des films	93
A. Ségrégation superficielle dans le mélange PS/PS- <i>b</i> -PAA	94
1. L'influence de l'environnement	95
2. Influence de la masse molaire et de la composition du copolymère	97
3. Influence de la masse molaire de la matrice	99
4. Analyse par XPS	100
5. Réversibilité du phénomène	102
6. Surfaces sensibles au pH	103
7. Dosage chimique des fonctions superficielles	104
8. Conclusion	106
B. Ségrégation superficielle du PS- <i>b</i> -PGA	107
1. Caractérisation par mouillabilité	108
2. Détection des fonctions peptidiques superficielles	109
3. Surfaces sensibles au pH	112
4. Conclusion	113
C. Ségrégation superficielle du PS- <i>b</i> -PDMA	114
1. Ségrégation de surface dans un mélange PS/ PS- <i>b</i> -PDMA	115
2. Analyse par XPS	117
3. Surfaces sensibles au pH	118
4. Surfaces sensibles à la température	119
5. Conclusion	120
III. Conclusion du chapitre III	121

Chapitre IV : Ségrégation de surface dans les particules

I. Pré requis et présentation du système.....	125
--	------------

II.	Particules de PS fonctionnalisées par le PS-<i>b</i>-PAA	128
	A. Caractérisation colloïdale	129
	B. Mise en évidence de l'incorporation du copolymère	129
	C. Révélation des fonctions acide carboxylique en surface	131
	D. Micro-particules sensibles au pH	134
	E. Conclusion	135
III.	Particules de PS décorées par les PS-<i>b</i>-Polypeptides	135
	A. Caractérisation colloïdale	137
	B. Mise en évidence de l'incorporation des copolymères	137
	C. Ségrégation de surface des PS- <i>b</i> -Polypeptides	138
	D. Particules sensibles au pH	141
	E. Conclusion	142
IV.	Particules de PS décorées par le PS-<i>b</i>-PDMA	142
	A. Caractérisation colloïdale	143
	B. Mise en évidence de l'incorporation du copolymère	144
	C. Ségrégation de surface du PS- <i>b</i> -PDMA dans les particules	146
	D. Dosage des unités PDMA superficielles	147
	E. Particules thermo-sensibles	148
	F. Conclusion	149
V.	Conclusion du chapitre IV	149

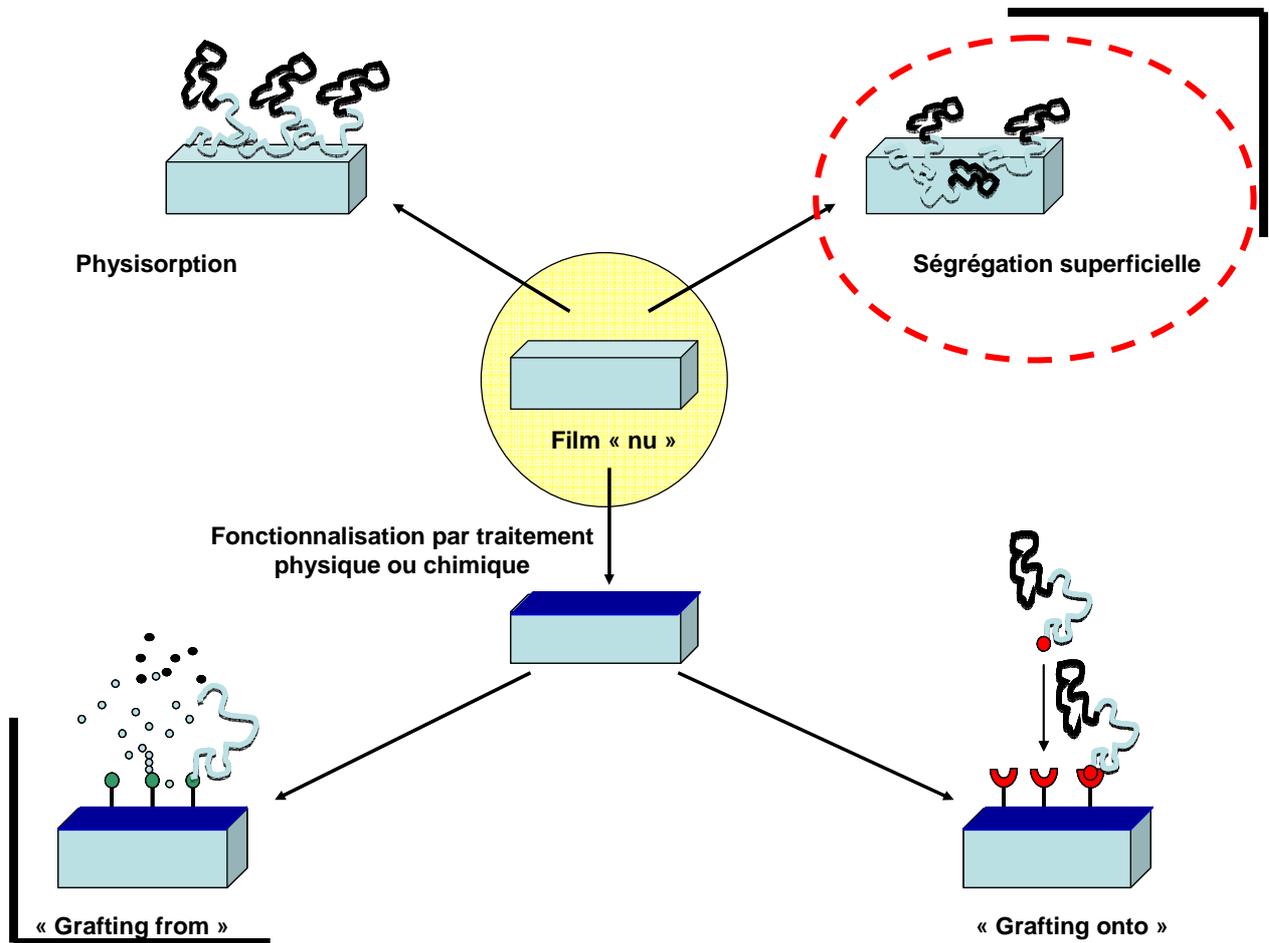
Chapitre V : Structuration de surface polymère

I.	Surface micro ou nanostructurées : Bibliographie	153
	A. Approche « Top-down »	153
	1. Photolithographie	153
	2. Transfert par moule	155
	3. Gravure par Microscopie	157
	B. Approche « Bottom-up »	158
	1. Films de copolymères purs et orientation de la morphologie	159
	2. Structurations dans les mélanges incluant un copolymère	161
II.	Structuration de surfaces de mélanges polymères	162
	A. Nanostructuration par auto-assemblage	163
	B. Nanostructuration en surface de PS par greffage de particules	168
III.	Conclusion du chapitre V	172

Chapitre VI : Partie Expérimentale

I. Synthèse et caractérisation des copolymères	179
A. Produits chimiques	179
B. Synthèse	179
1. Synthèse du précurseur ω -bromo-polystyrène (PS-Br)	179
2. Synthèse du copolymère à blocs PS- <i>b</i> -PtBA	180
3. Déprotection des fonctions tertio-butyle : PS- <i>b</i> -PAA	181
4. Synthèse du copolymère à blocs PS- <i>b</i> -PDMA	181
5. Synthèse du précurseur ω -NH ₂ -polystyrène (PS-NH ₂)	182
6. Polymérisation des NCA	182
7. Déprotection des blocs polypeptides	183
8. Techniques d'analyses	183
a. CES	183
b. RMN	184
c. Analyse Enthalpique Différentielle (AED)	184
II. Elaboration et caractérisation des films	185
A. Préparation des films	185
B. Immobilisation des particules magnétiques	186
C. Caractérisation des films	187
1. Ellipsométrie	187
2. Méthode de la goutte déposée	187
3. Balance de Whilhelmy	188
4. XPS	188
5. Méthode du Bleu de Méthylène	189
6. AFM	189
7. AFM en milieu liquide	190
8. Diffusion des rayons X aux petits angles	191
III. Elaboration et caractérisation des particules	191
A. Polymérisation par précipitation	191
B. Caractérisation des particules	192
1. Microscope optique	192
2. Microscope électronique à balayage	192
3. Spectroscopie IR	193
4. Mesure du potentiel ζ	193
Conclusion Générale	195
Liste des publications	199
Remerciements	201

BIBLIOGRAPHIE



Ce chapitre est consacré à la fonctionnalisation de la surface polymère. Dans un premier temps la notion de surface sera définie, puis les paramètres permettant de contrôler les interactions de cette surface avec l'environnement seront identifiés. Enfin, les différentes méthodes de fonctionnalisation de surface seront expliquées en mettant l'accent sur le phénomène de ségrégation de surface.

I. Notion de surface ou d'interface

« *Surface* : n.f. (1611 ; *superface*, 1521 ; lat. *superficies*) Partie extérieure d'un corps qui le limite en tous sens », telle est la définition du PETIT ROBERT qui manque un peu de précision pour le domaine scientifique. Par convention, on appelle **surface** la ligne de séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide). Le terme **interface** désigne la zone qui sépare deux phases condensées (liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide). Pour la suite du document, nous emploierons le nom surface comme terme général, qui définit les dernières dizaines de nanomètres en périphérie d'un matériau (Figure I-1)¹. Ces derniers nanomètres superficiels sont en constante interaction avec le milieu extérieur et les propriétés qui découlent sont dues à des interactions plus ou moins profondes avec le matériau. Si la mouillabilité et la biocompatibilité ne sont gouvernées que par les liaisons chimiques ou physiques avec les groupements fonctionnels de l'extrême surface, l'adhésion est un phénomène qui peut mettre en jeu des interactions avec une profondeur un peu plus grande (de l'ordre de 5 nanomètres). Enfin, les phénomènes de dégradation physique peuvent pénétrer le matériau sur une épaisseur d'une vingtaine de nanomètres.

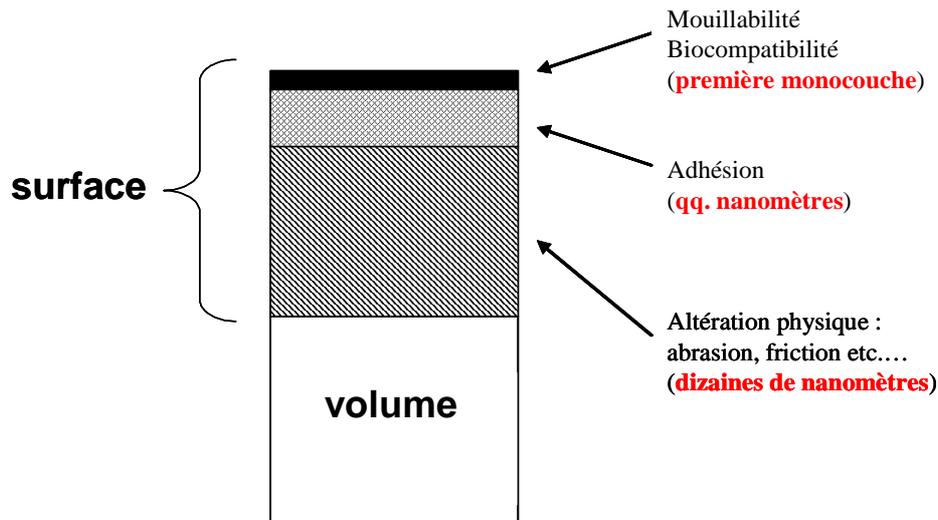


Figure I-1 : Schéma de l'épaisseur d'une surface et des propriétés associées aux différentes profondeurs.

Les surfaces et interfaces sont des régions dans lesquelles certaines propriétés du matériau peuvent être très différentes de celles qui prévalent dans le volume. Sur cette faible épaisseur, le polymère a un comportement particulier ; c'est pourquoi les couches minces de polymère sont énormément étudiées. En effet, la dynamique des polymères à la surface est un des sujets de prédilection de la physique macromoléculaire, où des grandeurs telle que la température de transition vitreuse (T_g) peuvent être très différentes de celles du volume². Par exemple, de nombreuses études concernent la T_g du polystyrène (PS) en surface. En 1994 une première publication³ montre qu'un film de polystyrène (sur un substrat de silice) de moins de 40nm d'épaisseur présente une T_g inférieure à celle qui correspond au volume. Depuis, de nombreuses études sur ce sujet ont vu le jour sans qu'un consensus sur les raisons de cette diminution de T_g (s'appliquant aussi aux autres polymères⁴) soit trouvé.

Cet exemple illustre le fait que toute caractéristique de surface ne correspond pas forcément à celle du cœur du matériau. De nombreuses applications tirent avantage de cette situation, dans les domaines de l'adhésion, des revêtements ou des biomatériaux.

Ainsi, le but de ce travail de thèse est de comprendre quels sont les paramètres moléculaires et macromoléculaires susceptibles de moduler les propriétés de surface des matériaux polymères, en terme de fonctionnalité ou de structure. Il est reconnu aujourd'hui que des propriétés de friction, de lubrification, de résistance à l'abrasion, de toucher, ou d'adhésion sont liés à des aspects thermodynamiques et topographiques, en fonction

notamment de l'organisation et de la nature des chaînes révélées à la surface du matériau polymère.

II. Structuration, fonctionnalité : clés de la compréhension des phénomènes superficiels.

Pour tous les scientifiques, la nature est une source inépuisable d'inspiration et le thème des surfaces n'échappe pas à la règle⁵. Comment le lézard du nom de gecko parvient-il à escalader les surfaces les plus lisses? Par quel miracle les araignées d'eau marchent-elles sur l'eau? Comment les moules adhèrent-elles à la végétation des fonds marins ?

Les nombreuses études qui ont été menées sur ces sujets révèlent des secrets surprenants.

Une grande majorité des espèces de **geckos** est arboricole. Ils possèdent au niveau de leurs pieds une **structure** unique⁶ qui leur permet d'escalader n'importe quelle surface et de marcher la tête en bas. La patte est formée de centaines de milliers de poils très denses (plusieurs milliers/millimètre), à base de kératine, appelés « *setae* ». Ils se ramifient à leur extrémité en poils extrêmement fins, les « *spatulae* », de l'ordre de 0,2 à 0,5 μm (Figure I-2). Ces franges à l'extrémité des *setae* engendrent des interactions avec le support à l'échelle moléculaire : **forces de Van der Waals**. C'est donc la **micro structuration** de ces pattes qui permet au gecko de développer une surface de contact immense et donc des forces de Van der Waals suffisantes pour défier la gravité dans toutes les positions.

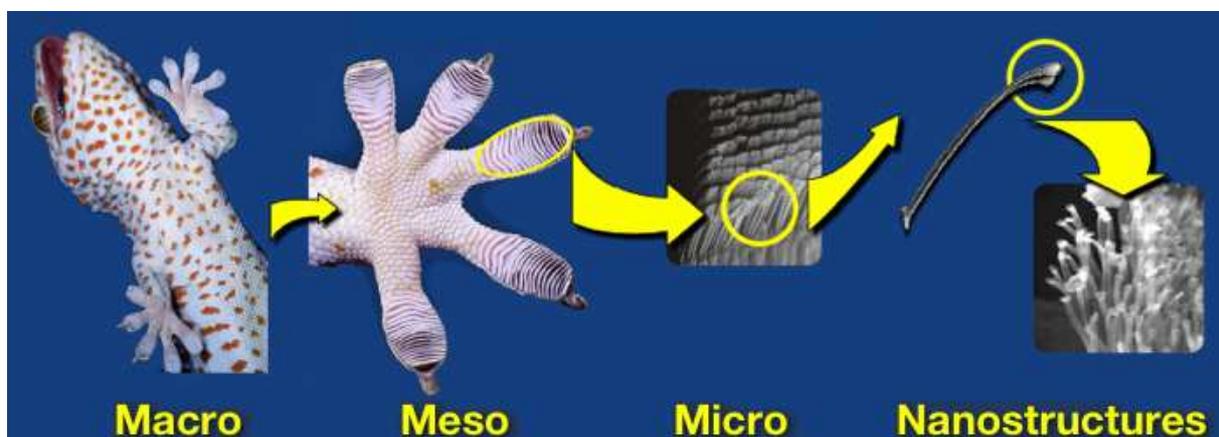


Figure I-2 : Structuration du pied du Gecko.

En 2007, Messersmith et al⁷ ont imité la structure superficielle des pattes du gecko par la fabrication de nano plots de poly(diméthyle siloxane) (PDMS). Cette surface est ensuite recouverte d'un polymère (Figure I-3) dont la structure mime la protéine sécrétée par la moule pour s'accrocher aux roches subaquatiques. Pour cela, les auteurs ont synthétisé un poly(méthacrylamide de dopamine-co-acrylate de méthoxyéthyle) (PMAD-co-MEA) qui contient des groupement acides aminés catécholiques, responsables des propriétés d'adhésion de la protéine, sur les unités monomères du PMAD. *La structure en surface et la nature chimique de ce matériau le rendent extrêmement adhésif aux surfaces sèches et mouillées.*

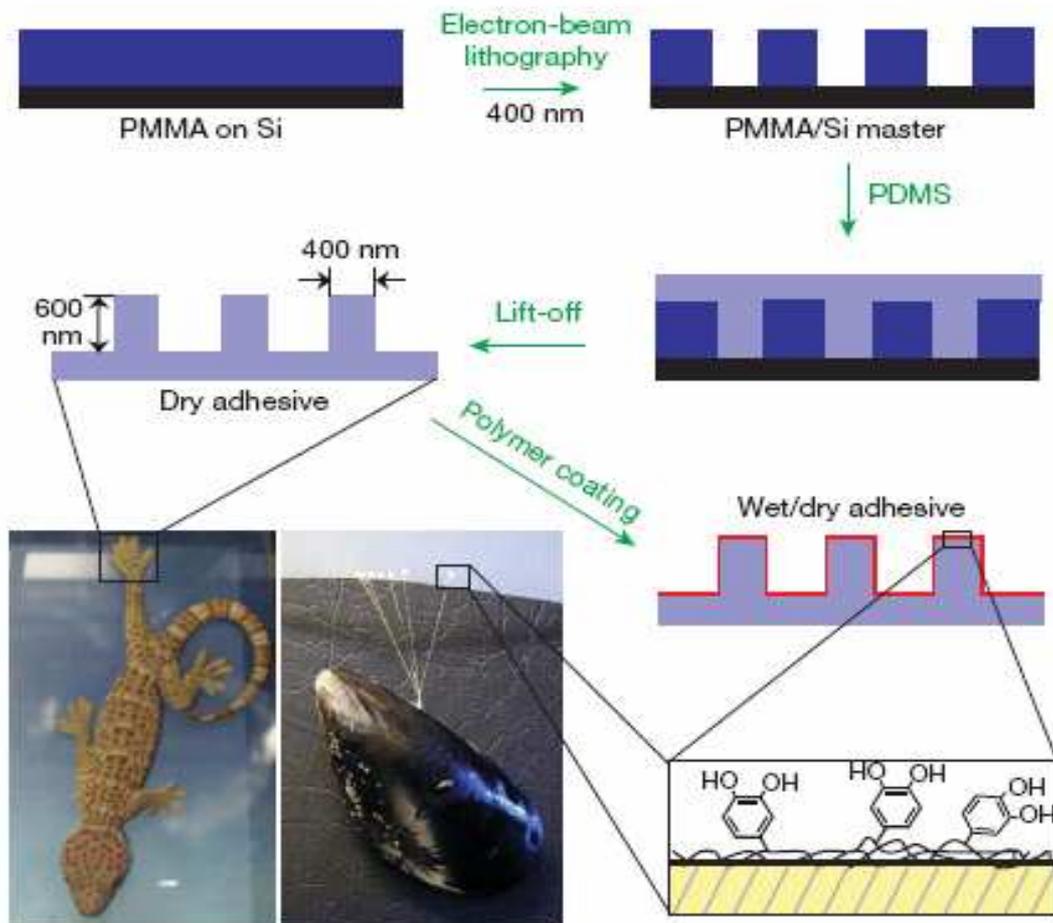


Figure I-3 : Surface créée par Messersmith et al⁷.

L'araignée d'eau se sert aussi de setae pour marcher sur l'eau. En plus de la microstructuration de la surface de ses pattes, elle sécrète une cire très hydrophobe qui lui permet de reposer sur l'eau sans s'enfoncer⁸.

Un autre exemple qui combine microstructuration et hydrophobicité dans la nature est appelé « l'effet Lotus ». Bien qu'il soit commun à plusieurs plantes⁹, c'est aux feuilles de Lotus (*Nelumbo nucifera*) que l'on doit ce nom. Pour se protéger des agents pathogènes

transportés par la pluie tels que les bactéries, certaines plantes ont développé sur leurs feuilles une **surface super-hydrophobe**. C'est la combinaison d'une composition chimique hydrophobe et d'une micro structuration¹⁰ qui conduit à l'évacuation de la pluie (Figure I-4). Cette propriété permet l'élimination de poussières et autres saletés de la feuille de la plante (Figure I-4b et I-5), grâce à la compétition entre adhésion sur la goutte d'eau et non adhésion sur la surface de la feuille.

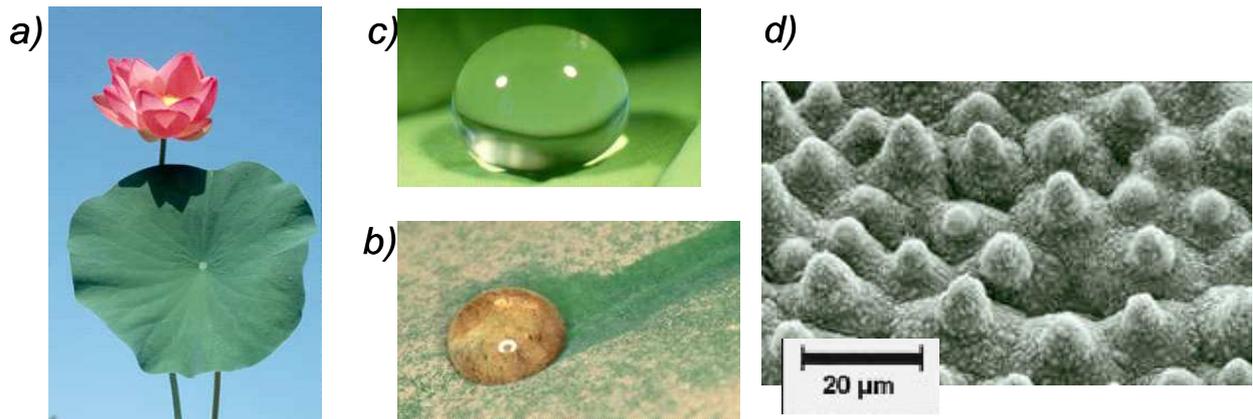


Figure I-4 : L'effet Lotus : La feuille de Lotus (a) ; la non mouillabilité de la feuille (b) ; le pouvoir autonettoyant (c) ; la microstructure de la feuille de Lotus (d).

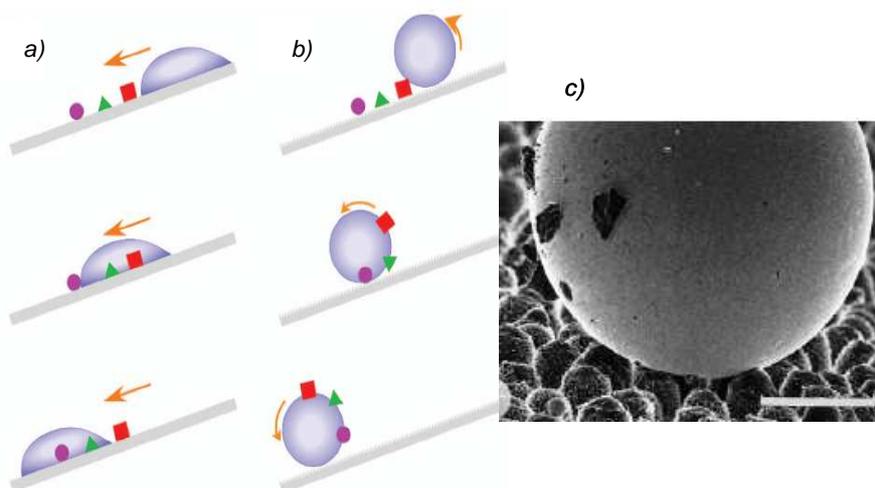


Figure I-5 : Le pouvoir autonettoyant : Une surface lisse, l'eau n'enlève pas les saletés (a) ; une surface rugueuse structurée, l'eau élimine les saletés (b) ; Effet lotus, les particules contaminantes adhèrent à la surface de la goutte (c), échelle : barre = 20micromètres (microscopie électronique à balayage)⁹.

L'étude de ces phénomènes a permis aux chercheurs de comprendre comment la surface des organismes vivants interagissait avec son environnement. La fonctionnalité et la structuration des surfaces sont les paramètres à contrôler afin d'influer les propriétés liées

aux interactions matériaux/environnement. L'état de l'art concernant la fonctionnalisation de surface est présenté ci-dessous, alors que celui concernant la structuration sera développé au chapitre V.

III. Fonctionnalisation de surfaces polymères

Pour moduler des propriétés de surface, il est classique d'utiliser les traitements de surface. Ceux-ci vont permettre d'optimiser les interactions entre le matériau polymère et son environnement, en vue d'applications concrètes telles que la réduction du frottement d'un ski avec la neige (fartage) ou la diminution de la perméabilité à l'oxygène dans les emballages alimentaires. Les polyoléfines telles que le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP) ont d'excellentes propriétés de volume, sont bon marché et offrent une facilité de mise en œuvre. Cependant leur surface, plutôt inerte, n'est pas adaptée à certaines technologies telles que l'impression ou l'assemblage. Ces polymères doivent donc subir des traitements de surface pour améliorer ces propriétés¹¹.

De plus, les progrès en Science des Matériaux permettent d'imaginer la création de surfaces (qualifiées par certains « d'intelligentes »¹²), stimulables par le pH, la température, la lumière, etc... Par exemple, le matériau pourrait présenter une surface tantôt hydrophile, tantôt hydrophobe, conductrice ou isolante, adhésive ou non selon l'environnement.

Ces différentes raisons expliquent pourquoi le contrôle des propriétés de surface des polymères, en terme de fonctionnalité ou d'organisation, est un domaine en pleine expansion avec un champ d'application très large. Cette partie sera donc dédiée aux différentes méthodes retenues pour la fonctionnalisation de surfaces polymères, en insistant sur la méthode que nous avons choisi d'utiliser, **la ségrégation superficielle** (Figure I-6).

Les méthodes de fonctionnalisation par **traitement chimique ou physique** (Figure I-6) permettent de créer des surfaces comprenant des groupements fonctionnels de type acide carboxylique, alcool, amine, etc... Ensuite, ces surfaces sont généralement utilisées telles quelles ou servent de préparation au **greffage de chaînes polymères**, par des méthodes de « grafting from » ou « grafting onto ».

La **physiorption** peut aussi être une technique de modification de surface polymère, grâce à des interactions favorables entre les chaînes physisorbées et le substrat.

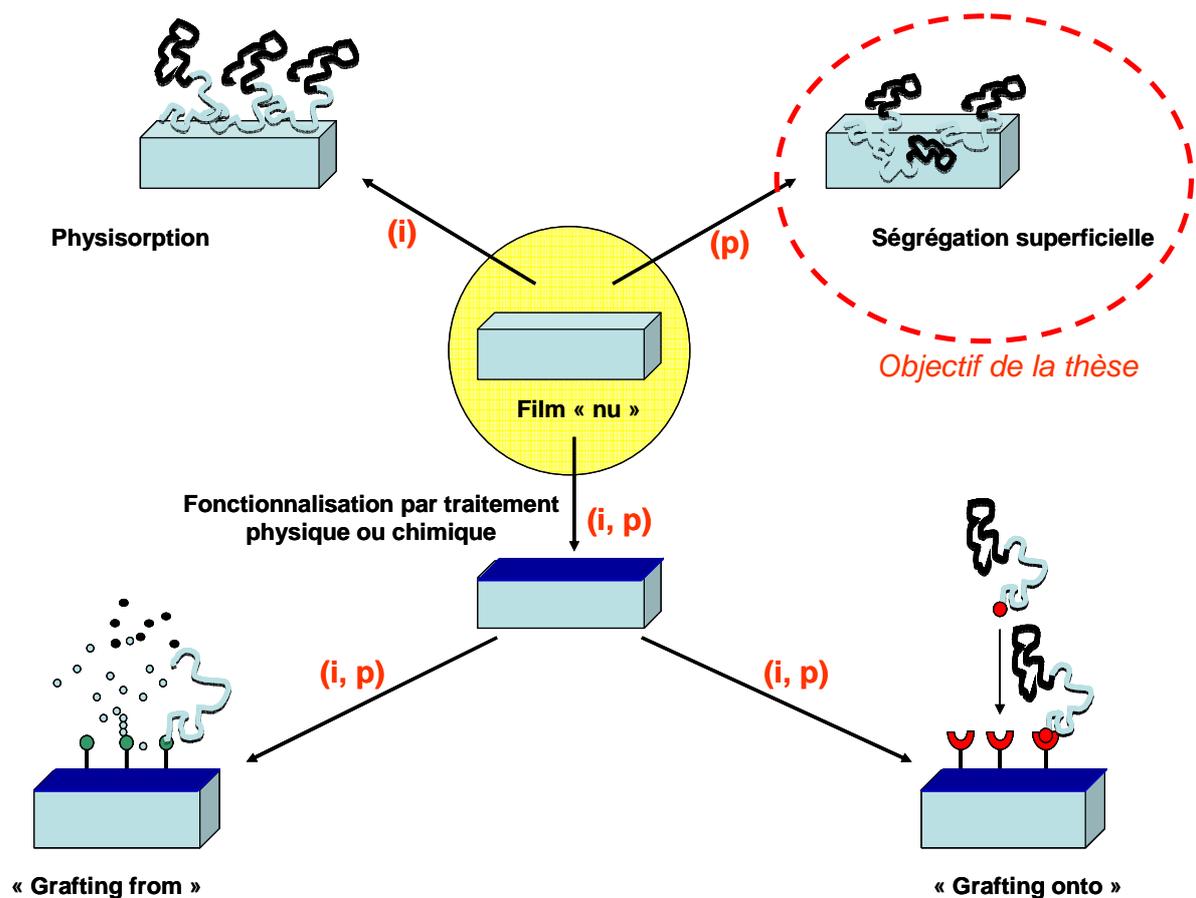


Figure I-6 : Techniques de modification de surfaces inorganiques (i) et polymères (p).

A. Fonctionnalisation par traitement physique ou chimique

Les techniques de fonctionnalisation de surface sont nombreuses mais ont toutes le même but : **contrôler la nature et le nombre de groupements chimiques à la surface** du matériau polymère. Si un matériau non adhérent est désiré, alors sa surface sera décorée avec des fonctions chimiques qui ne peuvent développer que de faibles interactions. Ces groupements (méthyle, fluor, etc...) contribuent à une diminution de l'énergie de surface. Au contraire, si un matériau hydrophile est souhaité, il sera modifié par l'incorporation de groupements de forte énergie de surface tels que les fonctions amine, alcool, acide, etc... Une liste non exhaustive des principales méthodes qui permettent d'obtenir ces fonctions superficielles est présentée dans le tableau I-1 ci-dessous, avec les références associées.

	Technique de modification de surface	Nature du traitement	Nature chimique du site créé en surface	Surface polymère traitée	Remarque
Traitements Physiques	Irradiation UV	Photons UV	Radicaux qui se transforment sous exposition à un gaz, fonctions oxygénées	PP ¹³ , PMMA ¹⁴ , PC ¹⁴ , PS ¹⁵	Possibilité de moduler la profondeur de traitement en faisant varier la longueur d'onde et le coefficient d'absorption ¹⁶
	Irradiation γ	Photons γ	Radicaux, Groupements peroxyde	PP ¹⁷ , PE-s-PP ¹⁸	Autorise le greffage « from » de polymère ¹⁸
	Traitement à l'ozone	O ₃	Fonctions ester ou peroxyde	PE ^{19, 20} , PET, PS, PP ²¹ , PMMA ²² , PPy ²³	Peut s'utiliser simultanément au traitement UV pour une plus grande efficacité ^{24, 25}
	Traitement Plasma	O ₂ ^{26, 27} , CF ₄ ²⁸ , CO ₂ ²⁹⁻³¹ , air ³² , N ₂ ^{30, 33, 34} , Ar ³⁵⁻³⁷	Radicaux, groupements amines, fluorés ou oxygénés	PCL ^{26, 37} , PET ²⁷ , PP ²⁹ , PTFE ^{33, 35} , PS ³⁰ , PE ³¹ , PMMA ³² , PLA ³⁴ , PVDF ³⁶	Peut entraîner la dégradation du matériau et des phénomènes de réticulation ²⁹
	Traitement à la flamme	Flamme de O ₂ et CO ₂	Fonctions oxygénées	PP ^{38, 39}	Simple et peu coûteux, mais peu de contrôle ⁴⁰
	Décharge corona	Décharge électrique	Fonctions oxygénées	PE ^{41, 42} , PP ⁴³	Simple et peu coûteuse, elle est utilisée commercialement pour améliorer les propriétés d'impression ou d'adhésion de polymères inertes ⁴⁴
	Traitement par faisceau d'électron	Faisceau d'électron	Radicaux, groupements oxygénés	PE ^{45, 46}	Possibilité de greffage « from » ⁴⁵ et « onto » ⁴⁶ de polymère
Traitement chimique	bain de trempage	H ₂ CrO ₃ /H ₂ SO ₄ ⁴⁷⁻⁵⁰ K ₂ MnO ₄ /H ₂ SO ₄ ⁵¹ HCl ³² NaOH ⁵² LiAlH ₄ /éther ⁵³ Diamine lithiée ⁵⁴⁻⁵⁷ Sodium/Toluène ⁵⁸ H ₂ SO ₄ ⁵⁹ NaOH/Méthanol/eau ⁶⁰ SAM ⁶¹	Fonctions oxygénées ^{32, 47-53, 60} , Amine ⁵⁴⁻⁵⁷ , Doubles liaisons ⁵⁸ , Sulfonate ⁵⁹	PP ^{48, 50} , PS ^{59, 60} PE ^{47, 49, 51} PMMA ^{32, 52-54} PET ⁵² , PVC ⁶² PU(s) ⁵⁵ PLA ⁵⁶ , Poly(acide lactique-co-glycolique) ⁵⁷ PTFE ⁵⁸	Méthode de choix pour la fonctionnalisation des matériaux poreux ⁶³ Les « self assembled monolayers » (SAM(s)) sont très souvent déposés sur un support inorganique comme l'or ⁶¹

Tableau I-1 : Principales méthodes de traitements physiques ou chimiques pour modifier la surface de matériaux polymères.

Les traitements dits « physiques » font intervenir soit un rayonnement ultra violet (UV) ou gamma (γ), soit un faisceau de matière tels que les plasmas, les ions ou les électrons.

Par exemple, il a été rapporté que le polypropylène exposé à un rayonnement UV en présence de benzophénone génère, à sa surface, des radicaux capables d'amorcer la polymérisation de N-vinylpyrrolidone¹³. Cette couche de poly(vinylpyrrolidone) (PVP) ainsi greffée, confère au PP des propriétés anti-bactériennes.

Le traitement physique le plus étudié à ce jour est l'irradiation par plasma. Un plasma décrit un état pour lequel la matière est sous forme de gaz, partiellement ionisé en particules chargées, en ions et en molécules neutres⁶⁴. On peut se servir de canons à plasma pour irradier une surface polymère et ainsi la fonctionnaliser. La nature des groupements fonctionnels créés à la surface peut varier en sélectionnant le gaz (argon, diazote, dioxygène, CF₄...), et certains paramètres techniques tels que le débit, la pression, le temps d'irradiation ou la puissance. De plus, l'utilisation d'un plasma de gaz inerte permet de créer des radicaux libres, à la surface du polymère, qui peuvent amorcer la polymérisation de monomères. Par exemple les surfaces de PTFE³⁵, de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)³⁶ ou de polycaprolactone (PCL)³⁷ ont pu être traitées par un plasma d'argon pour introduire des radicaux amorceurs de la polymérisation de l'acide acrylique.

Un traitement physique peut ainsi modifier l'extrême surface du matériau en l'absence de solvant, sans générer de sous-produits comme lors d'un traitement chimique. Néanmoins, il reste aujourd'hui beaucoup plus coûteux qu'un traitement chimique.

On entend par **traitement chimique** toute méthode impliquant un contact entre un liquide, plus ou moins réactif, et une surface. L'objectif est toujours le même : générer des groupements fonctionnels à la surface du matériau polymère. Le liquide en contact avec la surface sera capable de créer des greffons, de fonctionnalité plus ou moins contrôlée. Cette approche ne nécessite pas d'équipement particulier et peut être conduite dans n'importe quel laboratoire.

Le poly(méthacrylate de méthyle) est un polymère biocompatible qui entre dans la composition des lentilles de contact ou d'autres objets intracorporels. Ainsi, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études de fonctionnalisation en surface pour des applications dans le domaine biomédical. Par exemple, l'hydrolyse des groupements ester du PMMA en surface a déjà été réalisée en milieu acide³² ou basique⁵² pour créer des fonctions acide carboxylique⁶⁵. Un autre exemple montre que les fonctions ester superficielles du PMMA peuvent être réduites en groupements hydroxyle par traitement à l'hydruure d'alumino-lithium dans un bain d'éther⁵³. Enfin, l'aminolyse a été également étudiée : la réaction de la surface de PMMA avec des diamines lithiées⁵⁴ permet d'obtenir des fonctions pendantes NH₂ (Figure I-7).

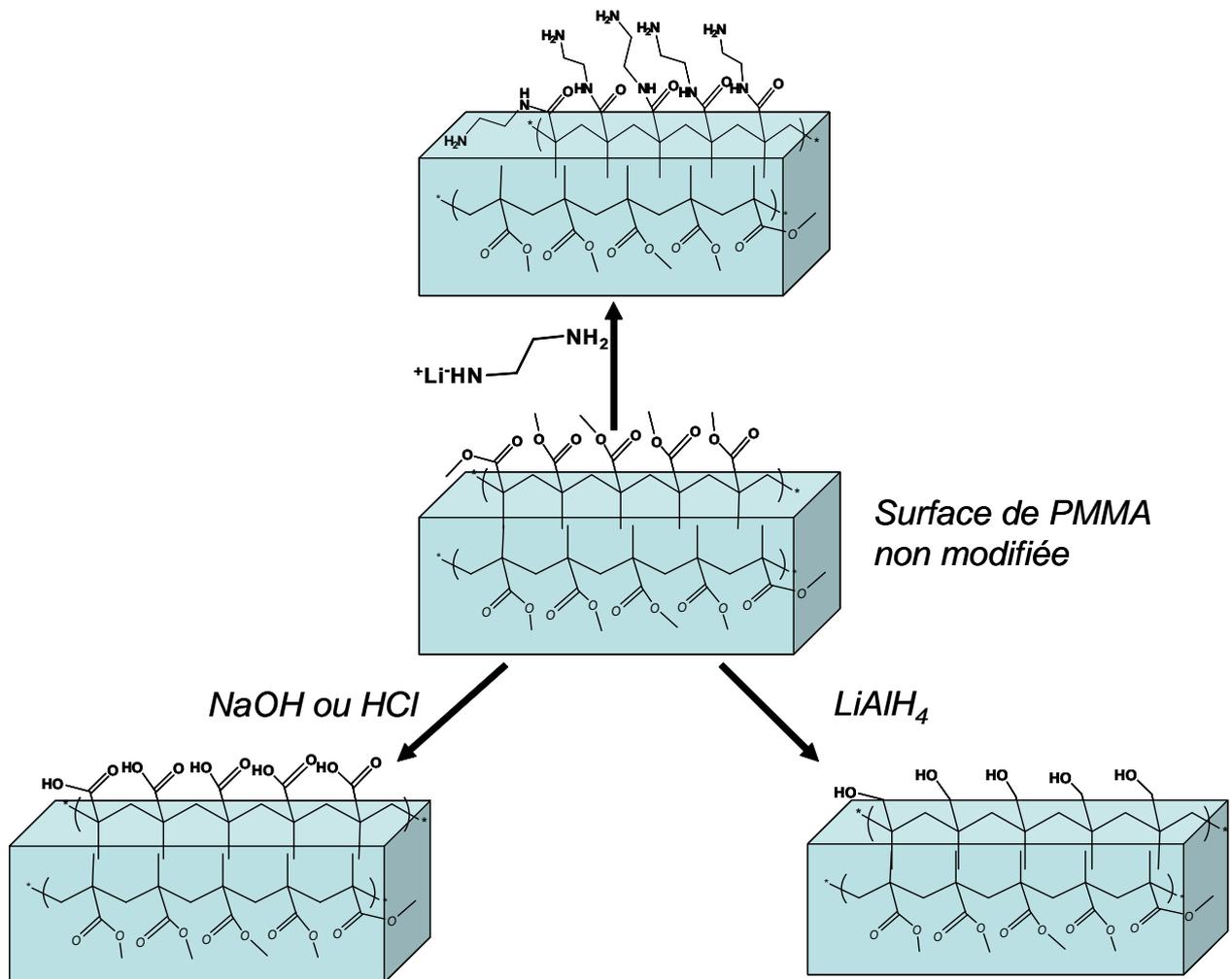


Figure I-7 : Exemple de modification chimique d'une surface de PMMA.

Un autre type de traitement chimique a également été développé, basé sur l'incorporation de molécules à l'intérieur d'une surface composée de chaînes polymères gonflées par un solvant. Par exemple, Debnath et al⁶⁶ incorporent du MMA et même du PMMA dans un matériau de PE gonflé par du xylène. Après le séchage du matériau la surface de PE est enrichie en fonctions polaires. Les auteurs ont observé une augmentation de l'adhésion entre ces films et une résine de PMMA, après traitement.

En dépit d'une grande variété de fonctions produites à la surface, les traitements chimiques ont quelques inconvénients, notamment un manque de maîtrise du nombre de fonctions greffées et des difficultés à reproduire les résultats. Il a même été démontré que des dégradations, surtout dans le cas des polymères amorphes, pouvaient se produire¹¹. Enfin, l'utilisation de grandes quantités de réactifs implique des problèmes d'hygiène et de sécurité.

B. Greffage de polymères

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons recensé certains travaux qui définissent des protocoles expérimentaux pour créer des groupes fonctionnels en surface. Mais ce qui nous intéresse le plus concerne **la modification des surfaces polymères par l'introduction d'autres chaînes polymères de nature chimique différente**. Le greffage de ces chaînes ne peut se faire que si **un point d'accroche** existe : une **fonction chimique préalablement créée** par une modification chimique ou physique.

Nous avons recensé 3 méthodologies pour créer une « couche » de polymère :

- La **physisorption**⁶⁷, procédé réversible dans lequel il y a adsorption d'un polymère sur une surface, grâce à de très fortes interactions. Il est à noter que dans ce cas aucune liaison covalente ne se forme. Cette méthode ne sera pas décrite dans ce manuscrit car elle concerne davantage la fonctionnalisation de surfaces inorganiques,

- la méthode appelée « **grafting onto** » que l'on traduit par « greffé sur » (*dans la suite du document, nous utiliserons le terme anglais*). Un polymère fonctionnalisé, **préalablement synthétisé**, vient se lier par réaction chimique avec la fonction antagoniste de la surface. Les groupements (en rouge Figure I-8) peuvent générer une liaison covalente qui permet de fixer de manière durable la chaîne à la surface.

- la méthode « **grafting from** » qui se traduit par « greffé à partir de ». Une **fonction** (bille verte Figure I-8) **capable d'amorcer une polymérisation**, est liée à la surface ; elle constituera le site d'amorçage de la chaîne, qui se construira selon les étapes classiques de propagation, terminaisons et transferts.

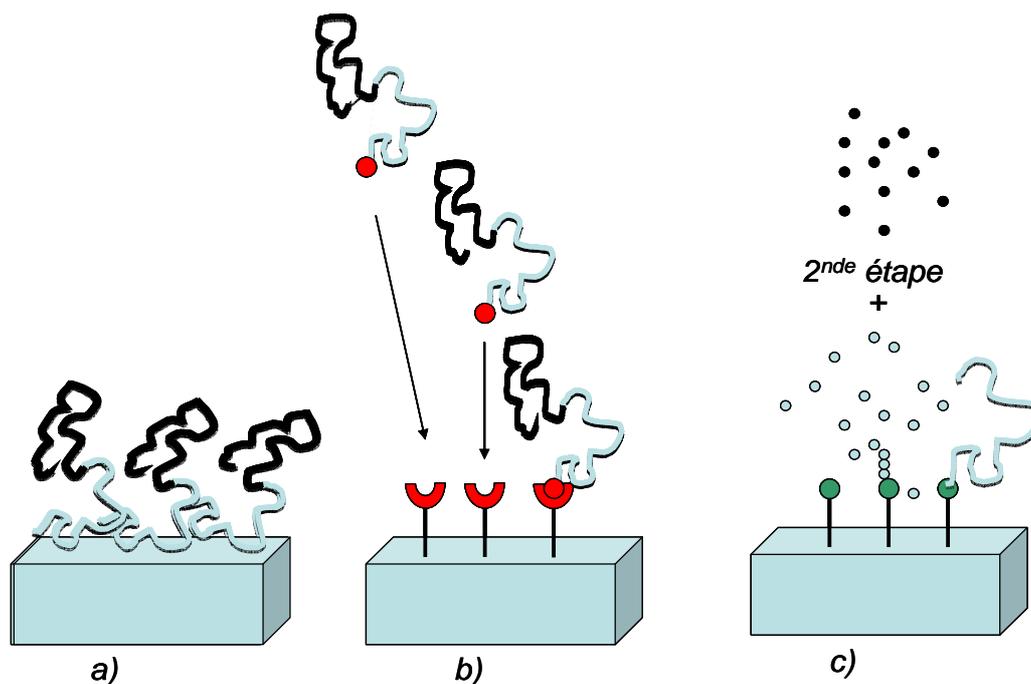


Figure I-8 : Physisorption (a) ; "Grafting onto" (b) ; "Grafting from" (c).

1. « Grafting onto »

La méthode de « **grafting onto** » consiste à attacher sur une surface une chaîne polymère préalablement synthétisée et fonctionnalisée en bout de chaîne. Les chaînes greffées peuvent donc être élaborées par n'importe quelle méthode de polymérisation vivante ou contrôlée qui garantit une maîtrise de la fonctionnalité et de la composition chimique dans le cas de copolymères, et qui garantit une dispersité proche de 1. Si nombre d'études décrivent le greffage de polymère sur une surface inorganique⁶⁸, peu d'exemples concernent la synthèse de couche de polymères au contact de surfaces polymères.

Le premier concerne les travaux de Bergbreiter *et al* : sur une surface de PE⁶⁹ ou de PP⁵⁰ préalablement oxydée, est attaché par amidification un poly(acrylate de tertio-butyle) (PtBA) α,ω -diamine. La déprotection de celui-ci permet d'obtenir des chaînes de PAA. Si cette méthode conduit à un greffage de faible densité, la répétition du cycle attachement-déprotection (Figure I-9) conduit à une surface de haute densité de greffage.

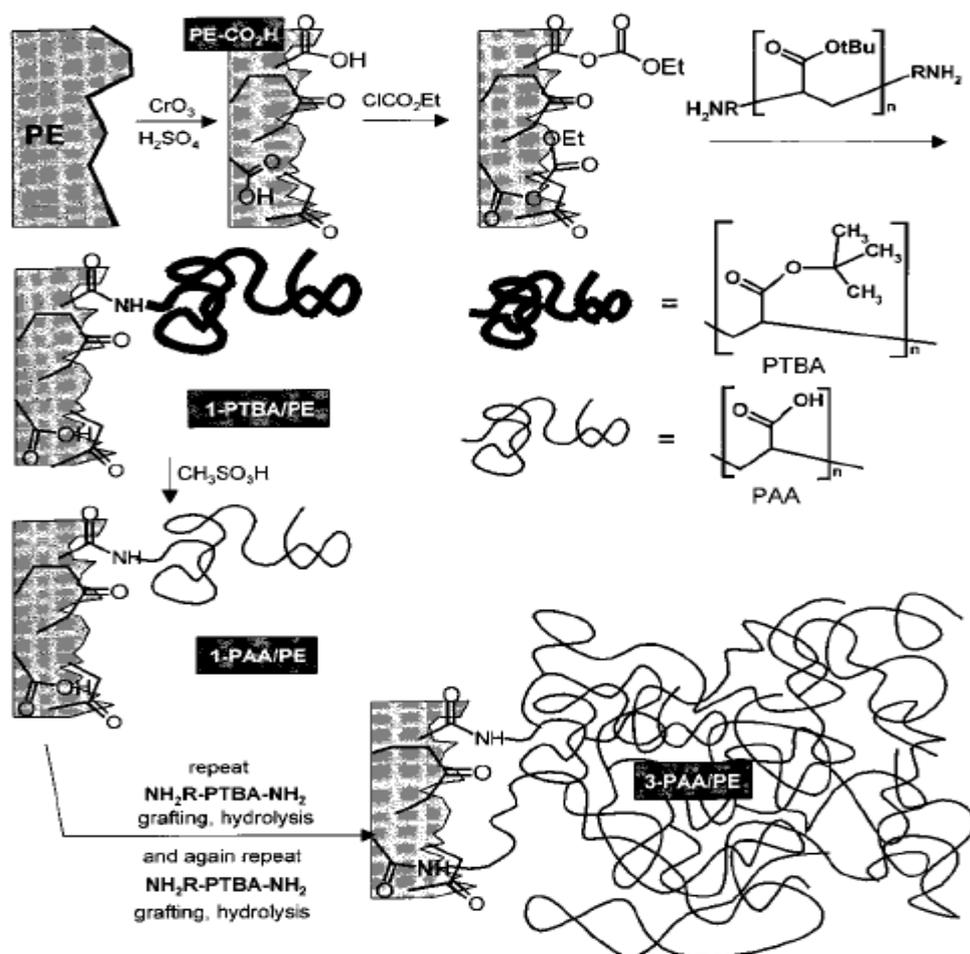


Figure I-9 : Greffage de PAA sur PE⁶⁹.

Han *et al*⁷⁰ ont rapporté le greffage de chaînes de POE sur la surface de billes de polyuréthane (PU). Celles-ci ont tout d'abord été fonctionnalisées avec des groupements diisocyanate, réaction catalysée par l'octanoate d'étain. Dans une seconde étape, les chaînes POE-OH sont attachées par formation d'une jonction uréthane.

En 2003, Gilbert⁷¹ a utilisé la polymérisation radicalaire contrôlée pour créer des particules chevelues. Dans ce cas, des latex de polystyrène porteurs de fonctions amine offrent des points d'ancrage à des chaînes de poly(N-acryloylmorpholine) préalablement synthétisées et terminées par des fonctions acide carboxylique.

Enfin, des chaînes de POE ont été greffées par Kishida *et al*⁷² sur des membranes de cellulose dans le but d'étudier les interactions avec des protéines. L'attachement se fait par réaction d'estérification, catalysée par une carbodiimine, entre les chaînes de POE terminées par une fonction acide et la fonction hydroxyle de la surface de cellulose.

La technique de « grafting onto » a pour limitation le fait qu'à partir d'une certaine densité de greffage, il est difficile pour les chaînes libres d'atteindre les points d'ancrage de la surface. C'est pourquoi les films obtenus présentent généralement une **basse densité de greffage** et une **faible épaisseur**. Pour obtenir des films de plus grande épaisseur et de densité plus importante, il est préférable d'utiliser la technique « grafting from ».

2. « Grafting from »

La méthode « grafting from » consiste à immobiliser un amorceur sur la surface puis à déclencher une polymérisation à partir de celui-ci. En 1994, Sugawara et Matsuda⁷³ ont montré qu'il est possible de polymériser du styrène, à partir d'une surface de poly(alcool vinylique) (PVA), par un processus radicalaire classique. La synthèse se déroule en trois étapes :

- des groupements amine sont introduits à la surface du PVA par fixation photochimique de poly(allylamine),
- un amorceur radicalaire carboxylé est accroché à la surface par amidification,
- la polymérisation du styrène est accomplie dans le benzène à 60°C pendant 4 heures.

Cette technique permet en outre le « patterning » de la surface de PVA par juxtaposition d'un masque durant la phase de réaction photochimique.

Une autre étude a montré que des particules cœur-écorce peuvent être synthétisées par photopolymérisation de l'acide acrylique, à partir de particules de PS dont la surface contient des molécules de photo-amorceurs⁷⁴. La photopolymérisation se déroule dans ce cas par irradiation UV à 25°C. Afin de déterminer le nombre d'unités monomères qui constituent les chaînes de PAA, le site qui amorce est doté d'une fonction ester susceptible d'être rompue en milieu basique fort.

Ce concept a été repris par de nombreux chercheurs dans le but de connaître la masse molaire et la dispersité des chaînes greffées afin d'affiner les conditions expérimentales⁷⁵ (Figure I-10).

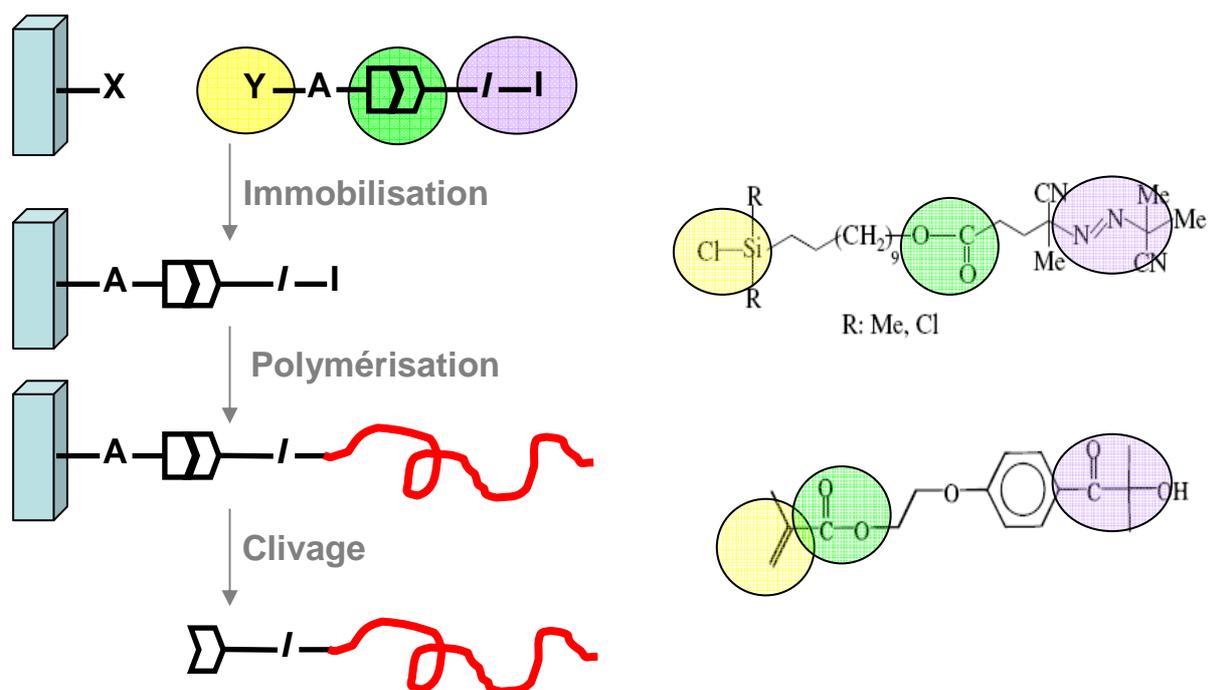


Figure I-10 : Amorceur trifonctionnel dans un processus « grafting from »^{74, 75} : fonctions **ancree**, **clivable** et **amorçante**.

Dans le but de mieux maîtriser les paramètres masse molaire, densité, dispersité, etc..., la polymérisation radicalaire contrôlée a été adaptée aux surfaces⁷⁶. Les trois grandes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée ; **NMP**⁷⁷ (nitroxide-mediated polymerization), **RAFT**⁷⁸ (reversible addition-fragmentation transfer) et **ATRP**^{79, 80} (atom transfer radical polymerization) ont été adaptées au concept de croissance des chaînes à partir de surfaces. Sans rentrer dans les mécanismes mis en jeu dans ces polymérisations, je rappelle que ces techniques sont toutes les trois basées sur un équilibre entre chaînes dormantes et chaînes actives, ce qui permet de maîtriser les étapes élémentaires, notamment de limiter les réactions de transfert et de terminaison irréversible pendant la propagation.

On notera les travaux de Matsuda *et al*⁸¹, qui décrivent l'élaboration d'un film de PS réticulé, fonctionnalisé avec des groupements dithiocarbamate, à partir desquels il est possible de faire croître des chaînes de poly(diméthylacrylamide) par RAFT.

En 2007, Saez *et al*⁸² ont publié des travaux sur la polymérisation par ATRP, d'un monomère cristal-liquide à partir de fibres de cellulose. De même, Alem *et al*⁸³ ont proposé de fonctionnaliser la surface de PET avec un amorceur bromé pour polymériser par ATRP l'acrylamide de N-isopropyle (NIPAM).

Enfin, il a été montré qu'un film de polyacrylate modifié avec des groupes nitroxydes sur chaque monomère, amorce la polymérisation du styrène⁸⁴ (Figure I-11).

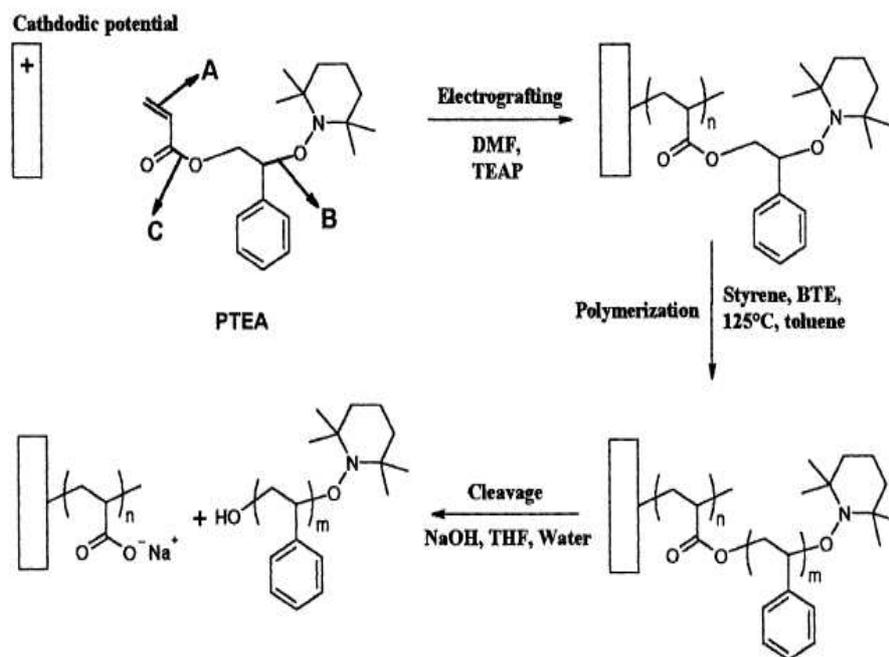


Figure I-11 : Mode opératoire mis en place par Jérôme *et al*⁸⁴.

Kawaguchi *et al*⁸⁵ ont synthétisé du poly(NIPAM) à partir de particules de PS, grâce à une molécule photo-**iniferte**r capable d'amorcer (**initiator**), de contrôler (**transfer**) et de terminer (**terminaison**) la chaîne.

La synthèse de brosses de polymère a également pu être réalisée par polymérisation anionique et cationique⁸⁶, mais la plupart de ces études traitent de greffage sur support inorganique ou sur monocouche de molécules organiques préalablement déposées sur support inorganique. Ce sont des polymérisations en chaîne, propagées par un ion et stabilisées par un contre-ion. Le contrôle de l'épaisseur des couches, de la structure, etc... est obtenu lorsque les conditions de polymérisation vivante sont atteintes.

Willson *et al*⁸⁷ ont proposé de polymériser, à partir d'une surface de polystyrène recouverte de sels de sulfonium, un éther vinylique. Dans ce cas, la polymérisation cationique a lieu dans une chambre sous vide remplie de monomère à l'état de gaz, le sel d'onium amorçant la polymérisation à partir de la surface.

Il a été rapporté que des membranes poreuses de PP⁸⁸ et de PTFE⁸⁹ ont été préalablement traitées pour ancrer des fonctions amine en surface capables d'amorcer la polymérisation anionique par ouverture de cycle de N-carboxyanhydrides (NCA). Les membranes ainsi modifiées sont stimulables au pH, et le changement de structure peut créer une propriété barrière réversible (Figure I-12).

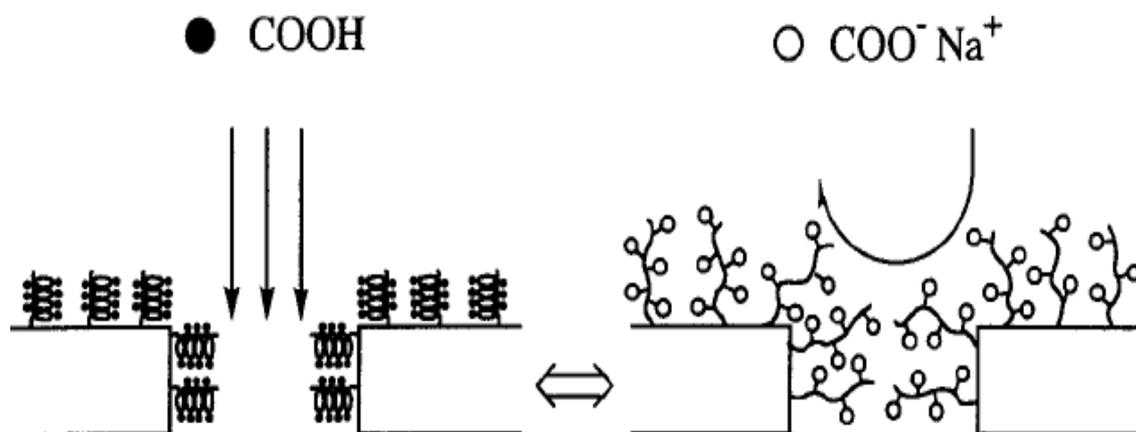


Figure I-12 : Membrane de poly(acide glutamique) (PGA)⁸⁹ sensible au pH ; à gauche conformation hélicoïdale, l'eau à pH acide peut passer ; à droite conformation chaîne libre, l'eau à pH basique ne traverse pas.

La polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (Ring Opening Metathesis Polymerization **ROMP**) a également été utilisée pour réaliser du « grafting from »⁹⁰. Par exemple, les doubles liaisons pendantes présentes à la surface de particules de polystyrène réticulées par du divinylbenzène, peuvent jouer le rôle de sites amorceurs de la ROMP du norbornène⁹¹ en présence d'un catalyseur au ruthénium (Figure I-13).

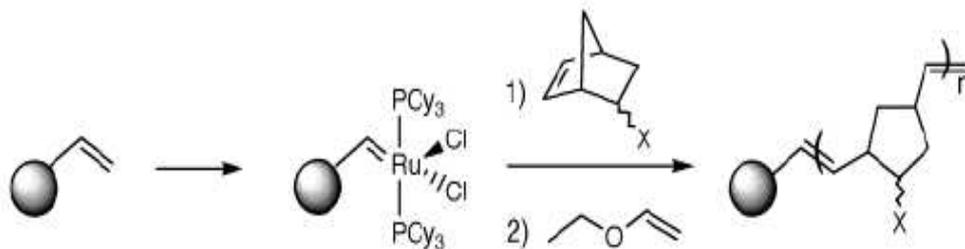


Figure I-13 : Schéma de synthèse proposé par Roberts *et al*⁹¹.

Même si les techniques de polymérisations contrôlées ont été adaptées à la croissance de chaînes macromoléculaires à partir des surfaces, le « grafting onto » permet toujours une meilleure maîtrise de la masse molaire et de la dispersité des chaînes greffées. Néanmoins, la technique de « grafting from » permet d'atteindre une densité de greffage plus élevée.

La grande majorité des processus qui permettent de créer irréversiblement des couches de polymères à la surface de tout substrat notamment polymère, consiste à utiliser les méthodes de physisorption, de greffage « from » ou « onto ». Mais il existe une alternative basée sur la ségrégation superficielle.

C. Ségrégation superficielle

La ségrégation superficielle est un phénomène thermodynamique qui permet aux composants d'un mélange (qui constitue un matériau), de se réorganiser par migration pour réduire l'énergie libre de surface. Ce phénomène peut s'appliquer aux mélanges polymères pour fonctionnaliser une surface par des groupements chimiques ou même pour augmenter la concentration, en surface, de chaînes polymères de natures différentes de celles du volume.

Par exemple il a été montré que le mélange d'un homopolymère et de son homologue fonctionnalisé en bout de chaîne par un groupement fluor peut générer, après ségrégation, un enrichissement de la surface en atome de fluor⁹². De même, différents systèmes associant un copolymère à bloc et un polymère de même nature que l'un des blocs ou un mélange d'homopolymères de natures chimiques différentes, peuvent donner lieu à une migration préférentielle d'un de ces composants aux interfaces (Figure I-14).

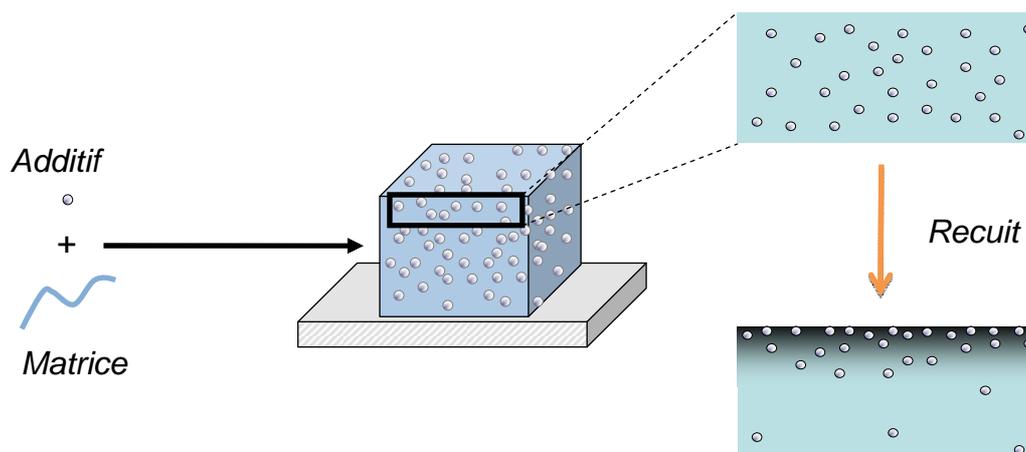


Figure I-14 : Phénomène de ségrégation superficielle d'un additif dans une matrice polymère.

Bien que ce phénomène soit **spontané**, sa durée de mise en œuvre peut être importante et la plupart des études spécifient la nécessité d'imposer un recuit à température élevée pour augmenter la vitesse de migration. Lorsqu'il est impossible de traiter thermiquement le matériau, par crainte d'une dégradation de celui-ci, il est alors indispensable de contrôler la ségrégation superficielle au moment de l'étape de formation du matériau, en jouant notamment sur la nature du solvant⁹³. Dans ce cas, ce sont la viscosité, la mobilité des chaînes et la vitesse d'évaporation du solvant pendant le dépôt, qui seront les paramètres critiques.

Chapitre I : Bibliographie

La ségrégation de surface est contrôlée par un équilibre entre :

- le gain d'énergie associé à la diminution de la tension de surface, et
- le coût énergétique de l'extraction du composant qui migre du volume vers la surface.

Cet équilibre est décrit dans l'équation ci-dessous⁹⁴ :

$$d(n_1 \mu_1) + d(n_2 \mu_2) = -A d\gamma = A(\gamma_1 - \gamma_2) d\phi_{s,f}$$

Les deux termes $d(n_i \mu_i)$ mettent en évidence la perte d'énergie provenant de l'extraction d'un des constituants du volume, par ségrégation de surface. Les indices **1** et **2** désignent les constituants d'un mélange (qu'il s'agisse de deux homopolymères, d'un copolymère constitué d'un bloc 1 et d'un bloc 2, ou d'un homopolymère 1 avec un groupement fonctionnel 2). « **n** » est le nombre de mole et le potentiel chimique est exprimé par « **μ** ». Le coté droit de l'équation représente le changement de l'énergie libre interfaciale qui se produit pour une surface d'aire « **A** » quand la concentration de groupes fonctionnels change « **$d\phi_{s,f}$** », **γ** désignant la tension de surface.

Cette équation traduit le fait que la force motrice de la ségrégation de surface est proportionnelle au terme $A(\gamma_p - \gamma_f)$. Quand ce terme est positif, le groupement fonctionnel, qui possède alors la tension de surface la plus basse, migre vers l'extrême surface. A l'inverse, un terme négatif traduit son enfouissement, dans le volume.

De nombreux modèles théoriques⁹⁵⁻⁹⁹ ont été rapportés dans la littérature pour essayer d'anticiper le phénomène de ségrégation de surface. Le but de ce travail de thèse n'a pas été de vérifier la validité de certains modèles, ni d'en proposer de nouveaux, nous avons seulement considéré l'importance de la différence entre γ_1 et γ_2 , qui est un critère fondamental à la ségrégation et qui a justifié nos choix quant aux structures polymères retenues.

Nous avons considéré les principaux travaux décrits dans la littérature pour nous aider à mieux comprendre quels paramètres moléculaires ou techniques il convient de contrôler pour maîtriser le phénomène de ségrégation superficielle. Trois systèmes nous ont paru pertinents (Figure I-15) :

- le premier décrit les mélanges d'homopolymères de natures chimiques différentes,
- le second concerne les mélanges d'homopolymères dont l'un diffère de l'autre par la présence d'un groupe fonctionnel ou par une architecture plus complexe,
- le dernier évoque les mélanges associant un copolymère.

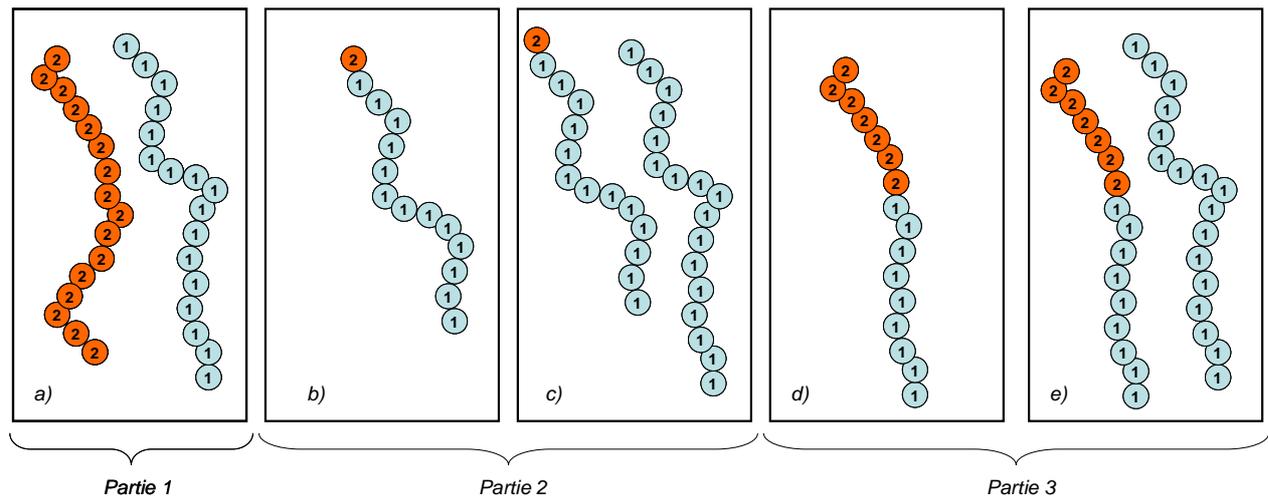


Figure I-15 : Les différents systèmes polymères qui subissent une migration ; la ségrégation superficielle (a), (c), (e), ou une orientation à la surface (b) et (d). Nous employons le terme *orientation de surface* quand le matériau est composé d'une seule espèce.

1. Mélange d'homopolymères de nature chimique différente

Dans le cas de mélanges d'homopolymères A et B, c'est la **différence d'énergie de surface entre les structures chimiques** qui induit le phénomène de ségrégation.

Un des systèmes les plus étudiés concerne un mélange de PS et de poly(éther méthylvinyle) (PVME)¹⁰⁰⁻¹⁰⁶, deux homopolymères miscibles et donc sans séparation de phase. Les auteurs prouvent grâce à des analyses XPS que la surface d'un mélange de PS/PVME est largement enrichie en PVME. Ceci est lié au fait que le PS, présente une tension de surface supérieure au PVME, **donc ce dernier migre en surface pour réduire l'énergie libre de surface du matériau**. Certains auteurs ont montré que ce phénomène est d'autant plus fort que la masse molaire du PS est grande (pour une masse molaire de PVME constante)¹⁰⁷. *Nous reviendrons sur ce point au prochain paragraphe.*

Le phénomène de ségrégation de surface est également présent dans le cas de mélanges incompatibles. Une étude a montré qu'un film de PS et PMMA¹⁰⁸ de composition massique (30/70) et d'épaisseur 25 μm ne montre pas, en AFM, d'organisation superficielle notable et l'analyse XPS révèle une composition superficielle de 92% en unité PS. Ceci prouve qu'une couche s'est formée en surface, par ségrégation préférentielle du PS, dont l'unité monomère a une énergie de surface inférieure à celle du PMMA. Pour un film d'épaisseur moindre (100 nm), la caractérisation par AFM montre une séparation de phase en

surface mais également un enrichissement en PS. *Nous reviendrons sur l'influence de l'épaisseur du film sur la morphologie en surface au chapitre V.*

En 1998, le même groupe¹⁰⁹ démontre un effet inverse, c'est-à-dire la ségrégation du PMMA à la surface d'un mélange PS/PMMA. Ceci s'explique par le fait que les masses molaires des chaînes de PMMA sont bien plus faibles que celle du PS. Pour une matrice de PS de masse molaire 1450kg/mol, les auteurs observent la migration préférentielle des chaînes de PMMA en raison d'une plus grande mobilité liée à une masse molaire bien plus faible. La valeur de 144kg/mol, dans ce système, a été déterminée comme valeur critique : au-delà, c'est la différence d'énergie de surface qui règle la migration. En dessous, le paramètre masse molaire est prépondérant.

En 2000, Shoichet *et al*¹¹⁰ ont étudié un mélange de PS et de poly(éther trifluorovinyle). La ségrégation de surface du second polymère a été démontrée et est gouvernée par le squelette fluoré. Des mesures de mouillabilité tendent à prouver que la matrice est plutôt hydrophile, en raison de la contribution de la fonction éther, amenée vers la surface par les groupes trifluoro.

D'autres études concernant des mélanges binaires comme le PVC/PMMA¹¹¹, PS/POE¹¹², PC/PDMS¹¹³, poly(méthacrylate de perfluoroéthyle)/poly(méthacrylate de n-alkyle)¹¹⁴, poly(acrylate-d'éthyle)/poly(fluorovinylidène)¹¹⁵, PS/poly(méthacrylate de butyle)¹¹⁶ et le poly(ϵ -caprolactone)/PVC¹¹⁷ ont toutes montré la ségrégation superficielle du composant ayant la tension de surface la plus basse.

2. Du mélange d'homopolymères de même nature chimique avec fonction terminale différente...

Une étude de Koberstein *et al*⁹² illustre bien le phénomène de migration superficielle en s'appuyant sur l'analyse, par réflectivité des neutrons et spectroscopie de photoélectrons (XPS), de films de polystyrène sur supports de silice (SiO₂). Trois familles de polystyrène ont été synthétisées par polymérisation anionique vivante. La fonctionnalité des chaînes a également été contrôlée : certaines possèdent un atome de fluor (PS-F), d'autres une fonction acide carboxylique (PS-COOH), et les chaînes de référence ne possèdent aucune extrémité

remarquable. De plus, les deux unités monomères se trouvant à côté du bout de chaîne sont deutérées, ce qui permet le suivi par réflectivité des neutrons.

Des films de chacun des polymères sont réalisées, recuits, et analysés. Un recuit de douze heures à 110°C permet aux fonctions fluorées du PS-F de se concentrer à la surface et de dépeupler l'interface polymère/silice. A l'inverse, les fonctions acide carboxylique sont concentrées à l'interface polymère/silice et sont repoussées de l'interface air/polymère. Quant au polymère non fonctionnel, les auteurs montrent qu'il est présent aux deux interfaces.

Cette étude met en exergue le fait que la réduction de la tension interfaciale est le paramètre déterminant qui gouverne la migration des composants. La surface de SiO₂, plutôt hydrophile, attire les fonctions hydrophiles acide carboxylique. A l'inverse, l'air, considéré comme un environnement plutôt hydrophobe, attire les groupements fluorés hydrophobes.

a. L'importance de l'environnement

L'influence de la nature de l'interface a été prouvée^{118, 119} en analysant la migration de polymères fluorés dans différents environnements. A l'interface air/polymère, les atomes de fluor sont massivement présents, mais, lorsque l'on traite le film dans de l'eau bouillante, les atomes de fluor dépeuplent la surface et vont s'enterrer dans le volume, dans le but de réduire la tension interfaciale.

Ces résultats, obtenus pour les films composés d'un seul polymère, ont été vérifiés dans le cas de mélanges. Par exemple, en mélangeant un PS terminé par une fonction fluor avec une matrice de polystyrène (par nature non fluorée)¹²⁰⁻¹²⁴, on retrouve un comportement similaire, à savoir un enrichissement de la surface en fluor (Figure I-16). De même pour un PS terminé par un acide carboxylique mélangé à une matrice de PS non fonctionnalisés, les auteurs¹²⁰ obtiennent un appauvrissement de la surface en PS-COOH (Figure I-16).

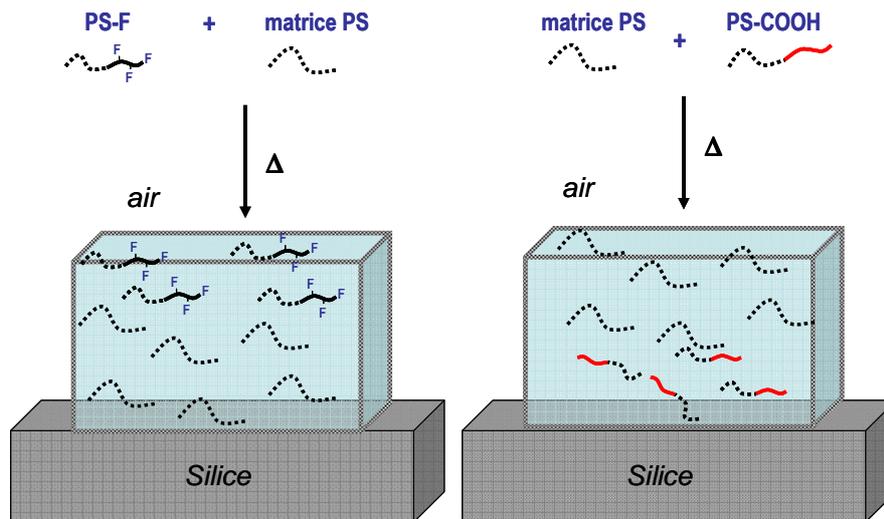


Figure I-16 : Migration interfaciale du PS-F et du PS-COOH (références^{120, 121, 123, 124}).

b. L'influence de la structure chimique et de la masse molaire

En 1996, Mayes *et al*¹²⁵ ont synthétisés des polystyrènes protonés et deutérés (d-PS) de masses molaires diverses. Ils ont également joué avec la présence de groupements fluorés (Tableau I-2).

Echantillon	Composition	M _n (g/mol)	I _p
1	PS	392 000	1,02
2	d-PS	7 540	1,57
3	d-PS	269 000	1,12
4	PS-F	6 310	1,16
5	d-PS-F	7 230	1,26

Tableau I-2 : Polystyrènes synthétisés par Mayes et al¹²⁵.

Les analyses par diffraction des neutrons de films composés de mélanges particuliers, ont identifié des paramètres importants qui influent sur la ségrégation en surface :

- en associant **1** et **2**, l'augmentation de la concentration en deutérium indique que les chaînes de faible masse molaire ont tendance à migrer vers la surface^{126,127}. Les auteurs expliquent cela par le fait que **la tension superficielle décroît avec la masse molaire** selon l'équation :

$$\gamma = \gamma_{\infty} - \frac{k_e}{M_n^{2/3}}$$

où γ_{∞} est la tension de surface d'une chaîne de masse molaire infinie et k_e une constante.

Chapitre I : Bibliographie

La deuxième raison de cette migration vient de l'isotopie du mélange, il a été démontré dans des études précédentes que dans un mélange de polymères (de PS¹²⁸⁻¹³⁰ ou de PMMA¹³¹) protoné et deutéré, un traitement thermique induit un **enrichissement de la surface en polymère deutéré**.

Russell et al¹³² ont observé l'influence de ces deux paramètres en mélangeant un PS deutéré avec une matrice de PS non deutéré. Il existe une certaine « masse équivalente » (en rouge sur le tableau I-3) entre les deux composants du mélange pour laquelle la composition chimique de la surface est équivalente à celle du volume. Si la masse du polymère protoné est plus faible que cette « masse équivalente » alors la surface sera enrichie en PS protoné. A l'inverse si la masse du polymère protoné est plus forte que cette « masse équivalente » alors la surface sera enrichie en PS deutéré

<i>DPn d-PS</i>	<i>DPn PS</i>	Φ_v^a	Φ_s^b
4808	112	0,26	0,06
	291	0,27	0,18
	500	0,26	0,26
	923	0,24	0,34

Tableau I-3 : Expériences de Russell et al¹³². Fraction volumique de d-PS dans le volume du mélange (a). Fraction volumique de d-PS à la surface du film (b).

- De plus, l'analyse par diffraction des neutrons du mélange **1-5** montre une migration très importante du polystyrène fluoré.

- Enfin le mélange **3-4** montre lui aussi une migration très importante du polystyrène fluoré (Figure I-17).

Ces deux derniers points montrent que la ségrégation superficielle induite par le groupement fonctionnel fluoré est beaucoup plus importante que celle liée au facteur isotopique.

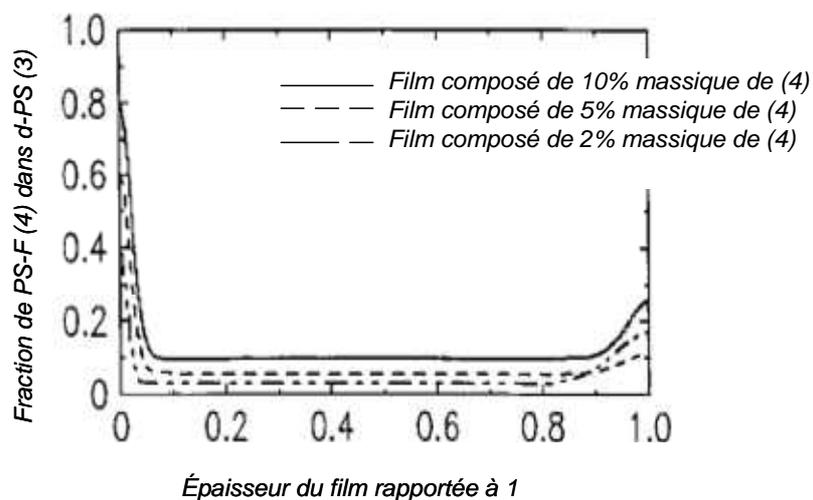


Figure I-17 : Profil de concentration en polymère deutéré du mélange 3-4.

Cette étude traduit également **l'importance du paramètre épaisseur du film** ; si le film est très fin (c'est-à-dire environ 2 fois le rayon de giration du polymère), la ségrégation de surface est, pour un même mélange, moins importante. En effet, la proximité des deux interfaces provoque un recouvrement des gradients de concentration, ce qui perturbe la migration¹³³.

c. Deux fonctions en bout de chaîne

Une autre étude remarquable sur les films composés du mélange PS-F/PS a été publiée par Koberstein et al¹³⁴ en 2003 : les auteurs comparent un modèle de prédiction avec des analyses XPS de leurs films. Des mélanges de PS de différentes masses molaires, fonctionnalisés par un et deux groupements fluorés, avec des polystyrènes non fonctionnalisés commerciaux, ont été étudiés. Les résultats confirment **l'influence de la masse molaire des composants du mélange**, sur la capacité des chaînes à migrer. En effet, les analyses XPS montrent que la quantité de fluor en surface est plus importante, pour un mélange associant un PS-F de masse molaire 17kg/mol à une matrice de PS de 35kg/mol, que pour un mélange analogue mais constitué de chaînes de PS-F de masse molaire égale 35kg/mol dans la même matrice. Ceci est également expliqué par le fait que le nombre total de fluor dans le mélange est supérieur dans le premier cas, en raison d'une plus grande concentration de bouts de chaîne.

Cette étude a également montré l'influence de la masse molaire de la matrice de PS. Une masse molaire critique de 130kg/mol a été déterminée, pour laquelle la quantité de fluor en surface est maximale. Au-delà de cette valeur, une légère diminution est trouvée, ce qui n'est pas en accord avec les modèles déjà évoqués⁹⁵⁻⁹⁹. En effet, une telle évolution n'est pas prévue, étant donné qu'il est attendu une diminution de l'entropie lorsque la masse molaire de la matrice est grande, ce qui favorise la ségrégation.

Enfin les auteurs démontrent que la ségrégation de surface est plus efficace pour un PS qui contient deux groupements fluorés en bout de chaîne, en comparaison avec une mono-fonctionnalisation.

Un modèle a ensuite été proposé¹³⁵ afin de mieux comprendre l'influence d'une seconde fonction positionnée de manière aléatoire sur le squelette. **D'après ce modèle, la ségrégation de surface semble plus efficace pour un polymère fonctionnalisé par deux groupements attracteurs en fin de chaîne, que par un seul, en raison de la multiplicité des groupements. Ceci pose la question de l'intérêt d'utiliser un copolymère à bloc, qui par sa nature, possède n groupements (n étant le DPn).**

Dans le même ordre d'idée, Narrainen¹³⁶ montre en 2006 la ségrégation préférentielle de PS-COOH à la surface d'une matrice de PS quand les films sont immergés dans du glycérol à 150°C. Il confirme aussi que la migration en surface est plus efficace pour un PS fonctionnalisé par deux fonctions acide carboxylique que pour un PS mono-fonctionnel.

d. L'influence de l'architecture de la chaîne

C'est l'analyse d'un mélange binaire de PE¹³⁷, plus ou moins ramifié, qui a contribué à découvrir **un autre paramètre influençant la ségrégation en surface : l'entropie de conformation**, liée à la présence de points de ramification dans un polymère hyperbranché, en peigne ou en étoile. Dans cette étude, Scheffold *et al* ont montré qu'un taux de branchement élevé dans un polyéthylène favorise la migration.

Foster *et al* démontrent également la capacité d'étoiles de PS à six¹³⁸ et neuf¹³⁹ branches dans un mélange avec un PS linéaire (Figure I-18), à migrer à la surface du film.

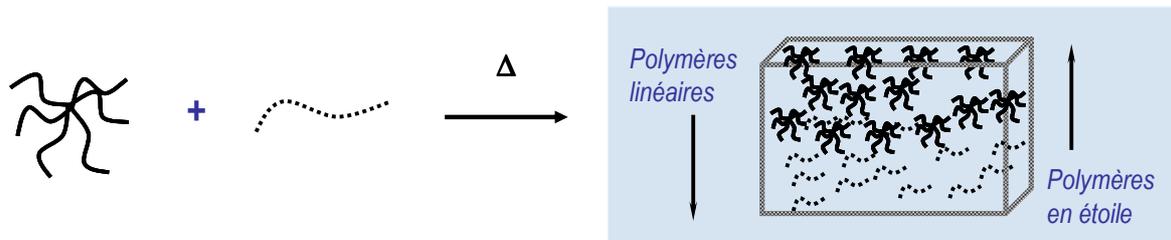


Figure I-18 : Ségrégation superficielle en fonction de l'architecture pour un même polymère.

Il a également été prouvé que des films issus de mélanges associant PS linéaire et PS ramifié présentent une surface enrichie en structure ramifiée¹⁴⁰.

Des modèles théoriques ont été mis en place pour prédire et modéliser ce phénomène¹⁴¹⁻¹⁴⁴, l'explication principale étant la migration préférentielle des bouts de chaînes, en plus grand nombre dans une étoile ou un ramifié, que dans un linéaire.

e. Les études concernant les autres polymères

Afin de jouer avec des larges gammes de tension superficielle et d'en ajuster les différentes valeurs, des travaux ont porté sur les chaînes de PDMS¹⁴⁵, connues pour afficher des valeurs de tension de surface faibles, décorées en bout de chaînes par des groupes polaires, alcool, amine, ou non polaires, méthyle^{146, 147}. Ces études démontrent que si la tension de surface de l'unité monomère est plus grande que celle du groupement en position terminale, comme dans le cas d'un PDMS-CH₃, alors la surface sera enrichie en groupement fonctionnel méthyle après traitement thermique. Au contraire, si la tension de surface de l'unité monomère est plus petite que celle du groupement en bout de chaîne, par exemple pour le PDMS-NH₂, alors la surface sera pauvre en fonctions amine. Enfin, si la tension de surface de l'unité monomère est approximativement égale à celle du groupement en bout de chaîne, par exemple pour le PDMS-OH, alors la surface ne connaîtra pas de profond changement après recuit.

D'autres chaînes que le polystyrène telles que du polyisoprène et du polybutadiène¹⁴⁸, du poly(D,L-lactide)^{149,150}, un polyester aromatique¹⁵¹, du PMMA¹⁵², du POE¹⁵³, et enfin des polyuréthanes¹⁵⁴, toutes ces chaînes étant porteuses d'atomes de fluor, ont également montré leur capacité à migrer dans des conditions bien maîtrisées.

f. La cinétique de migration

Il est également important de maîtriser la **cinétique de ségrégation**. En 1994, puis en 1996, Clarke *et al*^{155, 156} ont étudié la vitesse de migration d'un polystyrène deutéré fonctionnalisé par une fonction COOH, dans des matrices de polystyrène de masses molaires variables. Les profils de concentration en PS-COOH (Figure I-19) montrent une ségrégation de ce dernier à l'interface avec le support de silice.

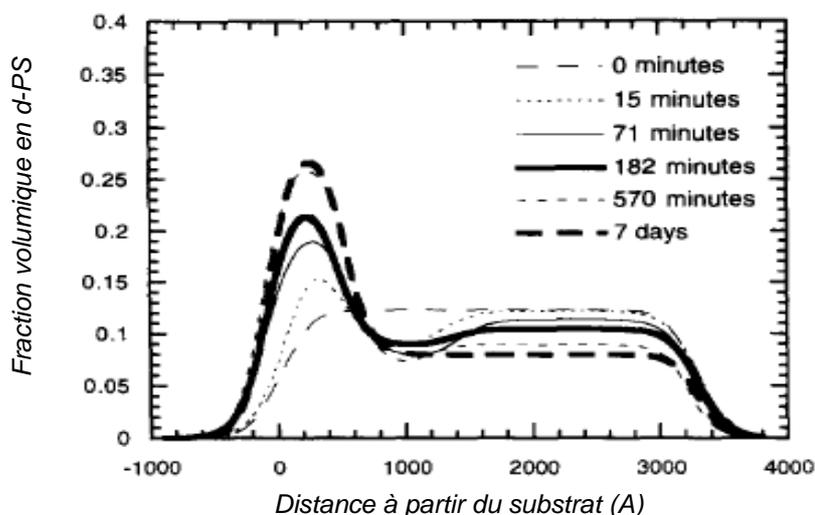


Figure I-19 : Profil de concentration d'un PS-COOH ($M_n=80\ 000\text{g/mol}$) dans une matrice de PS ($M_n=500\ 000\text{g/mol}$) (14/86 en masse) en fonction du temps de recuit.

Il est intéressant de noter qu'il se forme, dans les premiers temps des recuits, une couche de « dépeuplement » en additif localisée juste au dessous de la couche enrichie à l'interface. En poursuivant le recuit cette zone disparaît, en même temps qu'une diminution de la concentration en additif apparaît dans le reste du volume (hormis dans la zone de 80nm proche du support de SiO_2). Ceci montre que le dépeuplement dirigé par la réduction de la tension interfaciale est ensuite compensé par un équilibrage de la quantité d'additif dans le reste du matériau : lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, il n'y a donc plus de zone de dépeuplement.

L'étude de la cinétique de diffusion d'un PS-NH₂ à travers une matrice de polystyrène jusqu'à une interface avec du PMMA¹⁵⁷ a révélé que l'additif migrerait en moins de 24 heures à 176°C (Figure I-20-a). La très grande capacité de ces chaînes à migrer a également été prouvée en déposant trois couches successives de PMMA, de PS puis de PS-NH₂ (Figure I-20-b) : la migration est effective en moins de 24 heures (Figure I-20-c).

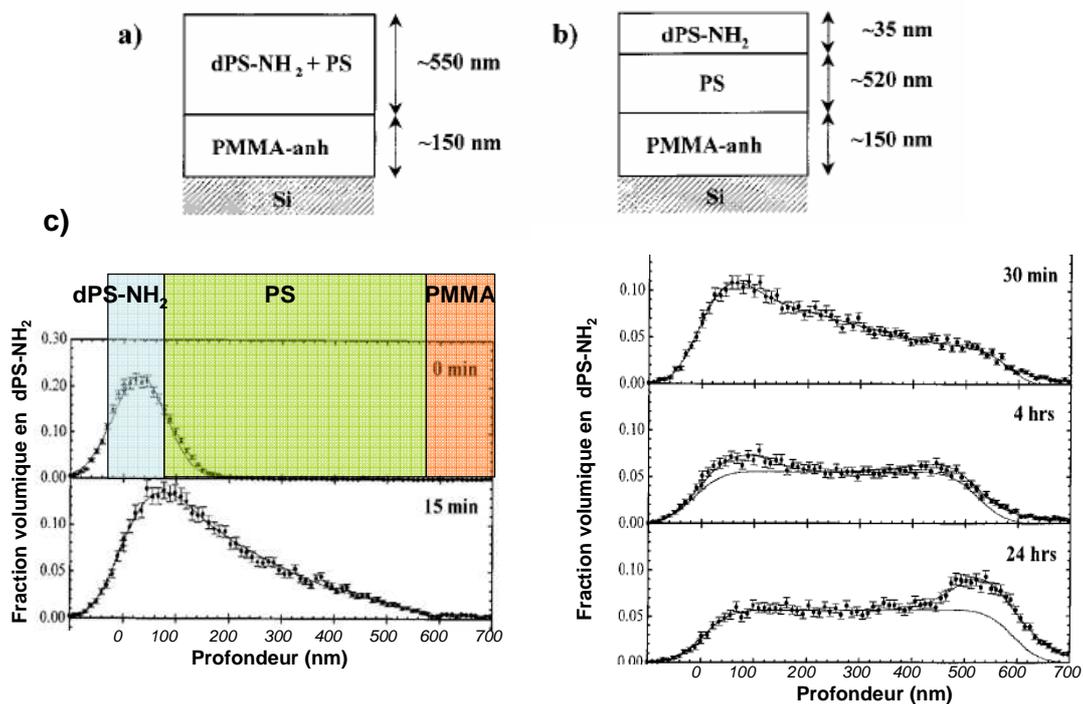


Figure I-20 : Cinétique de migration d'un PS-NH₂ à l'interface PS/PMMA ; film à 2 couches (a) ; film à 3 couches (b) ; profil de concentration du dPS-NH₂ au fur et à mesure du temps (c).

La reconstruction en surface du polyvinylméthylsiloxane (PVMS), fonctionnalisé par un groupement hydroxyle a également été étudiée¹⁵⁸ : les auteurs montrent une ségrégation très rapide des groupements alcool, durant un recuit à 75°C sous vide. Cette reconstruction, de l'ordre de quelques secondes est due à la grande flexibilité de cet élastomère PVMS. **Ceci montre encore une fois que la ségrégation de surface est un phénomène spontané, mais qui peut être accéléré par un traitement thermique dont l'intensité doit être réglée en fonction du polymère utilisé, et notamment en fonction de sa température de transition vitreuse et de sa température de dégradation.**

En guise de conclusion sur cette première partie, nous avons recensé certains paramètres moléculaires qui influencent la ségrégation de surface et sa cinétique :

- le rapport entre les masses molaires de la matrice et de l'additif,
- l'énergie de surface et le nombre de groupes fonctionnels porté par la chaîne,
- l'architecture de l'additif polymère employé,
- la nature, plus ou moins polaire, des milieux en contact.

3. ...au mélange d'homopolymères avec des copolymères à blocs.

Les deux paragraphes précédents ont décrit les comportements originaux de polymères de natures chimiques différentes ou de polymères possédant une fonction en bout de chaîne. Nous avons notamment vu que l'apport de plusieurs fonctions chimiques consécutives dans le polymère rendait sa migration en surface plus efficace. La structure chimique des composés semble être le critère principal qui gouverne toute migration. Il est facile d'imaginer qu'un copolymère, plutôt à blocs, possèdera toutes les qualités requises pour migrer, en raison de la multiplication de fonctions remarquables capables d'induire une différence de tension de surface notable.

a. La réorientation en surface des copolymères

C'est un copolymère PS-*b*-POE qui a été utilisé par Thomas et O'Malley¹⁵⁹ en 1979 afin d'étudier son organisation en surface. Cette étude n'a pas été menée sur des mélanges mais avec des films de copolymères purs. Les auteurs utilisent trois copolymères de compositions différentes et observent, dans tous les cas, un enrichissement de la surface en unités polystyrène comparé à la teneur dans le volume du film. Les auteurs ont également fait varier le solvant dans lequel le copolymère est solubilisé, avant l'opération de dépôt par spin coating : plus le milieu est bon solvant des unités PS, plus la surface en est enrichie, (Figure I-21-a) une composition molaire de diblocs égale à 20% peut conduire à une composition en surface de 70%.

Une revue sur **l'influence du solvant** sur la ségrégation de surface a été proposée par Gardella *et al*⁹³ dans laquelle les principales études sont recensées. Plusieurs tendances ont pu être dégagées :

- dans le cas de solvants qui possèdent la même vitesse d'évaporation, le solvant qui possède la plus grande affinité pour le composant de basse tension superficielle, induit la meilleure migration de surface,

- dans le cas de solvants ayant une vitesse d'évaporation différente, la ségrégation est limitée dépend du temps d'évaporation,

- des mélanges de solvants peuvent être retenus pour réguler les cinétiques d'évaporation.

Thomas et O'Malley ont également étudié des films de copolymères triblocs POE-*b*-PS-*b*-POE¹⁶⁰ et trouvent qu'ils se comportent de manière similaire aux diblocs (Figure I-21-b).

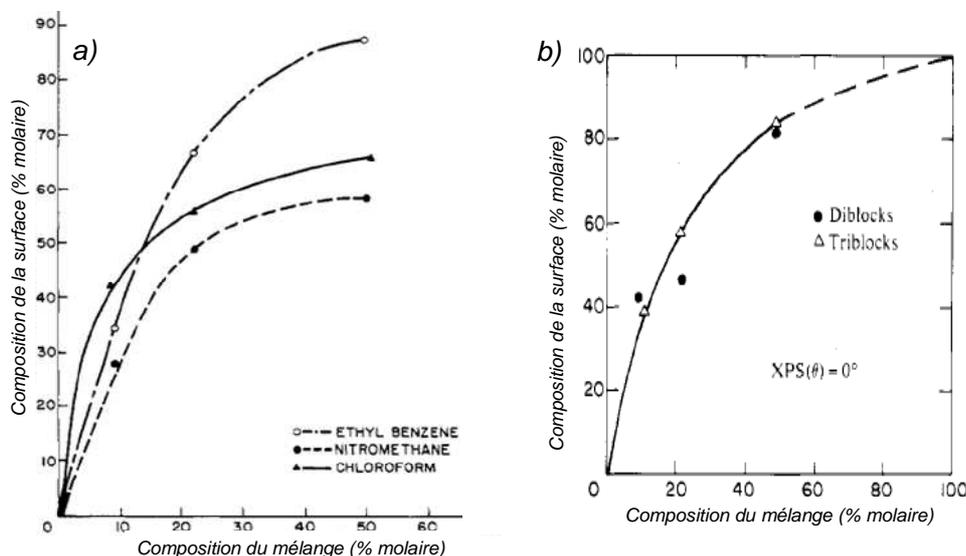


Figure I-21 : Influence du solvant sur la composition de films de PS-*b*-POE¹⁵⁹ (a); Comparaison entre diblocs et triblocs¹⁶⁰ (b).

D'autres systèmes de films uniquement constitués de copolymères tels que le PS-*b*-PDMS¹⁶¹, PS-*b*-polystyrène fluoré¹⁶², PC-*b*-PDMS^{163, 164}, ainsi que poly(trifluoroacétyl-L-lysine)-*b*-polysarcosine¹⁶⁵ ont été étudiés et montrent une surface enrichie par **réorientation** du bloc qui a la nature chimique ayant la plus basse tension de surface.

b. La ségrégation de surface des copolymères dans les mélanges

Des mélanges binaires d'homopolymère et de copolymère à blocs ont fait l'objet de nombreuses investigations. **Dans ce cas, les copolymères utilisés sont constitués d'un bloc de même nature chimique que la matrice homopolymère afin d'avoir une bonne comptabilisation, le second bloc étant capable, de migrer à la surface pour apporter une certaine fonctionnalité**, ou de s'enfouir dans le volume, selon les structures chimiques considérées ou les conditions expérimentales.

En 1972, Gaines et Bender¹⁶⁶ montrent qu'il faut traiter pendant 1 heure à 185°C un mélange binaire de PS et de PS-*b*-PDMS contenant 0,05% massique de copolymère pour que

la tension de surface du film diminue et se stabilise, la surface du matériau étant enrichie en segments PDMS.

Il est également possible de travailler avec des triblocs de PS-*b*-polysiloxane-*b*-PS, ajoutés à une matrice de polystyrène¹⁶⁷ : la tension de surface du mélange avec 1% massique d'additif copolymère se rapproche de celle d'une surface de polysiloxane pur.

Anastasiadis *et al*¹⁶⁸ ont, plus tard, montré que le traitement thermique d'un mélange binaire composé d'un copolymère à bloc de PS-*b*-PI avec une matrice de PS deutéré, conduit à la ségrégation superficielle du diblocs et induit un enrichissement en PI. Cette étude conforte les conclusions avancées par Fetters¹⁶⁹ en 1993, sur la ségrégation du copolymère aux interfaces air/PS, PS/support de silice et PS/PI.

La capacité des chaînes PS-*b*-PI à migrer en surface a été exploitée pour fonctionnaliser une matrice de PS¹⁷⁰, mais, dans ce cas, les copolymères ont un groupement NH₂ en bout de chaîne. Après traitement à 170°C pendant 24 heures sous vide, le copolymère migre à la surface du mélange. L'exposition du film à la vapeur d'eau à 45°C pendant au moins 10 jours permet de révéler les fonctions amine à l'extrême surface, ce qui se traduit par un changement de mouillabilité (Figure I-22). Plusieurs copolymères de même masse molaire mais avec des compositions différentes ont été synthétisés, et, par mesure des angles de contact, il est démontré que, plus le copolymère est riche en unités PI, plus la ségrégation superficielle est importante et plus la surface devient hydrophile (sachant que c'est le bloc PI qui porte la fonction NH₂).

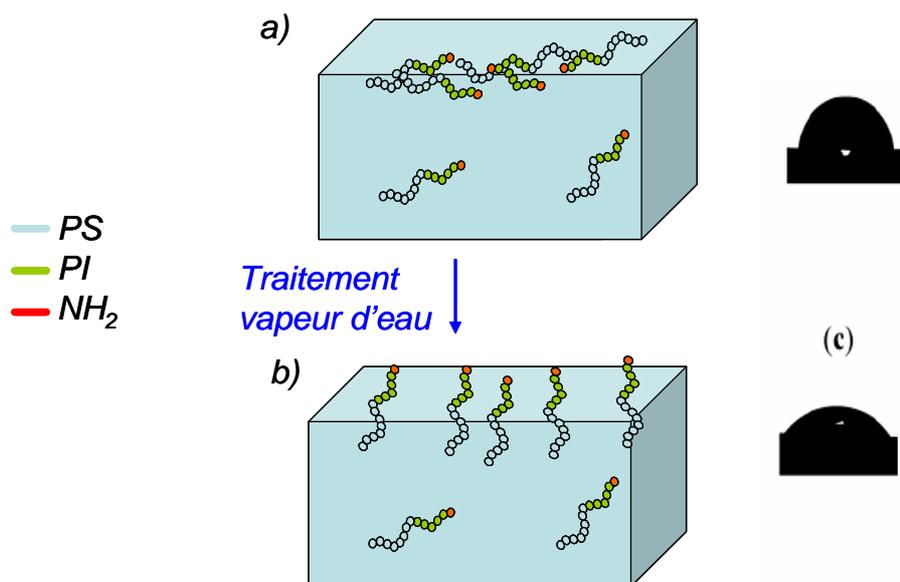


Figure I-22 : Ségrégation du PS-*b*-PI (a) ; Orientation du bout de chaîne aminé (b) ; Goutte d'eau déposée à la surface des différents matériaux (c).

La littérature rapporte également des études sur des mélanges ternaires tels que PMMA/PS/PS-*b*-PMMA¹⁷¹. Les auteurs montrent que le copolymère se place préférentiellement à l'interface des deux homopolymères non miscibles, le bloc PS au contact de la face du film de PS et le bloc PMMA au contact de la face du film de PMMA¹⁷². Quand le copolymère migre à l'interface, le nombre de contacts défavorables, qui existent initialement entre les deux homopolymères, est considérablement réduit, ce qui réduit fortement la tension interfaciale¹⁷³.

Une autre étude a concerné le mélange d'un copolymère PS-*b*-PVP avec une matrice de polystyrène¹⁷⁴. Ces travaux confirment les tendances précédemment décrites. Néanmoins, il existe une concentration de copolymère critique dans la matrice qui traduit un changement de régime : pour une concentration en copolymère inférieure à 4,5% en volume, on observe une migration du copolymère à l'interface PS/PVP. Mais pour une concentration supérieure, le copolymère s'organise en micelles, également capables de migrer aux interfaces (Figure I-23).

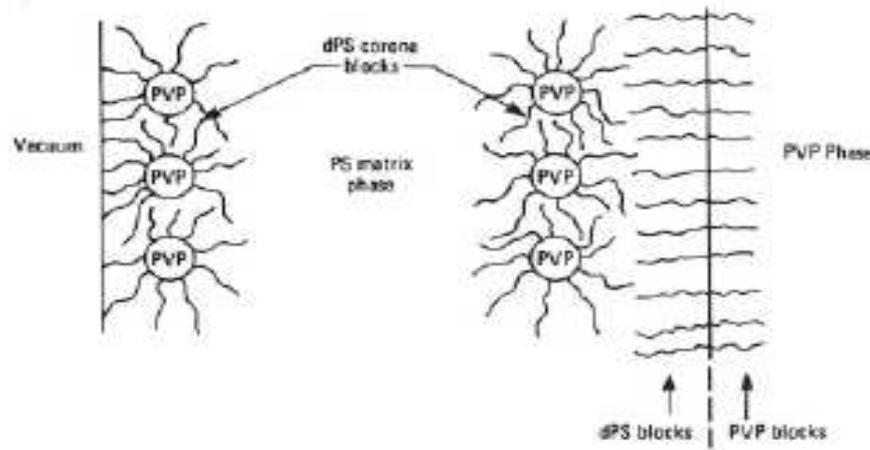


Figure I-23 : Ségrégation superficielle de micelles de PS-*b*-PVP¹⁷⁴.

Severac et al ont montré, dans des études concernant une matrice copolymère statistique poly(chlorure de vinylidène)-*s*-poly(acrylate de méthyle) (PCV-*s*-PAM), les migrations interfaciale de terpolymères fluorés PCV-*s*-PAM-*b*-Poly(acrylate de perfluorodécyle) (PFDA) et de terpolymères phosphatés PCV-*s*-PAM-*b*-Poly(méthacrylate de diméthyl-oxyéthylphosphonate) (PMAHOS). Les films ont été réalisés sur un support métallique et si le terpolymère fluoré migre uniquement à l'interface air/polymère¹⁷⁵, le terpolymère phosphaté (sous la forme acide phosphonique) enrichit uniquement l'interface polymère/métal¹⁷⁶.

Des travaux du groupe de Mayes¹⁷⁷ montrent qu'il est possible de **jouer à la fois sur la nature et sur la topologie du polymère afin d'influencer la ségrégation superficielle**. Cette étude porte sur les mélanges qui associent un copolymère statistique en peigne composé de MMA et de méthacrylate de POE (MPOE) à du PMMA. De plus, ce système est comparé à un mélange d'homopolymères POE/PMMA. Ces auteurs montrent que la surface d'un mélange composé de POE et de PMMA (traité thermiquement à 190°C pendant 2 semaines) est enrichie en segments méthacrylate sur une épaisseur de 5nm. En revanche, la migration du copolymère greffé dans le mélange PMMA/PMMA-*s*-MPOE induit un enrichissement de la surface en segment POE et ceci, bien que la tension de surface du copolymère greffé soit supérieure à celle de la matrice de PMMA. Dans ce cas, la ségrégation de surface est gouvernée par des forces entropiques en raison **de l'architecture originale** des copolymères.

En 2005, Yokoyama *et al*¹⁷⁸ ont étudié la ségrégation de surface d'un copolymère PS-*b*-PMPOE (Figure I-24-a) dans une matrice de polystyrène. Les auteurs ont pu démontrer que le copolymère, après un traitement de 12 heures à 140°C sous vide, migre aux interfaces air/polymère et polymère/silice. Puis, l'analyse des films par une technique spectroscopique originale, montre que les chaînes pendantes de POE s'orientent perpendiculairement à la surface : les auteurs prouvent que ce sont les **bouts de chaînes méthyle des segments POE** qui dirigent la migration et qui se situent à l'extrême surface. Enfin, le contact avec un environnement humide induit le **changement de l'orientation du copolymère** en surface (Figure I-24-b) et permet à la surface de PS de devenir hydrophile. L'intérêt de cette méthodologie est la possible utilisation de PS comme biomatériau¹⁷⁹.

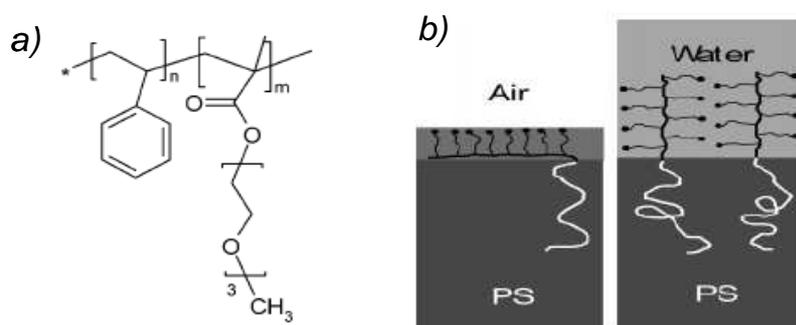


Figure I-24 : Structure chimique du copolymère utilisé par Yokoyama¹⁷⁸ (a) ; Schématisation de l'orientation des chaînes selon l'environnement au contact du matériau (b).

D'autres études ont prouvé l'intérêt des structures greffées pour gouverner les propriétés de surface de mélanges polymères :

- une matrice de PVC contenant des chaînes de polyacrylate portant des greffons fluorés ou siliconés¹⁸⁰,
- une matrice de PS contenant des copolymères à blocs PS-*b*-PI dont le bloc PI possède des groupements fluorés pendants¹⁸¹,
- une matrice de PMMA contenant des copolymères à base de PMMA porteurs de greffons perfluoroalkyle¹⁸².

Dans tous les cas, la présence de copolymères à architectures complexes est un critère favorable à la migration d'espèces polaires vers la surface.

Tous ces travaux ont permis d'identifier les principaux paramètres qui gouvernent le phénomène de ségrégation superficielle, notamment dans les mélanges polymères, objet de ma thèse de doctorat :

- **La migration superficielle est un phénomène spontané gouverné par les paramètres thermodynamiques du système et plus particulièrement par l'équilibre entre l'énergie libre du mélange et sa tension de surface.**

- **L'environnement au contact de la surface du film est également un paramètre déterminant. En effet, tous les travaux ont montré que les surfaces au contact de l'air ou du vide peuvent induire la migration d'espèce plutôt hydrophobe (groupes méthyle, atome de silicium ou de fluor), alors que les surfaces au contact de l'eau (liquide ou vapeur), d'une surface de SiO₂, etc... peuvent induire la migration d'espèces plutôt hydrophile (fonctions amine, alcool, acide carboxylique,...).**

- **La mobilité des chaînes influence la réorganisation du polymère en surface : une masse molaire faible permet une ségrégation plus efficace, de même qu'une architecture ramifiée, en raison d'une entropie plus faible.**

- **Les paramètres techniques tels que la température du traitement thermique ou le choix d'un solvant bien adapté peuvent accélérer le phénomène de migration.**

Les processus de ségrégation de surface, qui peuvent être appliqués à la fonctionnalisation de matériaux polymères, offrent des avantages notables par rapport aux processus de modification par traitement chimique ou physique. En premier lieu, la migration de polymères fonctionnels ou de copolymères permet de modifier la surface d'un mélange **sans le dégrader**, au contraire des traitements chimiques et de certains traitements physiques. De plus, lorsque **l'équilibre est atteint, la fonctionnalité de la surface est stable**. Enfin, les

surfaces créées par ségrégation peuvent développer la propriété d'**autoréparation** : si pour une raison quelconque la surface est dégradée, un traitement thermique peut provoquer de nouveau une migration de l'additif pour reformer la même surface. Cette propriété a été illustrée par Mayes¹⁸³ en 1999 : la surface de membranes de PVDF (poly(fluorovinylidène)) a été fonctionnalisée par la migration d'un copolymère en peigne PMMA-g-POE, en raison d'un traitement à 90°C dans de l'eau. Une surface composée à 47% de copolymère a été identifiée. Cette surface, soumise à un traitement acide qui provoque l'hydrolyse des branches de POE, montre la capacité à se reconstruire après un second traitement thermique dans l'eau.

IV. Conclusion

Trois méthodes sont donc employées pour fonctionnaliser une surface polymère ; les traitements physiques, les traitements chimiques et la ségrégation de surface. Ces différentes méthodes ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients, néanmoins nous avons choisi d'utiliser la dernière en focalisant notre attention sur la migration de copolymère amphiphile. Les copolymères à blocs, dont la synthèse sera décrite dans le chapitre suivant, seront mélangés à une matrice plane ou sphérique de polystyrène et nous étudierons à la fois la fonctionnalisation apportée au matériau mais aussi la structuration superficielle qui en découle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Salamone, J. C. *Polymeric Materials Encyclopedia* **1996**, 10, 8179-8183.
2. Forrest, J. A. *European Physical Journal E* **2002**, 8, (2), 261-266.
3. Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Europhys. Lett.* **1994**, 27, 59
4. Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Faraday Discussions* **1994**, 98, 219-230.
5. Sun, T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L. *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, (8), 644-652.
6. Autumn, K.; Sitti, M.; Liang, Y. A.; Peattie, A. M.; Hansen, W. R.; Sponberg, S.; Kenny, T. W.; Fearing, R.; Israelachvili, J. N.; Full, R. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99, (19), 12252-12256.
7. Lee, H.; Lee, B. P.; Messersmith, P. B. *Nature* **2007**, 448, (7151), 338-341.
8. Gao, X.; Jiang, L. *Nature* **2004**, 432, (7013), 36.
9. Barthlott, W.; Neinhuis, C. *Planta* **1997**, 202, (1), 1-8.
10. Otten, A.; Herminghaus, S. *Langmuir* **2004**, 20, (6), 2405-2408.
11. Desai, S. M.; Singh, R. P. *Advances in Polymer Science* **2004**, 169, 231-293.
12. Luzinov, I.; Minko, S.; Tsukruk, V. V. *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, (7), 635-698.
13. Xing, C. M.; Deng, J. P.; Yang, W. T. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, (5), 2026-2031.
14. Situma, C.; Wang, Y.; Hupert, M.; Barany, F.; McCarley, R. L.; Soper, S. A. *Analytical Biochemistry* **2005**, 340, (1), 123-135.
15. Zhang, D.; Dougal, S. M.; Yeganeh, M. S. *Langmuir* **2000**, 16, (10), 4528-4532.
16. Chan, C. M.; Ko, T. M.; Hiraoka, H. *Surface Science Reports* **1996**, 24, (1-2), 1-54.
17. Dogué, L. J.; Mermilliod, N.; Gandini, A. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 56, (1), 33-40.
18. Fang, Y. E.; Lu, X. B.; Wang, S. Z.; Zhao, X.; Fang, F. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 62, (13), 2209-2213.
19. Mathieson, I.; Bradley, R. H. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1996**, 16, (1), 29-31.
20. Stradal, M.; Goring, D. A. I. *Polymer Engineering & Science* **1977**, 17, (1), 38-41.
21. Loh, F. C.; Tan, K. L.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Pun, M. Y. *European Polymer Journal* **1995**, 31, (5), 481-488.
22. Ko, Y. G.; Kim, Y. H.; Park, K. D.; Lee, H. J.; Lee, W. K.; Park, H. D.; Kim, S. H.; Lee, G. S.; Ahn, D. J. *Biomaterials* **2001**, 22, (15), 2115-2123.
23. Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Zhang, X.; Tan, K. L.; Liaw, D. J. *Surface and Interface Analysis* **1996**, 24, (1), 51-58.
24. McIntyre, N. S.; Walzak, M. J. *Modern Plastics* **1995**, 72, (3).
25. Macmanus, L. F.; Walzak, M. J.; McIntyre, N. S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37, (14), 2489-2501.
26. Oyane, A.; Uchida, M.; Yokoyama, Y.; Choong, C.; Triffitt, J.; Ito, A. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* **2005**, 75, (1), 138-145.
27. Kim, Y. J.; Kang, I.-K.; Huh, M. W.; Yoon, S.-C. *Biomaterials* **2000**, 21, (2), 121-130.
28. Hopkins, J.; Badyal, J. P. S. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, (12), 4261-4264.
29. Aouinti, M.; Bertrand, P.; Poncin-Epaillard, F. *Plasmas and Polymers* **2003**, 8, (4), 225-236.
30. Wang, M. J.; Chang, Y. I.; Poncin-Epaillard, F. *Surface and Interface Analysis* **2005**, 37, (3), 348-355.

31. Médard, N.; Soutif, J. C.; Poncin-Epaillard, F. *Surface and Coatings Technology* **2002**, 160, (2-3), 197-205.
32. Brown, L.; Koerner, T.; Horton, J. H.; Oleschuk, R. D. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology* **2006**, 6, (1), 66-73.
33. Crombez, M.; Chevallier, P.; Gaudreault, R. C.; Petitclerc, E.; Mantovani, D.; Laroche, G. *Biomaterials* **2005**, 26, (35), 7402-7409.
34. Hu, Y.; Winn, S. R.; Krajchich, I.; Hollinger, J. O. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* **2003**, 64, (3), 583-590.
35. Kang, E. T.; Tan, K. L.; Kato, K.; Uyama, Y.; Ikada, Y. *Macromolecules* **1996**, 29, (21), 6872-6879.
36. Ademovic, Z.; Klee, D.; Kingshott, P.; Kaufmann, R.; Hocker, H. *Biomolecular Engineering* **2002**, 19, (2-6), 177-182.
37. Cheng, Z.; Teoh, S.-H. *Biomaterials* **2004**, 25, (11), 1991-2001.
38. Sutherland, L.; Brewis, D. M.; Heath, R. J.; Sheng, E. *Surface and Interface Analysis* **1991**, 17, (7), 507-510.
39. Briggs, D.; Brewis, D. M.; Konieczko, M. B. *Journal of Materials Science* **1979**, 14, (6), 1344-1348.
40. Ozdemir, M.; Yurteri, C. U.; Sadikoglu, H. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **1999**, 30, (5), 457-477.
41. Jeong, B. J.; Lee, J. H.; Lee, H. B. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 178, (2), 757-763.
42. Kishida, A.; Iwata, H.; Tamada, Y.; Ikada, Y. *Biomaterials* **1991**, 12, (8), 786-792.
43. Novak, I.; Florian, S. *Journal of Materials Science Letters* **1995**, 14, (14), 1021-1022.
44. Lane, J. M.; Hourston, D. J. *Progress in Organic Coatings* **1993**, 21, (4), 269-284.
45. Sundell, M. J.; Ekman, K. B.; Svarfvar, B. L.; Nasman, J. H. *Reactive polymers* **1995**, 25, (1), 1-16.
46. Tsuneda, S.; Saito, K.; Sugo, T.; Makuuchi, K. *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, 46, (2), 239-245.
47. Rasmussen, J. R.; Stedronsky, E. R.; Whitesides, G. M. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, (14), 4736-4745.
48. Sheng, E.; Sutherland, I.; Brewis, D. M.; Heath, R. J. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1995**, 9, (1), 47-60.
49. Goddard, J. M.; Talbert, J. N.; Hotchkiss, J. H. *Journal of Food Science* **2007**, 72, (1).
50. Tao, G.; Gong, A.; Lu, J.; Sue, H. J.; Bergbreiter, D. E. *Macromolecules* **2001**, 34, (22), 7672-7679.
51. Eriksson, J. C.; Golander, C. G.; Baszkin, A.; Ter-minassian-saraga, L. *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, 100, (2), 381-392.
52. Tanahashi, M.; Yao, T.; Kokubo, T.; Minoda, M.; Miyamoto, T.; Nakamura, T.; Yamamuro, T. *Journal of applied biomaterials* **1994**, 5, (4), 339-347.
53. Cheng, J.-Y.; Wei, C.-W.; Hsu, K.-H.; Young, T.-H. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2004**, 99, (1), 186-196.
54. Henry, A. C.; Tutt, T. J.; Galloway, M.; Davidson, Y. Y.; McWhorter, C. S.; Soper, S. A.; McCarley, R. L. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, (21), 5331-5337.
55. Zhu, Y.; Gao, C.; He, T.; Shen, J. *Biomaterials* **2004**, 25, (3), 423-430.
56. Zhu, Y.; Gao, C.; Liu, Y.; Shen, J. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* **2004**, 69, (3), 436-443.
57. Croll, T. I.; O'Connor, A. J.; Stevens, G. W.; Cooper-White, J. J. *Biomacromolecules* **2004**, 5, (2), 463-473.
58. Glodek, J.; Milka, P.; Krest, I.; Keusgen, M. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, 83, (1-3), 82-89.

59. Dalton, B. A.; McFarland, C. D.; Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J.; Steele, J. G. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1998**, 9, (8), 781-799.
60. Hambarzumyan, A.; Biltresse, S.; Dufrene, Y.; Marchand-Brynaert, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 252, (2), 443-449.
61. Shah, R. R.; Merreceyes, D.; Husemann, M.; Rees, I.; Abbott, N. L.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2000**, 33, (2), 597-605.
62. Herrero, M.; Navarro, R.; Grohens, Y.; Reinecke, H.; Mijangos, C. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, (9), 1915-1918.
63. Liu, X.; Ma, P. X. *Annals of Biomedical Engineering* **2004**, 32, (3), 477-486.
64. Denes, F. S.; Manolache, S. *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, (8), 815-885.
65. Holmberg, K.; Hyden, H. *Preparative Biochemistry* **1985**, 15, (5), 309-319.
66. Debnath, S.; Ranade, R.; Wunder, S. L.; Baran, G. R.; Zhang, J.; Fisher, E. R. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, (5), 1564-1572.
67. Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 677-710

68. Ostaci, R. V.; Damiron, D.; Capponi, S.; Vignaud, G.; Le?ger, L.; Grohens, Y.; Drockenmuller, E. *Langmuir* **2008**, 24, (6), 2732-2739.
69. Bergbreiter, D. E.; Franchina, J. G.; Kabza, K. *Macromolecules* **1999**, 32, (15), 4993-4998.
70. Han, D. K.; Park, K. D.; Ryu, K. J.; Kim, U. Y.; Min, B. G.; Kim, Y. H. *Journal of Biomedical Materials Research* **1996**, Vol. 30, (1), 23-30
71. D'Agosto, F.; Charreyre, M. T.; Pichot, C.; Gilbert, R. G. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (9), 1188-1195.
72. Kishida, A.; Mishima, K.; Corretge, E.; Konishi, H.; Ikada, Y. *Biomaterials* **1992**, 13, (2), 113-118.
73. Sugawara, T.; Matsuda, T. *Macromolecules* **1994**, 27, (26), 7809-7814.
74. Guo, X.; Weiss, A.; Ballauff, M. *Macromolecules* **1999**, 32, (19), 6043-6046.
75. Prucker, O.; Ru?he, J. *Macromolecules* **1998**, 31, (3), 592-601.
76. Tsujii, Y.; Ohno, K.; Yamamoto, S.; Goto, A.; Fukuda, T., Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization. In *Advances in Polymer Science*, 2006; Vol. 197, pp 1-45.
77. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3661-3688.
78. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2006**, 59, (10), 669-692.
79. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3689-3745.
80. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2001**, 26, (3), 337-377.
81. Nakayama, Y.; Matsuda, T. *Macromolecules* **1996**, 29, (27), 8622-8630.
82. Westlund, R.; Carlmark, A.; Hult, A.; Malmstrom, E.; Saez, I. M. *Soft Matter* **2007**, 3, (7), 866-871.
83. Alem, H.; Duwez, A. S.; Lussis, P.; Lipnik, P.; Jonas, A. M.; Demoustier-Champagne, S. *Journal of Membrane Science* **2008**, 308, (1-2), 75-86.
84. Voccia, S.; Jérôme, C.; Detrembleur, C.; Leclère, P.; Gouttebaron, R.; Hecq, M.; Gilbert, B.; Lazzaroni, R.; Jérôme, R. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (4), 923-927.
85. Tsuji, S.; Kawaguchi, H. *Langmuir* **2004**, 20, (6), 2449-2455.
86. Advincula, R., Polymer brushes by anionic and cationic surface-initiated polymerization (SIP). In *Advances in Polymer Science*, 2006; Vol. 197, pp 107-136.

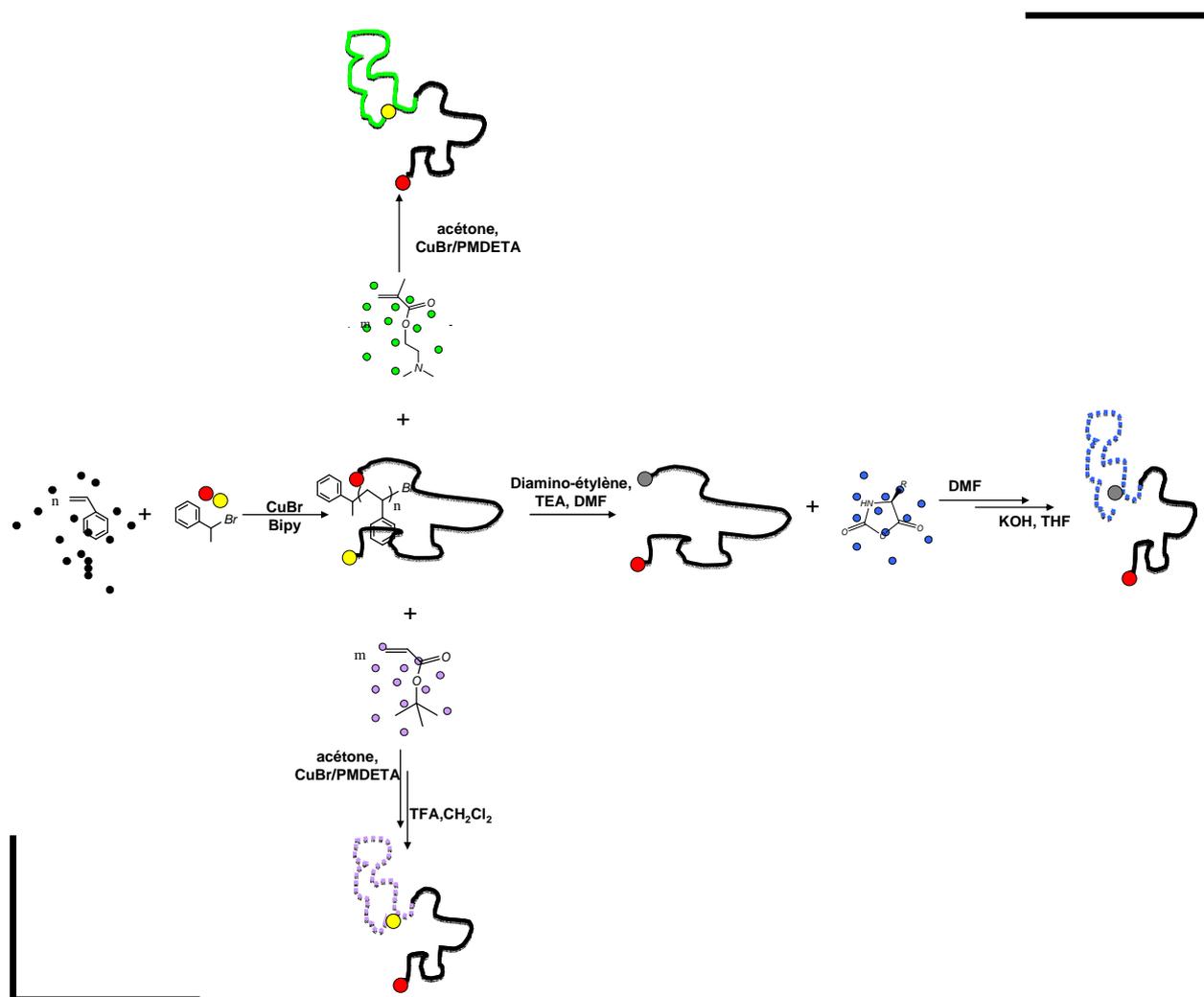
87. Hult, A.; MacDonald, S. A.; Willson, C. G. *Macromolecules* **1985**, 18, (10), 1804-1809.
88. Liu, Z. M.; Xu, Z. K.; Wang, J. Q.; Yang, Q.; Wu, J.; Seta, P. *European Polymer Journal* **2003**, 39, (12), 2291-2299.
89. Ito, Y.; Ochiai, Y.; Park, Y. S.; Imanishi, Y. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (7), 1619-1623.
90. Buchmeiser, M. R., Metathesis polymerization to and from surfaces. In *Advances in Polymer Science*, 2006; Vol. 197, pp 137-171.
91. Barrett, A. G. M.; Cramp, S. M.; Roberts, R. S. *Organic Letters* **1999**, 1, (7), 1083-1086.
92. Elman, J. F.; Johs, B. D.; Long, T. E.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1994**, 27, (19), 5341-5349.
93. Chen, J.; Zhuang, H.; Zhao, J.; Gardella Jr, J. A. *Surface and Interface Analysis* **2001**, 31, (8), 713-720.
94. Koberstein, J. T. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2004**, 42, (16), 2942-2956.
95. Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1991**, 24, 4909-4917.
96. Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1990**, 23, (15), 3584-3592.
97. Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1988**, 21, (5), 1400-1410.
98. Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1988**, 21, (5), 1391-1400.
99. Scheutjens, J. M.; Fleer, G. J. *Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, (12), 1619-1635.
100. Pan, D. H. K.; Prest Jr, W. M. *Journal of Applied Physics* **1985**, 58, (8), 2861-2870.
101. Qamardeep S. Bhatiat, D. H. P., Jeffrey T. Koberstein. *Macromolecules* **1988**, 21, 2166-2175.
102. Forrey, C.; Koberstein, J. T.; Pan, D. H. *Interface Science* **2003**, 11, (2), 211-223.
103. Cowie, J. M. G.; Devlin, B. G.; McEwen, I. J. *Polymer* **1993**, 34, (3), 501-504.
104. Cowie, J. M. G.; Devlin, B. G.; McEwen, I. J. *Macromolecules* **1993**, 26, (21), 5628-5632.
105. Cowie, J. M. G.; Devlin, B. G.; McEwen, I. J. *Polymer* **1993**, 34, (19), 4130-4135.
106. Tanaka, K.; Yoon, J. S.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *Macromolecules* **1995**, 28, (4), 934-938.
107. Legrand, D. G.; Gaines, G. L. *Journal of Colloid and Interface Science* **1969**, 31, (2), 162-167.
108. Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *Macromolecules* **1996**, 29, (9), 3232-3239.
109. Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *Macromolecules* **1998**, 31, (3), 863-869.
110. Yuan, Y.; Shoichet, M. S. *Macromolecules* **2000**, 33, (13), 4926-4931.
111. Busscher, H. J.; Hoogsteen, W.; Dijkema, L.; Sawatsky, G. A.; van Pelt, A. W. J.; de Jong, H. P.; Challa, G.; Arends, J. *Surface and Interface Analysis* **1986**, 9, (1-6), 418.
112. Ronald Thomas, H.; O'Malley, J. J. *Macromolecules* **1981**, 14, (5), 1316-1320.
113. Schmitt, R. L.; Gardella Jr, J. A.; Salvati Jr, L. *Macromolecules* **1986**, 19, (3), 648-651.
114. Park, I. J.; Lee, S.-B.; Choi, C. K. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 54, (10), 1449-1454.
115. Kano, Y.; Akiyama, S. *Polymer* **1996**, 37, (20), 4497-4503.
116. Khayet, M.; Vazquez Alvarez, M.; Khulbe, K. C.; Matsuura, T. *Surface Science* **2007**, 601, (4), 885-895.
117. Clark Jr, M. B.; Burkhardt, C. A.; Gardella Jr, J. A. *Macromolecules* **1991**, 24, (3), 799-805.

118. Wong, D.; Jalbert, C.; Koberstein, J. T. In *Surface reorganization kinetics of a model end-functionalized polymer system*, American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, Boston, MA, USA, 1998; Anon, Ed. ACS: Boston, MA, USA, 1998; pp 901-902.
119. Tanaka, K.; Kawaguchi, D.; Yokoe, Y.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; Tasaki, S. *Polymer* **2003**, 44, (15), 4171-4177.
120. Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Torikai, N.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *Langmuir* **2007**, 23, (13), 7269-7275.
121. Li, H.; Zhang, Y. M.; Zhang, H.; Xue, M. Z.; Liu, Y. G. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (12), 3853-3858.
122. Affrossman, S.; Hartshorne, J. M.; Pethrick, R. A.; Richards, R. W. *Macromolecules* **1994**, 27, 1588-1591.
123. Ansari, I. A.; Clarke, N.; Hutchings, L. R.; Pillay-Narainen, A.; Terry, A. E.; Thompson, R. L.; Webster, J. R. P. *Langmuir* **2007**, 23, (8), 4405-4413.
124. Ni, H.; Zhang, H.; Wang, X.; Wang, X. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, (6), 3975-3982.
125. Schaub, T. F.; Kellogg, G. J.; Mayes, A. M.; Kulasekere, R.; Ankner, J. F.; Kaiser, H. *Macromolecules* **1996**, 29, (11), 3982-3990.
126. Mason, R.; Jalbert, C. A.; O'Rourke Muisener, P. A. V.; Koberstein, J. T.; Elman, J. F.; Long, T. E.; Gunesin, B. Z. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 94, (1-3), 1-19.
127. Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Russell, T. P. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, (5), 4041-4050.
128. Composto, R. J.; Stein, R. S.; Kramer, E. J.; Jones, R. A. L.; Mansour, A.; Karim, A.; Felcher, G. P. *Physica B: Condensed Matter* **1989**, 156-157, 434-436.
129. Jones, R. A. L.; Kramer, E. J.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Schwarz, S. A. *Physical Review Letters* **1989**, 62, (3), 280-283.
130. Hong, P. P.; Boerio, F. J. B.; Smith, S. D. *Macromolecules* **1994**, 27, (2), 596-605.
131. Hopkinson, I.; Kiff, F. T.; Richards, R. W.; Affrossman, S.; Hartshorne, M.; Pethrick, R. A.; Munro, H.; Webster, J. R. P. *Macromolecules* **1995**, 28, (2), 627-635.
132. Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Russell, T. P. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, (5), 4163-4173.
133. Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Zheng, X.; Duong, D.; Schwarz, S. A.; Russell, T. P. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, (1), 656-663.
134. O'Rourke Muisener, P. A. V.; Jalbert, C. A.; Yuan, C.; Baetzold, J.; Mason, R.; Wong, D.; Kim, Y. J.; Koberstein, J. T.; Gunesin, B. *Macromolecules* **2003**, 36, (8), 2956-2966.
135. O'Rourke-Muisener, P. A. V.; Koberstein, J. T.; Kumar, S. *Macromolecules* **2003**, 36, (3), 771-781.
136. Narainen, A. P.; Clarke, N.; Eggleston, S. M.; Hutchings, L. R.; Thompson, R. L. *Soft Matter* **2006**, 2, (11), 981-985.
137. Scheffold, F.; Budkowski, A.; Steiner, U.; Eiser, E.; Klein, J.; Fetters, L. J. *Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, (21), 8795-8806.
138. Foster, M. D.; Greenberg, C. C.; Teale, D. M.; Turner, C. M.; Corona-Galvan, S.; Cloutet, E.; Butler, P. D.; Hammouda, B.; Quirk, R. P. *Macromolecular Symposia* **2000**, 149, 263-268.
139. Foster, M. D.; Greenberg, C. C.; Teale, D. M.; Turner, M. C.; Cloutet, E.; Quirk, R. P. In American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1998; ACS: 1998; p 1203.

140. Jae S. Lee, N. L., Charles F. Majkrzak, David T. Wu, Mark D. Foster. *Polymeric Materials* **2006**, 94, 251-252.
141. Yethiraj, A. *Physical Review Letters* **1995**, 74, (11), 2018-2021.
142. Wu, D. T.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1996**, 29, (24), 7919-7930.
143. Minnikanti, V. S.; Archer, L. A. *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123, (14), 1-9.
144. Minnikanti, V. S.; Archer, L. A. *Macromolecules* **2006**, 39, (22), 7718-7728.
145. Koberstein, J. T.; Jalbert, C. *Macromolecules* **1993**, 26, 3069-3074 **1993**.
146. Jalbert, C. J.; Koberstein, J. T.; Balaji, R.; Bhatia, Q.; Salvati Jr, L.; Yilgor, I. *Macromolecules* **1994**, 27, (9), 2409-2413.
147. Jalbert, C.; Koberstein, J. T.; Hariharan, A.; Kumar, S. K. *Macromolecules* **1997**, 30, (15), 4481-4490.
148. Hunt Jr, M. O.; Belu, A. M.; Linton, R. W.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1993**, 26, (18), 4854-4859.
149. Wong, D. A.; O'Rourke-Muisener, P. A. V.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **2007**, 40, (5), 1604-1614.
150. Hutchings, L. R.; Narrainen, A. P.; Eggleston, S. M.; Clarke, N.; Thompson, R. L. *Polymer* **2006**, 47, (24), 8116-8122.
151. Synytska, A.; Appelhans, D.; Wang, Z. G.; Simon, F.; Lehmann, F.; Stamm, M.; Grundke, K. *Macromolecules* **2007**, 40, (2), 297-305.
152. Thompson, R. L.; Narrainen, A. P.; Eggleston, S. M.; Ansari, I. A.; Hutchings, L. R.; Clarke, N. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, (2), 623-628.
153. Su, Z.; Wu, D.; Hsu, S. L.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1997**, 30, (4), 840-845.
154. Tang, Y. W.; Santerre, J. P.; Labow, R. S.; Taylor, D. G. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 62, (8), 1133-1145.
155. Clarke, C. J.; Jones, R. A. L.; Edwards, J. L.; Clough, A. S.; Penfold, J. *Polymer* **1994**, 35, (19), 4065-4071.
156. Clarke, C. J.; Jones, R. A. L.; Clough, A. S. *Polymer* **1996**, 37, (17), 3813-3817.
157. Schulze, J. S.; Cernohous, J. J.; Hirao, A.; Lodge, T. P.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2000**, 33, (4), 1191-1198.
158. Crowe, J. A.; Genzer, J. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (50), 17610-17611.
159. Thomas, H. R.; O'Malley, J. J. *Macromolecules* **1979**, 12, (2), 323-329.
160. O'Malley, J. J.; Ronald Thomas, H.; Lee, G. M. *Macromolecules* **1979**, 12, (5), 996-1001.
161. Clark, D. T.; Peeling, J.; O'Malley, J. M. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976**, 14, (3), 543-551.
162. Sugiyama, K.; Sakai, S.; El-Shehawy, A.; Hirao, A. In *Macromolecular Symposia*, 2004; 2004; pp 1-15.
163. Schmitt, R. L.; Gardella Jr, J. A.; Magill, J. H.; Salvati Jr, L.; Chin, R. L. *Macromolecules* **1985**, 18, (12), 2675-2679.
164. McGrath, J. E.; Dwight, D. W.; Riffle, J. S.; Davidson, T. F.; Webster, D. C.; Viswanathan, R. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **1979**, 20, (2), 528-530.
165. Gervais, M.; Douy, A.; Gallot, B.; Erre, R. *Polymer* **1986**, 27, (10), 1513-1520.
166. Gaines Jr, G. L.; Bender, G. W. *Macromolecules* **1972**, 5, (1), 82-86.
167. Owen, M. J.; Kendrick, T. C. *Macromolecules* **1970**, 3, (4), 458-461.
168. Kunz, K.; Anastasiadis, S. H.; Stamm, M.; Schurrat, T.; Rauch, F. *European Physical Journal B* **1999**, 7, (3), 411-419.
169. Budkowski, A.; Klein, J.; Steiner, U.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, 26, (10), 2470-2478.

170. Anastasiadis, S. H.; Retsos, H.; Pispas, S.; Nikos Hadjichristidis, N.; Neophytides, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1994-1999 **2002**.
171. Green, P. F.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, (10), 2931-2935.
172. Russell, T. P.; Anastasiadis, S. H.; Menelle, A.; Felcher, G. P.; Satija, S. K. *Macromolecules* **1991**, *24*, (7), 1575-1582.
173. Green, P. F.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1992**, *25*, (2), 783-787.
174. Shull, K. R.; Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, (10), 2748-2751.
175. Rixens, B.; Severac, R.; Boutevin, B.; Lacroix-Desmazes, P. *Polymer* **2005**, *46*, (11), 3579-3587.
176. Rixens, B.; Severac, R.; Boutevin, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Hervaud, Y. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, (14), 1389-1398.
177. D. G. Walton, P. P. S., and A. M. Mayes*. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6947-6956.
178. Yokoyama, H.; Miyamae, T.; Han, S.; Ishizone, T.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Torikai, N. *Macromolecules* **2005**, *38*, (12), 5180-5189.
179. Oyane, A.; Ishizone, T.; Uchida, M.; Furukawa, K.; Ushida, T.; Yokoyama, H. *Advanced Materials* **2005**, *17*, (19), 2329-2332.
180. Kim, D. K.; Lee, S. B.; Doh, K. S.; Nam, Y. W. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74*, (8), 1917-1926.
181. Iyengar, D. R.; Perutz, S. M.; Dai, C. A.; Ober, C. K.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, (4), 1229-1234.
182. Park, I. J.; Lee, S. B.; Choi, C. K. *Macromolecules* **1998**, *31*, (21), 7555-7558.
183. Hester, J. F.; Banerjee, P.; Mayes, A. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, (5), 1643-1650.

SYNTHESE DES ADDITIFS COPOLYMERES A BLOCS



Notre stratégie principale a été guidée par les caractéristiques finales des matériaux polymères cibles, à savoir :

- la capacité de développer des caractéristiques hydrophiles/hydrophobes
- la possibilité de répondre à des stimuli extérieurs (pH, température)
- la capacité de s'organiser aux toutes petites échelles

Ce sont les **copolymères à blocs** qui peuvent le mieux répondre à ces impératifs. En effet, nous pouvons choisir un bloc hydrophobe qui joue le rôle de compatibilisant avec la matrice et un bloc hydrophile qui apporte la fonctionnalité et le caractère sensible aux stimuli extérieurs. De plus cette catégorie de copolymère offre une certaine incompatibilité entre les blocs, qui leur donne la capacité de s'auto-assembler.

Nous avons donc utilisé une vaste boîte à outils basée sur « l'ingénierie macromoléculaire » regroupant :

- des monomères ; styrène, acrylate de tertio-butyle pouvant être hydrolysé en acide acrylique, des N-Carboxy Anhydrides (NCA) précurseurs de polypeptides et le méthacrylate de diméthyl-aminoéthyle (DMA),
- des processus d'élaboration de copolymères qui garantissent le contrôle de la composition, des masses molaires, de leur distribution et la présence de groupements fonctionnels idoines,
- des méthodes de dérivation chimique pour transformer certaines fonctions ou exalter la réactivité d'autres.

I. Ingénierie Macromoléculaire

Le terme « vivant » a été pour la première fois introduit par Szwarc¹ dans les années 50 en polymérisation anionique pour désigner la propension des chaînes à croître sans perturbation par des réactions inopportunes de transfert et de terminaison. En même temps, les travaux de Flory² ont permis de mettre en évidence que le « contrôle » d'une polymérisation rend compte de l'aptitude des processus de polymérisation à produire des chaînes isomoléculaires et de masses molaires pré-définies. Si l'amorçage des chaînes est rapide par rapport à l'étape de propagation et si les réactions de transfert et de terminaison sont très

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

fortement limitées, alors l'expérimentateur aura accès à une panoplie d'architectures dans lesquelles la fonctionnalité, la composition et la topologie peuvent être modulées (Figure II-1).

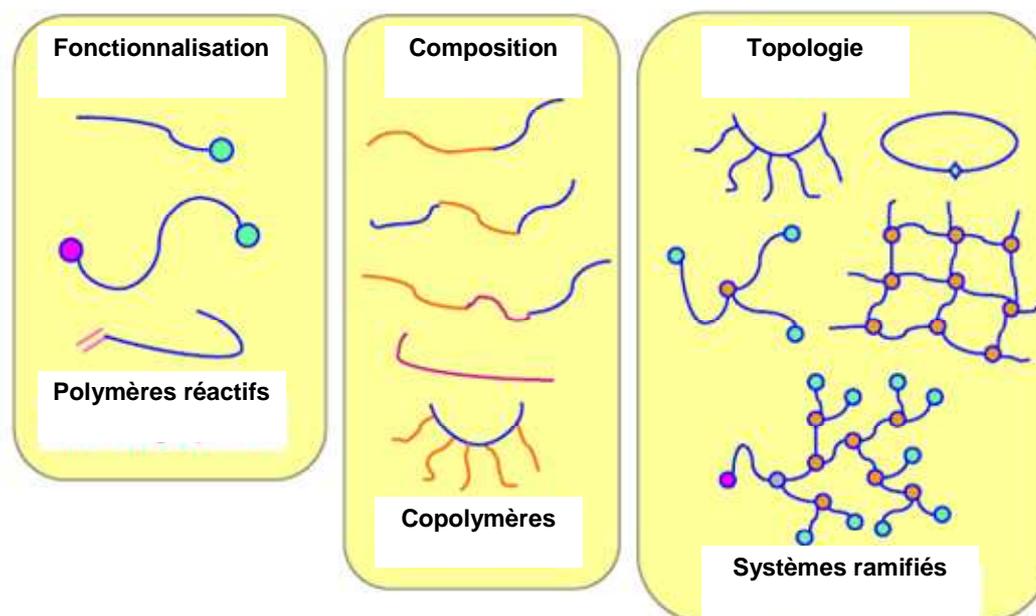


Figure II-1 : L'ingénierie macromoléculaire.

En polymérisation radicalaire conventionnelle, la fugacité des centres actifs rend le contrôle de la réaction impossible. Plusieurs solutions ont été proposées, toutes basées sur l'idée générale qui consiste à piéger ces radicaux de façon temporaire mais de manière réversible. Les radicaux peuvent ainsi se trouver sous forme dormante, avant de redevenir actifs, permettant alors la propagation.

Les techniques de polymérisations radicalaires contrôlées ont permis la synthèse d'architectures macromoléculaires complexes dans des conditions opératoires souvent moins exigeantes que celles qui prévalent dans les polymérisations vivantes, anioniques ou cationiques, dans lesquelles la moindre trace d'eau ou d'oxygène peut retarder ou inhiber les processus. Parmi les polymérisations radicalaires contrôlées, nous avons choisi d'utiliser l'ATRP, largement étudiée dans le cas des monomères retenus pour notre étude. De plus, si l'on se réfère à la revue de Matyjaszewski³, l'ATRP est une méthode de choix pour garantir la construction de blocs de masse molaire relativement faible, avec un groupement de bout de chaîne fonctionnel (Figure II-2).

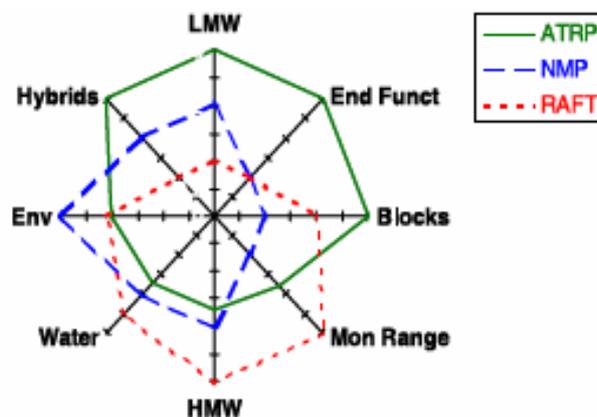


Figure II-2 : Comparaison entre l'ATRP, la RAFT et la NMP dans les domaines de la synthèse ; de polymère de forte masse molaire (HMW), de faible masse molaire (LMW), à groupement de fin de chaîne (End Funct), de copolymère à blocs (Blocks), de matériaux hybrides (Hybrids), en milieu aqueux (Water), de polymère à enjeux environnementaux (Env), et enfin de la variété de monomère polymérisable (Mon Range).

Nous avons donc retenu l'ATRP pour la synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PtBA et ensuite l'hydrolyse comme moyen de transformer chaque unité tBA en unité AA. Ces copolymères ont constitué de fait notre première série de matériaux aux propriétés qui associent des caractères hydrophiles (PAA) et hydrophobes (PS). De plus, la maîtrise de la masse molaire et de la composition est une garantie de pouvoir contrôler au mieux les propriétés de surface. De même, l'ATRP nous a permis de synthétiser une série de copolymères PS-*b*-PDMA dont le second bloc est sensible au pH et à la température.

Nous avons également tiré profit de la capacité de maîtriser la nature des fonctions en bout de chaîne et du fait de pouvoir accéder à des fonctionnalités proches de 1. Ainsi, la transformation d'extrémités bromées en fonction amine a pu être effectuée. Cette opération a permis d'obtenir des chaînes ω -NH₂ capables d'amorcer la polymérisation par ouverture de cycle des NCA. Les copolymères alors obtenus ont le double caractère hydrophile/hydrophobe en associant une propriété originale liée au changement de structure secondaire du bloc PGA ou PLys en fonction du pH.

II. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome

A. Aspects théoriques

La polymérisation radicalaire classique pour laquelle le centre actif propageant est un radical libre reste très utilisée dans l'industrie en raison de très nombreux avantages : sa mise

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

en œuvre aisée, sa tolérance vis-à-vis des impuretés est grande, sa conduite en masse, en solution ou en dispersion et son adaptation à la plupart des monomères. Cependant, ce type de polymérisation exclut tout contrôle de la masse molaire, de la dispersité ou de la topologie des chaînes macromoléculaires créées. Pour contourner ces contraintes, des techniques de polymérisations radicalaires contrôlées ont vu le jour dans les années 1990, toutes fondées sur une étape d'amorçage très rapide par rapport à l'étape de propagation, conjointement à une réaction de désactivation réversible des macro-radicaux en croissance. Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée consiste à introduire dans le milieu réactionnel une entité capable de piéger de manière momentanée les chaînes propageantes selon le mécanisme présenté Schéma II-1.

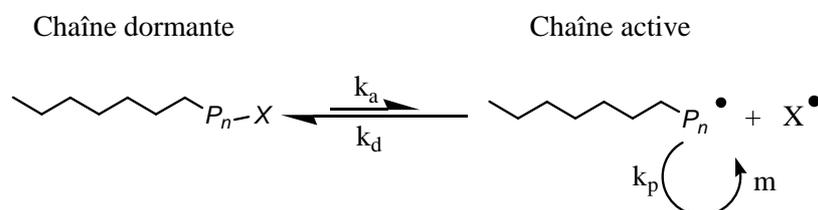


Schéma II-1 : Equilibre de terminaison réversible d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

La désactivation permet d'assurer une certaine pérennité aux chaînes et leur durée de vie passe d'une seconde pour une polymérisation radicalaire « conventionnelle », à une, voire plusieurs heures pour une polymérisation radicalaire contrôlée.

Comme la vitesse de désactivation des chaînes $V_d = k_d[X^\bullet][P^\bullet]$ est très supérieure à la vitesse de terminaison irréversible $V_t = k_t[P^\bullet]^2$, alors les réactions de terminaison sont limitées, ce qui implique que les fonctionnalités en bout de chaînes sont conservées et que la construction d'un second bloc, par l'ajout d'un monomère différent, peut être réalisé.

En outre, si la phase d'amorçage et les échanges entre chaînes actives et chaînes dormantes sont plus rapides que la propagation, alors toutes les macromolécules vont croître simultanément. Ainsi les polymères obtenus auront une masse molaire bien définie et une dispersité étroite.

Les paramètres expérimentaux qui rendent compte du contrôle d'une polymérisation radicalaire sont :

- une bonne concordance entre les masses molaires moyennes en nombre (M_n) expérimentales et théoriques,
- une dispersité (I_p) faible,

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

- les linéarités des courbes Figure II-3 ($[M]_0$ et $[M]$ étant respectivement les concentrations en monomère à l'instant initial (t_0) et à l'instant (t). La courbe présentée Figure II-3-a prouve que la concentration en centres actifs est constante (ceci est dû à un amorçage rapide et à une réaction de terminaison négligeable). La courbe présentée Figure II-3-b prouve que le nombre de chaînes est constant durant la polymérisation (ceci résulte d'un amorçage rapide et d'une absence de réactions de transfert pendant l'étape de propagation).

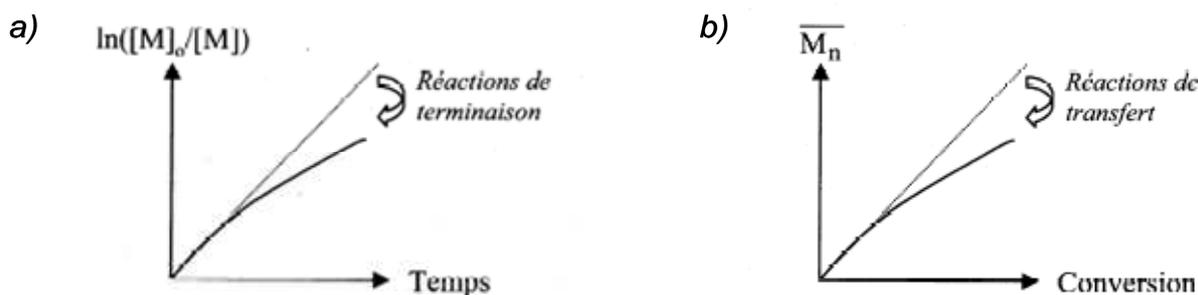


Figure II-3 : Représentation des critères expérimentaux d'une polymérisation contrôlée.

Notons que le terme « vivant » qui peut être associé aux processus cationiques ou anioniques ne peut qualifier une polymérisation radicalaire car les réactions irréversibles de terminaison sont toujours présentes et ne peuvent être totalement évitées.

Nous avons décidé d'utiliser l'ATRP comme méthode de choix pour l'élaboration de copolymères à blocs et la préparation de chaînes à fonctionnalité contrôlée. Cette technique est fondée sur la formation de radicaux à partir d'une liaison **carbone-halogène** (Schéma II-2) en présence d'un complexe de métaux de transition le plus souvent à base de cuivre⁴, de ruthénium⁵, de fer⁶ ou de nickel⁷. Elle est une extension de la réaction de Kharasch⁸ (l'ATRA, Atom Transfer Radical Addition) à la polymérisation. Sawamoto⁹ et Matyjaszewski¹⁰ furent les premiers à utiliser cette technique avec respectivement des complexes au ruthénium et au cuivre, en 1995. La réversibilité de la réaction de formation/clivage de la liaison carbone-halogène est la clé pour le contrôle du processus d'insertion des monomères pendant toutes les étapes de la polymérisation.

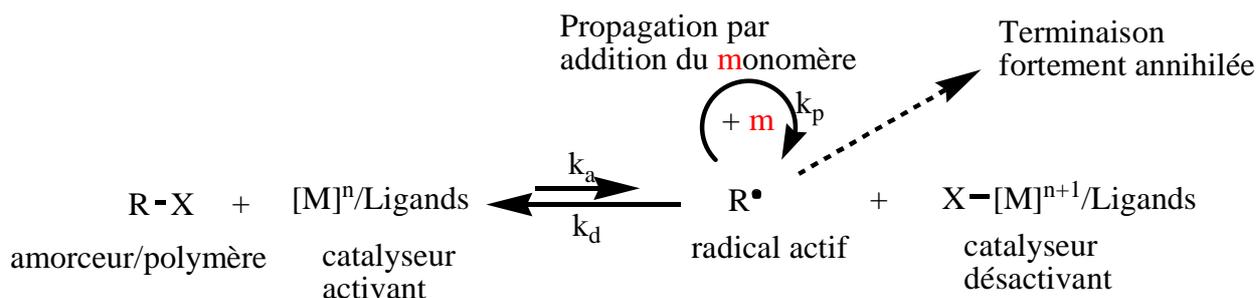


Schéma II-2 : Représentation du mécanisme de l'ATRP.

L'espèce RX (moléculaire ou macromoléculaire), qui porte un ou plusieurs atomes d'halogène transférables, subit une réaction Red-Ox à un électron avec le métal de transition (M_t^n , où n est le degré d'oxydation du métal). La réaction génère alors réversiblement un complexe oxydé et un radical qui propage en réagissant avec des molécules de monomère avant d'être rapidement désactivé par réduction.

Comme tout processus de polymérisation, notamment contrôlé, de nombreux paramètres :

- les structures chimiques des monomères, de l'amorceur, de l'atome d'halogène, du métal de transition et de ces ligands,

- le solvant,

- les conditions expérimentales (temps, température, etc...),

doivent être contrôlés afin de maîtriser les étapes élémentaires de la polymérisation. Le lecteur intéressé pourra trouver dans les revues de Sawamoto¹¹ et Matyjaszewski¹² plus de précisions. De nombreux monomères ont pu être polymérisés grâce à cette technique : les dérivés du styrène, les (méth)acrylates, l'acrylonitrile, les (méth)acrylamides, les acides acrylique et méthacrylique et certains monomères solubles dans l'eau tel que la 4-vinylpyridine¹³.

Nous allons donc tout d'abord utiliser cette technique pour synthétiser le PS-*b*-PtBA, qui sera ensuite déprotégé pour obtenir le PS-*b*-PAA.

B. Synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PAA

La première étape de synthèse est la polymérisation radicalaire par ATRP du styrène. Le processus permet de garantir une fonction terminale bromo, susceptible d'être réactivée pour la polymérisation d'un second bloc. Cette réaction est usuellement amorcée par le 1-

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

bromoéthylbenzène et catalysée par un complexe au cuivre CuBr/Bipyridine dans des proportions 1:1:2 (Schéma II-3) ⁴.

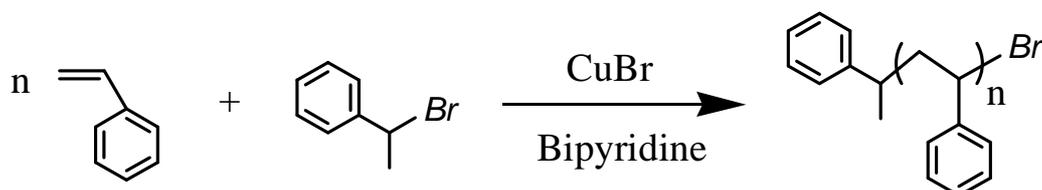


Schéma II-3 : Schéma réactionnel de l'ATRP du styrène.

La température de réaction est de 110°C et la polymérisation se fait en masse. Pour limiter au maximum les réactions de terminaison irréversible et de transfert, la polymérisation est arrêtée au maximum à 40% de conversion du monomère. Au-delà, il peut y avoir perte de la fonction bromo terminale¹² et ces chaînes ne pourront plus amorcer la polymérisation du second bloc. En fin de réaction, le milieu réactionnel est filtré sur gel d'alumine afin d'éliminer le complexe de cuivre, puis précipité deux fois dans l'éthanol à basse température pour s'affranchir de la présence de styrène résiduel. Plusieurs masses molaires de polystyrène ont été visées (Tableau II-1) afin de disposer de nombreuses structures de macro-amorceur.

Nom	[M] ₀ /[A] ₀	M _n ^a (g/mol)	M _n ^b (g/mol)	DP _n ^b	% Conv	I _p ^a	tp
PS n°22	64	2 300	2 000	20	31	1,3	2 h
PS n°8	250	3 200	3 700	36	14	1,32	2 h
PS n°9	250	5 900	6 000	58	23	1,22	3 h
PS n°11	250	9 600	9 000	86	34	1,19	6 h
PS n°19	250	14 000	10 000	99	40	1,14	7 h

Tableau II-1 : Caractéristiques des macro-amorceurs de PS synthésés par ATRP déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) (a) ; déterminées par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) (b).

L'analyse par RMN ¹H (Figure II-4) nous a permis de **calculer le degré de polymérisation du polystyrène** à partir des intégrations (I) des signaux à 1ppm correspondant aux protons du méthyle de l'amorceur (**e**, ici I=3u.a.), et de celles relatives aux protons benzéniques (**c**, I=180u.a.) à 6,4-7,4ppm. L'analyse du spectre nous permet également de visualiser **la conservation de la fonction brome** à partir de l'intégration du signal sortant à 4,5ppm (**d**).

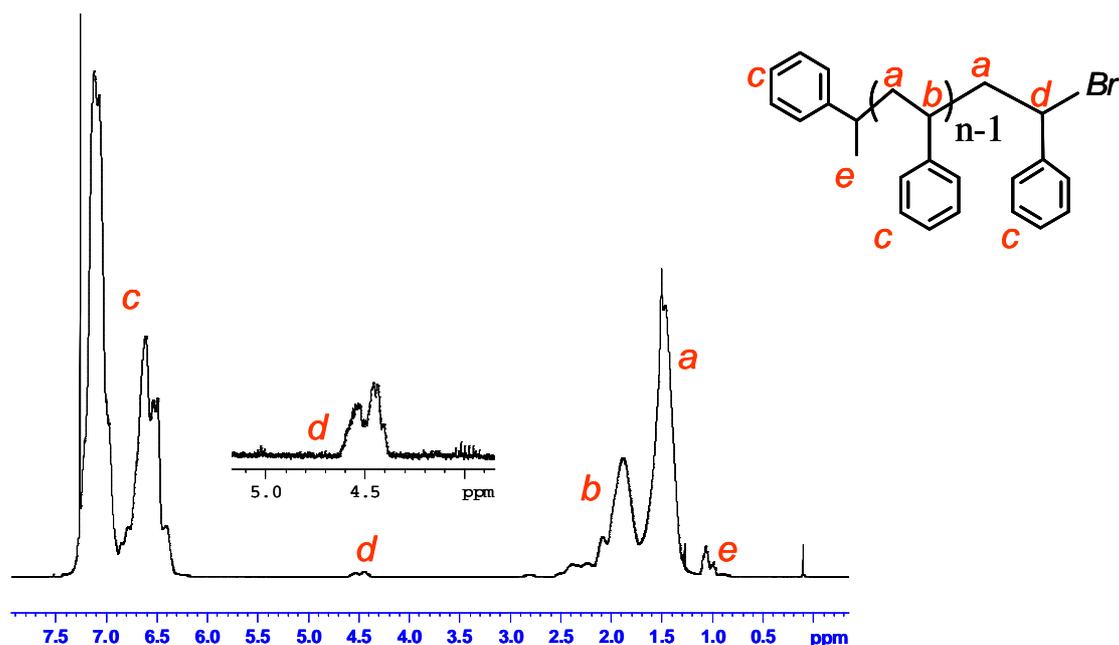


Figure II-4 : Spectre RMN ^1H du $\text{PS}_{36}\text{-Br}$ (solvant CDCl_3).

Une analyse cinétique succincte a été menée : l'évolution linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion ainsi que le logarithme népérien de $([\text{M}]_0 / [\text{M}])$ en fonction du temps confirme le caractère contrôlé de la polymérisation (Figure II-5).

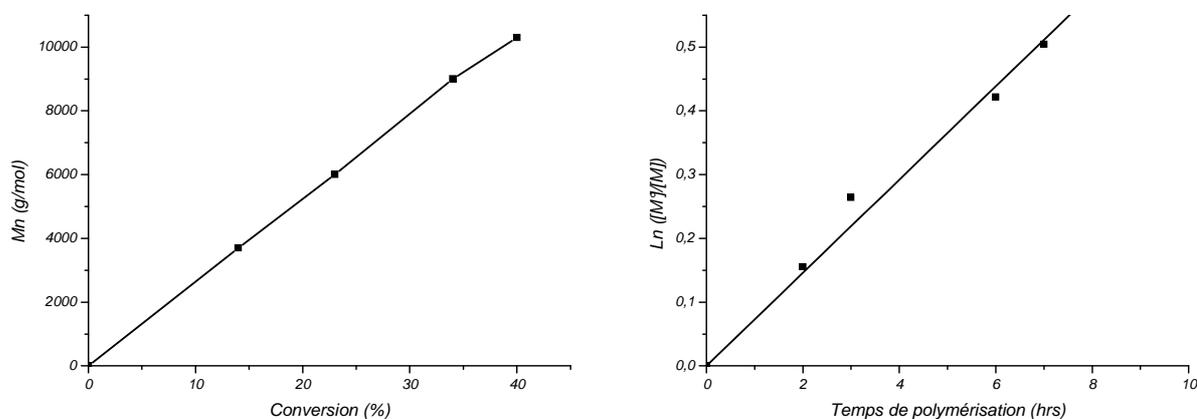


Figure II-5 : Evolution de la masse molaire en fonction de la conversion ainsi que le logarithme népérien de $([\text{M}]_0 / [\text{M}])$ en fonction du temps, de la polymérisation du styrène amorcée par le 1-bromoéthylbenzène et catalysée par un complexe au cuivre CuBr/Bpy dans des proportions 250:1:1:2.

La seconde étape de la synthèse a été largement décrite dans la littérature¹⁴ et permet la polymérisation du second bloc d'acrylate de tertiobutyle¹⁵. Notons que la synthèse du copolymère $\text{PS-}b\text{-PtBA}$ peut aussi se faire en débutant par la polymérisation du monomère acrylate de *t*-Butyle, étant donné les rapport de réactivité proches de ces 2 monomères¹⁶. La déprotection des groupements tertiobutyle au moyen d'un traitement acide permet d'obtenir le

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

bloc de poly(acide acrylique). Nous procédons de cette manière car la polymérisation de l'acide acrylique par ATRP n'est pas contrôlée en raison de la désactivation du complexe métallique par les fonctions carboxyliques¹⁶.

Dans notre cas, la polymérisation de l'acrylate de tertiobutyle est amorcée par les chaînes bromées de PS et catalysée par le complexe Cu/PMDETA (dans des proportions 1 : 1 : 1). La réaction a lieu à 65°C dans l'acétone (Schéma II-4).

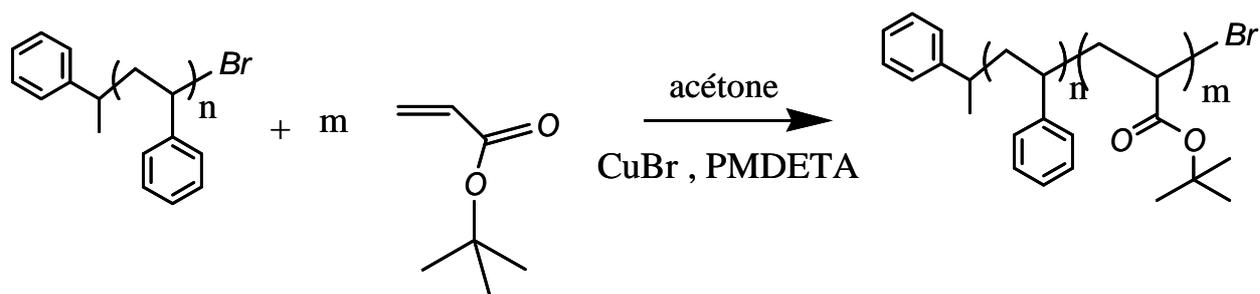


Schéma II-4 : Equation bilan de l'ATRP de l'acrylate de tertiobutyle amorcée par un PS.

Les milieux réactionnels sont purifiés par filtration sur colonne d'alumine et précipitation dans l'éthanol. L'analyse par CES (détection UV dans le THF), indique un déplacement du pic du précurseur PS-Br, ce qui permet de vérifier que **la grande majorité des chaînes de PS a amorcé la polymérisation du second bloc** (Figure II-6). D'autre part, ce chromatogramme montre que le copolymère à blocs est bien défini avec **une dispersité faible**.

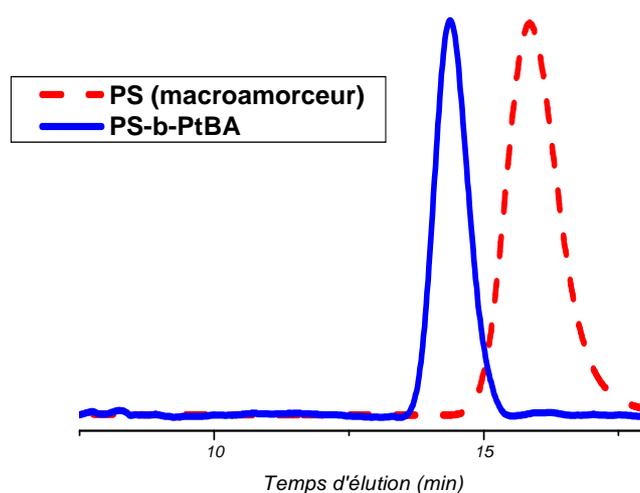


Figure II-6 : Chromatogramme en CES (THF) d'un macroamorceur PS-Br et de son homologue adduit copolymère à blocs PS-*b*-PtBA.

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

En intégrant les signaux en RMN¹H (Figure II-7), nous pouvons estimer la composition du copolymère à blocs : en comparant l'intégration du signal relatif aux protons des noyaux aromatiques du polystyrène ((c) $\delta=6,4-7,4$ ppm ; I=180u.a.), avec l'intégration du signal correspondant aux protons (e, I=33u.a.) du carbone du squelette du bloc acrylate de tertibutyle. Connaissant le DPn (n) du premier bloc, nous pouvons calculer le DPn du bloc PtBA (m).

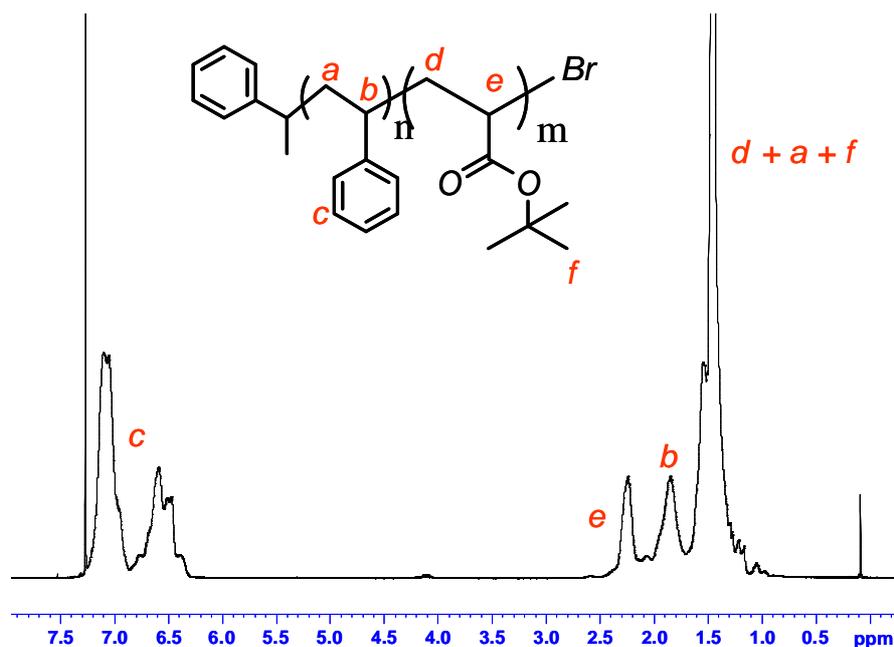


Figure II-7 : Spectre RMN ¹H du PS₃₃-*b*-PtBuA₃₆ (solvant CDCl₃).

De nombreux copolymères à blocs de compositions et de masses molaires différentes ont été élaborés, mais seulement quatre (Tableau II-2) ont été utilisés en tant qu'additif permettant de moduler les propriétés de surface.

Nom	PS-Br ^a	[M] ₀ /[A] ₀	M _n ^b (g/mol)	DPn PtBA	%Conv	tp	I _p ^c
PS-PtBA n°36	PS n°22	60	3 500	11	18	1,5 h	1,2
PS-PtBA n°26	PS n°8	400	8 000	33	9	1 h	1,23
PS-PtBA n°22	PS n°11	400	14 000	38	9	1 h	1,17
PS-PtBA n°17	PS n°9	400	23 000	135	34	22h	1,08

Tableau II-2 : Caractéristiques des PS-*b*-PtBuA synthétisés à partir de macro-amorceur de PS (a) ; déterminée par RMN (b) ; déterminé par CES (c).

La dernière étape de la synthèse de copolymères PS-*b*-PAA est la libération de la fonction acide carboxylique (Schéma II-5). L'hydrolyse de la fonction ester du groupement

tertiobutyle s'opère en **milieu acide** (10 équivalents d'acide trifluoroacétique (TFA) par unité à déprotéger) dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2), à température ambiante pendant 3 jours^{17, 18}.

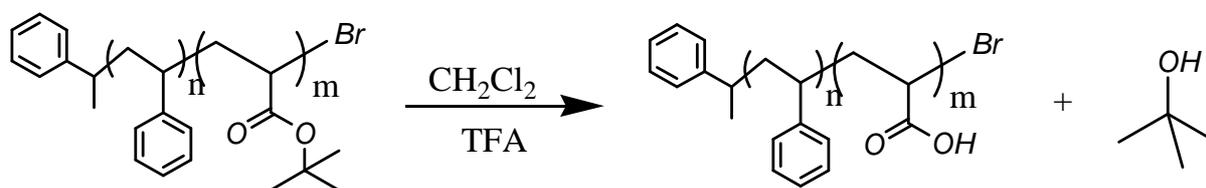


Schéma II-5 : Déprotection du groupement tertibutyle par l'acide trifluoroacétique.

A la fin de cette dernière étape, les copolymères sont précipités dans un mélange eau/éthanol (pour ceux qui ont un bloc de PS plus grand que celui de PAA) ou dans le dichlorométhane (pour ceux qui ont un bloc de PAA plus grand que celui de PS).

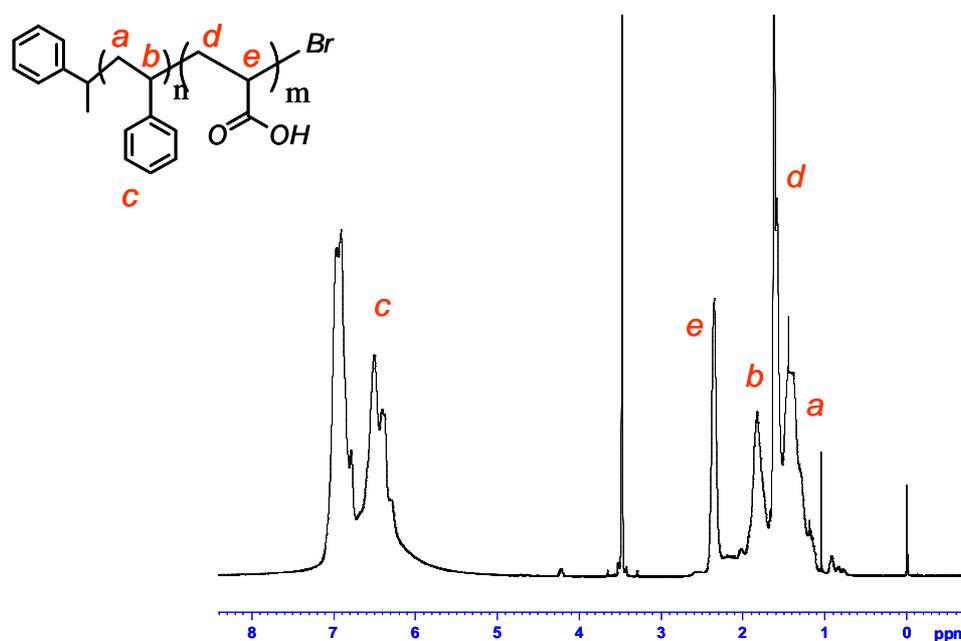


Figure II-8 : Spectre RMN ^1H du $\text{PS}_{33}\text{-}b\text{-PAA}_{36}$ (solvant THF_d).

La perte du signal RMN relatif aux 9 H du groupement tertio butyle (signal **f** Figure II-7) montre que le second bloc est **totalemtent déprotégé** et que nous avons réussi à obtenir un copolymère à bloc amphiphile PS-*b*-PAA. Pour l'application numérique nous intégrons de 1,1ppm à 1,9ppm ($I=184\text{u.a.}$) le spectre étant calibré sur le signal des protons benzéniques (**c**, $I=180$). Le signal en **e** montre le DPn du bloc PAA ($I=33$), donc l'intégration des signaux **a+b+d** devrait donner $I=3*36+2*33=174$, or on trouve 184 soit 10 protons ($1\text{u.a.}=1\text{H}$) de plus que prévu. Ces dix protons sont attribués à une unité tBA (9H) non déprotégée ce qui équivaut à un taux de déprotection de 97%, soit une déprotection quantitative.

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

Les analyses SEC sont difficiles à réaliser étant donné le caractère amphiphile des chaînes, entraînant des problèmes de solubilité.

Des copolymères de masses molaires et de compositions variées ont été synthétisés, dans le tableau II-3 ne figurent que ceux qui vont être utilisés dans la suite de ce manuscrit.

Nom	DP _n ^a PS	DP _n ^a PAA	M _n ^a (g/mol)
PS- <i>b</i> -PAA n°36	20	11	3 100
PS- <i>b</i> -PAA n°26	36	33	6 200
PS- <i>b</i> -PAA n°22	86	38	12 000
PS- <i>b</i> -PAA n°17	58	135	16 000

Tableau II-3 : Caractéristiques des PS-PAA synthétisés. Déterminées par RMN (a).

C. Synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PDMA

Le poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) est un polymère particulièrement intéressant pour fonctionnaliser les surfaces. En effet, si on imagine que des segments PDMA se retrouvent à la surface des matériaux, on peut envisager des réponses qui sont fonction du pH et de la température^{19, 20}. L'obtention de copolymères à blocs PS-*b*-PDMA passe par la polymérisation en deux étapes du styrène puis du méthacrylate de diméthylaminoéthyle (DMA) par ATRP²¹. La première étape de synthèse du PS- ω Br correspond à celle décrite dans le paragraphe précédent. C'est le protocole retenu pour l'élaboration du second bloc qui diffère légèrement (Schéma II-6).

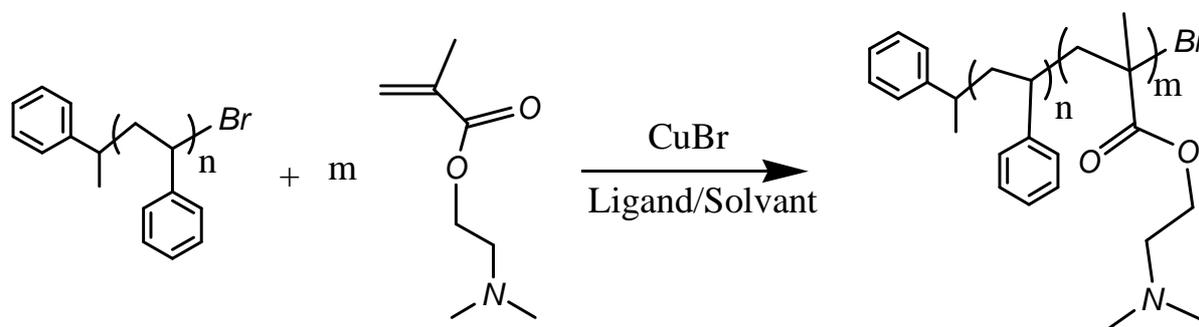


Schéma II-6 : Schéma réactionnel de l'ATRP du DMA amorcée par un PS.

La polymérisation a été réalisée à 60°C. Les ligands retenus pour complexer le bromure de cuivre ont été la bipyridine ou la PMDETA. La réaction a été conduite en masse,

dans le toluène ou dans l'acétone. Toutes les conditions opératoires ont été affinées afin de ralentir les processus pour mieux contrôler la polymérisation du DMA. En effet, ces conditions conduisent à des **chaînes mal contrôlées**, ce qui a été montré par la chromatographie d'exclusion stérique qui a révélé une **double population**, synonyme d'un réamorçage partiel (Figure II-9).

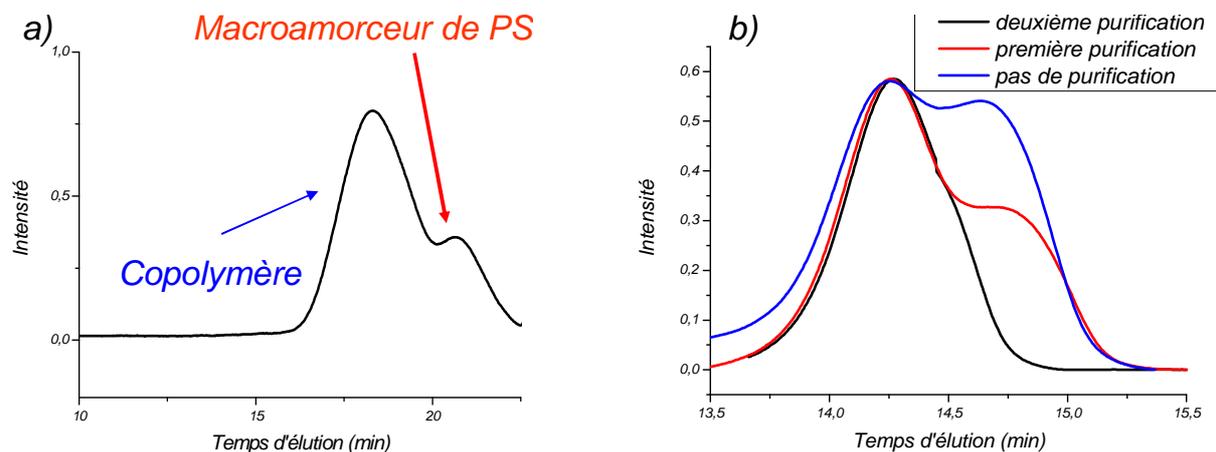


Figure II-9 : CES (DMF à 60°C) correspondant à l'étape de polymérisation du DMA pour le PS₄₁-b-PMA₄₂ (a) et aux étapes de purification du PS₉₉-b-PMA₄₄ (b).

La difficulté de réamorcer toutes les chaînes de PS, déjà observée par Matyjaszewski et al²¹ est liée à :

- une vitesse de polymérisation radicalaire très élevée du DMA,
- une faible vitesse de réamorçage du PS. *Il est à noter que l'analyse RMN des homopolymères résiduels de PS montre une fonctionnalité en brome conservée, prouvant que ces chaînes ne sont donc pas « mortes » et sont capables de réamorcer.*

Pour contourner ce problème, la synthèse de cette série de diblocs a été menée en sens inverse, à savoir la polymérisation d'un premier bloc de DMA suivie de la réalisation du second bloc de PS. Malheureusement, la **très grande réactivité du DMA** induit des hautes valeurs de conversion et la perte du groupement terminal bromé. Le réamorçage pour obtenir le second bloc de PS est également partiel.

Une possibilité pour obtenir des chaînes contrôlées de copolymères à block PS-b-PDMA serait d'effectuer un changement d'halogène terminal à la fin de la polymérisation du styrène. Ainsi la substitution de l'atome de brome par un atome d'iode pourrait permettre la polymérisation par transfert d'iode (ITP) du PDMA dans une seconde étape. L'ITP est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée²² utilisant l'échange rapide et réversible

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

d'un atome d'iode entre une chaîne macromoléculaire en croissance et son homologue dormante car fonctionnalisée.

Finalement, nous avons préféré travailler sur l'étape de purification des produits de synthèse qui a consisté à éliminer l'impureté homo-PS du mélange. En effet, la séparation des deux polymères a pu s'effectuer par **précipitation sélective du mélange dans l'éthanol/THF**. Cette technique consiste à solubiliser le mélange dans le THF puis à ajouter goutte à goutte l'éthanol. Dans un premier temps le polystyrène précipite et est récupéré par centrifugation. Ce processus a pu être répété plusieurs fois afin d'obtenir un **copolymère pur**, confirmé par des analyses en SEC (Figure II-9-b).

L'analyse du copolymère par RMN (Figure II-10) permet, par comparaison de l'intégration des signaux relatifs aux protons des deux blocs, de calculer le DPn du second bloc de PDMA.

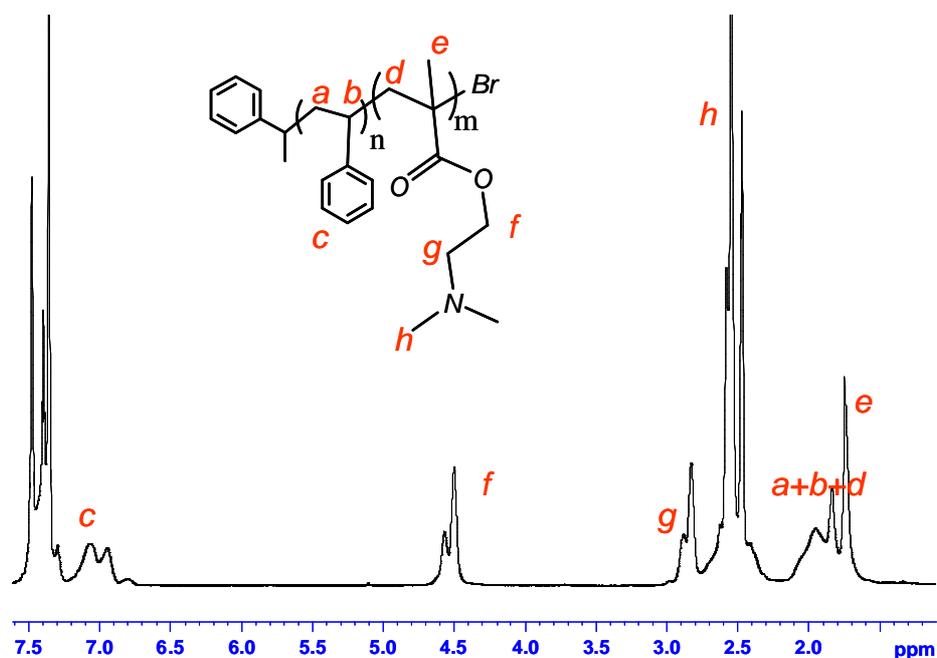


Figure II-10 : Spectre RMN ^1H du PS-*b*-PDMA (solvant Toluène_d).

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

Par cette méthode, plusieurs copolymères PS-*b*-PDMA ont été synthétisés, purifiés et leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau II-4.

Nom	DPn ^a du PS	DPn ^a du PDMA	M _n ^a (g/mol)	Ip ^b
PS- <i>b</i> -PDMA n°9	30	14	5 000	1,2
PS- <i>b</i> -PDMA n°6	41	15	7 000	1,23
PS- <i>b</i> -PDMA n°2	20	41	8 000	1,29
PS- <i>b</i> -PDMA n°5	41	42	11 000	1,28
PS- <i>b</i> -PDMA n°1	41	70	15 000	1,3
PS- <i>b</i> -PDMA n°4	99	44	17 000	1,22

Tableau II-4 : Caractéristiques des PS-*b*-PDMA déterminées par ; RMN ¹H (a); CES (b).

III. Elaboration de copolymères à blocs PS-*b*-polypeptides

A. Polymérisation par ouverture de cycle des NCA

Les protéines sont des macromolécules composées d'aminoacides qui sont les briques de base de nombreuses molécules et macromolécules impliquées dans le domaine du « vivant ». Ces dernières années, un effort conséquent a été réalisé pour élaborer des polypeptides de synthèse. Ces polymères sont particulièrement intéressants pour leur implication dans les systèmes biologiques et leurs applications sont nombreuses²³, des tissus artificiels à l'encapsulation de médicaments en passant par les sondes d'analyses médicales. Comme les protéines naturelles, **les polypeptides synthétiques possèdent des structures secondaires diverses** dues à la présence de liaisons hydrogènes intra ou intermoléculaires. Ces structures peuvent évoluer en réponse à un stimulus (pH, température, force ionique), sous la forme d'hélices α , de feuillets β et de pelotes statistiques (Figure II-11).

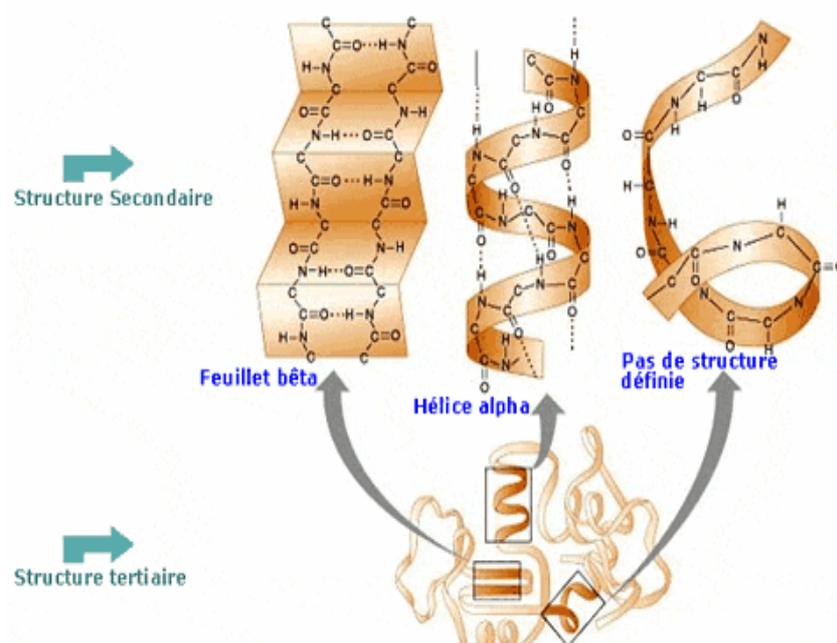


Figure II-11 : Différentes structures secondaires d'un polypeptide.

La synthèse des polypeptides s'effectue par polymérisation d'acides aminés qui forment des liaisons amide entre chaque unité monomère. Les stratégies de polymérisation qui ont déjà été rapportées dans la littérature, s'articulent autour de : la synthèse en solution homogène, la synthèse sur support solide²⁴ et la **polymérisation par ouverture de cycle des NCA**²⁵. C'est cette dernière stratégie qui a été mise en œuvre au cours de ce travail de thèse.

Les NCA d'acides α -aminés (Schéma II-7) ont été décrits pour la première fois par Leuchs en 1906. Leur structure cyclique offre l'avantage de présenter en même temps une activation de la fonction carbonyle de l'acide α -aminé et une protection du groupement amine. Les NCA ont quatre sites réactifs, deux électrophiles et deux nucléophiles. Cette multiplicité de sites, permet aux NCA d'être sensibles à plusieurs sources d'amorçage, ce qui rend difficile le contrôle de leur polymérisation et l'obtention de chaînes bien définies.

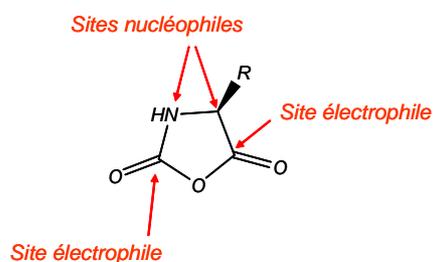


Schéma II-7 : Structure et sites actifs d'un NCA d'acides α -aminés.

Chapitre II : Synthèse des additifs copolymères à blocs

Deux mécanismes pour la polymérisation des NCA ont été identifiés, le mécanisme « amine » et celui du « monomère activé ». De très bonnes revues écrites par Kricheldorf²⁶ ou Deming²⁵ en décrivent tous les aspects.

La polymérisation *via* le mécanisme « amine », décrite en premier par Wessely²⁷ et Watson²⁸, peut être amorcée par des agents nucléophiles protiques tels que les amines primaires. Dans ce cas, les amines utilisées doivent posséder un rapport nucléophilie/basicité élevé et l'amorçage s'effectue par attaque nucléophile directe sur le site C5 (Schéma II-8) de l'hétérocycle. Après l'ouverture du cycle, une molécule de dioxyde de carbone est éliminée et une unité monomère est formée, capable, grâce à sa fonction amine, de propager la polymérisation de manière analogue.

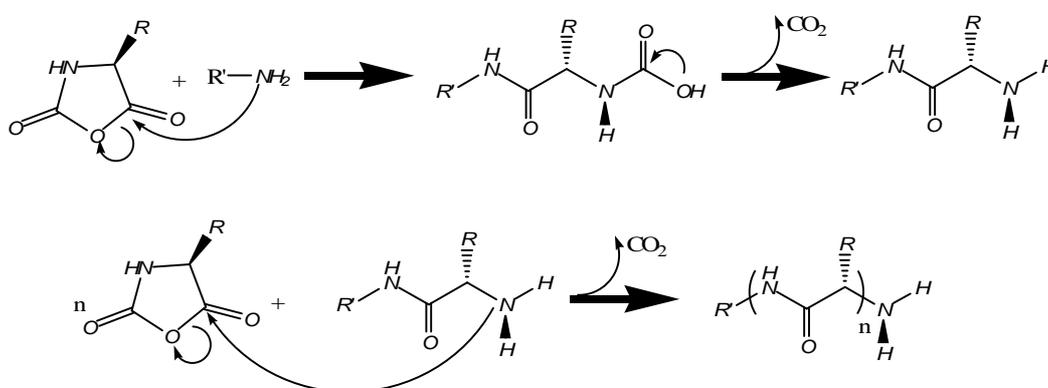


Schéma II-8 : Mécanisme « amine », dans le cas d'un amorçage par une amine primaire.

Ce mécanisme permet la synthèse de polymères dont le degré de polymérisation peut être fixé par le rapport amorceur/NCA. L'amorçage par une amine primaire a également été utilisé pour synthétiser des copolymères à blocs : dans ce cas, un macroamorceur fonctionnalisé par une fonction amine primaire est utilisé. Ainsi, des copolymères à blocs tels que PI-*b*-PLys²⁹, PB-*b*-PGA^{30 31}, ont été synthétisés et étudiés pour leurs propriétés en solution ou à l'état solide.

Il est à noter que le mécanisme « amine » peut être le siège, dans le cas du PBLG, d'une réaction de terminaison intramoléculaire qui conduit à une cyclisation (Schéma II-9). Cette réaction peut être limitée en travaillant à température ambiante.

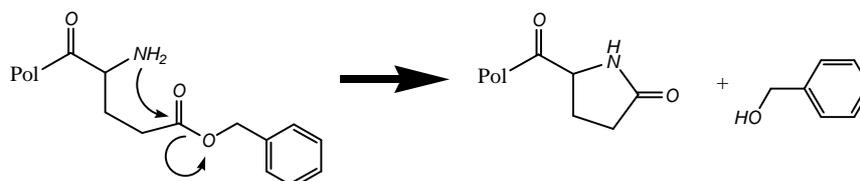


Schéma II-9 : Terminaison par cyclisation du bout de la chaîne peptidique.

La littérature recense aussi quelques réactions secondaires au mécanisme « amine ». Si l'amine de l'amorceur ou de la chaîne en croissance est suffisamment basique pour déprotoner l'acide carbamique intermédiaire, une réaction compétitive que l'on nomme « mécanisme carbamate »³² entre en jeu. La déprotonation de l'acide empêche la décarboxylation et le carbamate nucléophile va propager la polymérisation par ouverture des NCA.

Le second mécanisme compétitif est la déprotonation de l'amine secondaire du cycle par l'amorceur, le monomère anionique ainsi formé peut réagir avec un autre NCA pour former un dimère capable à son tour de polymériser. Ce mécanisme parallèle, appelé « mécanisme au monomère activé »³³, est réservé aux amorceurs à fort caractère basique tels que les amines tertiaires et conduit à des polypeptides présentant une masse molaire très élevée mais avec une dispersité importante.

B. Synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PGA et PS-*b*-PLys

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les polypeptides sont sensibles aux variations de pH et adoptent en conséquence des structures secondaires. De plus, leur biocompatibilité les rend très attractifs en tant que matériaux pouvant être implantés dans le corps. Pour ces différentes raisons, leur emploi comme additifs pour fonctionnaliser les surfaces nous a paru prometteur.

La stratégie de synthèse de PS-*b*-polypeptides retenue, se fait **en 4 étapes** (Schéma II-10). La première consiste à construire le squelette PS par ATRP. Comme nous l'avons précédemment expliqué, les chaînes de PS seront porteuses d'atomes de brome. Il est alors nécessaire de transformer l'halogène en fonction NH₂ capable d'amorcer la polymérisation des NCA. La troisième étape consiste donc à polymériser les NCA à partir du macroamorceur PS-NH₂. Enfin, une ultime étape vise à déprotéger les unités du bloc polypeptide pour libérer soit une fonction acide carboxylique (dans le cas du PGA), soit une fonction amine (dans le cas de la PLys). La combinaison de ces deux méthodes, ATRP et polymérisation par ouverture de cycle des NCA, a déjà été rapportée dans la littérature³⁴⁻³⁶, et s'avère être une méthode de choix pour la synthèse de copolymères à blocs bien définis, aux propriétés originales liées à la présence de blocs polypeptides.

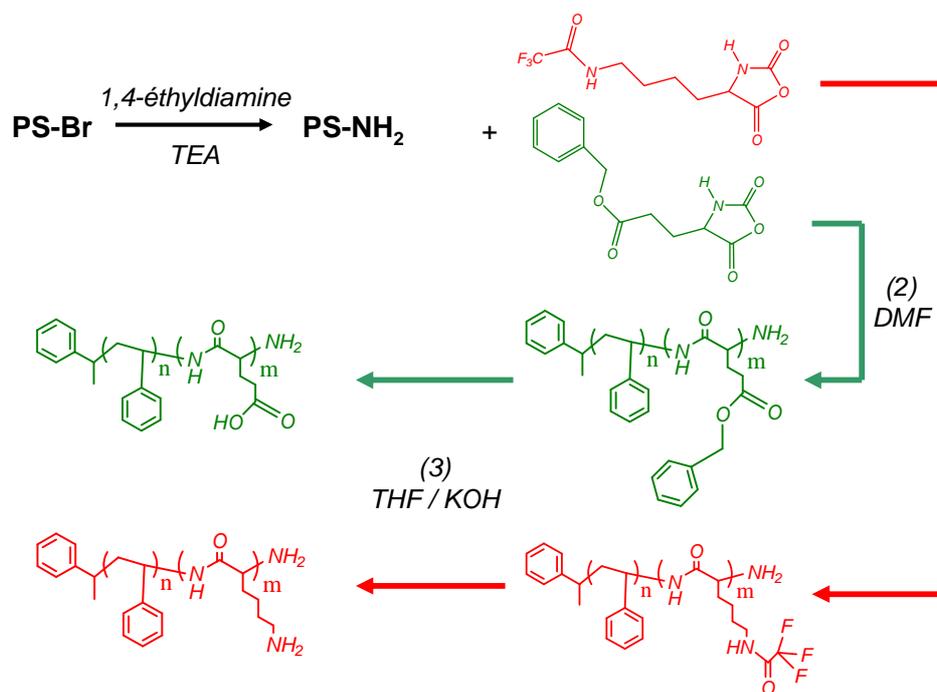


Schéma II-10 : Schéma de synthèse des PS-*b*-PLys (en rouge) et PS-*b*-PGA en (vert).

Le polystyrène a été synthétisé, comme dans la première partie de ce chapitre, par ATRP. L'extrémité de chaîne, bromée, doit être transformée en fonction amine (Schéma II-11) qui servira d'amorceur de la polymérisation du NCA par ouverture de cycle.

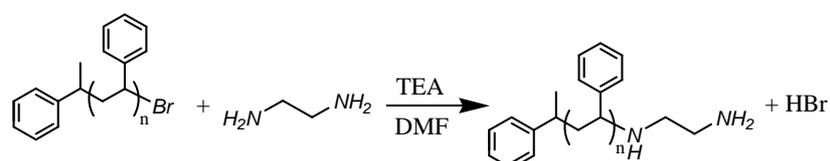


Schéma II-11 : Schéma réactionnel de la transformation des extrémités bromées en extrémités amines.

Cette modification chimique par substitution nucléophile se déroule à température ambiante dans le DMF pendant 3 jours. Nous utilisons le 1,4-éthylidiamine en large excès (10 équivalents par rapport aux chaînes de PS) pour éviter les réactions de couplage entre les précurseurs polymères. L'utilisation d'un solvant aprotique comme le DMF améliore le rendement de la réaction et la triéthylamine (TEA) est utilisée pour piéger le HBr qui se forme. Le produit récupéré est précipité dans l'éthanol puis analysé par RMN ¹H. Le spectre montre la disparition du signal relatif au proton adjacent au brome terminal ($\delta=4,5\text{ppm}$) et l'apparition du pic des protons adjacents aux fonctions amine ($\delta=2,5\text{ppm}$) (Figure II-12).

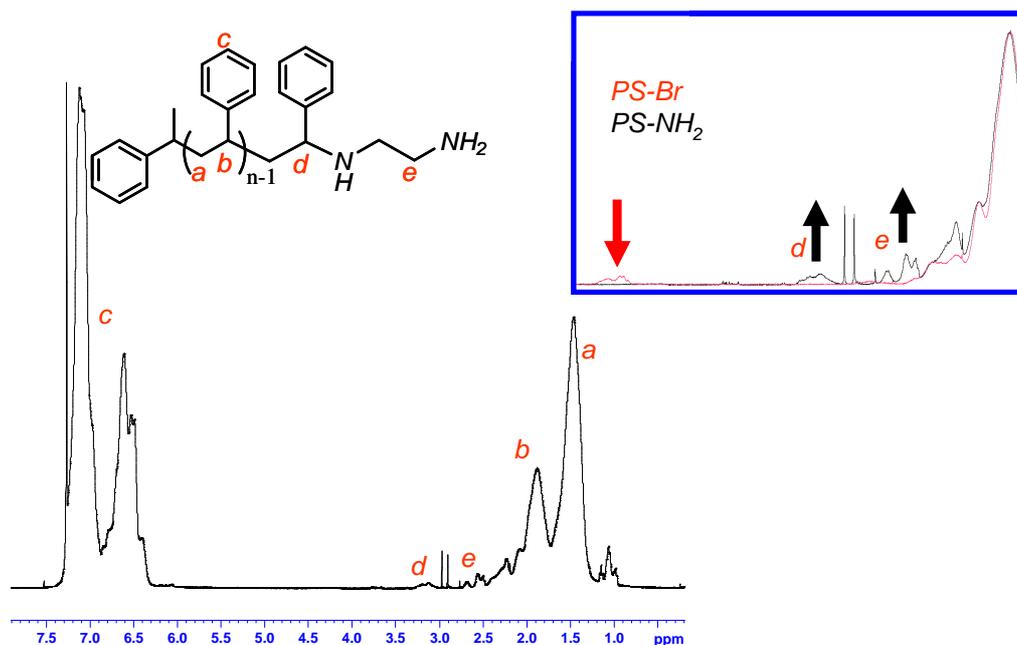


Figure II-12 : Spectre RMN ¹H du PS-NH₂ (solvant CDCl₃) et agrandissement de la superposition des spectres d'un PS-Br et d'un PS-NH₂.

Le PS-NH₂ est aussi analysé par SEC et nous ne voyons pas de modification des signaux ni l'apparition d'autres qui pourraient être attribués à un couplage inter-chaîne.

La fonction amine terminale va ensuite être utilisée pour amorcer la polymérisation par ouverture de cycle des NCA. Les anhydrides de Leuchs choisis sont le L-glutamate de γ -benzyle (BLG) et la trifluoroacétyl-L-lysine (tfaLys), afin de disposer de deux familles de copolymères à blocs polypeptides qui, après déprotection, donneront le PS-*b*-PGA (avec des fonctions acide carboxylique) et le PS-*b*-PLys (avec des fonctions amine). Ces NCA sont stockés en boîte à gant sous atmosphère d'argon pour éviter leur dégradation. La réaction a lieu dans le DMF, sous vide, à température ambiante pendant 3 jours ((2) Figure II-10). Il est important de maintenir un certain vide dans le réacteur afin d'éliminer le CO₂ qui se forme et éviter toute surpression. **La longueur du bloc polypeptide est prédéterminée par le rapport molaire monomère/macroamorceur**, en considérant que l'on atteint dans chaque expérience une conversion totale du NCA. Les copolymères obtenus sont précipités dans l'eau puis dans l'éther de diéyle pour éliminer respectivement le DMF et l'éventuel monomère résiduel.

La comparaison des chromatogrammes obtenus en CES (THF, détecteur UV) du précurseur PS-NH₂ et du copolymère PS-*b*-PBLG associé, montre un déplacement du signal vers les faibles temps d'éluion (Figure II-13). Ceci montre que le réamorçage est quantitatif,

l'étroitesse de la distribution des masses molaires du copolymère est un critère positif du caractère contrôlé de la polymérisation. Néanmoins l'élargissement de la base du signal correspondant au copolymère témoigne peut-être de réactions de terminaison en fin de polymérisation ou de l'établissement de liaisons hydrogène inter-moléculaires dans la colonne de GPC ce qui simulerait des chaînes de fortes masses molaires (Schéma II-9).

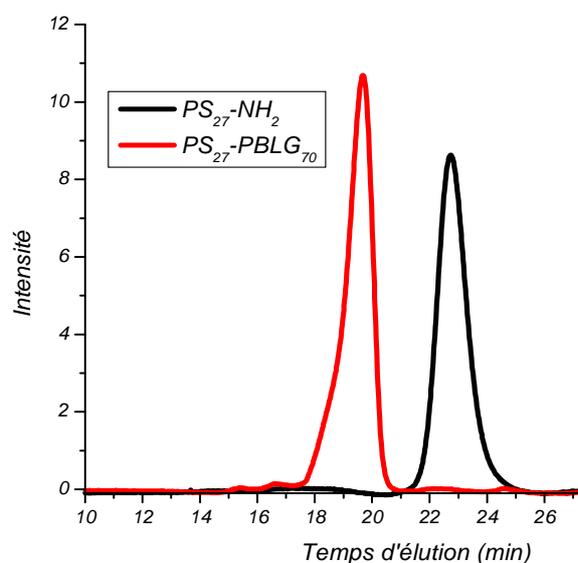


Figure II-13 : Analyse en CES (THF, détection UV) d'un macroamorceur PS-NH₂ et du copolymère à bloc PS-*b*-PBLG associé.

La Figure II-14 représente le spectre RMN ¹H d'un copolymère PS-*b*-PBLG. Nous pouvons y distinguer les pics de résonance imputables aux protons du bloc PBLG, en plus de ceux du précurseur PS. Le degré de polymérisation moyen de la chaîne peptidique peut être calculé en comparant les intégrations des signaux relatifs à la partie PS (les protons aromatiques à 6,3-7,1ppm, I=135u.a. ou le CH de l'ossature de la chaîne à 1,8ppm), à celle du bloc PBLG (φ-O-CH₂ à 5ppm par exemple, I=140u.a.). Nous remarquons pour la plupart des échantillons un bon accord entre les DPn théoriques et expérimentaux.

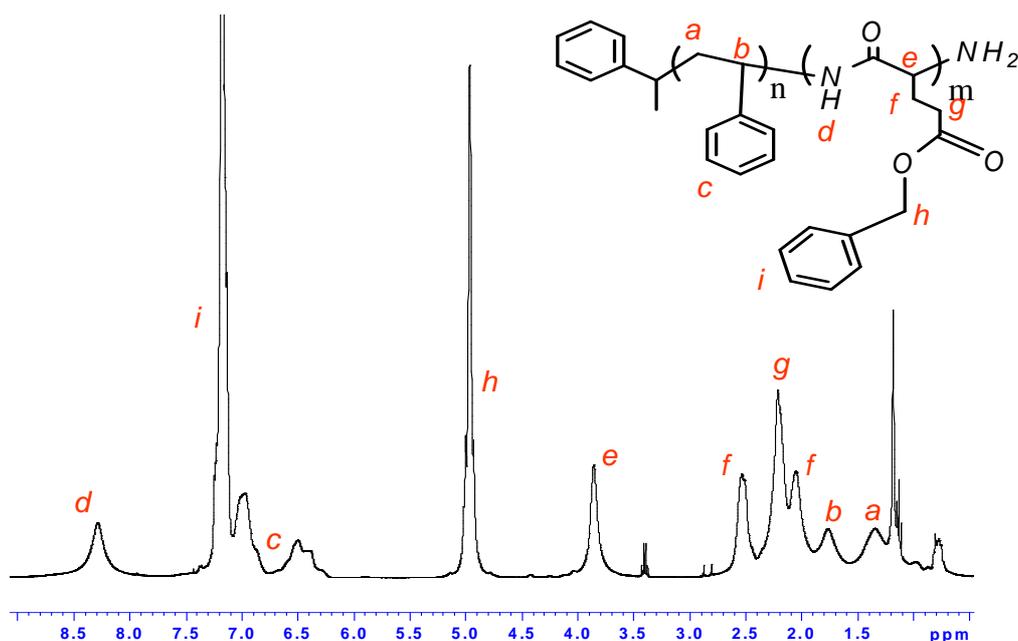


Figure II-14 : Spectre RMN ^1H du $\text{PS}_{27}\text{-}b\text{-PBLG}_{70}$ (solvant CDCl_3).

Le spectre RMN ^1H d'un copolymère $\text{PS-}b\text{-PtfaLys}$ est présenté Figure II-15. Le degré de polymérisation moyen du bloc PLys protégé peut être calculé en comparant les intégrations des signaux relatifs à la partie PS (les protons aromatiques à 6,3-7,1ppm, $I=100\text{u.a.}$), à celle du bloc PtfaLys (CH_2 des groupements latéraux à 3,1ppm par exemple, $I=14\text{u.a.}$). Nous remarquons là encore un **bon accord entre les DPn théoriques et expérimentaux**.

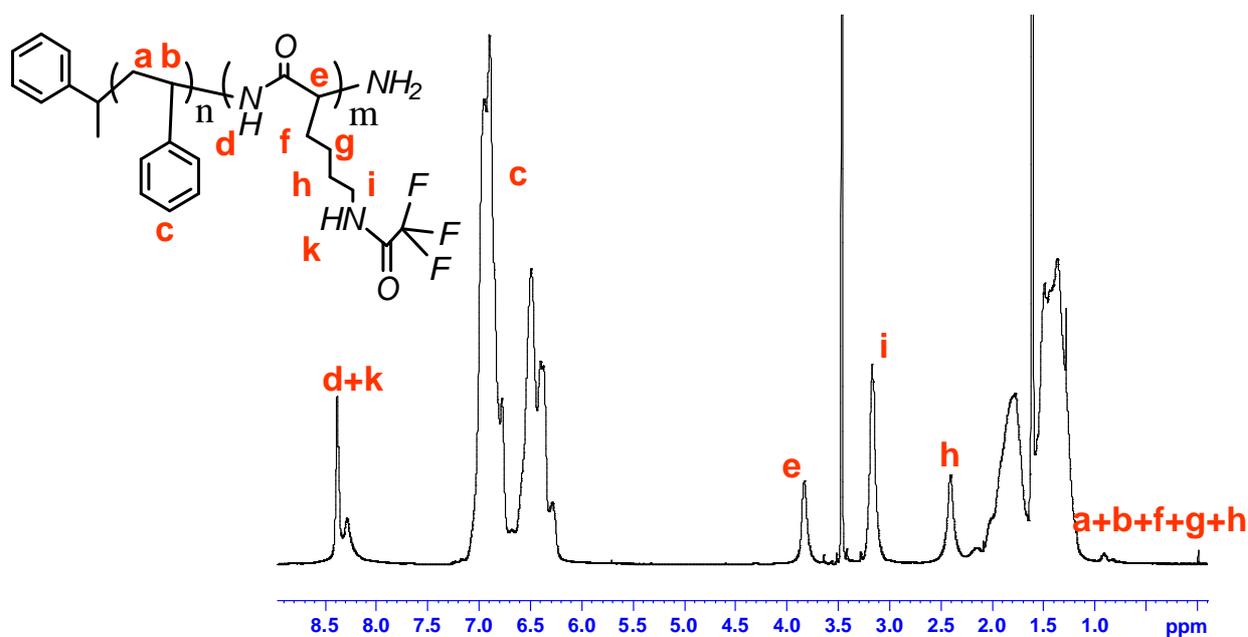


Figure II-15 : Spectre RMN ^1H du $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-PtfaLys}_7$ (solvant THF_d , signaux à $\delta=3,5$ et $1,7\text{ppm}$).

La dernière étape de synthèse pour l'obtention de copolymères à blocs amphiphiles PS-*b*-PGA ou PS-*b*-PLys est la déprotection des groupements latéraux, par hydrolyse de la liaison ester benzylique pour le PBLG et de la liaison amide pour le Ptfalys ((3) Figure II-10). Dans les deux cas, nous avons utilisé la catalyse basique. Cinq équivalents d'hydroxyde de potassium par unité monomère à déprotéger sont alors ajoutés au polymère. La réaction a lieu dans le THF à température ambiante pendant 3 jours.

En Figure II-16, le spectre RMN ^1H du PS-*b*-PGA montre la disparition du pic des aromatiques du PBLG (pic **i** Figure II-14) et le déplacement des pic **e**, **f** et **g**, preuve de la **déprotection quantitative** du bloc polypeptide.

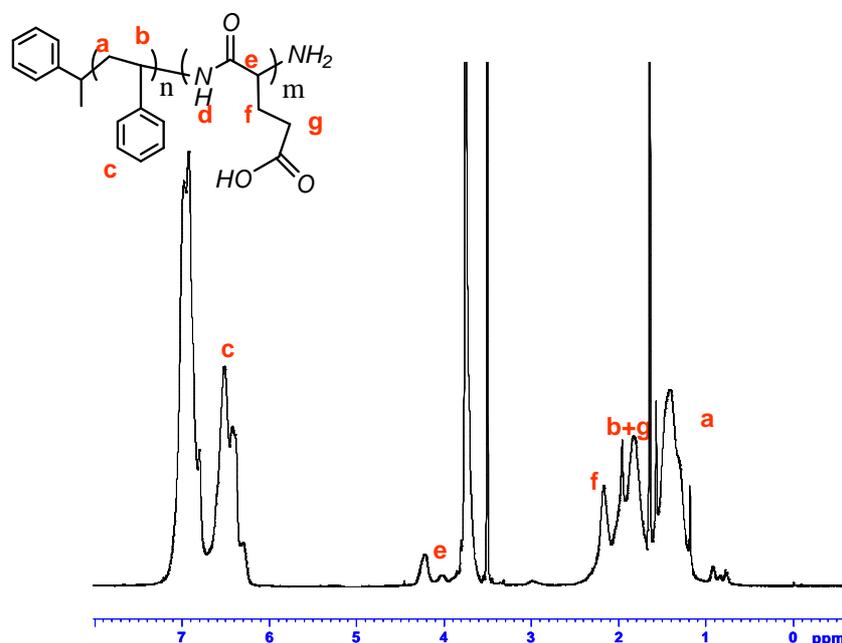


Figure II-16: Spectre RMN ^1H du PS-*b*-PGA (solvant D_2O + THF_d signaux à $\delta=3,8$; $3,5$ et $1,7$ ppm).

Le spectre RMN ^1H du PS-*b*-PLys (Figure II-17) montre clairement un déplacement chimique du pic **i** (par rapport à la Figure II-15) de 3,2 à 2,9 ppm, qui témoigne d'un changement d'environnement autour du CH_2 correspondant. Ce déplacement est en concordance avec l'**hydrolyse** de la fonction amide. De plus, la totalité du pic est déplacée, ce qui montre que le second bloc a été **quantitativement déprotégé**.

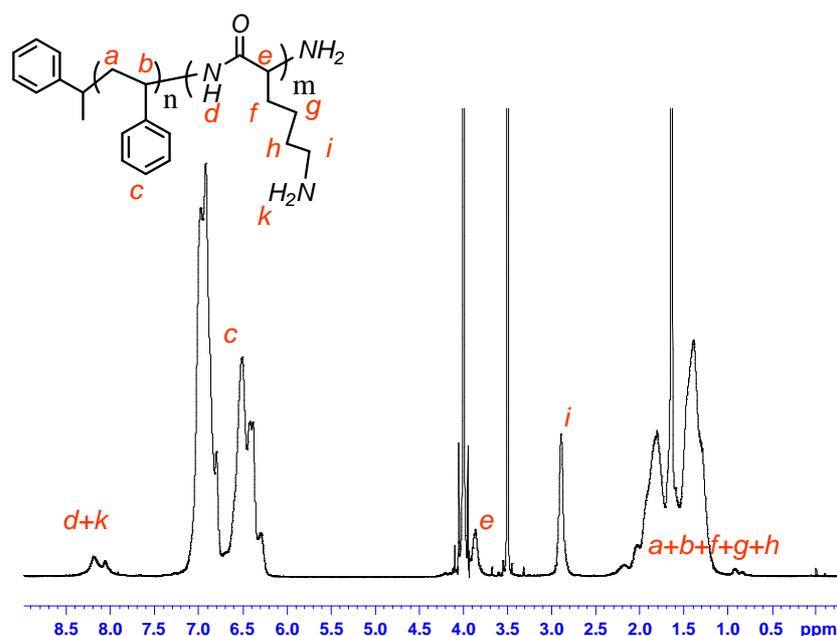


Figure II-17: Spectre RMN ^1H du PS-*b*-PLys (solvant THF_d + D₂O+TFA, signaux à $\delta=4$; 3,5 et 1,7ppm).

Les différents copolymères synthétisés sont répertoriés dans le tableau II-5.

Nom du PS- <i>b</i> -Polypeptide	DP _n ^a du PS	DP _n ^a du Polypeptide	M _n ^a (g/mol)	I _p ^b
PS- <i>b</i> -PGA n°16	23	22	5 200	1,2
PS- <i>b</i> -PGA n°6	27	20	5 600	1,12
PS- <i>b</i> -PGA n°14	39	13	6 000	1,23
PS- <i>b</i> -PGA n°11	51	11	7 500	1,3
PS- <i>b</i> -PGA n°10	51	20	8 600	1,28
PS- <i>b</i> -PGA n°9	51	37	11 000	1,24
PS- <i>b</i> -PGA n°4	27	70	12 000	1,2
PS- <i>b</i> -PLys n°8	20	7	3 000	1,3
PS- <i>b</i> -PLys n°11	34	10	4 800	1,25

Tableau II-5 : Caractéristiques chimiques des PS-*b*-PGA et PS-*b*-PLys synthétisés ; (a) déterminées par RMN ^1H ; (b) déterminé par CES à partir des précurseurs non déprotégés.

IV. Conclusion

La synthèse de copolymères à blocs à partir de précurseurs polystyrène PS porteurs de fonction Br ou NH₂ a pu être réalisée dans des conditions identiques à celles décrites dans la littérature (Schéma II-12). Le caractère

contrôlé des différentes procédures a permis de synthétiser plusieurs familles de copolymères dont la dimension et la composition sont très bien définies, et dont la nature du second bloc peut-être :

- du poly(acide acrylique)
- du poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle)
- du poly(acide glutamique)
- de la polyLysine

Les résultats sont en accord avec les données de la littérature ; néanmoins, les études cinétiques n'ont pas été réalisées.

Toutes les structures présentent un caractère amphiphile lié à la présence d'un bloc de PS hydrophobe et d'un bloc hydrophile (PAA, PDMA, PGA, PLys). Le choix de la nature de ces copolymères est inscrit dans notre stratégie. Il est reconnu que ces copolymères à blocs présentent des propriétés originales (en solution³⁷ ou en volume^{31, 38}) liées à leur capacité d'auto-organisation. Notre challenge est de travailler sur les mélanges de ces copolymères avec un homopolymère de polystyrène (considéré dans la suite du manuscrit comme la matrice), et d'induire, en ajustant les conditions d'élaboration et de traitement des mélanges, une ségrégation en surface, telle que nous l'avons décrite dans la partie bibliographique. Le choix de la nature chimique et de la composition (Tableau II-6) de ces copolymères (considérés maintenant comme des additifs) doit nous permettre :

- d'étudier la capacité des chaînes de copolymères à migrer vers la surface en fonction de conditions opératoires qu'il reste à déterminer, afin de comprendre l'influence de facteurs entropiques et enthalpiques sur le phénomène de ségrégation superficielle,

- d'étudier le comportement de surfaces constituées de séquences sensibles aux variations de pH et/ou aux variations de température. En effet, les surfaces riches en PAA, PGA ou PLys pourraient être sensibles au pH alors que les surfaces riches en PDMA pourraient être sensible au pH et à la température (LCST comprise entre 20 et 50°C).

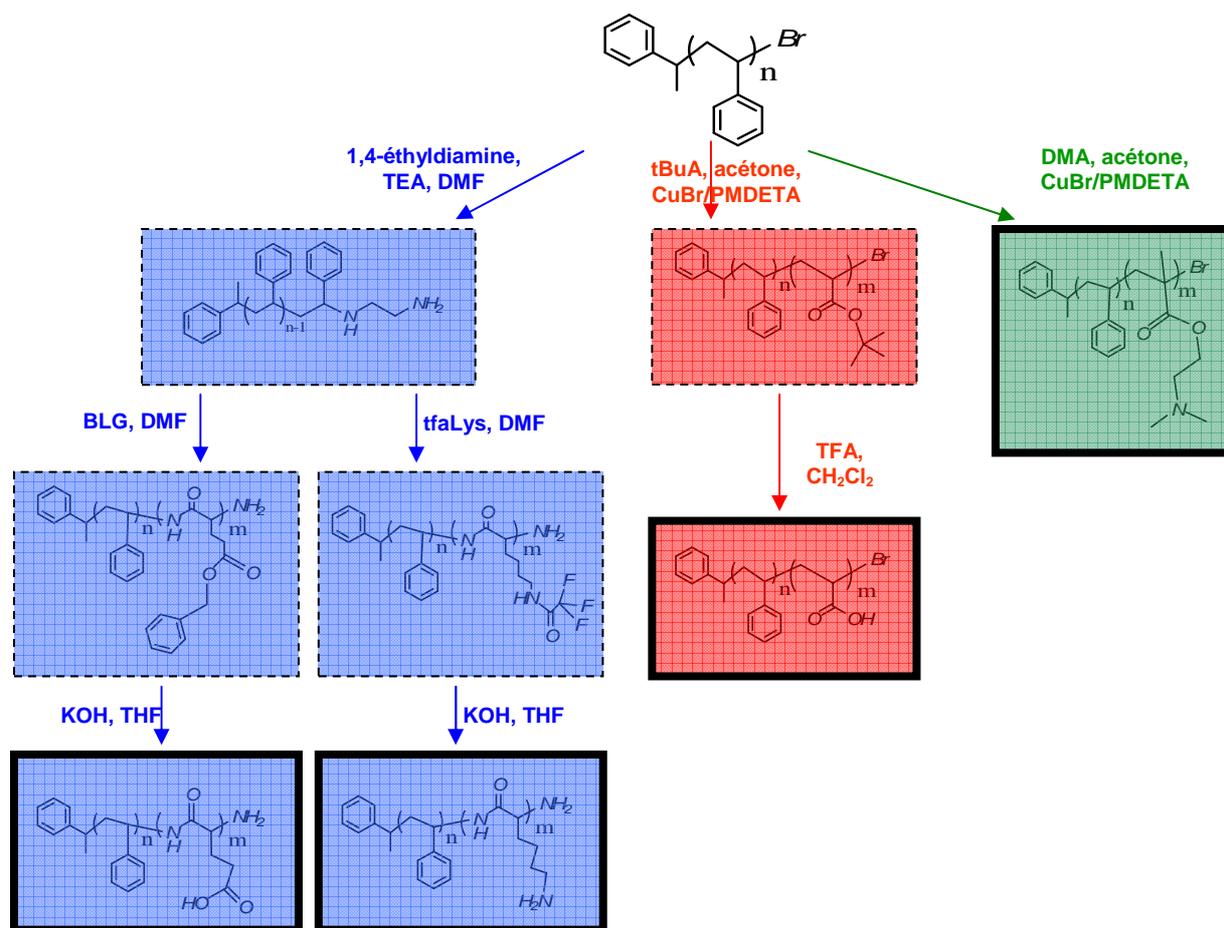


Schéma II-12 : Récapitulatif des séquences réactionnelles utilisées pour la synthèse des copolymères à blocs.

Composition	M_n^a (g/mol)	I_p^b
PS₂₀-<i>b</i>-PAA₁₁	3 100	1,2
PS ₃₆ - <i>b</i> -PAA ₃₃	6 200	1,23
PS ₈₆ - <i>b</i> -PAA ₃₈	12 000	1,08
PS ₅₈ - <i>b</i> -PAA ₁₃₅	16 000	1,17

PS₂₃-<i>b</i>-PGA₂₂	5 200	1,2
PS ₂₇ - <i>b</i> -PGA ₂₀	5 600	1,12
PS ₃₉ - <i>b</i> -PGA ₁₃	6 000	1,23
PS ₅₁ - <i>b</i> -PGA ₁₁	7 500	1,3
PS ₅₁ - <i>b</i> -PGA ₂₀	8 600	1,28
PS ₅₁ - <i>b</i> -PGA ₃₇	11 000	1,24
PS ₂₇ - <i>b</i> -PGA ₇₀	12 000	1,2

PS₂₀-<i>b</i>-PLys₇	3 000	1,3
PS ₃₄ - <i>b</i> -PLys ₁₀	4 800	1,25

PS₃₀-<i>b</i>-PDMA₁₄	5 000	1,2
PS ₄₁ - <i>b</i> -PDMA ₁₅	7 000	1,23
PS ₂₀ - <i>b</i> -PDMA ₄₁	8 000	1,29
PS ₄₁ - <i>b</i> -PDMA ₄₂	11 000	1,28
PS ₄₁ - <i>b</i> -PDMA ₇₀	15 000	1,3
PS ₉₉ - <i>b</i> -PDMA ₄₄	17 000	1,22

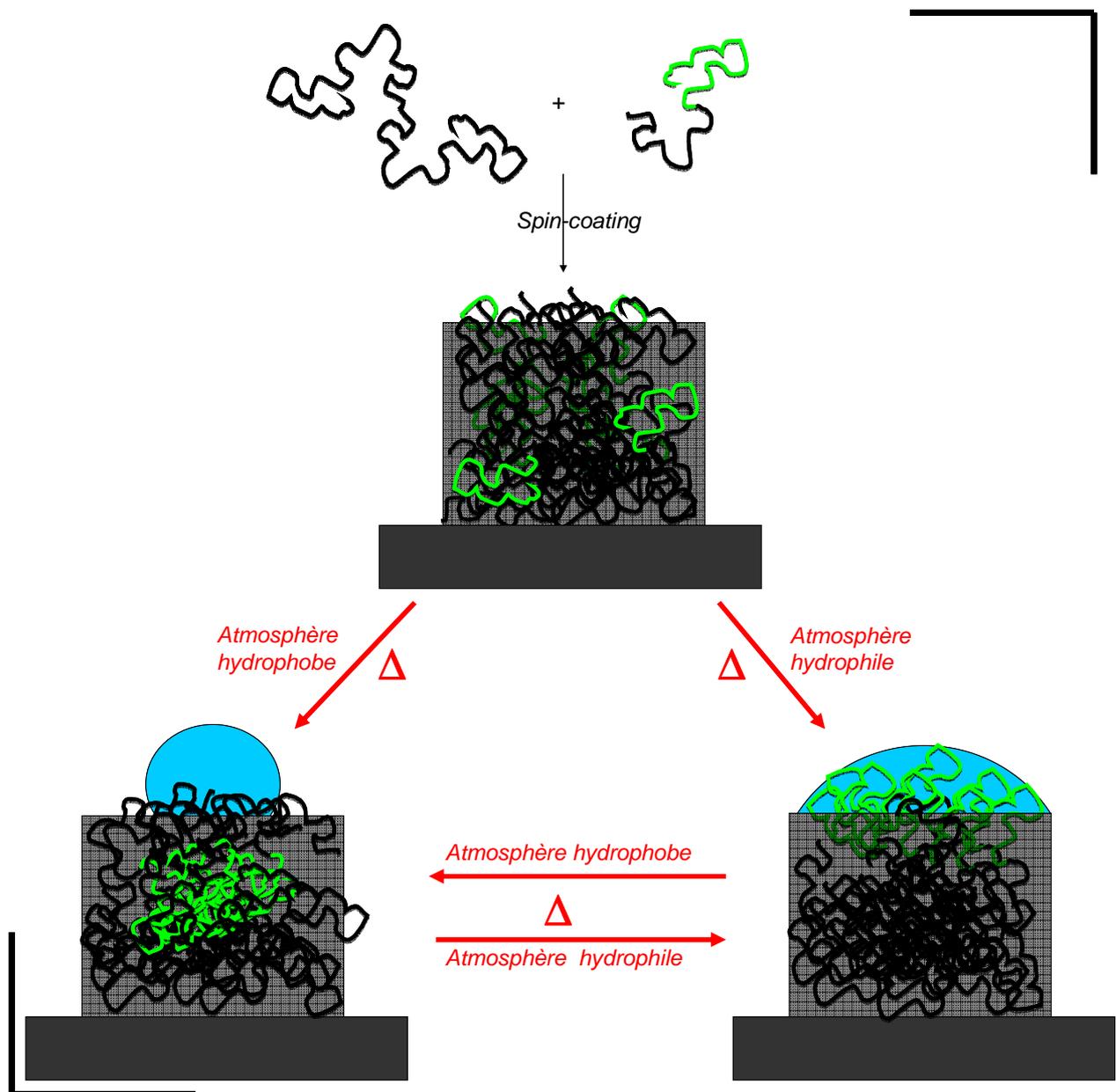
Tableau II-6 : Caractéristiques de tous les copolymères à blocs utilisés lors de ce travail de thèse. a) déterminée par RMN ¹H ; b) déterminé par SEC.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovitch, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
2. Flory, J. *Principle of pol. chem*, Cornwell Univ. Press: Ithaca, NY **1953**.
3. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2007**, 32, (1), 93-146.
4. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, (23), 7901-7910.
5. Ueda, J.; Matsuyama, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1998**, 31, (3), 557-562.
6. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, 30, (16), 4507-4510.
7. Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, 30, (8), 2249-2253.
8. Kharasch, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *Science* **1945**, 102, (2640), 128.
9. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, (5), 1721-1723.
10. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (20), 5614-5615.
11. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3689-3745.
12. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (9), 2921-2990.
13. Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, (10), 3531-3533.
14. Davis, K. A.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, (12), 2274-2283.
15. Cassebras, M.; Pascual, S.; Polton, A.; Tardi, M.; Vairon, J. P. *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, 20, (5), 261-264.
16. Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, 33, (11), 4039-4047.
17. Storey, R. F.; Scheuer, A. D.; Achord, B. C. *Polymer* **2005**, 46, (7), 2141-2152.
18. Babin, J.; Leroy, C.; Lecommandoux, S.; Borsali, R.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Chemical Communications* **2005**, (15), 1993-1995.
19. Vamvakaki, M.; Unali, G. F.; Butun, V.; Boucher, S.; Robinson, K. L.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2001**, 34, (20), 6839-6841.
20. Bütün, V.; Armes, S. P.; Billingham, N. C. *Polymer* **2001**, 42, (14), 5993-6008.
21. Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, 32, (6), 1763-1766.
22. David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Chemical Reviews* **2006**, 106, (9), 3936-3962.
23. Deming, T. J. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2007**, 32, (8-9), 858-875.
24. Merrifield, R. B. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, (14), 2149-2154.
25. Deming, T. J. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, (17), 3011-3018.
26. Kricheldorf, H. R. *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, 45, (35), 5752-5784.
27. Wessely, F. Z. *Physiol. Chem.* **1925**, 146, 72.
28. Waley, S.; Watson, J. *Proc. R. Soc* **1949**, 199, 499.
29. Babin, J.; Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S.; Klok, H. A.; Achard, M. F. *Faraday Discussions* **2005**, 128, 179-192.
30. Chécot, F.; Lecommandoux, S.; Gnanou, Y.; Klok, H. A. *Angewandte Chemie - International Edition* **2002**, 41, (8), 1339-1343.
31. Babin, J.; Taton, D.; Brinkmann, M.; Lecommandoux, S. *Macromolecules* **2008**, 41, (4), 1384-1392.

32. Idelson, M.; Blout, E. R. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, (10), 2387-2393.
33. Bamford, C. H.; Block, H. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 4989-4991.
34. Brzezinska, K. R.; Deming, T. J. *Macromolecular Bioscience* **2004**, 4, (6), 566-569.
35. Dong, C. M.; Sun, X. L.; Faucher, K. M.; Apkarian, R. P.; Chaikof, E. L. *Biomacromolecules* **2004**, 5, (1), 224-231.
36. Agut, W.; Taton, D.; Lecommandoux, S. *Macromolecules* **2007**, 40, (16), 5653-5661.
37. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, (5218), 1728-1745.
38. Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Loo, Y. L.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, 35, (17), 6645-6649.

PHENOMENE DE SEGREGATION DE SURFACE DANS DES FILMS POLYMERES



Comme il a été montré dans la partie qui concerne l'étude bibliographique, la ségrégation interfaciale d'un copolymère à blocs est un phénomène spontané gouverné par des paramètres **enthalpiques** (groupements fonctionnels portés par l'unité monomère) et **entropiques** (la longueur ou la topologie de la chaîne). L'exposition d'un mélange de polymères à un environnement hydrophobe ou hydrophile peut entraîner un **réarrangement** des chaînes en surface en réponse au milieu en contact. Ainsi, il est possible de moduler les propriétés d'une surface en maîtrisant les paramètres thermodynamiques.

Dans ce troisième chapitre, nous allons **utiliser les copolymères à blocs** (dont la synthèse a été décrite dans le chapitre précédent) **en mélange avec un homopolymère de PS**, pour modifier les propriétés de surface des films en adaptant les conditions afin de diriger la ségrégation de surface. Dans un premier temps, nous avons mis au point des conditions expérimentales pour réaliser des films de polymères d'épaisseur contrôlée. Nous avons également élaboré des protocoles de traitement thermique en environnement contrôlé, pour engendrer une modification chimique, due à une réorganisation moléculaire sous l'influence des interfaces. Nous avons enfin caractérisé les films depuis l'échelle macroscopique (angle de contact) jusqu'à l'échelle micro- voire nanoscopique (AFM, XPS).

I. Présentation du système et préparation des films

A. Les systèmes étudiés

Le système que nous avons étudié est donc composé d'une matrice de polystyrène linéaire de masse molaire variable (de 6000 à 600 000g/mol) mélangée à un copolymère à blocs (Figure III-1). Le PS est majoritaire dans ce mélange afin que les propriétés de volume ne soient pas altérées par la présence de copolymère à blocs, et notamment les propriétés mécaniques du film polystyrène. Il a cependant été nécessaire de travailler sur des mélanges contenant jusqu'à 50% d'additif (copolymère) pour mettre en évidence les propriétés de surface, en raison de la sensibilité plus ou moins grande de certaines techniques de caractérisation.

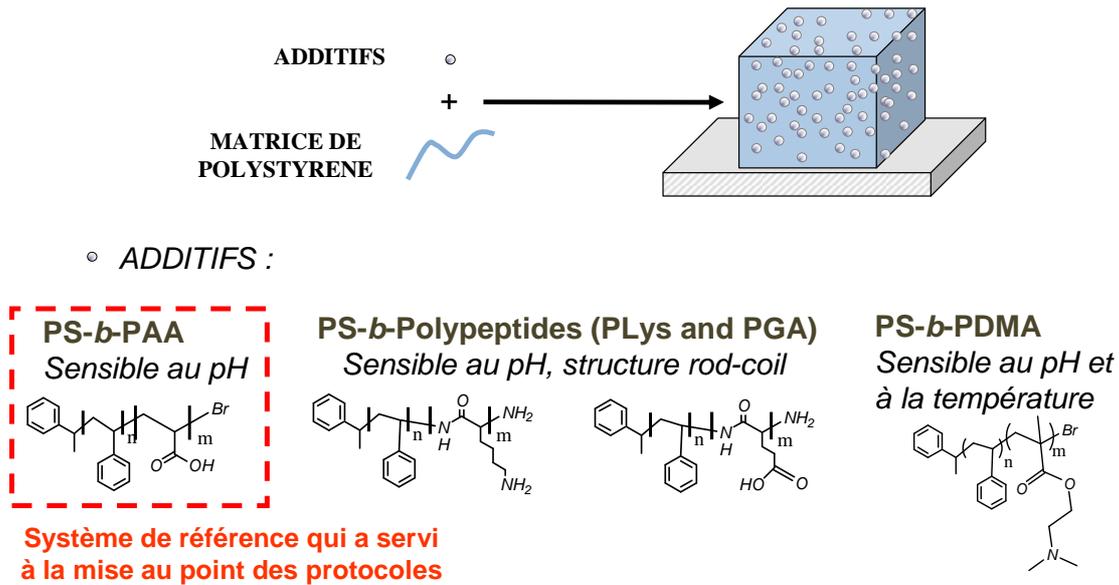


Figure III-1 : Le système utilisé pour ce travail, mélange composé d'une matrice et d'un additif copolymère à blocs amphiphile.

Nous avons choisi ce système, car il peut garantir une composition superficielle stable dans le temps. En effet, le polystyrène possède une température de transition vitreuse assez élevée (environ 100°C) qui n'autorise pas une grande mobilité des chaînes macromoléculaires à température ambiante (25°C). D'autre part, l'incompatibilité des deux blocs du copolymère (PS et PAA par exemple) peut, à température ambiante, empêcher le réarrangement en surface.

B. Mise au point de la préparation de films d'épaisseurs contrôlées

La préparation des films a été réalisée par « spin-coating », technique qui, par rotation-évaporation, permet la création d'une fine couche de polymère. De nombreux facteurs influencent l'épaisseur d'un film polymère. Ces facteurs doivent être contrôlés afin de mener une étude reproductible sur des couches minces de polymères : **la viscosité de la solution et la vitesse de rotation du spin-coater** sont deux des paramètres les plus importants qui déterminent l'épaisseur du film. Il est important de rappeler que l'épaisseur peut influencer le phénomène de ségrégation de surface : une épaisseur trop faible peut en effet exalter **l'influence du substrat** sur lequel le film est déposé¹.

La **viscosité** est un paramètre déterminant dans la maîtrise de l'épaisseur d'un film réalisé par spin-coating : durant la rotation, il y a éjection, à partir du support, d'une partie de la solution de polymère, et la quantité éjectée est dépendante de la viscosité de la solution. La viscosité d'une solution de polymère dépend bien sûr en premier lieu de la concentration de la

solution, mais aussi de la nature du polymère (sa masse molaire, son architecture), et de la nature des interactions avec le solvant.

Nous avons principalement utilisé le THF car il solubilise très bien la matrice polystyrène, les copolymères PS-*b*-PAA et certains PS-*b*-polypeptides à composition majoritaire en polystyrène. Pour les diblocs majoritaires en polypeptides, une solubilisation complète est uniquement possible grâce à l'ajout de quelques microlitres d'eau et de TFA. Ce mélange de solvant pose des problèmes pour l'obtention de films homogènes car les différentes vitesses d'évaporation des solvants provoquent la précipitation, durant la rotation, de certains composants du mélange. Par exemple, le THF s'évaporant plus vite que l'eau, le polystyrène précipite petit à petit et le film obtenu est inhomogène. Enfin, les mélanges PS/PS-*b*-PDMA seront solubilisés dans le toluène, solvant qui a une vitesse d'évaporation différente de celle du THF, ce qui peut également influencer la ségrégation superficielle².

La concentration de la solution utilisée pour le spin-coating est reliée à la viscosité de la solution et influence l'épaisseur du film. Nous avons donc fait varier la concentration d'une solution de polystyrène dans le THF et nous avons mesuré l'épaisseur des films par **éllipsométrie**. La figure III-2 montre que pour une même vitesse de rotation, plus on augmente la concentration massique en polystyrène de la solution plus l'épaisseur du film obtenu augmente³, ce qui est un résultat logique.

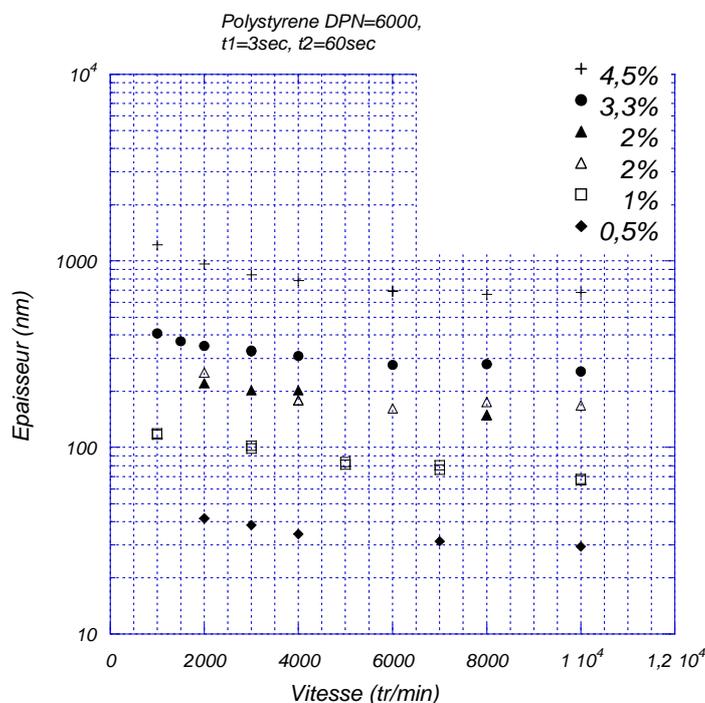


Figure III-2 : Epaisseur de films de polystyrène ($M_n=600\ 000\text{g/mol}$) en fonction de la concentration massique de PS dans le THF et de la vitesse de rotation.

Sur cette même figure III-2, nous pouvons voir l'influence de la **vitesse de rotation** sur l'épaisseur du film, qui est un second paramètre critique qu'il faut maîtriser. Nous remarquons une chute de l'épaisseur du film en augmentant la vitesse jusqu'à 5000 tours/minute. Au-delà de cette vitesse, l'épaisseur ne varie que très peu.

Il est donc possible, en contrôlant la viscosité de la solution et la vitesse de rotation, de réaliser des films d'épaisseur variable, de la dizaine de nanomètres jusqu'au micromètre. D'autres facteurs intrinsèques à l'appareillage sont importants, comme l'accélération ou la durée de rotation, mais nous n'avons pas étudié leur influence et nous prendrons toujours les mêmes conditions pour des questions de reproductibilité.

Les valeurs issues de cette figure III-2 seront nos références car le remplacement d'un faible pourcentage de matrice par du copolymère à blocs joue assez peu sur la viscosité de la solution. Dans ce travail de thèse, nous travaillerons toujours avec des films ayant une épaisseur supérieure à 200nm pour être sûr de s'affranchir de l'influence du substrat.

C. Mise au point des conditions de traitement thermique

Les films constitués de mélange PS/copolymère ont été traités thermiquement par un recuit contrôlé dans différents environnements, notre objectif étant qu'un environnement hydrophobe (comme l'air) peut plutôt conduire à la réorganisation du mélange polymère afin d'obtenir une surface hydrophobe, et qu'à l'inverse, un recuit en milieu humide (l'eau par exemple) peut conduire à une surface hydrophile (Figure III-3).

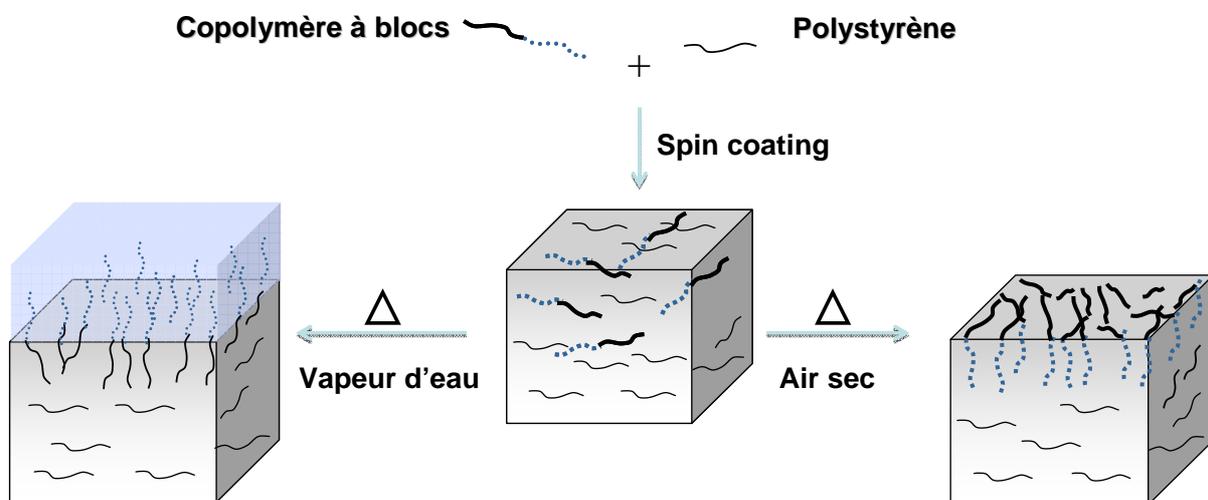


Figure III-3 : Influence attendue du traitement thermique sur la composition de la surface.

Si le traitement en milieu hydrophobe a été « simplement » effectué dans une étuve, le traitement en milieu humide été l'objet d'une mise au point plus poussée. L'idée d'origine était de plonger le film polymère dans un récipient contenant de l'eau puis de chauffer par divers moyens. Malheureusement, il s'avère que la couche de polymère se décolle au bout d'un certain temps et que le film n'est alors plus manipulable. Ce décollement pourrait être dû à la ségrégation du copolymère amphiphile à l'interface polymère/substrat, ce qui provoque une affinité préférentielle de cette interface avec l'eau, qui tend, en pénétrant à travers le matériau, à décoller le film polymère.

Nous avons donc choisi de traiter les échantillons sous vapeur d'eau dans une enceinte fermée et dont la température peut être bien contrôlée (type « cocotte-minute »). Après le traitement, les films sont séchés sous vide pour retirer l'eau qui pourrait être adsorbée à la surface du film.

Le substrat que nous avons choisi est un « wafer » de silicium. Avant tout dépôt, le substrat subit deux lavages consécutifs au THF et à l'éthanol, puis est baigné dans une solution « piranha » (mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée) à 80°C pendant 30 min^{4,5}. Ces traitements préliminaires permettent de nettoyer la surface de silice et lui apportent une certaine hydrophilie par oxydation. C'est ce caractère hydrophile qui, à notre avis provoque la ségrégation du copolymère à l'interface silice/polymère.

Les traitements thermiques ont été réalisés à des températures et avec des durées variables afin de trouver les conditions optimales pour l'obtention de surfaces fonctionnelles ; ces paramètres seront discutés plus avant dans le manuscrit.

II. Caractérisation de la surface des films

Nous avons divisé ce paragraphe en trois parties, chacune décrivant les résultats obtenus pour les trois additifs ; le **PS-*b*-PAA** (*considéré comme la référence qui nous a permis de mettre au point tous les protocoles*), le **PS-*b*-PGA** et le **PS-*b*-PDMA**. Nous allons essayer, en jouant sur la composition du mélange et sur les paramètres techniques (température et temps de recuit), de créer des surfaces de polystyrène ayant des fonctionnalités diverses, mais aussi de voir l'influence d'autres paramètres, tels que la masse molaire ou la composition des copolymères, sur la ségrégation de surface.

A. Ségrégation superficielle dans le mélange PS/PS-*b*-PAA

Nous avons étudié les paramètres qui peuvent influencer la ségrégation de surface de copolymère PS-*b*-PAA dans une matrice de polystyrène. Nous avons dans un premier temps synthétisé une série de copolymères en faisant varier leur composition et leur masse molaire. Les caractéristiques de ceux-ci sont résumées dans le tableau III-1.

Composition	M_n^a (g/mol)	I_p^b	% mol de PAA
PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₁₁	3 100	1,2	29
PS ₃₆ - <i>b</i> -PAA ₃₃	6 200	1,23	40
PS ₈₆ - <i>b</i> -PAA ₃₈	12 000	1,17	24
PS ₅₈ - <i>b</i> -PAA ₁₃₅	16 000	1,08	63

Tableau III-1 : Caractéristiques moléculaires des copolymères à blocs PS-*b*-PAA utilisés. Valeurs obtenues par RMN (a) ; par CES (b).

Des films, issus de mélanges qui associent ces copolymères et une matrice de polystyrène, ont été réalisés (comme expliqué précédemment) à partir d'une solution à 12% massique dans le THF avec une vitesse de rotation de spin-coating de 5000 tours/minute ; nous obtenons, dans ces conditions, des épaisseurs de film supérieures au micromètre. Cette épaisseur est volontairement importante pour d'une part, limiter très largement les phénomènes de démouillage qui peuvent intervenir lors de recuits de couches minces de polystyrène⁶ et, d'autre part, pour séparer l'influence des deux interfaces sur la ségrégation de surface¹.

Ces films sont recuits pendant trois jours dans des environnements secs ou humides. Les recuits ont, pour la plupart, été réalisés à 95°C en raison de la proximité de la T_g du polystyrène (Figure III-4) : dans ce cas, la mobilité des chaînes est suffisante pour permettre leur ségrégation. Nous avons également fait quelques essais de recuit en environnement humide à 130°C (au dessus de la T_g du bloc PAA), dans un réacteur sous pression, mais les difficultés expérimentales et surtout la dégradation partielle du film ont conduit à limiter la température de recuit à 95°C.

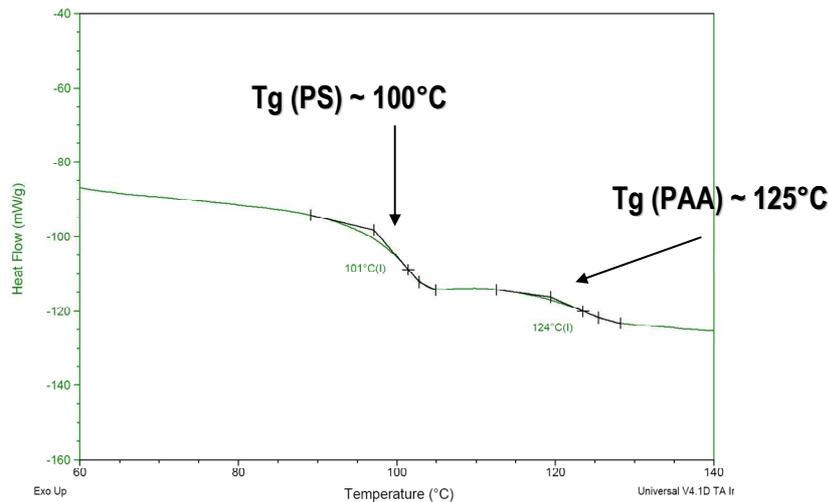


Figure III-4 : Thermogramme d'une analyse enthalpique différentielle (AED) à 5°C/min d'un mélange PS₇₁₁/PS₃₃-*b*-PAA₃₆ (60/40 massique).

Le réarrangement superficiel est tout d'abord détecté par mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau de 2 microlitres déposée sur la surface du film. Plus l'angle est faible et plus la surface est hydrophile (Figure III-5). L'erreur sur la valeur de l'angle de contact, dû à la répétabilité, des manipulations est de $\pm 3^\circ$. **Pour chaque batterie de tests, un « blanc », film de PS pur, est effectué.**

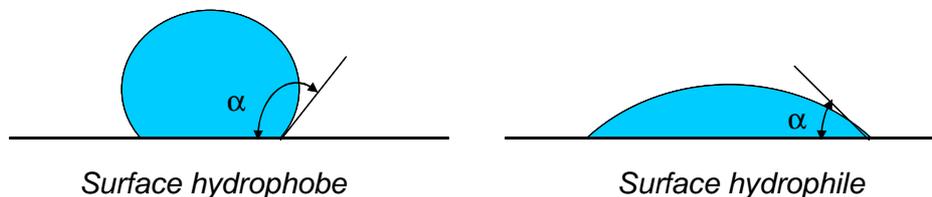


Figure III-5 : Goutte d'eau déposée sur des surfaces plus ou moins hydrophiles.

1. L'influence de l'environnement

Les valeurs de l'angle de contact en fonction du pourcentage du copolymère PS₃₆-*b*-PAA₃₃ dans le mélange avec une matrice de polystyrène de masse molaire 74 000g/mol, sont réunies dans la figure III-6.

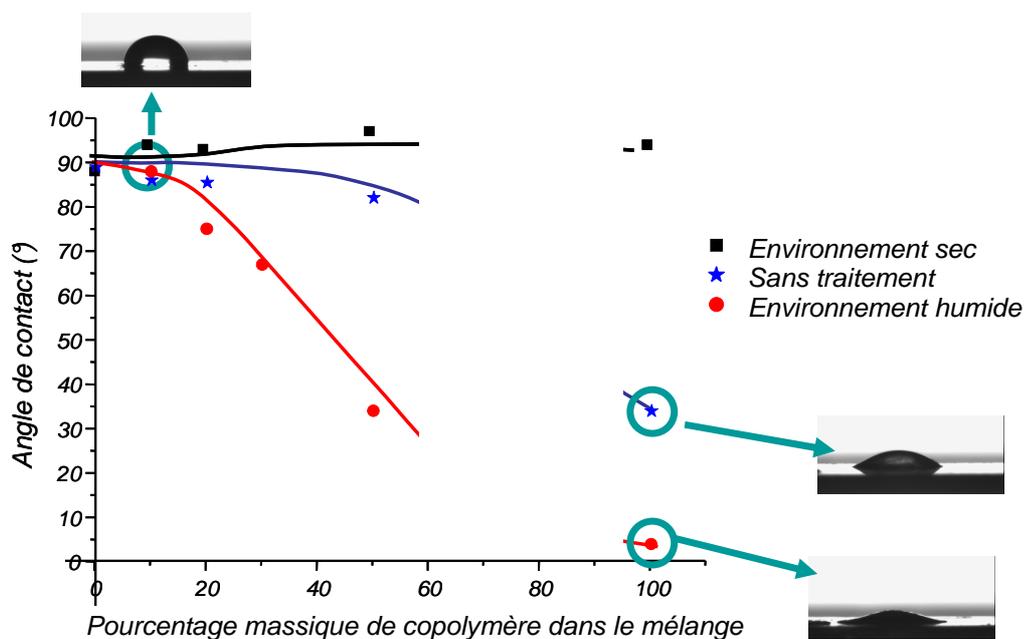


Figure III-6 : Etude de la mouillabilité par l'eau de surfaces de PS/PS₃₆-*b*-PAA₃₃ soumises à différents recuits à 95°C pendant 3 jours.

La première chose à observer est la courbe en bleue, dont les résultats correspondent à l'analyse des échantillons non traités. Nous remarquons que la mouillabilité de la surface par l'eau est de plus en plus grande quand le taux de copolymère à blocs incorporé dans le mélange augmente, ce qui nous paraît logique puisque le mélange contient de plus en plus de fonctions acide carboxylique. Cependant, même pour un mélange ayant une composition massique de 50/50, l'angle reste supérieur à 80°.

Lorsque les films sont traités en atmosphère sèche à 95°C pendant trois jours, nous remarquons que l'angle de contact reste à peu près constant à une valeur de 90°, quelque soit la composition du mélange. Cette valeur correspond à celle d'une surface pure de polystyrène. Si l'on compare ces valeurs à celles obtenues pour les films non traités, on peut légitimement penser à une reconstruction du matériau au niveau superficiel durant le recuit. *Une première analyse conduirait à penser que l'extrême surface est uniquement composée de polystyrène mais des techniques d'analyses plus fines sont nécessaires pour confirmer cela.* Néanmoins, si l'on poursuit ce raisonnement, l'enrichissement de la surface en polystyrène peut être lié, soit à un dépeuplement du copolymère des derniers nanomètres de l'extrême surface du film, soit à une orientation préférentielle vers la surface des unités polystyrène du PS-*b*-PAA. Le fait que l'angle de contact du film **uniquement composé du copolymère à blocs** soit de 90° valide cette dernière hypothèse, sans infirmer la première.

La capacité à réorganiser la surface est confirmée par les expériences de traitement en environnement humide (à 95°C pendant trois jours). Pour chaque composition du mélange,

nous remarquons une **diminution de la valeur des angles de contact** par rapport à celle des échantillons non traités. Ceci montre qu'il y a eu une **réorganisation macromoléculaire superficielle** conduisant à des surfaces plus hydrophiles. **Une augmentation du nombre de fonctions acide carboxylique et donc une ségrégation superficielle du copolymère à blocs** à travers la matrice pourrait alors être responsable de ce résultat.

Une température de 95°C est un critère très important car il garantit une mobilité suffisante des chaînes, ce qui facilite la réorganisation en surface. Nous avons pu vérifier que, pour ce système, des températures de traitement plus basses ne permettent pas d'organiser la surface à la même vitesse.

2. Influence de la masse molaire et de la composition du copolymère

Il nous a paru important d'observer l'influence de la masse molaire et de la composition du copolymère amphiphile utilisé comme additif, sur l'obtention d'une surface hydrophile. En effet le critère « mobilité des chaînes » semble critique. Pour étudier ces paramètres, nous avons préparé des films à partir de mélanges contenant différents copolymères à blocs PS-*b*-PAA (Figure III-7).

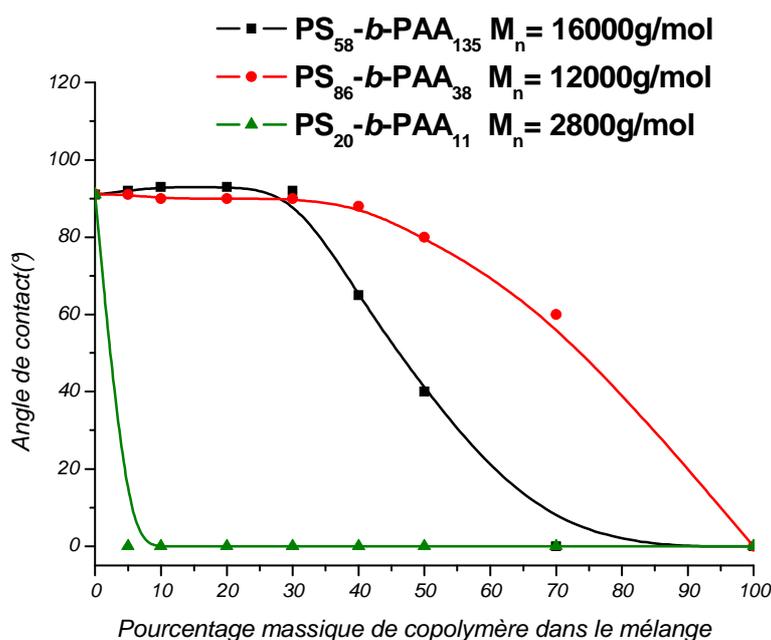


Figure III-7 : Influence de la masse molaire et de la composition de l'additif sur la mouillabilité de surfaces issues de mélanges PS-*b*-PAA/PS₇₁₁.

Les films de polymère analysés **ont tous été traités à 95°C pendant trois jours sous atmosphère humide**. La comparaison des résultats obtenus pour les copolymères PS₈₆-*b*-PAA₃₈ et PS₂₀-*b*-PAA₁₁ qui ont tous deux une proportion massique en PS/PAA autour de 75/25, nous donne accès à **l'influence de la masse molaire**. L'introduction dans la matrice polymère de 5% massique de PS₂₀-*b*-PAA₁₁ entraîne la chute de l'angle de contact, jusqu'à l'étalement total (*l'angle réel est alors difficile à mesurer et dans ces cas là, la valeur retenue est zéro*) ; ceci prouve que la surface réorganisée est très hydrophile. Nous avons attribué ce phénomène à la très grande mobilité de ce copolymère du fait de sa faible masse molaire (2800g/mol). Au contraire il faut l'ajout de plus de 40% de PS₈₆-*b*-PAA₃₈ pour que la surface devienne hydrophile. Il y a donc un effet évident de la masse molaire de l'additif PS-*b*-PAA employé, sur la mouillabilité finale de la surface.

Nous avons pu déduire **l'influence de la composition du diblocs**, en comparant les angles de contact de l'eau déposée sur les surfaces issues de mélanges contenant le PS₅₈-*b*-PAA₁₃₅ (63% massique en PAA) avec celles contenant le PS₈₆-*b*-PAA₃₈ (24% massique en PAA). Ces deux additifs ont des masses molaires assez proches, mais des compositions différentes. Pour un même pourcentage massique en copolymère, la surface devient plus hydrophile quand le copolymère ayant le plus d'unités acide acrylique est utilisé. C'est ici le paramètre enthalpique (ici le nombre de fonctions acide acrylique), qui dirige la mobilité des chaînes et vise à offrir à l'environnement hydrophile le plus de groupements polaires.

Nous pouvons faire une autre remarque au sujet des résultats présentés en figure III-7. Pour deux des trois copolymères utilisés, le caractère hydrophile de la surface n'apparaît que pour des mélanges contenant au moins 30% de copolymère, ce qui est assez conséquent. En fait, nous observons là une des limites de la technique de mesure de l'angle de contact, qui nécessite la présence d'une quantité minimale de fonctions hydrophiles en surface pour que la goutte s'étale. C'est une des raisons pour laquelle nous avons souhaité compléter ces mesures par d'autres techniques telles que la spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) ou le dosage chimique. Néanmoins, la mesure d'angle de contact est une caractérisation de base qui permet d'évaluer certaines tendances, ayant un caractère plus qualitatif que quantitatif.

3. Influence de la masse molaire de la matrice

Sachant que le paramètre « mobilité macromoléculaire » au sein du mélange est important, il nous a semblé intéressant d'évaluer l'influence de la masse molaire de la matrice, sur l'aptitude des films à se réorganiser en surface. Pour observer cet effet, nous avons préparé des mélanges contenant le copolymère PS₅₈-*b*-PAA₁₃₅ et deux matrices de polystyrène de masses molaires différentes, l'une de **74 000g/mol** et l'autre de **6 800g/mol**. Les films sont traités pendant **trois jours à 95°C**, aussi bien en atmosphère sèche qu'**humide**, et les mesures des angles de contact sont reportées en figure III-8.

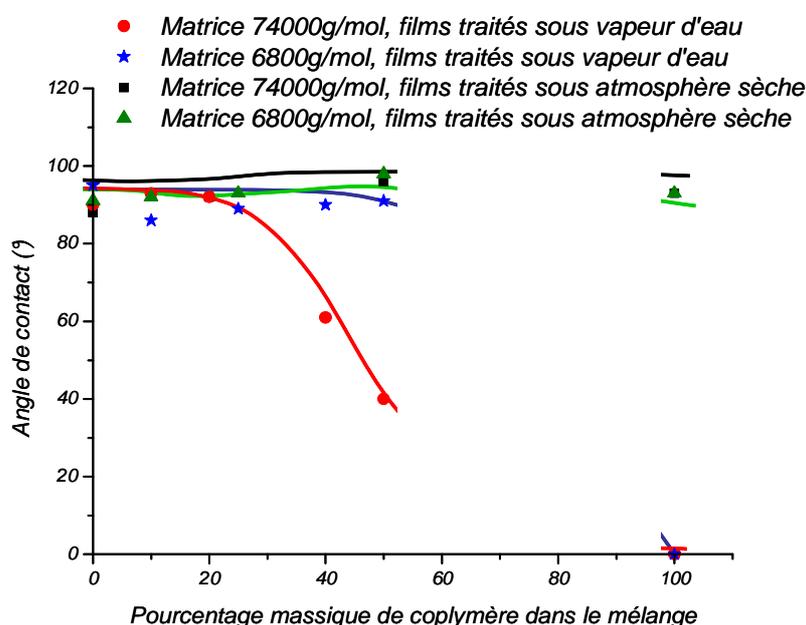


Figure III-8 : Influence de la masse molaire de la matrice de polystyrène sur la mouillabilité de surfaces issues de mélange PS/PS₅₈-*b*-PAA₁₃₅.

Les données expérimentales prouvent l'importance du paramètre « mobilité des chaînes ». Lorsque la masse molaire de la matrice est très largement inférieure à celle du copolymère ($M_n^{\text{copo}}=16\,000\text{g/mol}$), la modification des caractéristiques de surface ne s'opère que pour un pourcentage en additif supérieur à 50%. Si on se trouve dans le cas opposé, c'est-à-dire que la masse molaire de la matrice est très largement supérieure à celle du copolymère, les caractéristiques de surfaces sont modifiées pour un taux de copolymère environ égal à 30% massique. On peut déduire de ces expériences que quand les chaînes de la matrice sont trop petites en taille par rapport à celle du copolymère, leur mobilité vers la surface est grande et elles **sont en compétition avec la ségrégation du copolymère**. Il est donc important que la

matrice présente une masse molaire plus importante que celle du copolymère, il serait favorable d'associer une matrice de forte masse molaire à un copolymère à blocs de faible masse molaire, pour augmenter la mouillabilité des échantillons. Ceci est en accord avec les données de la littérature^{7, 8}. Par la suite, nous travaillerons toujours avec des **matrices ayant des masses molaires très supérieures à celle des copolymères**.

4. Analyse par XPS

Les mesures d'angles de contact ont été complétées par des analyses par spectroscopie XPS qui donnent accès à la composition chimique de l'extrême surface sur une profondeur d'analyse de 5 nanomètres environ. Nous rapportons dans ce paragraphe les analyses des films **constitués du mélange PS₇₁₁/PS₂₀-b-PAA₁₀** (Figure III-9) : ceux-ci sont constitués de **10% massique d'additif** dans 90% de matrice de polystyrène, soit au total, une composition chimique de 1,5% molaire en oxygène et de 98,5% en carbone (l'XPS n'étant pas sensible au proton). L'environnement dans lequel le traitement thermique est effectué gouverne la composition chimique de la surface.

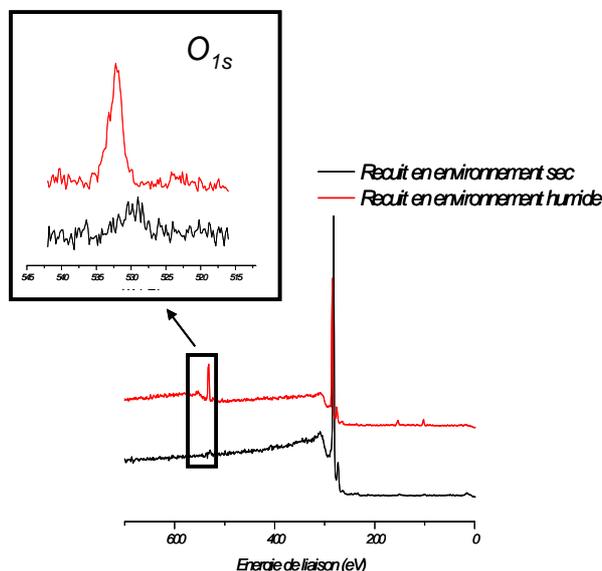


Figure III-9 : Résultats de l'analyse par XPS de films traités 3 jours à 95°C, composés de PS₇₁₁/PS₂₀-b-PAA₁₀ (90/10). Zoom sur le signal relatif à l'oxygène.

Les échantillons traités en atmosphère humide, présentent un signal important sur le spectre XPS à 532eV alors que les échantillons traités à l'air en présentent un très faible (Figure III-9). Ce signal correspond à l'oxygène porté par les unités acide acrylique, ce qui est

Chapitre III : Phénomène de ségrégation de surface dans des films polymères

une preuve de l'enrichissement de l'extrême surface en unités polaires lorsque des conditions de recuit en milieu humide sont opérées.

Quand les films sont traités à l'air, le signal de l'oxygène est très faible, et la composition de la surface est très riche en carbone (signal à 280 eV) ; il n'y a donc très peu de copolymère à blocs dans les ultimes nanomètres superficiels.

Ce résultat paraît cohérent et corrobore les valeurs des angles de contact avec l'eau, et les valeurs de **l'énergie libre de surface** calculée par la méthode d'angle de contact des trois liquides (*description dans la partie expérimentale*). La matrice de polystyrène et le copolymère ont respectivement une énergie libre de surface de 43 et de 53mN/m : ainsi l'exposition à l'air sec entraîne un enfouissement des unités AA dans le volume pour minimiser les interactions, ce qui implique une diminution de l'énergie libre de surface jusqu'à une valeur seuil qui correspond au film de polystyrène seul.

De plus, l'XPS est une méthode **quantitative** et l'on peut estimer, par intégration du signal à 532eV, la quantité d'oxygène à la surface. Quand les films sont traités en atmosphère humide, la composition en oxygène s'élève à plus de 5%, alors que la teneur moyenne du mélange est de 1,5% (Tableau III-2) ce qui représente **un enrichissement de la surface en copolymère de 35%**. Nous nous rendons donc bien compte qu'une réorganisation superficielle s'opère, pouvant en partie expliquer les faibles valeurs d'angle de contact avec l'eau, en raison de la ségrégation à la surface des chaînes de PS-*b*-PAA.

Système	Remarque	C (%)	O (%)
PS₂₀-<i>b</i>-PAA₁₀	Composition du copolymère pur ^a	85	15
	Composition moyenne du mélange ^a	98,5	1,5
PS/PS₂₀-<i>b</i>-PAA₁₀ (90/10)	Composition de l'extrême surface ^b	94,8	5,2
	Composition de l'échantillon après 30s de décapage ^b	97,4	2,6
	Composition de l'échantillon après 90s de décapage ^b	98,7	1,3
	Composition de l'échantillon après 150s de décapage ^b	98,7	1,3

Tableau III-2 : Composition chimique des matériaux, calculée ^a et déterminée par XPS ^b.

Un décapage de la surface a été réalisé durant l'expérience d'XPS, afin de déterminer la composition chimique du film en fonction de l'épaisseur analysée. La figure III-10 et le tableau III-2 rassemblent les valeurs de la composition en oxygène. Nous remarquons une diminution de la quantité d'oxygène en fonction de la profondeur d'analyse, jusqu'à une

valeur seuil d'environ 1,3%. Cette diminution peut-être expliquée par **un gradient de concentration lié au phénomène de ségrégation de surface**. La valeur seuil correspond quant à elle, à la composition en oxygène du mélange de départ (environ 1,5%).

Il est important de noter que les valeurs de l'épaisseur sur l'axe des abscisses correspondent à un décapage référent d'un support d'argent (1Å/s) et que cela ne correspond pas exactement aux valeurs réelles de profondeur des couches polymères analysées (ce qui ne change en rien l'interprétation).

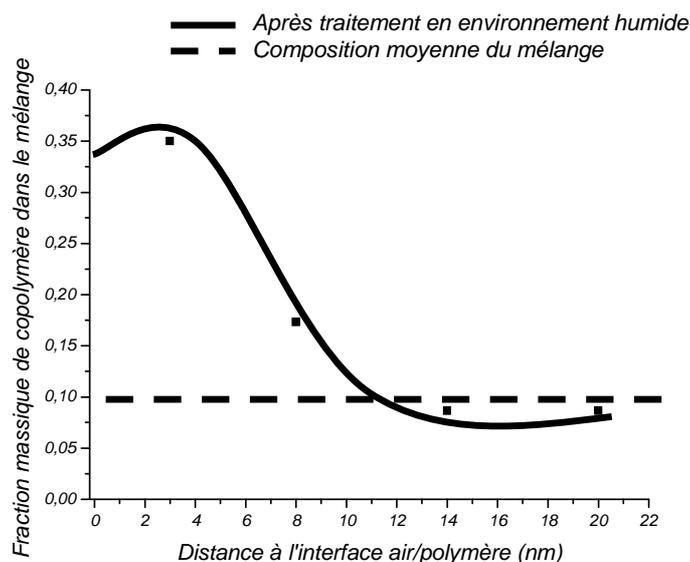


Figure III-10 : Composition en oxygène de la surface de films issus de mélange PS₇₁₁/PS_{20-b}-PAA₁₀ traités en atmosphère humide, en fonction de l'épaisseur de la couche analysée.

5. Réversibilité du phénomène

Nous avons démontré que la reconstruction de surface dépend de l'environnement dans lequel l'échantillon est exposé. Il était intéressant d'évaluer si ce phénomène était réversible. Nous avons successivement exposé les films à une atmosphère sèche puis humide afin de provoquer un changement de comportement de la surface concernée. La figure III-11 rassemble les mesures d'angles de contact de mélanges PS₇₁₁/PS_{58-b}-PAA₁₃₅ (50/50 en masse). Les valeurs d'angle de contact montrent que la **surface devient tour à tour hydrophile et hydrophobe selon l'environnement dans lequel est effectué le traitement thermique**.

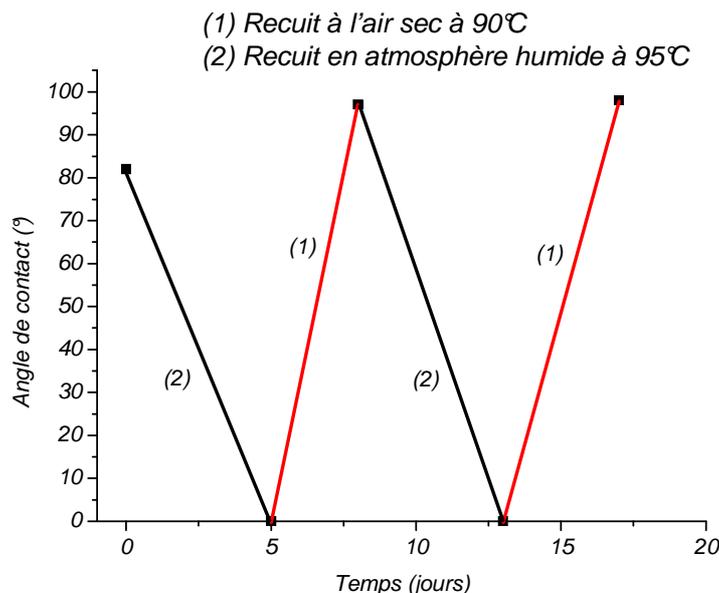


Figure III-11 : Mesures de l'angle de contact de surfaces successivement traitées en environnement humide et sec.

Les résultats de cette analyse, associés aux précédents résultats de l'XPS, montrent qu'il y a une réorganisation de la surface en fonction de l'environnement du traitement qui conduit à une mouillabilité « ajustable ». Cette réversibilité semble être limitée à trois cycles ; ensuite, l'angle de contact reste à 90°. Peut-être cette stabilité correspond-elle à une dégradation thermique du PAA⁹ (*bien que les traitements se déroulent à une température raisonnable leur durée et leur répétition pourraient entraîner cette dégradation*).

6. Surfaces sensibles au pH

Les films de composition PS₇₁₁/PS_{58-b}-PAA₁₃₅ ont été exposés à des gouttes d'eau de **pH variable (2 ou 7)** et des évolutions significatives au niveau des valeurs des angles de contact selon le pH ont été obtenues (Figure III-12). La valeur des pH a été choisie en fonction du **pKa du PAA compris entre 4,5 et 5**. Nous remarquons ainsi que la surface polyanionique (à pH=7) est sensiblement plus hydrophile que la surface protonée (à pH=2). Dans notre système, la mouillabilité des surfaces de mélanges PS/PS-*b*-PAA dépend donc du pH de la goutte déposée. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Whitesides¹⁰ qui observe des variations dans la mouillabilité de surfaces de polyéthylène fonctionnalisées avec des fonctions acide carboxylique, en fonction du pH de l'eau.

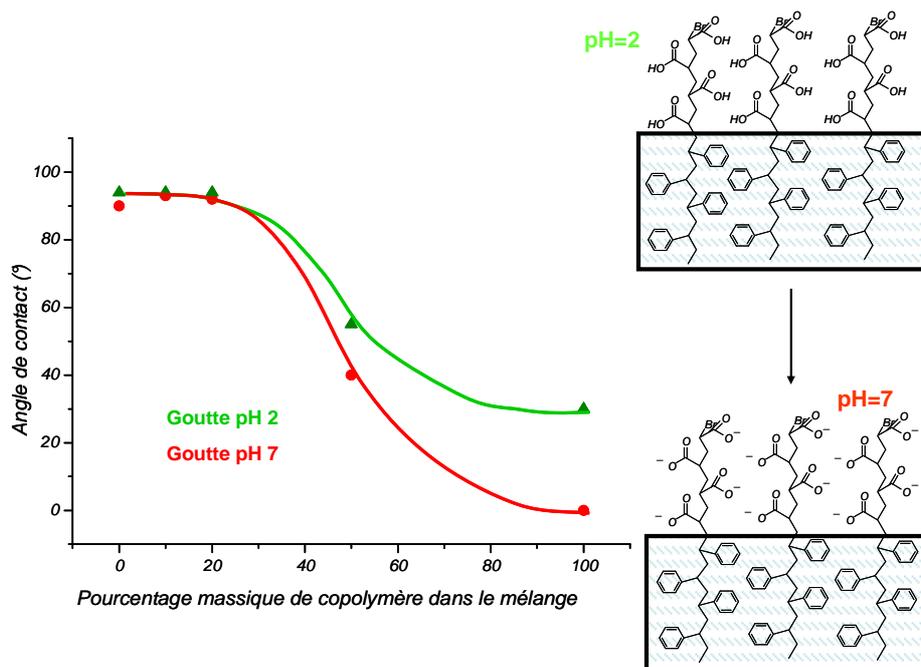


Figure III-12 : Mesure de la mouillabilité pour une goutte d'eau ayant un pH supérieur et inférieur au pKa du PAA, en fonction du pourcentage de copolymère dans le mélange.

7. Dosage chimique des fonctions superficielles

Afin de mieux connaître la densité de fonctions en surface des films, nous avons mis au point une méthode de dosage chimique des fonctions acide carboxylique présentes en surface. Cette méthode est basée sur les interactions chimiques du **bleu de méthylène** avec les fonctions acide carboxylique. Le bleu de méthylène est une **entité chargée positivement** (Figure III-13) à pH neutre et soluble dans l'eau, ce qui fait d'elle une espèce capable d'établir des **interactions électrostatiques avec le polyanion PAA**. La démarche que nous avons établie pour doser les fonctions en surface, se déroule en trois étapes. Dans un premier temps, les films sont immergés dans une solution aqueuse de bleu de méthylène à pH neutre. Pendant une heure, il se crée des liaisons ioniques avec les unités monomères déprotonées du PAA. Ensuite les surfaces sont abondamment rincées afin d'éliminer tout le bleu de méthylène qui ne serait pas accroché. Enfin, le relargage des molécules restantes intervient dans un bain d'une solution aqueuse à pH 3. A un tel pH, les fonctions acide carboxylique se reprotonent, et le bleu de méthylène libéré peut alors être dosé par spectroscopie UV.

A ce niveau de la caractérisation, un problème est apparu, les surfaces traitées en atmosphère humide, plongées dans la solution de bleu de méthylène **se décollent** partiellement du support, et **le film de polymère se déchire**. Dans le même temps, celles

Chapitre III : Phénomène de ségrégation de surface dans des films polymères

recuites en environnement sec ne se décollaient pas et la manipulation se déroulait sans problème. Nous pensons que, durant le traitement en atmosphère humide, la migration du PS-*b*-PAA s'est non seulement réalisée à la surface air/polymère mais aussi à l'interface polymère/SiO₂, la silice étant un support hydrophile. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature pour un PS- ω -COOH¹¹. Du fait de la présence de ces groupements acide carboxylique à l'interface, nous pensons que l'eau, dans laquelle le film est trempé, peut s'infiltrer petit à petit à l'interface et décoller le film. Pour contourner ce problème expérimental, un support hydrophobe tel que du PS, déposé entre la silice et le mélange a été testé et s'avère adéquat.

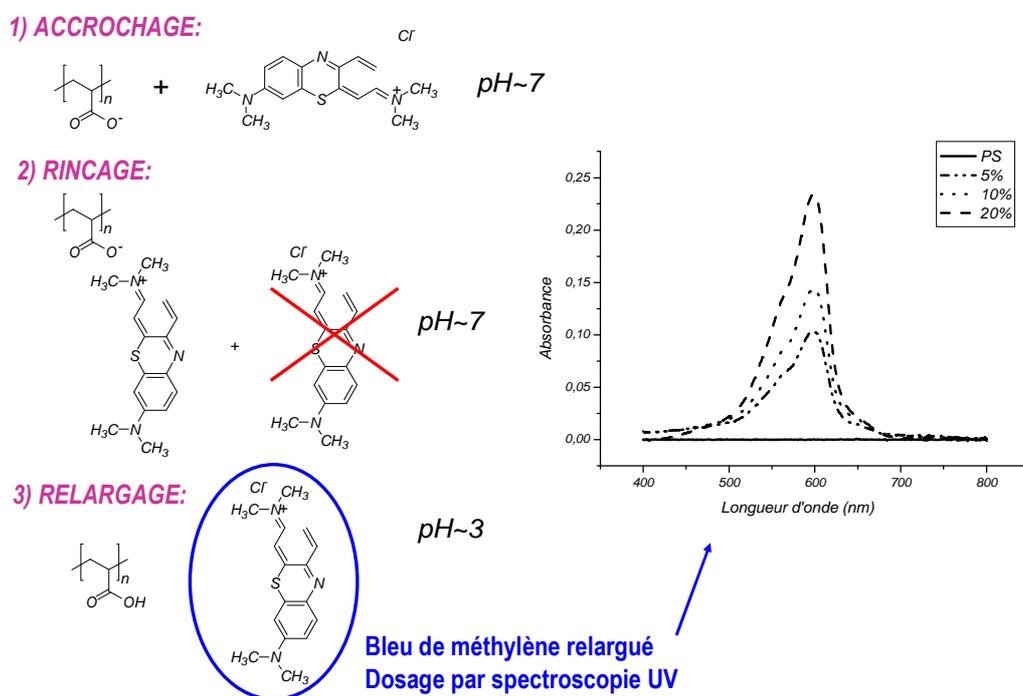


Figure III-13 : Méthodologie de dosage des fonctions acide carboxylique en surface et spectre d'absorbance du bleu de méthylène en fonction de la longueur d'onde pour différents échantillons.

Les spectres présentés Figure III-13 montrent plusieurs résultats, qui correspondent à des films de diverses compositions. **Un film de PS ($M_n=76\ 000\text{g/mol}$) pur ne relargue pas** de bleu de méthylène, comme l'indique l'absence de signal vers 500-650nm. En revanche, un film constitué d'un mélange de PS et de 5% en masse de copolymère PS₂₀-*b*-PAA₁₀, traité selon les protocoles déjà décrits (95°C, environnement humide, 3 jours), offre un signal significatif, ce qui tend à prouver que du bleu de méthylène s'est accroché sur la surface. En augmentant la quantité de diblocs à hauteur de 10 et 20% massique, le signal augmente, ce qui

prouve que la quantité de bleu de méthylène a été plus importante pour interagir avec plus de fonctions COO^- en surface.

Par cette méthode, il est également possible d'évaluer plus précisément le **nombre de fonctions** acide carboxylique à la surface. Pour cela, on utilise la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C$$

(A désigne l'absorbance, l l'épaisseur de l'échantillon analysé (=1cm), ϵ le coefficient d'extinction molaire du bleu de méthylène à 580nm (le maximum d'intensité) (=78500 $\text{L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et C sa concentration dans la solution).

A partir de la concentration calculée, le nombre de moles est facilement accessible ($C = n/V$; $V = 10\text{mL}$), enfin, connaissant la surface du film (25mm^2) on en déduit le nombre de fonction COOH par nm^2 . Pour les échantillons présentés nous calculons **une densité de 31, 44 et 71 fonctions/ nm^2** pour des compositions massiques en copolymère dans le mélange de départ de 5%, 10% et 20%. Ces valeurs sont surprenantes car il est impossible que trente fonctions acide carboxylique soit réunies sur un nanomètre. Par contre, nous pouvons penser que dans l'eau à $\text{PH} = 7$, les chaînes de PAA en surface sont **solvatées** (telle une brosse de polymère) et qu'il est possible pour le bleu de méthylène de réagir avec toutes les unités monomères de la chaîne. Ces valeurs restent toutefois étonnantes car la valeur de la littérature pour une brosse dense de polymère est de 0,7 chaîne/ nm^2 , ce qui multiplié par le DP_n (10) de notre copolymère donne 7 fonctions/ nm^2 . Néanmoins il faut se rappeler que dans les cas de surfaces greffées, le substrat est souvent inorganique ou au moins de nature chimique différente de celle du greffage en surface. Nous ne sommes pas dans cette situation et il est très probable que la solvatation des chaînes superficielles de PAA permette au bleu de méthylène de **pénétrer légèrement dans le matériau pour doser d'autres chaînes pas forcément en extrême surface**. *De plus dans ce calcul il y a quelques incertitudes en raison de la rugosité qui peut induire une augmentation de la surface réelle du matériau. Ainsi ces valeurs ne peuvent être pris comme exactes, ce qui est ici important c'est le lien direct entre l'apport initial en copolymère et le nombre de fonctions superficielles du matériau final.*

8. Conclusion

Grâce à trois techniques d'analyse différentes, la mesure de l'angle de contact, la spectroscopie XPS et le dosage au bleu de méthylène par spectroscopie UV, nous avons prouvé l'existence d'une **réorganisation de la surface de films de PS/PS-*b*-PAA, après**

traitement sous différents environnements. Un traitement en environnement humide est favorable à la migration du copolymère à blocs vers la surface ce qui se traduit par la présence de groupements COOH. Au contraire, un traitement sous atmosphère sèche dépeuple la couche superficielle en fonctions acide carboxylique, ce qui dévoile le caractère hydrophobe du PS.

La mesure des angles de contact avec l'eau, nous a permis de suivre l'évolution de la mouillabilité des films et autorise la comparaison qualitative de variables moléculaires ou de paramètres physiques. Ainsi, nous avons mis en évidence l'influence des masses molaires de l'additif copolymère et de la matrice PS sur le caractère hydrophile de la surface. De plus, nous avons mis en évidence le caractère réversible du phénomène de ségrégation superficielle, et prouvé la sensibilité au pH de ces surfaces. Enfin les analyses par XPS et dosage par le bleu de méthylène ont montré la présence de fonctions acide carboxylique en surface dans des concentrations variables en fonction de la composition des mélanges.

Nous avons prouvé qu'il est possible de maîtriser, en ajustant divers paramètres, macromoléculaires ou techniques, la fonctionnalité des surfaces de PS. Cette méthodologie apporte de nouvelles opportunités pour rendre les surfaces plus sélectives en termes de nature et de quantités de fonction. Le caractère réversible, par un simple traitement thermique est également un atout très innovant.

Dans la partie suivante, nous étudierons cette fonctionnalisation par ségrégation de surface de copolymères PS-*b*-PGA dans une matrice de PS.

B. Ségrégation superficielle du PS-*b*-PGA

Les polypeptides sont très attractifs du fait de leur compatibilité avec le milieu vivant : un matériau qui associerait les propriétés mécaniques du polystyrène en volume avec les propriétés d'une surface recouverte de polypeptides, serait un bon candidat comme biomatériau. De plus, la sensibilité des unités polypeptide au pH et le changement de structure secondaire possible, rend le PGA très intéressant du point de vue de la modulation des propriétés. Nous avons synthétisé plusieurs copolymères à blocs dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau III-3. Ensuite, les copolymères ont été mélangés à des chaînes de PS selon les protocoles mis au point.

Composition	M_n^a (g/mol)	I_p^b	% mol de PGA
PS ₂₇ - <i>b</i> -PGA ₂₀	5 600	1,12	47,9
PS ₅₁ - <i>b</i> -PGA ₁₁	7 500	1,3	21,1
PS ₅₁ - <i>b</i> -PGA ₂₀	8 600	1,28	32,7
PS ₅₁ - <i>b</i> -PGA ₃₇	11 000	1,24	47,3
PS ₂₇ - <i>b</i> -PGA ₇₀	12 000	1,2	76,3

Tableau III-3 : Caractéristiques moléculaires des copolymères à blocs PS-*b*-PGA utilisés pour fonctionnaliser les films de polystyrène. (a) obtenue par RMN ¹H; (b) obtenu par CES

Ces copolymères ont été utilisés en mélange avec du PS, comme agent de modification de surface de film de polystyrène ayant une épaisseur d'environ 300nm. La première difficulté liée à ce système est la solubilité du mélange initial PS/PS-*b*-PGA. En effet, le copolymère à blocs, selon sa composition, n'est pas entièrement soluble et une légère turbidité apparaît après sa mise en solution. Afin d'améliorer la solubilisation du mélange, l'ajout d'un co-solvant, tel que l'eau ou l'acide trifluoroacétique, est nécessaire. Il faut cependant prendre en considération la différence de température d'évaporation des solvants, qui peut engendrer une précipitation de l'un des constituants durant l'étape de spin-coating. Nous sommes conscient que ce paramètre peut avoir un effet sur l'organisation du film et les propriétés de surface, mais cela n'a pas été vérifié.

1. Caractérisation par mouillabilité

Contrairement aux systèmes associant PS et PS-*b*-PAA, l'analyse des films par mesure d'angle de contact ne montre pas de différence significative de mouillabilité entre les films non traités, traités en atmosphère sèche ou humide, même en faisant varier le pH de la goutte. Ceci pourrait s'expliquer par la structure α -hélicoïdale du PGA, qui rend ce bloc hydrophobe, ou bien par l'absence de fonctions acide carboxylique à la surface. D'autres caractérisations sont alors indispensables pour mettre en exergue la ségrégation superficielle du copolymère et la sensibilité au pH de la surface.

2. Détection des fonctions peptidiques superficielles

La présence de fonctions acide carboxylique dans l'unité monomère du PGA autorise le dosage par spectroscopie UV en utilisant la **méthode au « bleu de méthylène »**. Plusieurs films issus de mélange **PS₆₀₀₀/PS-*b*-PGA (70/30 massique)** (Tableau III-4) ont été préparés puis soumis aux traitements en atmosphère humide ou sèche. Une première série de manipulation a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites pour le PS-*b*-PAA, mais l'analyse par spectroscopie UV des solutions de bleu de méthylène relargué s'est avérée toujours négative, aucun signal n'a pu être détecté. Nous avons alors modifié le mode opératoire en réalisant la fixation du bleu de méthylène en **milieu basique**, dans lequel les fonctions acide carboxylique sont forcement déprotonées, car la structure hélicoïdale du PGA devient pelote linéaire (Figure III-14). En effet Wang et Chang¹², montrent que si le pKa de la fonction acide carboxylique de l'unité monomère est de 4,4 et le pH de transition de structure hélice/pelote est de 5,7, le pH de transition de structure d'une chaîne de PGA greffées en surface est plus élevé.

Ainsi, cette modification de protocole se révèle fructueuse car les films relarguent alors en moyenne dix fois plus de bleu de méthylène que précédemment (Tableau III-4).

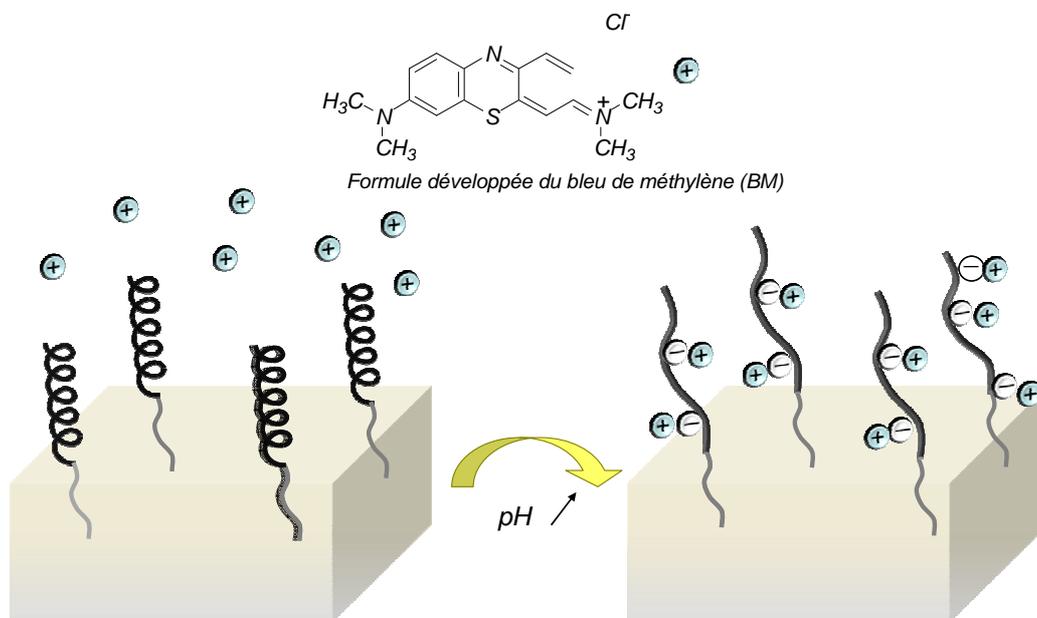


Figure III-14 : Schéma de la structure du PGA en surface et de son affinité avec le bleu de méthylène.

Chapitre III : Phénomène de ségrégation de surface dans des films polymères

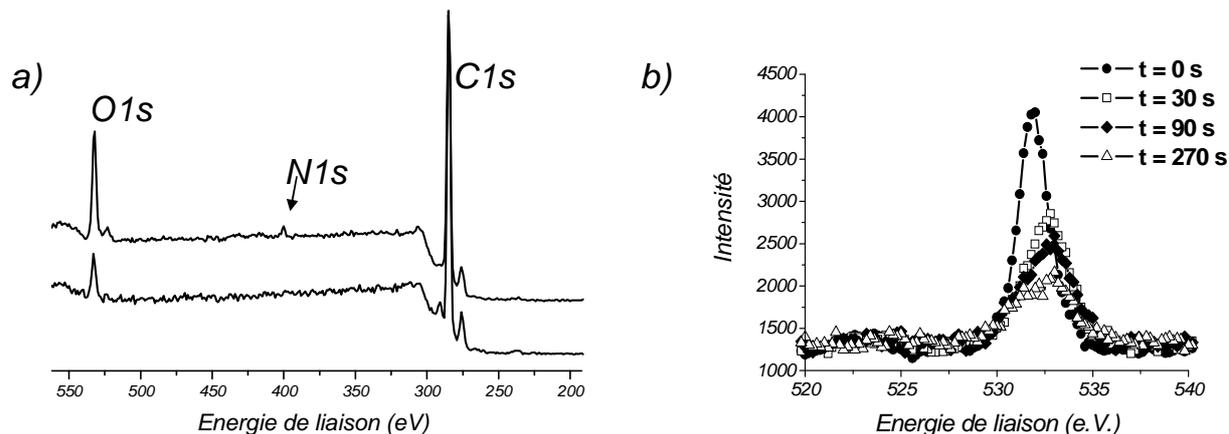
Les valeurs des absorbances au maximum d'intensité (580nm) du spectre du bleu de méthylène sont rassemblées dans le tableau III-4.

Composition	A_{\max} (non traité)	A_{\max} (traité air)	A_{\max} (traité eau)
PS ₂₇ -b-PGA ₂₀	0,004	0	0,04
PS ₂₇ -b-PGA ₇₀	0,016	0,05	0,07
PS ₅₁ -b-PGA ₁₁	0,004	0	0,03
PS ₅₁ -b-PGA ₂₀	0,001	0,001	0,01
PS ₅₁ -b-PGA ₃₇	0,009	0,002	0,01

Tableau III-4 : Tableau récapitulatif des résultats de spectroscopie UV, les valeurs de l'absorbance A_{\max} au maximum d'intensité du spectre du bleu de méthylène ($\lambda=600\text{nm}$). Les films PS/PS-b-PGA (70/30 massique) sont non traités, traités en environnement sec et traités en environnement humide.

Nous observons que les échantillons traités en atmosphère humide (à 90°C pendant 36 heures) présentent plus de fonctions acide carboxylique en surface que ces mêmes échantillons non traités, ou traités en environnement sec (à 90°C pendant 36 heures). Cela confirme donc l'impact des conditions de recuit (déjà observé pour le PS-b-PAA) sur la capacité des surfaces à se réorganiser : l'afflux d'unités PGA est facilité par un recuit au contact d'un environnement humide alors que le contraire est obtenu après un recuit en atmosphère sèche. *Néanmoins nous voyons que la valeur de l'absorbance du maximum d'intensité est beaucoup moins forte que celle déterminée pour les échantillons de PS-b-PAA (0,23 pour un PS/PS-b-PAA (80/20) traité en atmosphère humide, pour au maximum 0,07 pour un PS/PS-b-PGA (70/30)). Nous avons peu d'argument pour expliquer ce phénomène, mais on peut penser que la structure hélicoïdale du PGA ainsi que l'existence de phénomènes d'auto-association des copolymères à blocs sont des freins à sa migration.*

La caractérisation des surfaces enrichies en polypeptides a été complétée par spectroscopie XPS. Un échantillon de **PS/PS₂₇-b-PGA₇₀ contenant 20% massique** de copolymère, **non traité et traité en milieu humide**, a été analysé par cette technique. La figure III-15-a montre d'importantes différences concernant la composition chimique de la surface entre ces deux échantillons.



c)

Système	Remarque	C (%)	O (%)
PS₂₇-b-PGA₇₀	Composition du copolymère pur	66,9	24,8
	Composition moyenne du mélange ^c	93,4	5
PS/PS₂₇-b-PGA₇₀ (80/20 massique)	Composition de l'extrême surface	86,7	10
	Composition de l'échantillon après 30s de décapage	90,4	6,1
	Composition de l'échantillon après 90s de décapage	92,3	4,6
	Composition de l'échantillon après 270s de décapage	95	2,1

Figure III-15 : Spectre XPS issu de l'analyse échantillon de PS/PS₂₇-b-PGA₇₀ (80/20 en masse) non traité (en dessous) et traité en atmosphère humide (au dessus) (a); Zoom sur le signal de l'oxygène de l'échantillon traité en environnement humide pour des temps de décapage variables (vitesse de décapage=1Å/s pour Ag) (b); tableau résumant les proportions atomiques en C et en O du mélange et de la surface des films (c).

Le premier commentaire qui peut être fait à partir de ces résultats est la présence plus marquée du signal correspondant à l'oxygène et à celui de l'azote (correspondants aux segments PGA) lorsque le film a subi un traitement en environnement humide. Ce résultat est en accord avec les mesures obtenues par des dosages par le bleu de méthylène. Ceci montre bien le phénomène de ségrégation de surface.

Un **décapage** de la surface au moyen d'un flux d'argon durant l'analyse XPS a permis de suivre l'évolution de la composition en oxygène en fonction de la profondeur d'analyse (Figure III-15-b et c). Nous remarquons une diminution du pic de l'oxygène au fur et à mesure du décapage. Ce comportement est caractéristique de l'existence d'un gradient de la composition chimique du film, dû à un **enrichissement de l'extrême surface en PS-b-PGA**, et à un dépeuplement de la couche précédente, ce qui voudrait dire que le matériau **n'est pas encore à l'équilibre thermodynamique** car nous aurions alors un palier avec une composition en oxygène légèrement inférieure à 5% (valeur moyenne) (Figure I-14)^{13, 14}.

3. Surfaces sensibles au pH

Pour compléter l'analyse des surfaces, la **microscopie par force atomique en milieu liquide** a également été utilisée, notamment pour étudier leur sensibilité au pH. Cette technique a de nombreuses fois été utilisée par le passé pour estimer la charge en surface¹⁵, par exemple pour déterminer le point isoélectrique de surfaces organiques ou inorganiques.

En ce qui concerne notre projet, des mesures de forces d'interactions, entre la pointe AFM en nitrure de silicium (Si_3N_4) et les films de **PS₆₀₀₀/PS₂₇-*b*-PGA₂₀ (80/20 massique) non traités et traités en environnement humide**, ont été effectuées à différents pH. L'expérience consiste à enregistrer la **déflexion du bras de levier**, qui supporte la pointe, au contact de la surface immergée dans de l'eau à pH=3 ou à pH=10. La déflexion sera due à l'établissement de **forces d'interactions avec la surface**. La figure III-16 rassemble les résultats obtenus lors de ces expériences.

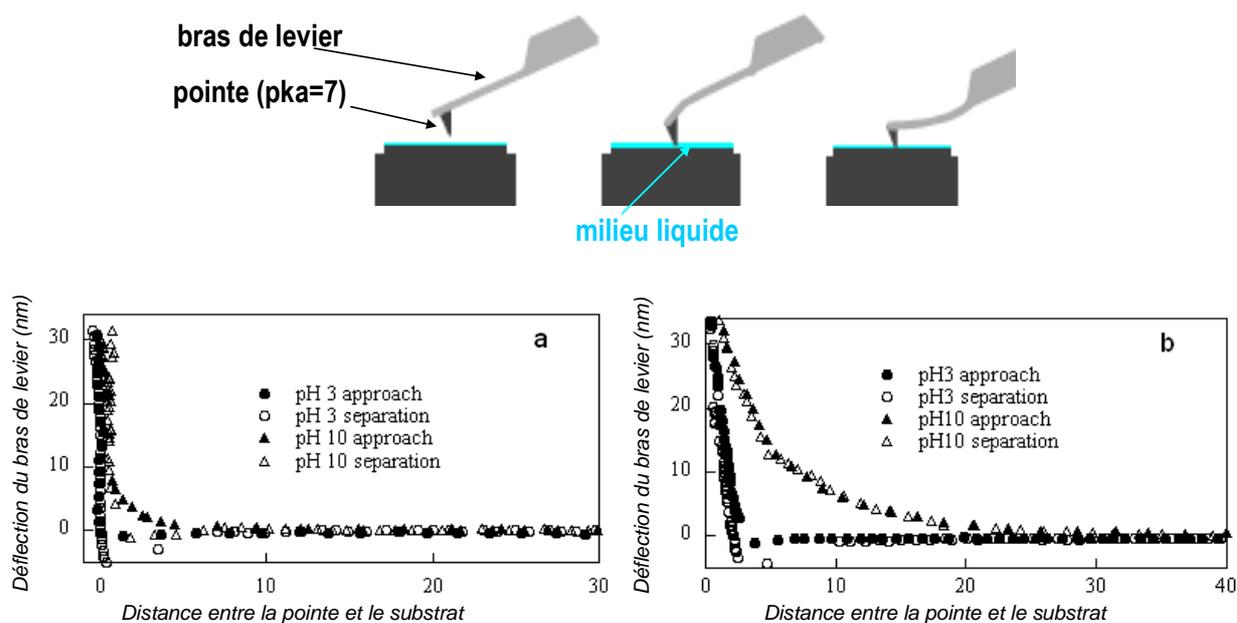


Figure III-16 : Schéma très simplifié d'une expérience d'AFM en milieu liquide ; Forces d'interactions pointe-surface non traitée (a) ; et traitée en environnement humide (b) ; à différents pH.

De nombreux enseignements peuvent être extraits de cette manipulation originale :

- Quand le pH de l'eau en contact avec la surface est égal à 3 (*le bloc PGA est en structure hélicoïdale et non chargé*¹²), l'approche de la pointe se produit sans déflexion, synonyme d'une absence d'interaction, et ce jusqu'à ce qu'elle touche le substrat. Quand on retire la pointe du film, on trouve une **légère adhésion** entre la pointe et le substrat qui peut être expliquée par la création de **liaisons de Van der Waals** durant l'enfoncement de la

pointe pendant la phase d'approche. Pour cette valeur de pH, les deux films se comportent de manière identique qu'ils soient recuits ou non, rappelons que les valeurs d'absorbances (Tableau III-3, ligne1) montrent la présence d'unités polypeptidiques en surface de tels échantillons.

- Lorsque l'eau en contact avec la surface est à pH basique (pH = 10), on observe dans les phases d'approche et de séparation une déflexion très nette de la pointe par rapport au substrat. A un tel pH, la pointe et les blocs polypeptides de la surface **sont chargés négativement ; il y a donc répulsion électrostatique entre ces deux éléments**. Il est important de noter que la déflexion du bras de levier est beaucoup plus importante dans le cas des surfaces traitées en milieu humide, ce qui est une preuve supplémentaire qui valide le processus de ségrégation en surface d'unités acide carboxylique, donc un enrichissement en séquences polypeptide.

En guise de conclusion, nous remarquerons que la caractérisation de ces films par AFM en milieu liquide nous offre de précieuses informations ; une preuve de la ségrégation superficielle de notre copolymère durant un recuit sous vapeur d'eau, et une preuve de la sensibilité au pH de nos surfaces de polystyrène fonctionnalisées.

4. Conclusion

Les caractérisations couplées (dosage chimique au bleu de méthylène, XPS et AFM en milieu liquide) confirment toutes la présence de séquences polypeptides en surface. Nous disposons donc de films de polystyrène, constituant principal, décorés par des fonctions polypeptidiques, polaires et sensibles au pH. Nous montrons également que bien que ces unités polypeptides soient noyées dans des enchevêtrements de PS, leur disponibilité est suffisante pour pouvoir créer des interactions (par exemple avec la pointe AFM ou les molécules de bleu de méthylène). Le potentiel de ces surfaces pour des utilisations dans le domaine du vivant est certainement très important. Des études sont déjà en cours pour évaluer les propriétés d'adhésion cellulaire. La sensibilité au pH qui permet de passer d'une surface chargée négativement à une surface neutre, est également une caractéristique particulièrement intéressante pour moduler les forces d'interaction.

C. Ségrégation superficielle du PS-*b*-PDMA

Dans notre souci de contrôler la fonctionnalité de films de polystyrène afin de donner à ces surfaces des comportements originaux, nous avons complété notre étude en manipulant des mélanges de PS et de copolymère à blocs PS-*b*-PDMA. Le choix du PDMA est lié au fait que ces chaînes sont à la fois sensibles au pH et à la température.

Le DMA est un monomère actuellement très étudié car les polymères correspondant sont utilisés dans le processus de purification des eaux potables^{16,17}. De plus, en solution dans l'eau, sa sensibilité à la température (LCST) lui ouvre un large champ d'application dans les systèmes biomédicaux comme l'encapsulation¹⁸. Au niveau de la science des surfaces, signalons le travail de Brittain¹⁹ qui a utilisé la méthode du « grafting from » pour synthétiser une brosse de copolymère à blocs de PS-*b*-PDMA à partir d'un support de silice ; il a montré que les chaînes greffées peuvent se réorganiser en réponse à un changement d'environnement. D'autre part, Composto *et al*²⁰ ont montré, par réflectivité des neutrons dans un mélange PS/PS-*b*-PDMA, la migration préférentielle du copolymère à l'interface polymère/substrat de silice.

L'utilisation d'un copolymère PS-*b*-PDMA peut apporter, en plus d'une sensibilité au pH, une sensibilité à la température. En effet, le PDMA est une « polybase » faible soluble dans l'eau à pH acide et neutre, grâce à la protonation des amines tertiaires portées par chaque unité monomère²¹. A pH basique, le PDMA est soluble dans l'eau en dessous d'une température critique d'environ 40°C (*LCST qui dépend de plusieurs paramètres, dont la masse molaire de la chaîne*), grâce à des interactions de type liaison hydrogène qui s'établissent entre l'eau et les amines tertiaires. Au-delà de cette température, l'agitation thermique est telle que ces liaisons sont rompues et le polymère précipite.

Nous avons réalisé plusieurs mélanges **dans le toluène**, en associant des copolymères à blocs PS-*b*-PDMA de compositions et de masses molaires diverses (Tableau III-4) à une **matrice de polystyrène ($M_n=200\ 000\text{g/mol}$)**, et étudié le comportement des films obtenus en choisissant les protocoles précédemment établis.

Composition	M_n^a (g/mol)	I_p^b	% mol de PDMA	T_g^c (°C)
PS ₂₀ - <i>b</i> -PDMA ₄₁	8 000	1,29	75,6	28
PS ₄₁ - <i>b</i> -PDMA ₁₅	7 000	1,23	35,6	53
PS ₄₁ - <i>b</i> -PDMA ₄₂	11 000	1,28	60,7	46
PS ₄₁ - <i>b</i> -PDMA ₇₀	15 000	1,3	72	40
PS ₉₉ - <i>b</i> -PDMA ₄₄	17 000	1,22	40,1	53

Tableau III-4 : Caractéristiques molaires des PS-*b*-PDMA utilisés pour fonctionnaliser les films de PS. Obtenue par RMN ¹H (a); obtenu par CES (b); obtenue par AED (c).

Il est à noter que chaque copolymère à blocs PS-*b*-PDMA ne présente **qu'une seule T_g** dont la valeur est comprise entre 19°C la T_g d'un homoPDMA et 100°C la T_g d'un homoPS (Tableau III-4).

1. Ségrégation de surface dans un mélange PS/ PS-*b*-PDMA

La mesure des angles de contact avec l'eau permet d'obtenir une première information sur la composition de la surface. Les données rassemblées Figure III-17 nous informent sur la mouillabilité de la surface de films de polystyrène en fonction de l'environnement du traitement thermique et du taux de copolymère introduit dans le mélange.

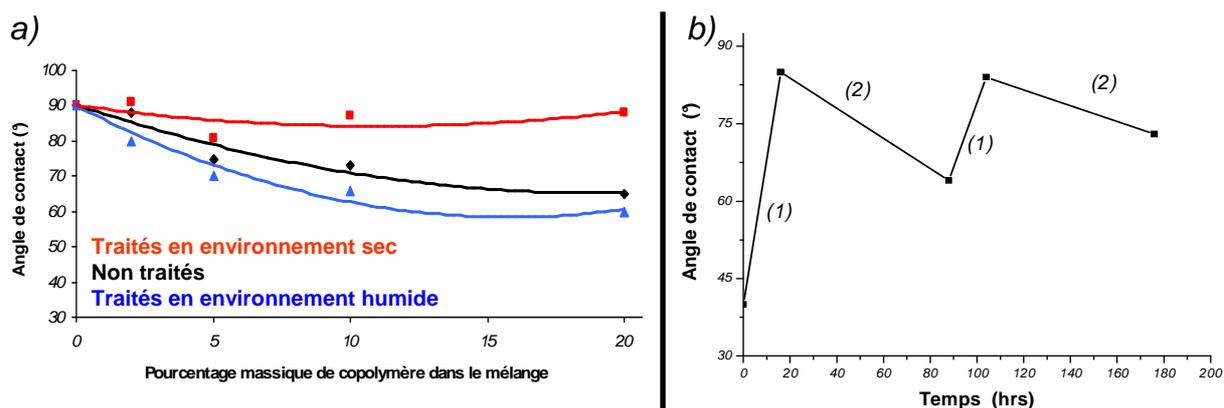


Figure III-17 : Etude de la mouillabilité de surfaces de : PS₂₀₀₀/PS₂₀-*b*-PDMA₄₁ soumises à des recuits de 2 jrs à 85°C dans différents environnements, sec ou humide (goutte d'eau pH acide) (a) ; PS₂₀₀₀/PS₄₁-*b*-PDMA₁₅ (90/10 massique) soumises à des traitements secs et humides (b).

Plusieurs commentaires peuvent être donnés à partir des points expérimentaux rassemblés Figure III-17-a et b. La courbe correspondant aux films non traités rappelle que la

mouillabilité par l'eau augmente au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de copolymère. En observant la courbe des échantillons non traités nous nous apercevons que dès l'incorporation de **2% de PS₂₀-*b*-PDMA₄₁** nous avons une réduction de l'angle de contact par rapport à un film de PS pur, signe qu'il y a déjà du copolymère en surface. Quand les films sont recuits en atmosphère humide, la mouillabilité des surfaces augmente pour chaque composition de mélange, preuve d'une reconstruction superficielle. L'augmentation du caractère hydrophile laisse penser à une **ségrégation du copolymère vers la surface** et à une orientation du bloc PDMA vers l'extérieur, mais ceci demande à être confirmé par une analyse plus profonde. De même, quand le recuit a lieu en atmosphère sèche, nous remarquons une augmentation de l'angle de contact qui suggère une transformation de la surface. Cette relative hydrophobie pourrait être due à une **diminution de la concentration en copolymère à la surface** du matériau, les blocs PDMA étant forcés de s'enfouir à l'intérieur du matériau afin de réduire sa tension de surface.

Nous avons également constaté une certaine **réversibilité** du phénomène de ségrégation de surface (Figure III-17-b). Le protocole a été le même que celui décrit pour le système PS/PS-*b*-PAA quand les films sont successivement traités en environnement sec et humide. La figure III-16-b rassemble les valeurs des angles de contact avec l'eau qui traduisent le comportement de la surface d'un film issu d'un mélange **PS₂₀₀₀/PS₄₁-*b*-PDMA₁₅ (90/10 massique)** : la surface devient hydrophobe après un traitement à l'air sec, et hydrophile après un traitement en atmosphère humide. Si cette réversibilité semble moins spectaculaire que celle du PS₅₈-*b*-PAA₁₃₅ (Figure III-10) ou l'angle de contact passait de 90° à 0°, il ne faut pas oublier que la composition du copolymère n'est pas la même et surtout que la composition du mélange n'est pas la même (50/50 massique dans le cas du PAA et 10/90 pour le PDMA).

La méthode des « trois liquides » (méthode basée sur la mesure des angles de contact de la surface avec trois liquides de polarités différentes, voir partie expérimentale) permet de calculer l'énergie de surface du matériau. Nous avons mesuré pour un film de PS pur, une tension de surface de 43mN/m alors que celle d'un film de copolymère pur PS₂₀-*b*-PDMA₄₁ est de 54mN/m. Ceci signifie que pour réduire la tension de surface du matériau, le PDMA doit s'enfouir dans le volume durant un traitement sec. Ainsi, il est intéressant de voir que pour un mélange PS₄₁-*b*-PDMA₇₀ /PS₂₀₀₀ (40/60 massique), la valeur de la tension de surface passe de 46mN/m pour un film non traité, à 41mN/m après traitement à l'air (valeur

caractéristique d'une surface de PS pur), et à 51mN/m après traitement en atmosphère humide (valeur qui se rapproche d'une surface complètement enrichie en copolymère).

2. Analyse par XPS

Pour confirmer la ségrégation du copolymère PS-*b*-PDMA durant un traitement thermique, nous avons réalisé des expériences par XPS. La composition chimique de surfaces de mélanges **PS₂₀₀₀/PS_{99-b}-PDMA₄₄ (80/20 massique)** et **PS₂₀₀₀/PS_{41-b}-PDMA₄₂ (80/20)**, traitées en atmosphère sèche ou humide (85°C, 3jrs), a été mesurée puis reliée aux valeurs d'angle de contact (Tableau III-5).

Système (PS/copolymère 80/20)	Angle de contact (°)	C (%)	O (%)	N (%)
PS _{99-b} -PDMA ₄₄ traité en milieu sec	91,5	94,2	4,8	1
PS _{99-b} -PDMA ₄₄ traité en milieu humide	27	75,3	18,1	6,6
PS _{41-b} -PDMA ₄₂ traité en milieu sec	93	91,3	7,4	1,3
PS _{41-b} -PDMA ₄₂ traité en milieu humide	48	78,5	16,5	5

Tableau III-5 : Mesure d'angle de contact et analyse de la composition chimique de surfaces issues de différents mélanges, traités thermiquement en environnement sec ou humide.

Plusieurs informations sont à extraire de ces données expérimentales :

- Les surfaces traitées en atmosphère sèche ont un taux d'azote et d'oxygène faible mais non négligeable (proche de 1), malgré le fait qu'elles affichent un angle de contact de 90°. Nous voyons plusieurs explications possibles à cette observation. Premièrement le taux de copolymère à l'interface n'est peut-être pas assez important pour assurer un changement de la mouillabilité de la surface. On peut également émettre l'hypothèse du rôle de la **structuration** en surface qui pourrait induire une topographie telle que le caractère hydrophobe est maintenu malgré la présence d'unités polaires. *En outre, la valeur de la composition de la surface en azote est très proche de celle des mélanges initiaux (0,7 % pour le mélange PS/PS_{99-b}-PDMA₄₄ (80/20) et 1,1 % pour le mélange PS/PS_{41-b}-PDMA₄₂ (80/20)), ce qui peut laisser penser que si le traitement thermique en atmosphère sèche a dépeuplé la surface en copolymère, alors la composition chimique de la surface avant traitement était déjà enrichie en additif par rapport au volume du matériau ; il y aurait donc ségrégation durant l'étape de « spin coating ». Nous n'avons malheureusement pas réalisé d'analyses XPS avant traitement pour vérifier ce point.*

- Les surfaces traitées en environnement humide ont une composition chimique assez différente de celles traitées à l'air sec, avec notamment avec un taux d'azote multiplié par 4 pour le PS₄₁-*b*-PDMA₄₂ et par 6 pour le PS₉₉-*b*-PDMA₄₄. Ceci est qualitativement en accord avec les valeurs des angles de contact. Nous pouvons prendre en compte le signal de l'oxygène, mais avec plus de précaution, car il peut être légèrement altéré par des pollutions. L'augmentation des signaux d'oxygène et d'azote est une preuve qu'il y a eu ségrégation du copolymère à la surface et **orientation des blocs PDMA vers l'extérieur**.

- La comparaison des 2 systèmes PS₄₁-*b*-PDMA₄₂ et PS₉₉-*b*-PDMA₄₄ qui diffèrent par leur masse molaire et leur composition chimique n'est pas évidente car elle va à l'encontre de celle remarquée pour le système du PS-*b*-PAA et de celle décrite couramment dans la littérature (voir bibliographie).

3. Surfaces sensibles au pH

Disposant de films qui présentent des unités thermo- et pH-sensibles en surface, nous avons tout d'abord étudié la sensibilité de ces surfaces au pH, par mesure de l'angle de contact entre le film et des gouttes d'eau à différents pH (Figure III-18).

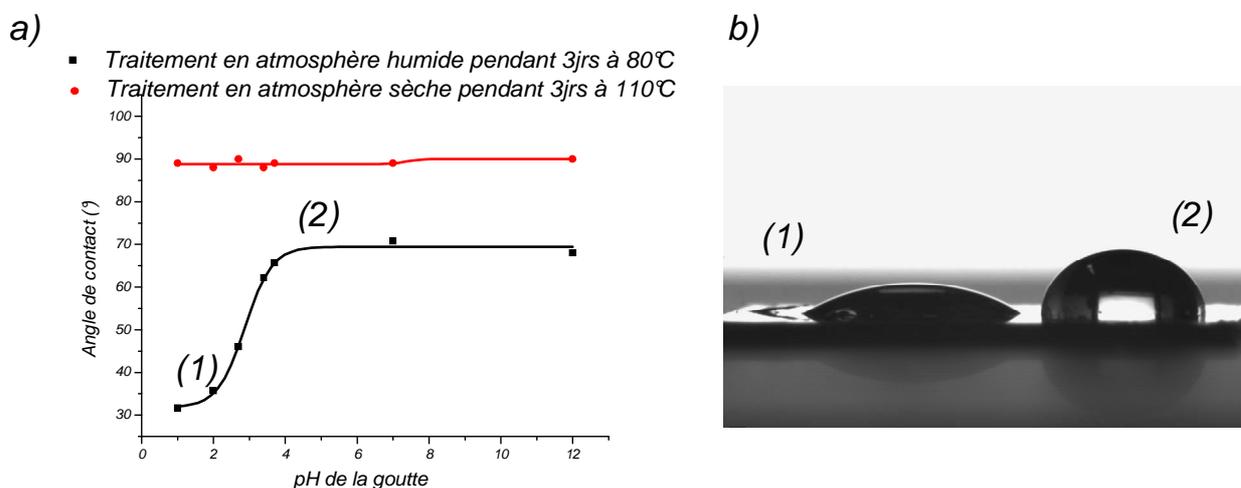


Figure III-18 : Mesure de l'angle de contact d'un mélange PS₂₀₀₀/PS₉₉-*b*-PDMA₄₄ (80/20 massique) en fonction du pH de la goutte d'eau (a). Photographie de gouttes pH acide (1) et basique (2) déposées sur la surface des films (b).

Lorsque le film est traité en atmosphère humide, il existe **un point d'inflexion vers pH 3** qui correspond à une limite en dessous de laquelle les fonctions amines tertiaires sont protonées par la goutte, ce qui entraîne son étalement. Au dessus d'un pH égal à 4, la goutte ne s'étaile plus, nous en déduisons donc que le pKa de la surface est approximativement égal à

3. Cette valeur est surprenante car la valeur connue du pKa du PDMA²¹ en solution est de 7. Mais notre résultat est en accord avec les données de précédentes études dans lesquelles les auteurs concluent qu'il est **plus difficile de générer la forme ionique d'un groupement fonctionnel à la surface d'un film que dans une solution aqueuse**. Des différences se situent au niveau de la mobilité moléculaire ou de la faible constante diélectrique de l'interface²²⁻²⁵.

Quand les films sont traités à l'air sec la surface ne répond pas au pH de la goutte déposée. Ceci est en concordance avec la présence de segments polystyrène à la surface.

4. Surfaces sensibles à la température

Nous avons également étudié le comportement des surfaces en fonction de la LCST dans l'eau. Premièrement, nous avons évalué les caractéristiques des copolymères à blocs en solution par AED modulée, en capsule scellée, à pH=12. Les thermogrammes montrent tous un pic endothermique synonyme d'une transition de type LCST, qui traduit la précipitation du bloc PDMA à cette température. La valeur de cette température évolue en fonction de la longueur du bloc PDMA, de 27°C pour un bloc court (DPn=11) à 51°C pour un bloc plus long (DPn=70) (Figure III-19).

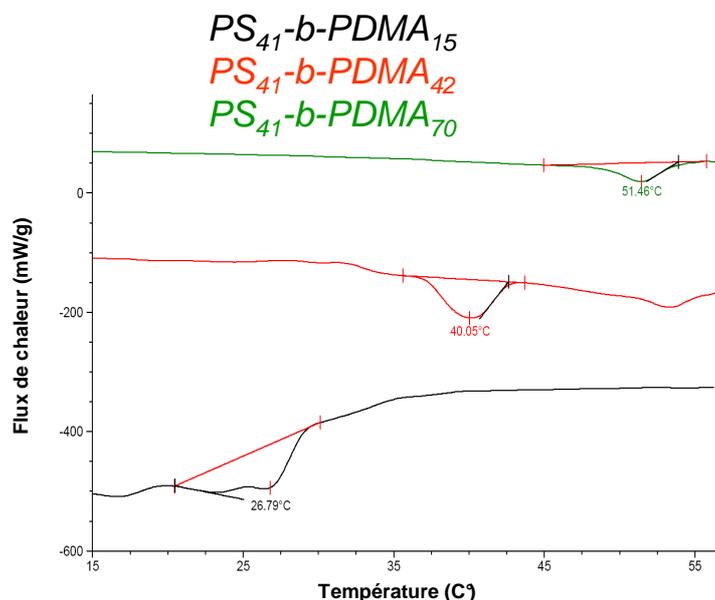


Figure III-19 : Thermogrammes issus d'analyses par AED de copolymères PS-b-PDMA (avec une vitesse de chauffe de 2°C/min, dans l'eau basique).

Pour évaluer la contribution de cette caractéristique sur le comportement de surface, nous avons cherché à analyser la mouillabilité des films en mettant en contact de l'eau à pH

Chapitre III : Phénomène de ségrégation de surface dans des films polymères

basique, à différentes températures. L'utilisation en température du goniomètre en goutte déposée ou en bulle captive n'a pas permis de révéler des comportements originaux, en raison de la difficulté de mise en œuvre des manipulations. Ce n'est qu'avec la **balance de Wilhelmy**, qui permet de déterminer la tension de surface d'un film par une mesure de variation de masse d'un film trempé dans un liquide thermostaté, que des résultats ont été obtenus. Des films composés de mélanges **PS₂₀₀₀/PS-*b*-PDMA (80/20 massique)** ont été préparés et analysés par cette technique à pH=9 ; les résultats sont exposés en Tableau III-6.

Echantillon	Température de l'eau pH=9	Tension de surface	LCST
PS/PS ₂₀ - <i>b</i> -PDMA ₄₁ (80/20)	20°C	50,9 mN/m	22°C
	55°C	41,1 mN/m	
PS/PS ₂₀ - <i>b</i> -PDMA ₄₁ (50/50)	20°C	54,1 mN/m	22°C
	63°C	36 mN/m	
PS/PS ₉₉ - <i>b</i> -PDMA ₄₄ (50/50)	20°C	55,7 mN/m	41°C
	59°C	37,7 mN/m	

Tableau III-6 : Mesure de la tension de surface à l'aide d'une balance de wilhelmy.

Pour chaque échantillon, la différence entre **l'énergie de surface** en dessous de la LCST et au dessus est largement positive. En dessous de la LCST des copolymères, les films ont une tension de surface de plus de 50mN/m, témoignant d'un caractère plutôt hydrophile en raison de la présence de liaisons hydrogène entre les amines tertiaires et les molécules d'eau^{21, 26}. Au dessus de la LCST, la tension de surface des films analysés diminue jusqu'à une valeur de 41-37mN/m, ce qui est caractéristique d'une surface hydrophobe (*à l'image du PS pur qui a une tension de surface de 43mN/m*). Ceci s'explique par la rupture des liaisons hydrogène en raison de l'agitation thermique. Cette analyse prouve donc la sensibilité à la température des surfaces PS/PS-*b*-PDMA préparées.

5. Conclusion

Nous avons démontré que des films de PS dont la surface contient des segments de PDMA peuvent être élaborés selon les protocoles communs aux trois systèmes, c'est-à-dire un traitement thermique en atmosphère humide. La différence dans ce dernier cas est la capacité de moduler la mouillabilité des films en fonction du pH et de la température.

III. Conclusion du chapitre III

Nous avons démontré qu'en utilisant un protocole commun qui met en jeu :

- *l'association de polymères linéaires et des copolymères à blocs dont l'un des blocs est compatible avec le polymère linéaire formant la matrice, et le second est plutôt polaire,*
- *un traitement thermique en environnement contrôlé,*

il est possible de moduler les caractéristiques de surface de films de polystyrène.

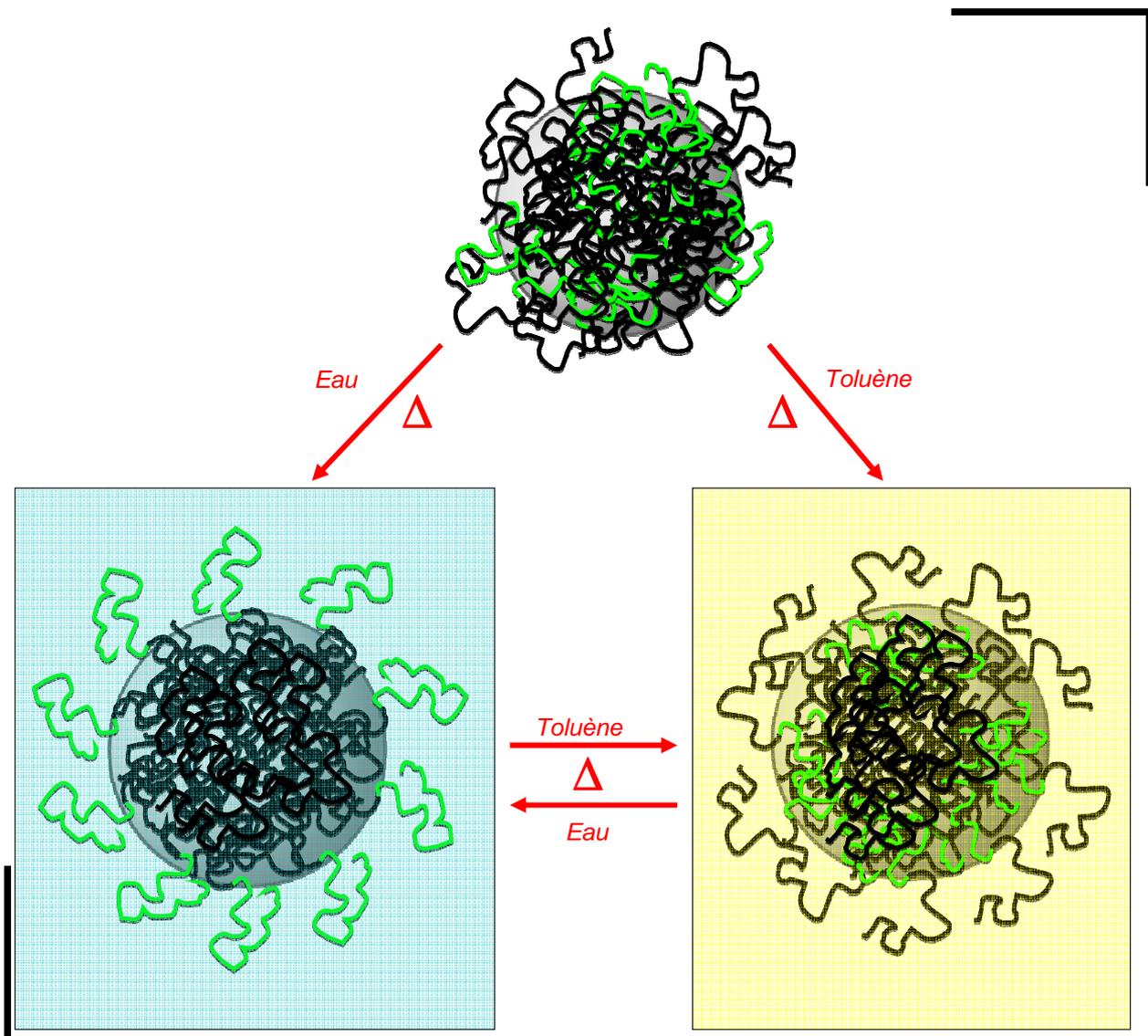
Nous avons réalisé la modification de la chimie de surface par ségrégation superficielle de trois copolymères de nature chimique différente ; le PS-b-PAA, le PS-b-PGA et le PS-b-PDMA. Ces additifs, mélangés à une matrice de polystyrène, ont tous montré une faculté plus ou moins importante, à migrer à l'interface PS/air durant un traitement thermique en atmosphère humide. Les surfaces obtenues se sont révélées sensibles au pH et même à la température pour celles contenant du PDMA. Ces comportements ont été mis en relief par des techniques analytiques complémentaires les unes aux autres. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de différents facteurs sur la migration des copolymères ; l'environnement de traitement, la masse molaire des composants, etc... Notre étude, en relation avec les compétences du LCPO, a plutôt été de vérifier le concept de ségrégation de surface avec différents systèmes que d'en approfondir un seul et de développer un modèle physique. Ce sera cependant une étape indispensable pour parfaire la compréhension du phénomène.

Dans les chapitres suivants nous étudierons la structuration en surface de quelques systèmes (il s'agit principalement de caractérisation par AFM), et la transposition de la ségrégation de surface aux particules de polystyrène réticulées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Zheng, X.; Duong, D.; Schwarz, S. A.; Russell, T. P. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, (1), 656-663.
2. Chen, J.; Zhuang, H.; Zhao, J.; Gardella Jr, J. A. *Surface and Interface Analysis* **2001**, 31, (8), 713-720.
3. Amim, J.; Kosaka, P. M.; Petri, D. F. S. *Cellulose* **2008**, 15, (4), 527-535.
4. Ashleya, K. M.; Meredith, J. C.; Amis, E.; Raghavana, D.; Karim, A. *Polymer* **2003**, 44, (3), 769-772.
5. Williams, K. R.; Muller, R. S. *Journal of Microelectromechanical Systems* **1996**, 5, (4), 256-269.
6. Sharma, A.; Reiter, G. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 178, 383-399.
7. O'Rourke Muisener, P. A. V.; Jalbert, C. A.; Yuan, C.; Baetzold, J.; Mason, R.; Wong, D.; Kim, Y. J.; Koberstein, J. T.; Gunesin, B. *Macromolecules* **2003**, 36, (8), 2956-2966.
8. Hariharan, A.; Kumar, S. K.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1991**, 24, 4909-4917.
9. Fyfe, C. A.; McKinnon, M. S. *Macromolecules* **1986**, 19, (7), 1909-1912.
10. Wilson, M. D.; Whitesides, G. M. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, (26), 8718-8719.
11. Elman, J. F.; Johs, B. D.; Long, T. E.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1994**, 27, (19), 5341-5349.
12. Wang, Y.; Chang, Y. C. *Macromolecules* **2003**, 36, (17), 6503-6510.
13. Clarke, C. J.; Jones, R. A. L.; Clough, A. S. *Polymer* **1996**, 37, (17), 3813-3817.
14. Clarke, C. J.; Jones, R. A. L.; Edwards, J. L.; Clough, A. S.; Penfold, J. *Polymer* **1994**, 35, (19), 4065-4071.
15. Kelley, T. W.; Schorr, P. A.; Johnson, K. D.; Tirrell, M.; Frisbie, C. D. *Macromolecules* **1998**, 31, (13), 4297-4300.
16. Bolto, B. A. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **1995**, 20, (6), 987-1041.
17. Zeng, F.; Shen, Y.; Zhu, S.; Pelton, R. *Macromolecules* **2000**, 33, (5), 1628-1635.
18. Zhang, Z.; Liu, G.; Bell, S. *Macromolecules* **2000**, 33, (21), 7877-7883.
19. Zhao, B.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2000**, 33, (23), 8813-8820.
20. Costa, A. C.; Geoghegan, M.; Vlcek, P.; Composto, R. J. *Macromolecules* **2003**, 36, (26), 9897-9904.
21. Bütün, V.; Armes, S. P.; Billingham, N. C. *Polymer* **2001**, 42, (14), 5993-6008.
22. Bryant, M. A.; Crooks, R. M. *Langmuir* **1993**, 9, (2), 385-387.
23. Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, 5, (6), 1370-1378.
24. Holmes-Farley, S. R.; Reamey, R. H.; McCarthy, T. J.; Deutch, J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1985**, 1, (6), 725-740.
25. Holmes-Farley, S. R.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1988**, 4, (4), 921-937.
26. Vamvakaki, M.; Unali, G. F.; Butun, V.; Boucher, S.; Robinson, K. L.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2001**, 34, (20), 6839-6841.

SEGREGATION DE SURFACE DANS LES PARTICULES



La fonctionnalisation de surface ne se résume pas aux films plans, une grande partie de la recherche dans ce domaine concerne **les particules**, qu'elles soient inorganiques (de silice principalement) ou polymères. Les méthodes « grafting from »¹⁻³ et « onto »^{4, 5} ont déjà été utilisées à plusieurs reprises pour créer, à la périphérie de particules, une **écorce** de nature chimique différente de celle du **cœur**. Ces **latex fonctionnels** sont au cœur d'une problématique dominante dans le domaine des colloïdes, en raison de la multiplicité de leurs applications, notamment en catalyse supportée⁶, pour la séparation sur support solide⁷, en microlithographie⁸, ou pour la réalisation de polymères à empreintes moléculaires⁹.

I. Pré requis et présentation du système

Il existe de nombreux processus d'élaboration de latex ; suspension, émulsion, mini-émulsion, dispersion, etc... Sur la base des résultats que nous avons déjà obtenus (chapitre III), **nous avons souhaité adapter le concept de migration préférentielle pour des systèmes polymères élaborés par polymérisation par précipitation**. Il s'agit d'une technique de polymérisation dans laquelle le milieu réactionnel initial est homogène, mais le polymère formé y étant insoluble, il précipite au fur et à mesure de sa formation.

Dans la majorité des systèmes cette méthode de polymérisation conduit à la formation de particules de dimensions et de formes irrégulières¹⁰. Cependant, il existe quelques cas particuliers pour lesquels l'obtention de particules parfaitement sphériques et de taille contrôlée est possible¹¹. Une de ces situations concerne la **précipitation de microgels de polystyrène dans l'acétonitrile**, qui conduit à l'obtention de particules hydrophobes¹². La copolymérisation du divinylbenzène (DVB) et du styrène, illustrée dans la figure IV-1, permet la formation de microgels réticulés, de par la multifonctionnalité du DVB. Les chaînes, au départ solubles dans l'acétonitrile, finissent par s'effondrer et précipiter à partir d'une masse molaire critique : c'est l'étape de nucléation (Figure IV-1-a et b). Ensuite, ces particules primaires vont croître par réactions intermoléculaires entre les doubles liaisons présentes en surface et des oligoradicaux en solution : c'est l'étape de croissance (Figure IV-1-c).

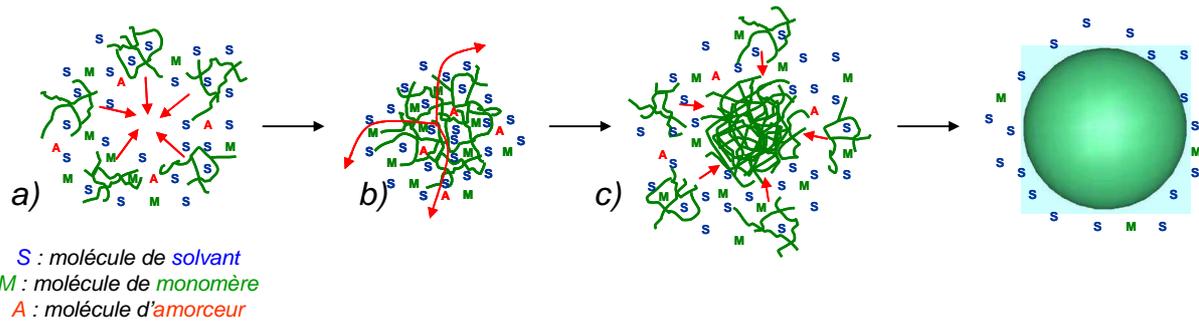


Figure IV-1 : Formation d'une particule réticulée par polymérisation par précipitation.

Dès lors, l'obtention de particules polymères **monodisperses** et de tailles micrométriques est possible, et leur taux de réticulation élevé leur apporte une bonne résistance chimique, thermique et mécanique. Le choix de cette technique par précipitation s'explique par la possibilité d'introduire, dans le milieu réactionnel de départ, les copolymères que nous avons élaborés, comme simple additifs, sans que ceux-ci n'interviennent dans la formation des particules (*par réaction chimique ou par effet tensioactif par exemple*). Ce nouveau système sera donc constitué d'une **matrice microsphère de polystyrène réticulée**, avec des copolymères à blocs mélangés.

La préparation de particules polymères fonctionnalisées requiert le contrôle de multiples paramètres expérimentaux qui permettent de maîtriser :

- la taille des particules, leur dispersité en taille et leur morphologie,
- leur stabilité colloïdale dans le temps,
- la nature et la densité de la fonctionnalisation en surface.

La polymérisation par précipitation permet la maîtrise des deux premiers paramètres cités. En ce qui concerne le troisième, **il y a deux grandes méthodes de fonctionnalisation des particules** de polystyrène préparées par précipitation (Figure IV-2):

- la première consiste à introduire dans le mélange réactionnel **un monomère fonctionnel** (tel que l'acide (méth)acrylique¹³, le para-chlorométhylstyrène¹⁴ ou l'acrylamide¹⁵), qui va s'ajouter au sein du réseau par copolymérisation avec le DVB (i). Les particules finales auront donc des groupements fonctionnels au cœur, mais aussi à leur surface (*il est néanmoins à noter que la forte réticulation interne ne donnera accès qu'aux fonctions superficielles*¹⁶),

- la seconde consiste à modifier chaque particule obtenue par précipitation, par une **réaction chimique à partir des doubles liaisons pendantes** à la surface (ii). Par exemple, Zheng *et al*¹⁷ ont introduit des sites amorceurs de l'ATRP par hydrochloration. Des chaînes de

polystyrène linéaire ont été synthétisées à partir de la surface, pour obtenir des « **particules chevelues** ». Barner *et al*¹⁸ se sont directement servi de la double liaison pour élaborer, par RAFT, une écorce de poly(diméthylacrylamide) autour de sphères de polystyrène réticulé.

Ces méthodes sont efficaces mais présentent quelques limites. En effet, la première méthode est restreinte à un nombre limité de co-monomères, car la nature chimique du microgel en formation peut entraîner une différence de solubilité et ainsi provoquer une déstabilisation colloïdale. La post-modification, quant à elle, requiert de multiples étapes et est de ce fait plus difficilement reproductible.

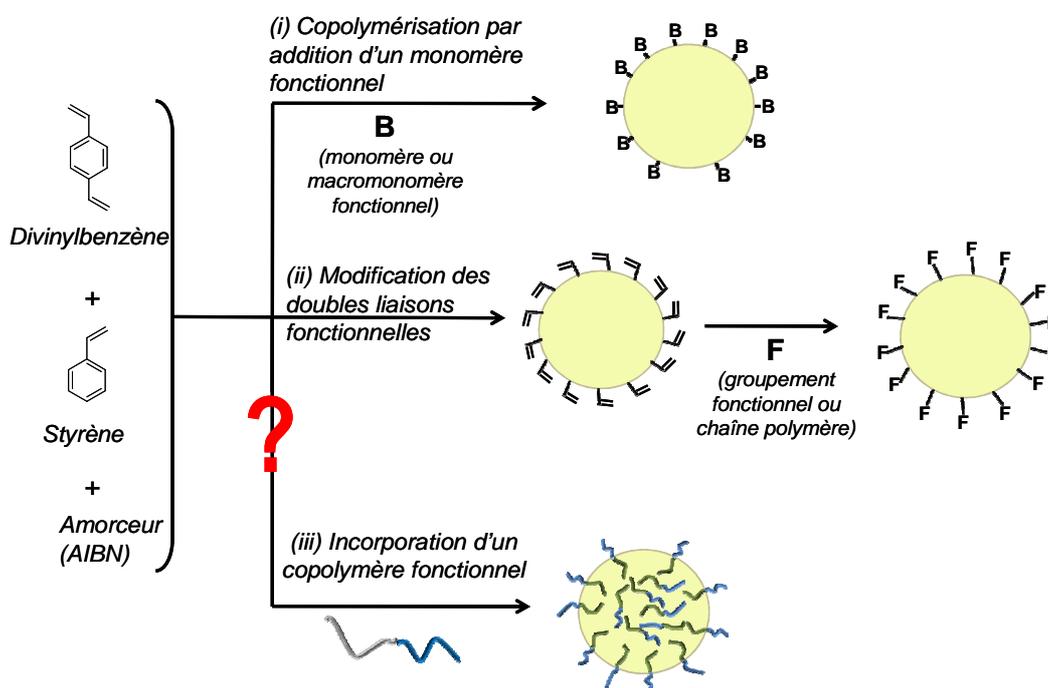


Figure IV-2 : Les méthodes de fonctionnalisation des particules polystyrène réticulées.

C'est dans cette perspective de fonctionnalisation des particules que nous avons essayé de développer une nouvelle méthodologie basée sur l'association de 2 protocoles : **l'incorporation d'un copolymère durant la synthèse des microparticules de polystyrène, puis la révélation en surface des groupements fonctionnels désirés grâce au phénomène de ségrégation** ((iii) Figure IV-2). Cette approche permettrait entre autres, un contrôle de la quantité de copolymères à blocs incorporée, un contrôle de la longueur des chaînes de copolymère présynthétisées et l'obtention de particules qui pourraient avoir un comportement hydrophile ou hydrophobe en fonction de l'orientation du copolymère diblocs en surface.

Les copolymères à blocs PS-*b*-PAA, PS-*b*-PGA, PS-*b*-PLys et PS-*b*-PDMA ont été introduits dans le milieu réactionnel, selon un protocole adapté, afin qu'ils soient incorporés à la matrice de PS réticulé comme additifs. Le but est d'obtenir une large gamme de groupements fonctionnels superficiels, et de valider le concept de migration en surface. Le bloc de polystyrène a pour fonction de favoriser l'incorporation dans la matrice, comme dans le cas des films précédemment étudiés.

II. Particules de PS fonctionnalisées par le PS-*b*-PAA

L'incorporation du copolymère à bloc PS-*b*-PAA, durant la synthèse de microsphères de polystyrène réticulé, vise à obtenir, après sa ségrégation en surface, **des particules décorées par des fonctions acide carboxylique**.

La synthèse de ces particules a lieu dans un réacteur qui contient, au temps initial, une solution homogène de styrène et de DVB 80 (mélange contenant 80% de monomère bifonctionnel) dans un mélange acétonitrile/toluène (95/5), à laquelle nous ajoutons l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (*l'amorçeur radicalaire de la réaction*) et l'additif copolymère **PS₃₃-*b*-PAA₃₆**. Le toluène est utilisé pour faciliter la solubilisation du copolymère, mais aussi comme co-solvant pour améliorer la stabilisation des particules. En effet, la solvation des bouts de chaînes à la périphérie des particules entraîne une gêne stérique entre les particules et assure ainsi une meilleure stabilisation. Nous avons choisi un copolymère diblocs ayant **une composition symétrique**, qui doit éviter une éventuelle désorption durant les traitements thermiques (*accélération la ségrégation de surface*) dans l'eau ou le toluène. La réaction de polymérisation a lieu sous une légère agitation mécanique à 85°C pendant 4 heures. Après la réaction, les particules obtenues **sont filtrées puis rincées au THF** pour éliminer le monomère résiduel et le copolymère adsorbé en surface.

Le taux de monomère dans la solution doit être faible (dans notre cas 5% en volume) pour éviter une fraction solide trop importante, ce qui entraînerait des phénomènes de coagulation (*on appelle fraction solide le volume total des particules en opposition à la fraction liquide qui est composée du solvant et des monomères*).

Le **taux de réticulation**, défini par le nombre de moles de monomère bifonctionnel (sachant que le DVB l'est à 80%) divisé par le nombre de moles total de monomère introduit au départ de la réaction, peut être régulé de manière à obtenir des microsphères plus ou moins

réticulées et volumineuses. Ce taux ne doit pas être inférieur à 30% sinon la stabilisation colloïdale n'est pas assez importante et les particules ne sont pas formées.

Nous avons fait varier le **taux de copolymère** introduit dans le mélange initial. Celui-ci est calculé par rapport à la quantité de particules synthétisées. En général, le taux de conversion en monomère est de 35% après 4 heures de réaction à 85°C, ce qui dans nos conditions permet d'obtenir 500 mg de particules¹⁹. Si une incorporation de 10% en masse est visée, nous additionnons 50 mg de copolymère au mélange.

A. Caractérisation colloïdale

Les particules ont été caractérisées par **microscopie électronique à balayage** (Figure IV-3), les images montrent qu'elles sont monodisperses, et qu'elles ont un diamètre de 1 à 3µm selon le taux de réticulation de l'échantillon ; plus on introduit de DVB, plus le réseau est dense et plus le diamètre de la particule finale est petit.

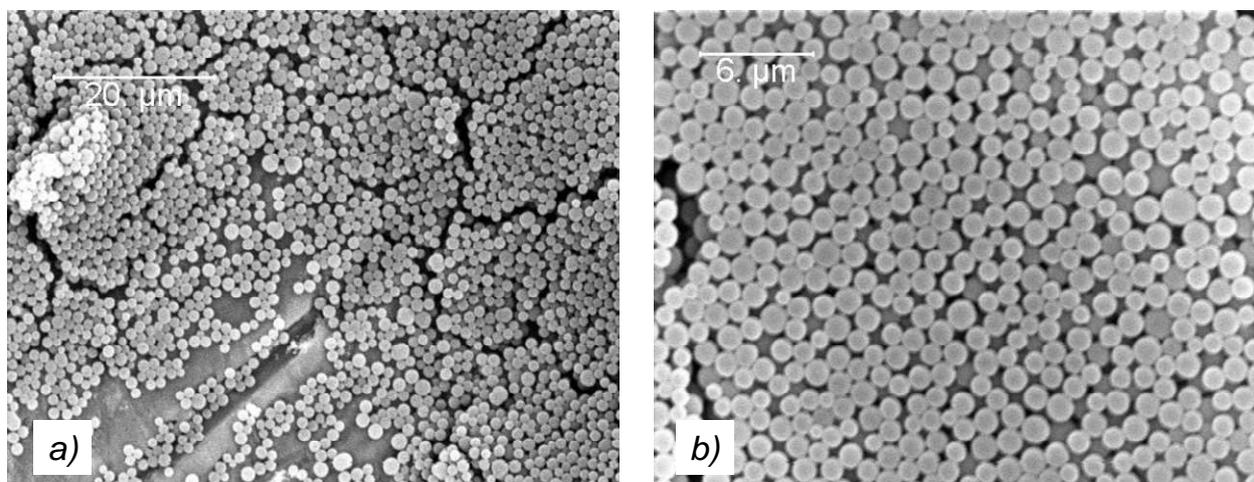


Figure IV-3 : Image MEB de particules de polystyrène en utilisant 10% d'additif PS₃₃-*b*-PAA₃₆ durant la polymérisation par précipitation (taux de réticulation visé de 40%).

B. Mise en évidence de l'incorporation du copolymère

Pour déterminer si le copolymère à blocs a bien été incorporé dans les particules de PS réticulé, nous avons mené une étude par **spectroscopie d'absorption Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF)**. La double liaison C=O, caractéristique, dans le cas présent,

de la fonction acide carboxylique, présente une fréquence de vibration de 1720 cm^{-1} , et n'est présente que dans le copolymère, ce qui nous permet d'en identifier la présence dans les microsphères analysées. Le spectre de particules de polystyrène non fonctionnalisées (*que nous pourrions appeler « particules nues » dans la suite de ce document*) a été enregistré comme référence (Figure IV-4). Les particules ayant un taux de réticulation de 40% et ayant été synthétisées **en présence** de 10% de $\text{PS}_{33}\text{-}b\text{-PAA}_{36}$ ont été analysées par IRTF et le signal caractéristique de la liaison C=O apparaît, prouvant de ce fait l'incorporation du copolymère dans les billes.

D'autre part, la comparaison de ce spectre avec celui **d'un mélange** de particules nues/ $\text{PS}_{33}\text{-}b\text{-PAA}_{36}$ (90/10 en masse), montre que **l'incorporation du copolymère durant la polymérisation par précipitation n'est pas complète**. La comparaison des intensités du signal du carbonyle montre une incorporation à hauteur de 3 à 4% (Figure IV-4).

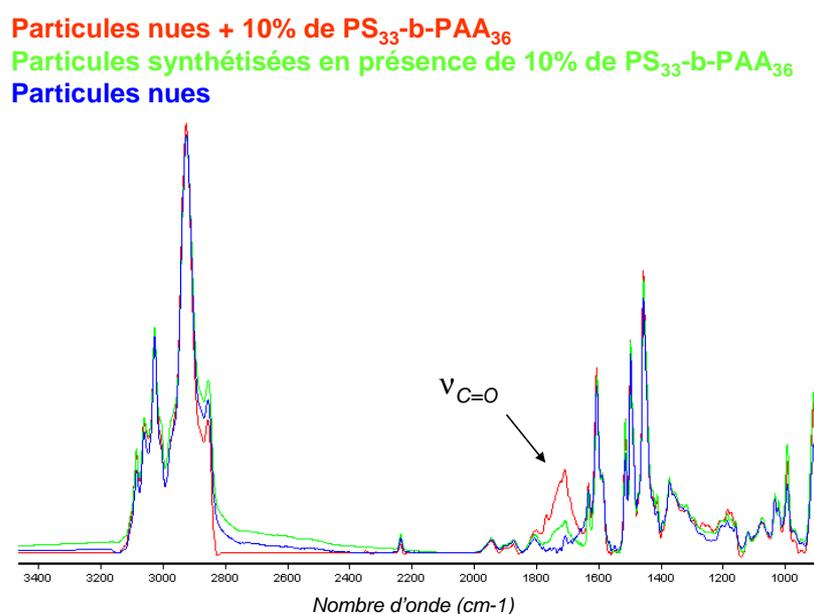


Figure IV-4 : Spectres IRTF des particules synthétisées, détection du $\text{PS}\text{-}b\text{-PAA}$.

Nous avons analysé par spectroscopie IRTF des particules ayant un taux de réticulation visé compris entre 40 et 80% (Figure IV-5). Pour des taux de 40 et 50%, la bande caractéristique du carbonyle, clairement visible, met en évidence la présence de copolymères dans les particules. A partir de 60%, le signal décroît considérablement et aucune différence notable n'est plus décelée avec le signal de référence qui correspond aux particules nues. Un taux de réticulation trop élevé, empêche donc l'incorporation du diblocs dans la particule pendant la réaction de précipitation. On peut penser **qu'un réseau polymère trop dense, empêche l'introduction du copolymère dans la particule**.

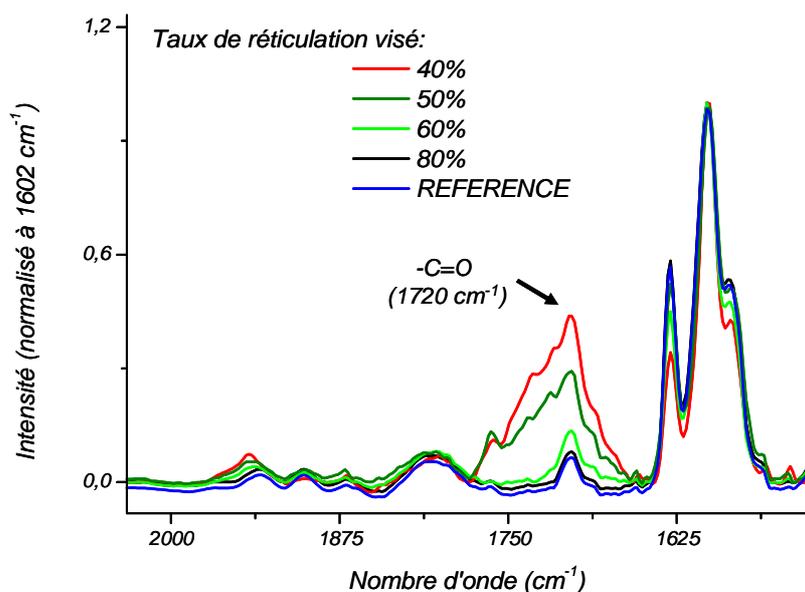


Figure IV-5 : Spectres IRTF des particules (synthétisées en présence de PS-*b*-PAA) obtenues pour différents taux de réticulation visés.

Il est à noter que le lavage au THF (*bon solvant du PS-*b*-PAA*) des particules en fin de synthèse, assure que le copolymère détecté en spectroscopie IRTF vient bien de l'intérieur des particules et n'est pas seulement adsorbé à la surface.

C. Révélation des fonctions acide carboxylique en surface

Nous avons ensuite procédé au traitement thermique qui doit assurer la migration des copolymères à la surface des particules. Pour cela, les échantillons **sont dispersés dans l'eau puis chauffés à 90°C pendant deux jours** (*les billes ne se dégradent pas durant le traitement thermique grâce à leur forte densité de réticulation*). Il est à noter que durant l'étape de dispersion dans l'eau, après une durée d'agitation variable (au minimum une heure), nous avons pu déterminer visuellement une différence en terme de qualité de dispersion, entre les échantillons constitués de particules ayant incorporé du copolymère et les particules nues. Les particules non fonctionnalisées restent en surface de l'eau et s'agrègent alors que les particules chargées de diblocs se dispersent facilement dans l'eau, laissant penser qu'il y a peut-être déjà du copolymère en surface qui stabilise les particules.

Ces particules ont aussi été traitées par un **recuit à l'air ou dans le toluène** pour étudier l'influence de l'environnement sur la composition chimique de la surface des particules. Un recuit à l'air consiste à chauffer les particules non dispersées à 100°C pendant 2

jours, alors que le traitement en dispersion dans le toluène se fait à température ambiante (pour éviter la solubilisation du copolymère superficiel à « chaud »).

Les particules sont, après chaque traitement, **filtrées et séchées sous vide à température ambiante** durant une nuit, avant analyse par **XPS**, afin d'éviter la présence d'eau qui pourrait modifier la valeur de la composition en oxygène. La figure IV-6 représente les spectres XPS (et plus précisément le signal relatif à l'oxygène) de particules, traitées dans l'eau ou à l'air, ayant un taux de réticulation de 40% et un taux d'incorporation visé de 10%.

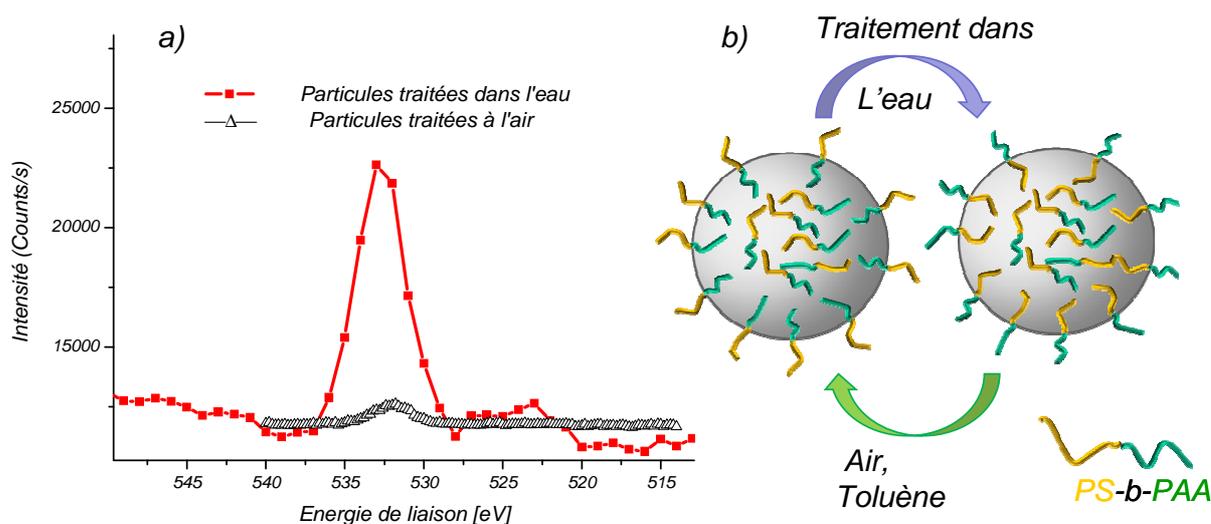


Figure IV-6 : Signal de l'oxygène issu du spectre XPS de particules fonctionnalisées, traitées thermiquement dans l'eau ou dans l'air (a). Schéma de la réorganisation des copolymères à la surface des microsphères de PS réticulé (b).

Nous remarquons sur les spectres XPS (Figure IV-6) que le signal relatif à l'O_{1s} des particules traitées dans l'eau est assez intense, ce qui met en évidence une forte concentration de copolymères à blocs à la surface. Au contraire, le signal de l'oxygène issu de l'analyse des billes traitées à l'air (*et il en est de même pour celles dispersées et traitées dans le toluène, courbe non exposée ici*) a une intensité très faible, ce qui prouve que les blocs de PAA se sont enfouis dans le volume de la particule. Nous avons donc accès, grâce à ce système, à des particules ayant **une couronne hydrophile ou hydrophobe selon l'environnement du traitement thermique**.

La présence de fonctions acide carboxylique à la surface a également été vérifiée qualitativement en adaptant aux particules la **méthode de dosage du bleu de méthylène** (voir chapitre III). Pour cela, les particules sont dispersées dans une solution aqueuse de bleu de méthylène (à pH neutre), puis elles sont filtrées et rincées du bleu de méthylène non accroché

Chapitre IV : Ségrégation de surface dans les particules

par dialyse dans l'eau (pH neutre). Le bleu de méthylène est enfin décroché de la surface par immersion dans une solution aqueuse à pH = 3, et dosé par spectroscopie UV.

Des échantillons de particules ayant un taux de réticulation de 40% et un taux d'incorporation visé de 10% de PS₃₆-*b*-PAA₃₃ ont ainsi été analysés. Les échantillons traités thermiquement dans l'eau présentent toujours une couleur bleue après dialyse (signe de la complexation du bleu de méthylène aux fonctions acide carboxylique), au contraire des particules traitées à l'air ou au toluène (Figure IV-7).

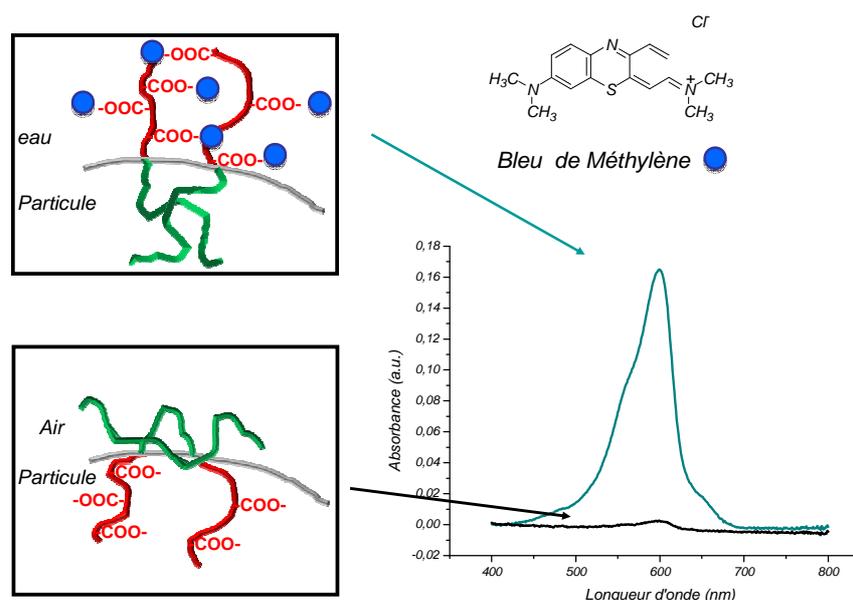


Figure IV-7 : Méthode du bleu de méthylène sur des particules fonctionnalisées, traitées à l'eau ou à l'air.

Il est difficile d'estimer quantitativement le nombre de fonctions acide carboxylique par cette méthode car le nombre de particules analysées au final est trop approximatif (tant du point de vue de la quantité réellement dispersée au départ que des pertes incontournables durant les différentes étapes de la méthode du bleu de méthylène). Néanmoins, les particules traitées à l'eau présentent un signal d'absorbance très intense, preuve de la présence de groupements acide carboxylique à la surface. Au contraire, les particules traitées à l'air présentent un signal très faible qui dénote l'absence de fonctions polaires superficielles. Nous pouvons conclure de cette expérience que les particules ayant incorporé un certain taux de copolymère PS-*b*-PAA offrent un double caractère en fonction de l'environnement du recuit.

D. Micro-particules sensibles au pH

Les microsphères de PS, fonctionnalisées par des groupes acide carboxylique, ont aussi la particularité d'être sensibles au pH²⁰. La réponse au pH a été étudiée par **mesure du potentiel zêta**. Pour cela, des particules traitées thermiquement dans l'eau ont été dispersées dans des solutions aqueuses à **différents pH**. Nous montrons sur la figure IV-8 que les particules dispersées dans une solution aqueuse à pH faible (ici ~2,5) ne présentent pas de charge superficielle (le potentiel ζ est proche de 0), ce qui s'explique par le fait que les fonctions **acide carboxylique sont alors protonées**. En augmentant le pH autour du pKa du PAA (le pKa de l'acide acrylique étant de 4,5, considérons que celui du PAA en est proche), la valeur du potentiel ζ est proche de -31 mV, ce qui correspond à des particules partiellement chargées (car partiellement déprotonées). Enfin, à pH basique, les fonctions COOH sont complètement transformées en **COO⁻**, et la valeur du potentiel ζ est de -58mV.

Nous avons en outre remarqué que ce comportement était réversible en ajoutant successivement acide et base à la dispersion de particules.

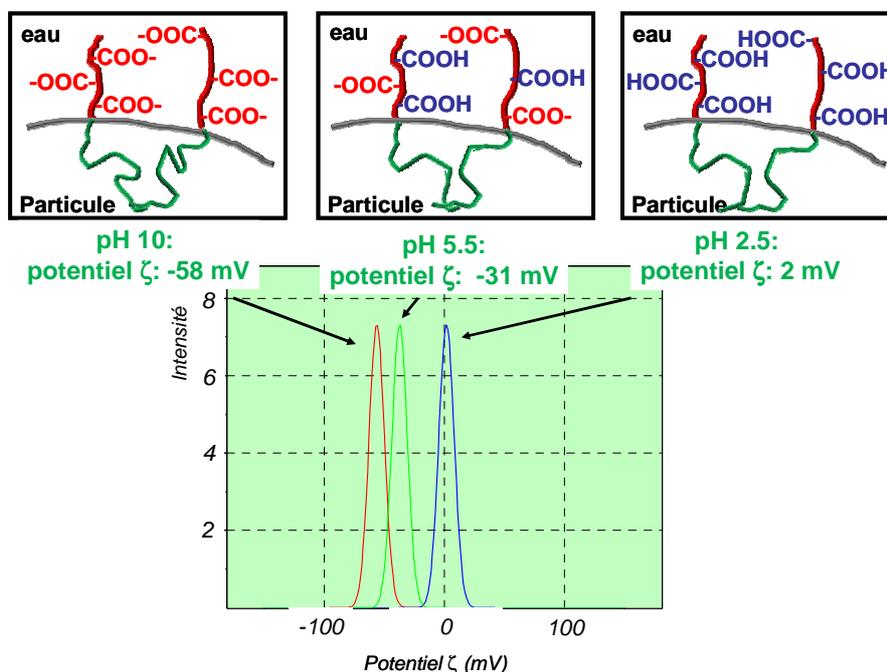


Figure IV-8 : Mesure du potentiel ζ de particules (traitées thermiquement dans l'eau) à différents pH.

E. Conclusion

Nous avons donc développé une nouvelle méthode pour fonctionnaliser des particules de polystyrène obtenues par polymérisation par précipitation. Durant la polymérisation des microsphères, l'incorporation d'un copolymère PS-*b*-PAA a lieu, et sa présence dans les particules finales est vérifiée par spectroscopie IRTF. Après traitement thermique des particules dans l'eau, les segments PAA sont localisés à la surface (détection par XPS, dosage au bleu de méthylène) ce qui donne à celle-ci une sensibilité au pH vérifiée par mesure du potentiel ζ . Au contraire, un traitement en milieu hydrophobe (air ou toluène), provoque l'enfouissement des segments PAA dans la particule et laisse une surface de PS riche en unités plutôt hydrophobes.

III. Particules de PS décorées par les PS-*b*-Polypeptides

La fonctionnalisation de particules de PS par des fonctions COOH est une opération assez développée, et par d'autres méthodes^{13, 21, 22} que la ségrégation superficielle. Néanmoins, cette technique pourrait nous permettre de fonctionnaliser des particules de PS avec d'autres groupements, et notamment par des chaînes de polypeptides.

La méthodologie reste la même, l'incorporation de copolymère PS-*b*-PGA ou PS-*b*-PLys est réalisée durant la polymérisation par précipitation du styrène et du DVB (Figure IV-9). Ces billes décorées de polypeptides pourraient trouver des applications dans les domaines biologiques^{23, 24}.

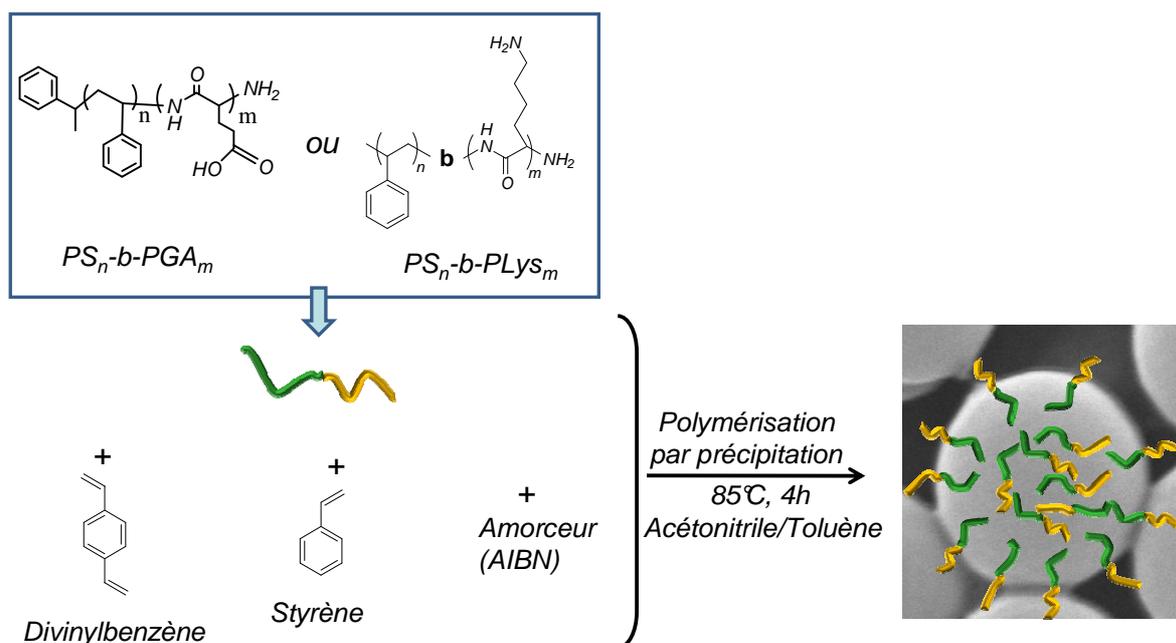


Figure IV-9 : Schéma réactionnel de synthèse de microsphères de polystyrène incorporant des copolymères à bloc $PS-b-PGA$ ou $PS-b-PLys$.

Plusieurs copolymères ont été utilisés comme additifs fonctionnels pour les particules de PS et leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau IV-1. Tous les lots de particules étudiés dans ce chapitre **ont été synthétisés en incorporant 10% de copolymères à blocs** (*par rapport à la masse de particules formées, voir page 125*) dans le mélange initial. De même, **le taux de réticulation sera gardé constant à 40%**.

La solubilité des copolymères $PS-b-PGA$ et $PS-b-PLys$ dans le mélange initial à froid est limitée, mais s'améliore lorsque l'on chauffe le milieu à 85°C pour démarrer la réaction. Ce manque partiel de solubilité n'est pas forcément rédhibitoire et nous laisse imaginer que leur faible solubilité peut favoriser leur précipitation en même temps que celles des microgels.

Composition ^a	M_n^a (g/mol)	I_p^b	% mol de polypeptides
$PS_{23}-b-PGA_{22}$	5 200	1,2	54
$PS_{39}-b-PGA_{13}$	6 000	1,23	29
$PS_{20}-b-PLys_7$	3 000	1,3	30
$PS_{34}-b-PLys_{10}$	4 800	1,25	27

Tableau IV-1 : Caractéristiques moléculaires des copolymères à blocs $PS-b-PGA$ et $PS-b-PLys$ utilisés pour fonctionnaliser les particules. Obtenues par RMN (a); obtenu par CES (b).

A. Caractérisation colloïdale

La taille et la dispersité des particules ont été étudiées par microscopie optique puis par microscopie électronique à balayage (Figure IV-10).

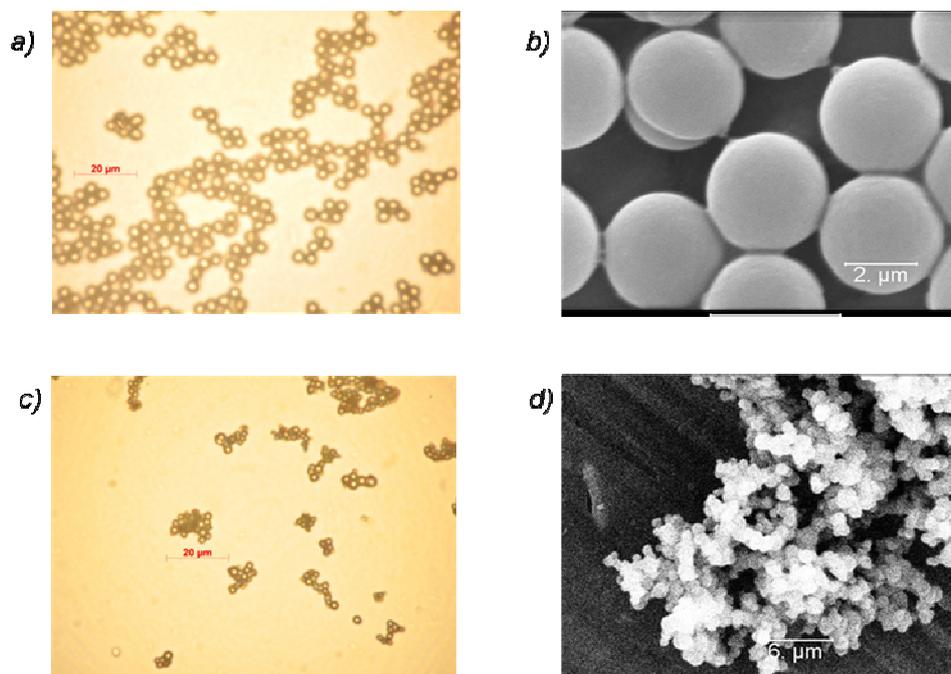


Figure IV-10 : Photographies par microscopie optique de particules ayant été synthétisées en présence de 10% de $PS_{39}\text{-}b\text{-}PGA_{13}$ (a) et $PS_{23}\text{-}b\text{-}PLys_7$ (c). Images MEB des particules ayant été synthétisées en présence de $PS_{23}\text{-}b\text{-}PGA_{22}$ (b) et $PS_{34}\text{-}b\text{-}PLys_{10}$ (d).

Les particules formées en présence de $PS\text{-}b\text{-}PGA$ sont monodisperses, de diamètre proche de $3\mu\text{m}$, et de morphologie comparable à celle obtenue pour le système constitué de $PS\text{-}b\text{-}PAA$. En revanche, il semble que les particules issues de mélanges comportant du $PS\text{-}b\text{-}PLys$, soient plus polydisperses (1 à $4\mu\text{m}$) et aient tendance à s'agréger. Peut-être les fonctions amine sont elles responsables de cet effet.

B. Mise en évidence de l'incorporation des copolymères

La présence du copolymère à l'intérieur des particules a été vérifiée par **spectroscopie IRTF** (Figure IV-11). Nous nous sommes basés sur la bande d'absorption à 1620cm^{-1} qui correspond aux liaisons $\text{C}=\text{O}$. La comparaison des spectres des particules synthétisées en présence de copolymères avec les spectres des particules « nues » indique, par la modification

des signaux de la région $1600-1700\text{cm}^{-1}$, la présence de fonctions polypeptide à l'intérieur des particules fonctionnalisées. On remarque également sur le spectre Figure IV-11-a une bande de vibration à 3500cm^{-1} caractéristique des liaisons N-H, provenant des unités monomère de Lysine.

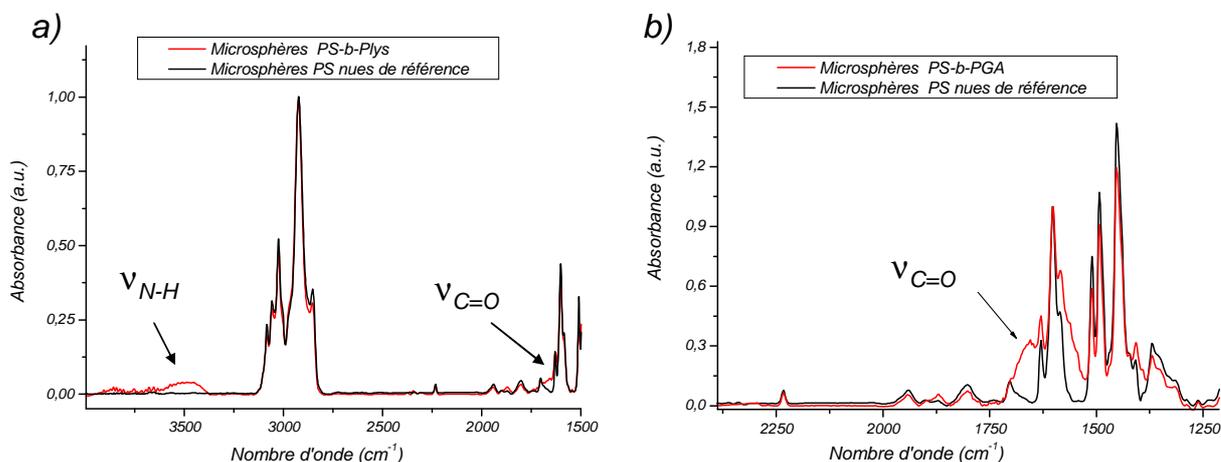
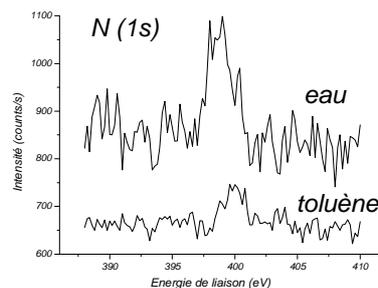
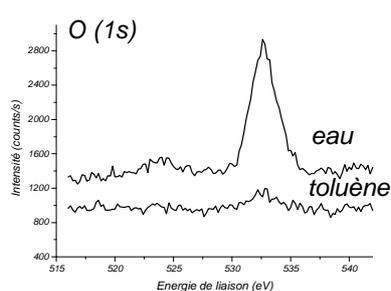


Figure IV-11 : Spectre d'absorption IRTF de particules de polystyrène nues de référence, superposé à celui de particules ayant incorporé du PS₃₄-b-PLYS₁₀ (a) ou du PS₂₃-b-PGA₂₂ (b).

C. Ségrégation de surface des PS-*b*-Polypeptides

Respectant les protocoles déjà évoqués précédemment, les particules ont été traitées thermiquement pendant 2 jours à 90°C dans de l'eau et à température ambiante dans le toluène afin d'étudier la composition chimique de la surface par XPS. Le traitement dans le toluène se fait à température ambiante par souci de ne pas évacuer le copolymère superficiel hors des particules, par un gonflement trop important du réseau en surface. Les spectres de la figure IV-12 montrent les signaux de l'oxygène et de l'azote, pour des particules élaborées en présence de PS₂₃-b-PGA₂₂ et de PS₃₄-b-PLYS₁₀.

(i) Additif: PS-*b*-PGA



(ii) Additif: PS-*b*-PLys

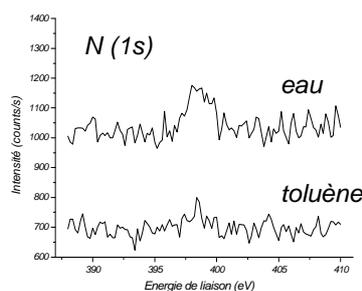
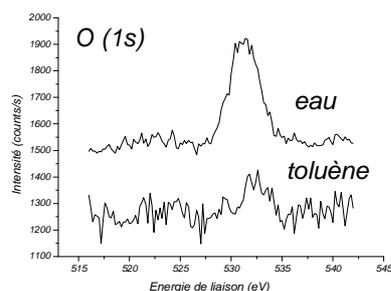


Figure IV-12 : Spectres XPS de l'oxygène et de l'azote issus des de particules traitées thermiquement dans l'eau ou dans le toluène pour les additifs PS₃₄-*b*-PLys₁₀ et PS₂₃-*b*-PGA₂₂.

Les spectres relatifs aux particules fonctionnalisées par le PS-*b*-PGA, après exposition à l'eau, montrent des signaux assez importants en oxygène (8,5%) et en azote (2,5%), ce qui indique une grande quantité d'unités PGA à la surface. Sachant que dans chaque unité PGA il y a trois atomes d'oxygène pour un atome d'azote, le pourcentage d'oxygène détecté est un peu élevé : l'excédent peut venir d'une pollution liée à la présence d'eau résiduelle (bien que l'échantillon ait été séché sous vide pendant 14 heures).

Les mêmes particules traitées dans le toluène, offrent une surface plutôt enrichie en polystyrène, comme le montre la diminution de l'intensité des signaux de l'oxygène (1,9%) et de l'azote (~1%).

Nous arrivons aux mêmes conclusions avec le système qui concerne les mélanges avec le PS-*b*-PLys : les particules ont une composition chimique superficielle riche en oxygène (6%) et en azote (2,5%) due à la présence de segments de polyLysine.

Quand ces particules sont traitées au toluène, l'intensité des pics de l'oxygène (1,5%) et de l'azote (moins de 1%) diminue, ce qui laisse envisager une réorganisation à la périphérie des particules.

Ces expériences démontrent que les particules peuvent subir une modification de composition chimique en surface en fonction de l'environnement, par migration/réorientation du copolymère amphiphile incorporé au moment de leur élaboration.

Cette réorganisation en fonction de l'environnement a également pu être mise en évidence par mesure de la charge en surface de particules **traitées alternativement dans l'eau et dans le toluène** (Figure IV-13).

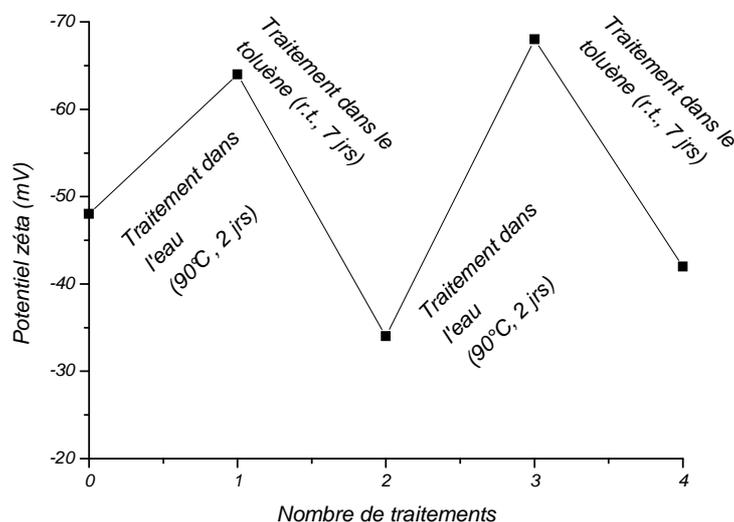


Figure IV-13 : Evolution de la charge de surface de particules ayant incorporé du PS₂₃-*b*-PGA₂₂, après différents traitements dans l'eau et dans le toluène.

Pour cela des particules ayant incorporé du PS₂₃-*b*-PGA₂₂ ont été analysées par mesure du potentiel zêta dans de l'eau à pH=11. Les particules qui n'ont pas subi traitement montrent un potentiel de -48mV, signe qu'il y a déjà, **à la fin de la synthèse**, du copolymère en surface. Après un premier traitement de 2 jours à 90°C dans l'eau le potentiel ζ a une valeur de -64mV, laissant à penser qu'il y a eu ségrégation/réorganisation des chaînes de copolymère à l'interface avec des unités PGA à l'extérieur des particules. Ces mêmes particules sont ensuite traitées 7 jours à température ambiante, et nous mesurons un potentiel ζ de -32 mV, ce qui correspond à une charge moins importante, due à la diminution de la concentration superficielle en PGA. La valeur non nulle du potentiel ζ (comme c'était le cas pour les particules de PS-*b*-PAA) vient peut-être d'une réorientation **partielle** du copolymère à la surface due à un **aspect cinétique** de la migration.

Ces particules sont alors de nouveau traitées à 90°C dans l'eau pendant 2 jours et les résultats issus du potentiel ζ montrent une valeur de -68 mV, preuve que le PGA est de nouveau présent à la surface. Un dernier traitement dans le toluène confirme l'effet de réorganisation du copolymère à la surface avec une charge superficielle d'une valeur de -40 mV.

Bien que l'on ne puisse pas interpréter ces résultats de manière quantitative, on peut néanmoins conclure à l'existence de phénomènes liés au réarrangement en surface, conduisant à des charges de surface différentes et à une réversibilité intéressante.

D. Particules sensibles au pH

Nous avons également pu vérifier la sensibilité au pH de ces particules par mesure du potentiel ζ dans des solutions aqueuses. Pour cela, les particules ont été **dispersées dans de l'eau puis traitées thermiquement à 90°C pendant 2 jours**. Ensuite les échantillons sont dispersés dans de l'eau à pH=2 ou pH=11. La figure IV-14 montre les valeurs du potentiel ζ pour les différents systèmes :

- Quand les particules décorées par des segments PGA sont dispersées dans une solution à pH=11, alors les fonctions COOH sont déprotonées et le potentiel ζ a une valeur de -60 mV. Au contraire, à pH acide, les sphères ont une écorce non chargée et la valeur du potentiel ζ est nulle.

- Quand les particules fonctionnalisées par des segments PLys sont au contact d'une solution à pH=2, alors les fonctions NH₂ sont protonées en NH₃⁺ et le potentiel ζ à une valeur de 46mV. Au contraire, à pH basique, ces billes sont neutres et le potentiel ζ est proche de zéro.

Cette sensibilité au pH est à associer avec les transitions entre les structures secondaires : hélice α quand le polypeptide est neutre, et en pelote statistique quand les blocs polypeptide sont chargés.

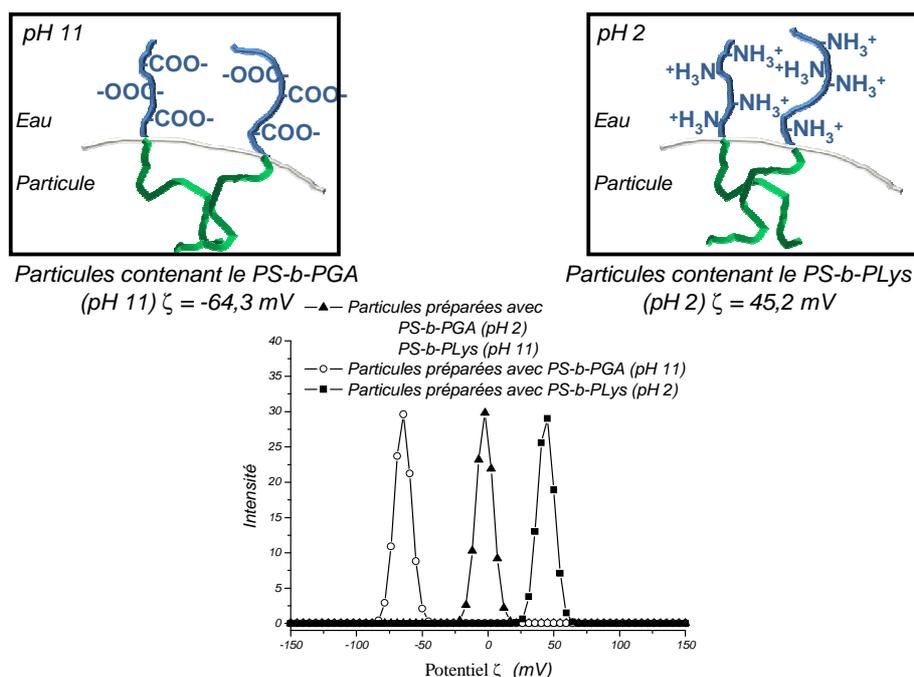


Figure IV-14 : Valeurs du potentiel ζ de particules ayant des segments PGA ou PLys à leur surface.

E. Conclusion

Cette étude prouve l'intérêt de la méthodologie que nous avons mise au point. Nous pouvons utiliser le PS-b-PGA et le PS-b-PLys pour créer une écorce riche en polypeptides autour de chaque particule de polystyrène. Le fait que des segments peptidiques se retrouvent en surface, est un atout pour toute application biologique, basée par exemple sur la reconnaissance de telles unités.

IV. Particules de PS décorées par le PS-*b*-PDMA

Ces résultats encourageants nous ont amené à transposer cette méthode au système PS-*b*-PDMA qui présente l'avantage de combiner une sensibilité au pH et à la température.

La synthèse de particules core-shell PS-*b*-PDMA par précipitation et post-modification a déjà été réalisée par Stöver et Zheng^{3, 25}. La copolymérisation du DVB et du méthacrylate d'hydroxyéthyle donne lieu à la formation de particules fonctionnalisées par des groupements -OH, qui sont ensuite chimiquement transformés en amorceur ATRP pour polymériser le DMA. Dans ce paragraphe, nous allons essayer de fonctionnaliser les particules de PS en utilisant la ségrégation de surface.

Chapitre IV : Ségrégation de surface dans les particules

Nous avons conservé un taux de **réticulation constant de 40%**. Nous avons préféré faire varier le taux de copolymère initialement introduit dans le mélange et la composition chimique des diblocs utilisés comme additif. Les caractéristiques chimiques des diblocs utilisés sont résumées dans le tableau IV-2 ci-dessous.

Composition chimique ^a	M _n ^a (g/mol)	I _p ^b	% mol de PDMA
PS ₃₀ - <i>b</i> -PDMA ₁₄	5 000	1,2	41
PS ₂₀ - <i>b</i> -PDMA ₄₁	8 000	1,29	75,6
PS ₉₉ - <i>b</i> -PDMA ₄₄	17 000	1,22	40,1

Tableau IV-2 : Caractéristiques moléculaires des copolymères à blocs PS-*b*-PDMA utilisés pour fonctionnaliser les particules. Obtenues par RMN (a); obtenu par CES (b).

Contrairement aux copolymères contenant du PAA, du PGA ou de la PLys, le PS-*b*-PDMA **se solubilise très bien** dans le mélange toluène/acétonitrile (5/95 en volume) et même dans l'acétonitrile à 100%. Nous avons choisi de travailler dans ce solvant pur, pour favoriser la précipitation. Les protocoles de synthèse sont les mêmes que précédemment : la polymérisation a lieu sous agitation mécanique à 85°C pendant 4 heures. A la fin de la réaction, les microsphères sont **lavées à l'acétonitrile puis au THF** pour éliminer les éventuels monomères résiduels et copolymères adsorbés.

A. Caractérisation colloïdale

Les particules synthétisées ont été observées au **MEB** (Figure IV-15), ce qui nous donne plusieurs informations à partir de la comparaison des images :

- La comparaison des particules **synthétisées en présence de 10% de copolymère**, nous donne des informations sur **l'influence de la composition du diblocs** sur la stabilité colloïdale. En effet, si l'incorporation de PS₃₀-*b*-PDMA₁₄ conduit à des particules monodisperses de 2µm de diamètre, l'ajout du PS₂₀-*b*-PDMA₄₁ déstabilise un peu le système et une certaine polydispersité apparaît, avec des tailles de billes de 500nm à 2µm. Enfin 10% de PS₉₉-*b*-PDMA₄₄ dans le mélange initial conduit à la formation d'un macrogel. Il existe donc une contribution de ces copolymères à blocs sur la stabilité colloïdale.

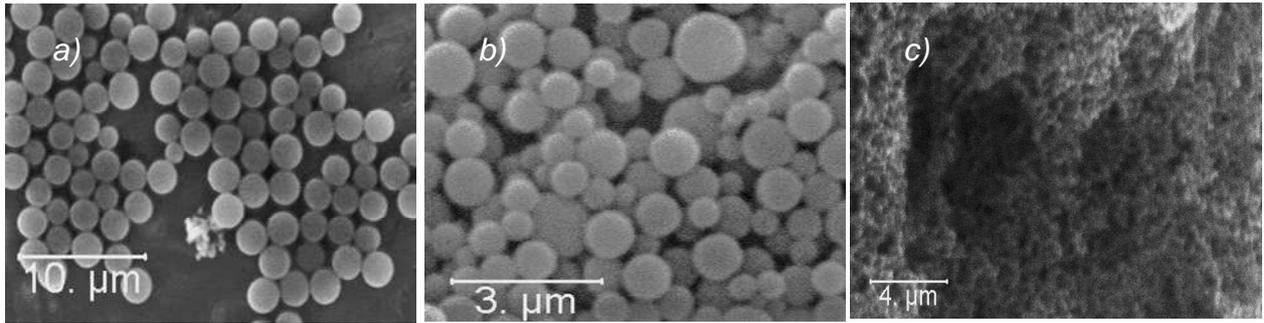


Figure IV-15 : Image MEB de particules de polystyrène ayant incorporé 10% de ; (a) $PS_{30}\text{-}b\text{-}PDMA_{14}$, (b) $PS_{20}\text{-}b\text{-}PDMA_{41}$ et (c) $PS_{99}\text{-}b\text{-}PDMA_{44}$.

- En ce qui concerne les particules synthétisées **en présence de 5, 10, 20 ou 30% de $PS_{30}\text{-}b\text{-}PDMA_{14}$** , elle sont toutes relativement monodisperses et avec un diamètre entre 1,8 et 2,2 microns ; dans ce système le taux de copolymère additionné au milieu réactionnel n'a d'influence ni sur la taille ni sur la stabilité colloïdale des particules.

Une explication possible à cette polydispersité (voire agrégation totale des particules) ; est que le copolymère assure une stabilisation stérique dès les premiers instants de la polymérisation, ce qui perturbe la précipitation du microgel. Nous pensons qu'une trop grande proportion de PDMA dans le copolymère entraîne une meilleure solubilisation dans l'acétonitrile que pour les autres systèmes ($PS\text{-}b\text{-}PAA$ et $PS\text{-}b\text{-}PGA$), ce qui mène peut-être à un positionnement du copolymère à la périphérie des microgels plutôt qu'à l'intérieur. Ceci entraînerait la stabilisation des microgels qui ne précipitent plus et réticulent entre eux. De plus, la T_g assez basse du bloc PDMA peut entraîner une adhésion des particules quand elles sont en contact.

B. Mise en évidence de l'incorporation du copolymère

Comme dans les systèmes précédents, l'incorporation du copolymère à l'intérieur des particules a été vérifiée par **spectroscopie IRTF**. En effet, la superposition des spectres qui correspondent aux particules nues (sans copolymère incorporé) et au copolymère seul montre de nombreuses différences qui vont nous permettre d'attester ou non de la présence de copolymère dans les particules. Les spectres des différents échantillons synthétisés montrent tous un signal vers 1720cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison $C=O$ des unités DMA, attestant de l'incorporation de copolymère dans les particules.

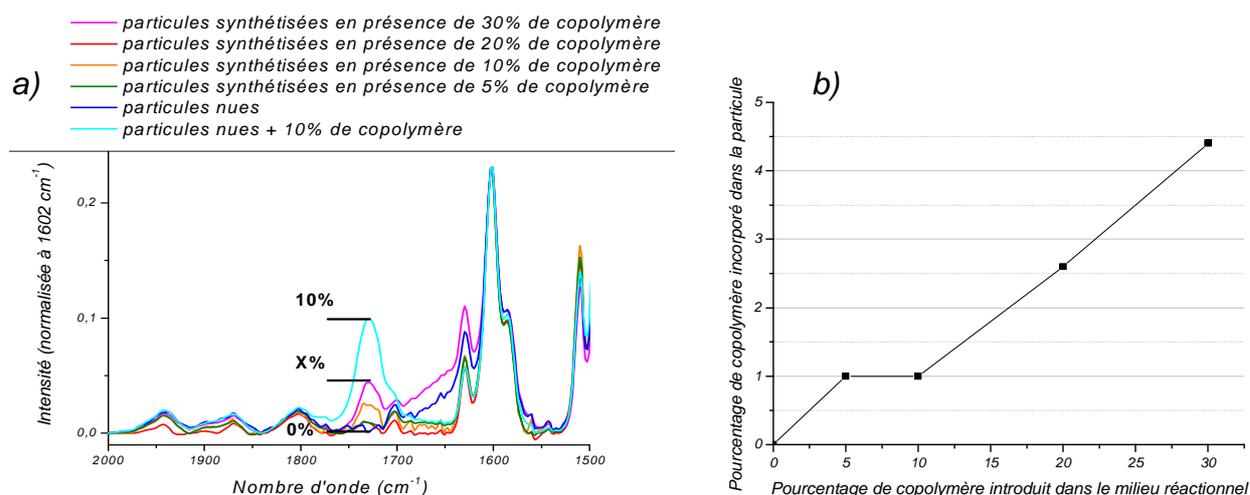


Figure IV-16 : Spectres IRTF de particules ayant incorporé du PS₃₀-*b*-PDMA₁₄ (a) et courbe de la quantité de copolymère incorporée par rapport à celle introduite dans le milieu (b).

Nous pouvons remarquer dans la figure IV-16-a, qui compare les spectres IRTF de particules issues de mélange initiaux contenant 5, 10, 20 et 30% de PS₃₀-*b*-PDMA₁₄, que plus la quantité de diblocs introduite dans le mélange réactionnel est grande plus la particule finale en contient.

Nous avons cherché à **estimer la quantité de copolymère dans la particule**. L'expérience a consisté (lors de l'analyse IRTF) à ajouter aux particules synthétisées en l'absence de copolymère, une quantité de copolymère équivalente à 10% de la masse des particules nues. Il est donc intéressant d'y comparer l'absorbance de particules synthétisées en présence de 10% de copolymère. Nous voyons que le signal issu du mélange particules nues/copolymère est beaucoup plus intense que celui des particules ayant été synthétisées en présence de PS-*b*-PDMA. Sur la figure IV-16-b, nous avons tracé la courbe de la quantité de PS-*b*-PDMA incorporée dans les particules (et donc détectée en spectroscopie IR) en fonction de la quantité de copolymère ajoutée dans le mélange réactionnel. Cette courbe nous montre qu'il y a beaucoup moins de copolymère incorporé dans la particule que de copolymère introduit dans le mélange initial ; par exemple, il faut introduire 20% de PS-*b*-PDMA pour en incorporer 2,5%. Ceci est probablement dû à la grande affinité chimique entre le copolymère et l'acétonitrile, qui favorise la solubilisation du PS-*b*-PDMA au détriment de sa précipitation à l'intérieur des particules.

La comparaison de particules lavées simplement à l'acétonitrile avec des particules lavées également au THF montre une diminution du signal relatif au copolymère, ce qui montre qu'une partie de celui-ci se trouve déjà (*sans traitement*) à la surface.

C. Ségrégation de surface du PS-*b*-PDMA dans les particules

La composition chimique de la surface des particules a été déterminée par XPS, les résultats sont présentés dans le tableau IV-3. Des particules **synthétisées en présence de 10% de PS₃₀-*b*-PDMA₁₄ (A) ont été analysées avant et après traitement dans l'eau.**

L'analyse par spectroscopie IRTF a montré que pour une addition initiale de 10% en copolymère, seul 1% est incorporé dans la particule, au final la particule sera **en moyenne** constituée de moins de 0,1% d'azote (Tableau IV-3). Les particules non traitées présentent un taux d'azote en surface de 1,1%, ce qui tend à prouver la présence de copolymères à la surface des particules, même sans traitement. Nous pensons que durant la polymérisation par précipitation, une grande partie du copolymère reste en surface, sûrement par effet tensio-actif. **Un traitement dans l'eau à 85°C pendant 2jrs**, exalte la migration du copolymère à la surface, et la composition en azote s'élève à 2% ; cela signifie que la surface est composée de plus de 55% de copolymère. *Le fait que la concentration en oxygène soit plus du double de celle de l'azote résulte du fait que des pollutions (support d'analyse XPS (I₂O₃), contamination atmosphérique) ou q'un mauvais séchage des échantillons traités dans l'eau (séchés 24 heures sous vide) n'ont pu être totalement évités.*

Deux informations résultent donc de cette analyse :

- la surface de la particule est déjà enrichie en copolymère **avant** traitement.
- Le recuit induit une augmentation de quantité de segment PDMA à la surface.

Système	Remarque	C (%)	O (%)	N (%)
PS₃₀-<i>b</i>-PDMA₁₄	Composition du copolymère pur	89,5	7	3,5
	Composition moyenne du mélange ^a	98,95	0,7	0,35
Particules A	Composition moyenne de la particule ^b	99,895	0,07	0,035
	Analyse XPS avant traitement	95,3	3,6	1,1
	Analyse XPS après traitement	91	7	2

Tableau IV-3 : Composition chimique de la surface de particules fonctionnalisées par addition de (A) 10% de PS₃₀-*b*-PDMA₁₄. Comparaison avec la composition moyenne du mélange initial (^a taux de copolymère introduit au début de la polymérisation par précipitation) et de la particule (^b déterminée par spectroscopie IR).

D. Dosage des unités PDMA superficielles

La quantité de fonctions amine en surface a été déterminée par **dosage acide-base**. Pour cela, 150mg de particules **synthétisées en présence de 20% massique de PS₃₀-b-PDMA₁₄** puis traitées **dans l'eau 2 jours à 85°C**, ont été dispersées dans 13mL d'une solution de HCl à 0,1M. Enfin cette solution a été dosée en retour par une solution de NaOH à 0,1M, en mesurant le pH. Les résultats de ce dosage sont rassemblés dans la figure IV-17.

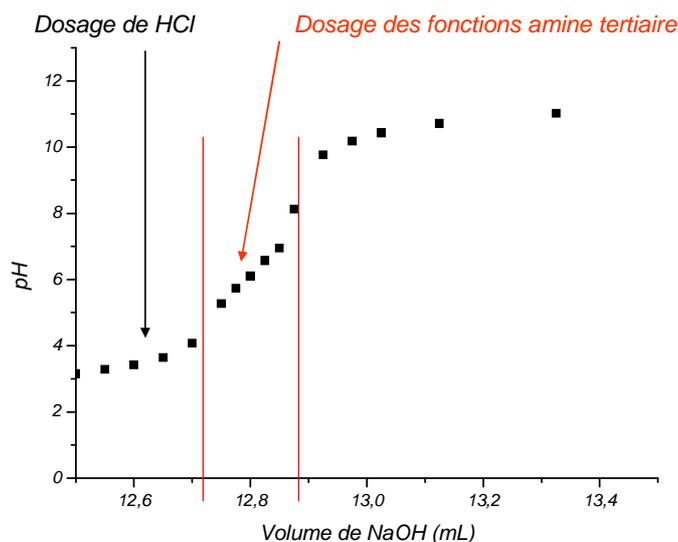


Figure IV-17 : Dosage en retour d'une solution d'HCl dans laquelle sont dispersées des particules fonctionnalisées.

L'acide chlorhydrique est dosé en premier par addition de NaOH jusqu'à un volume équivalent d'environ 12,72mL, et un premier point d'équivalence est trouvé à pH=4,1. Ensuite les fonctions amine tertiaire protonées sont dosées par 0,15mL de NaOH, jusqu'à un second point d'équivalence à pH=9. La quantité de DMA dosée est donc de **15µmol** (calculée en fonction du volume et de la concentration de NaOH ajoutée, $C \times V$). Cette valeur est en adéquation avec le nombre de moles d'unité DMA présentes dans un mélange PS/PS₃₀-b-PDMA₁₄ à 97,5/2,5 massique (composition définie par spectroscopie IRTF), soit **10,5µmol** :

$$\begin{aligned} &\text{Pour 150mg de particule on a 3,75mg de copolymère PS}_{30}\text{-b-PDMA}_{14} \text{ (2,5\%)} \\ M_n(\text{PS}_{30}\text{-b-PDMA}_{14}) &= 5000\text{g/mol} & n = m/M &= 0,75\mu\text{mol de PS}_{30}\text{-b-PDMA}_{14} \\ \text{DP}_n(\text{DMA}) &= 14 & n(\text{DMA}) &= 14 \times 0,75 = 10,5 \mu\text{mol.} \end{aligned}$$

Ce dosage montre que le copolymère incorporé durant la polymérisation par précipitation, se trouve à la surface des particules après deux jours de recuit dans l'eau.

E. Particules thermo-sensibles

Le caractère thermosensible de ces particules a été observé par **AED modulée**. Les particules synthétisées en présence de 10, 20 et 30% de $PS_{30}\text{-}b\text{-}PDMA_{14}$ ont été dispersées dans l'eau à pH acide et basique, puis analysées par AED lors d'une augmentation de température de 5 à 60°C. La figure IV-18 montre ces thermogrammes ainsi que ceux des particules nues et du copolymère seul.

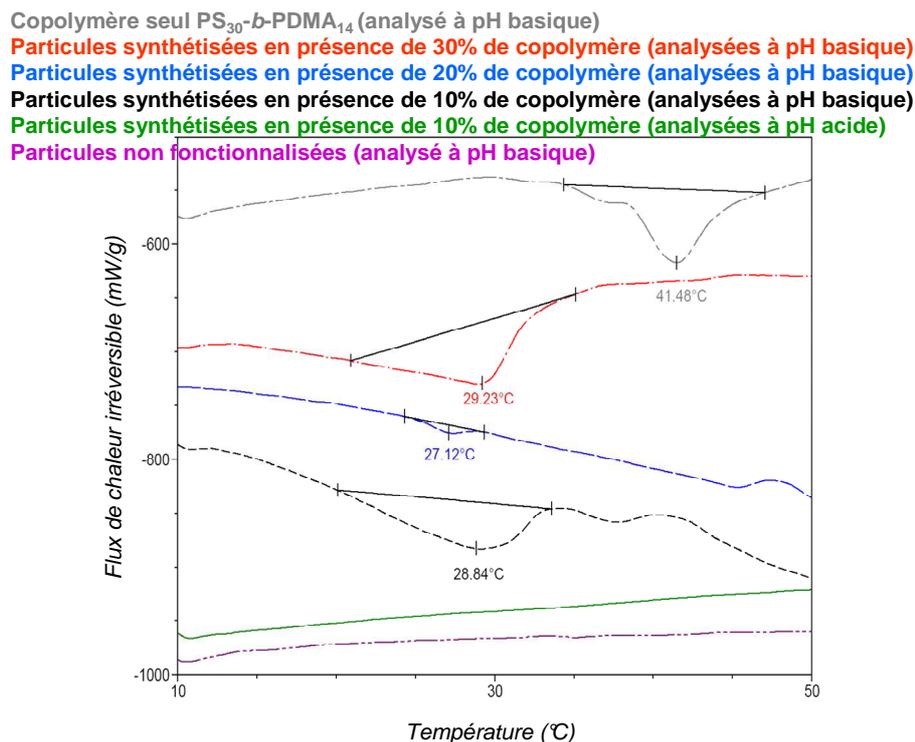


Figure IV-18 : Thermogrammes issus d'analyses par AED de particules ayant incorporé du $PS_{30}\text{-}b\text{-}PDMA_{14}$ (vitesse de chauffe=2°C/min).

Le thermogramme des particules nues de PS ne présente aucune transition thermique entre 5 et 60°C. De même les particules dispersées dans de l'eau à pH acide ne montrent aucune transition, preuve que le copolymère n'est pas thermosensible à un tel pH. En revanche, le copolymère seul et les particules qui ont été synthétisées en présence du copolymère montrent toutes un large pic endothermique, qui résulte de la présence d'une LCST. Les particules dispersées dans l'eau basique sont donc sensibles à la température avec une écorce de PDMA qui est soit hydrophile en dessous de la LCST, soit hydrophobe au dessus. Bien que la valeur de la LCST du $PS_{30}\text{-}b\text{-}PDMA_{14}$ seul soit de 41°C, la valeur de celle des particules fonctionnalisées par ce même copolymère est de l'ordre de 29°C : il y a donc un léger effet de surface.

F. Conclusion

Ce dernier système à base de PS-*b*-PDMA montre des caractéristiques analogues aux deux premiers quant à la présence de séquences hydrophiles à la périphérie des particules. Il semble cependant que la quantité de copolymère dans chaque particule soit limitée par des contraintes de solubilité. La principale différence avec les deux premiers systèmes est que le copolymère à blocs se retrouve principalement à la surface des particules dès les premières étapes de la précipitation de celles-ci.

Ce système est néanmoins très intéressant : les particules sont sensibles au pH et à la température.

V. Conclusion du chapitre IV

Nous avons réalisé la fonctionnalisation de particules de PS réticulées grâce à l'incorporation de copolymère à blocs durant la polymérisation par précipitation, les chaînes de copolymères s'insèrent dans l'enchevêtrement des séquences de PS réticulé. Les particules ont été caractérisées par des techniques d'imagerie (microscopie optique, MEB) et se révèlent être sphériques et monodisperses dans la plupart des conditions opératoires. L'incorporation du copolymère a été vérifiée par IRTF et sa ségrégation à la surface des particules dans des conditions précises a pu être évaluée par XPS et mesure de la charge en surface. Ces particules fonctionnalisées en surface ont montré une sensibilité au pH et à la température (dans le cas du PDMA).

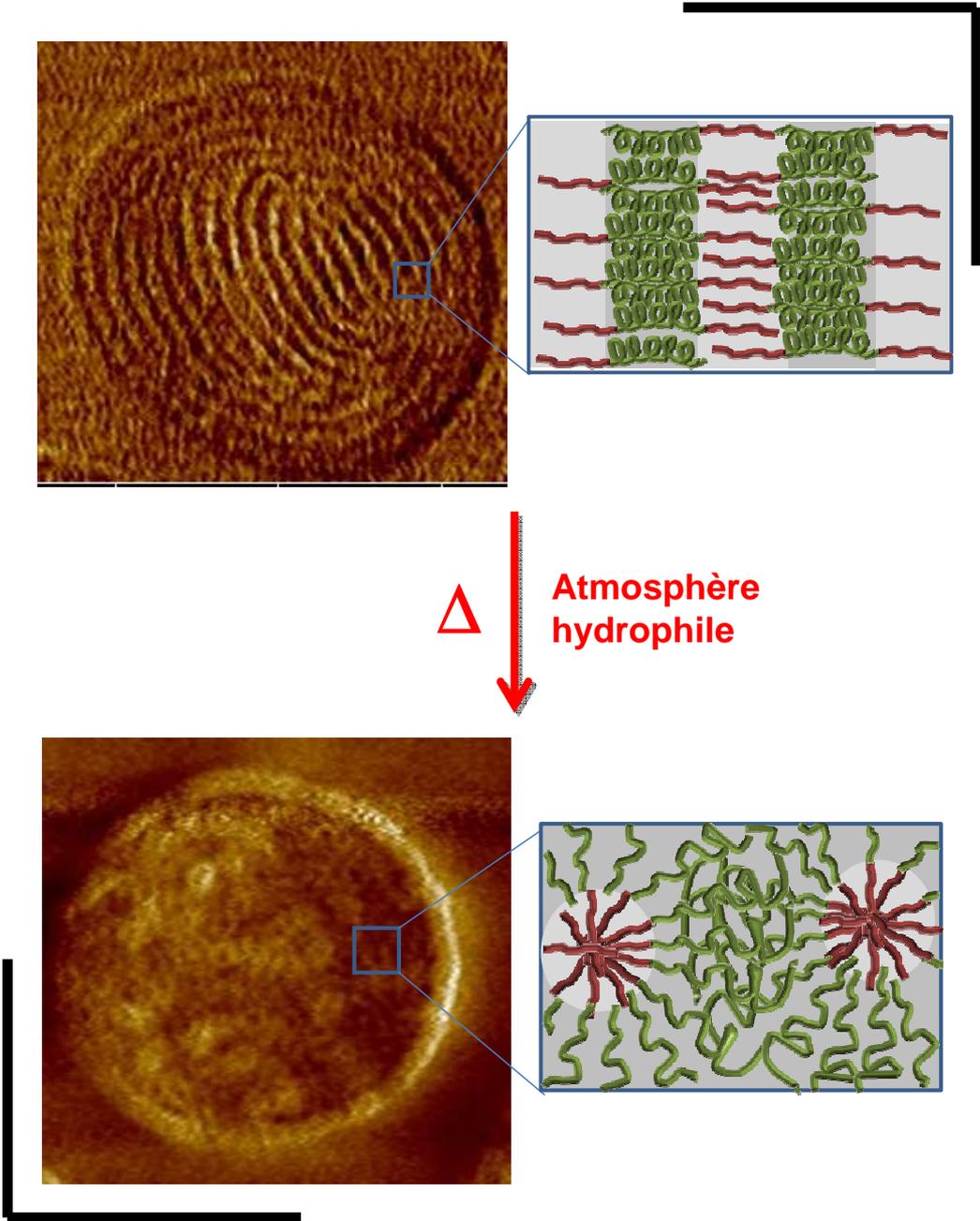
Par rapport aux méthodes « grafting from ou onto », cette méthode semble être relativement facile à mettre en œuvre, avec la capacité de contrôler la densité de fonctionnalisation et la nature chimique des fonctions en surface. C'est une voie complémentaire à celles qui ont déjà été étudiées. Il reste de nombreux points à élucider :

- *le mécanisme exact d'incorporation des chaînes de copolymère au sein du réseau,*
- *la capacité de migration des chaînes en fonction de paramètres moléculaires.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Advincula, R., Polymer brushes by anionic and cationic surface-initiated polymerization (SIP). In *Advances in Polymer Science*, 2006; Vol. 197, pp 107-136.
2. Tsuji, S.; Kawaguchi, H. *Langmuir* **2004**, 20, (6), 2449-2455.
3. Zheng, G.; Stover, H. D. H. *Macromolecules* **2002**, 35, (20), 7612-7619.
4. D'Agosto, F.; Charreyre, M. T.; Pichot, C.; Gilbert, R. G. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (9), 1188-1195.
5. Dong Keun Han, K. D. P., ' Gyu Ha Ryu,' Un Young Kim,' Byoung Goo Min,' and; Young Ha Kim'. *Journal of Biomedical Materials Research* **1996**, Vol. 30, (1), 23-30
6. Liu, W.; Yang, X.; Huang, W. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 304, (1), 160-165.
7. Ye, L.; Weiss, R.; Mosbach, K. *Macromolecules* **2000**, 33, (22), 8239-8245.
8. Lenzmann, F.; Li, K.; Kitai, A. H.; Stover, H. D. H. *Chemistry of Materials* **1994**, 6, (2), 156-159.
9. Wang, J.; Cormack, P. A. G.; Sherrington, D. C.; Khoshdel, E. *Angewandte Chemie - International Edition* **2003**, 42, (43), 5336-5338.
10. Arshady, R. *Colloid & Polymer Science* **1992**, 270, (8), 717-732.
11. Pelton, R. H.; Chibante, P. *Colloids and surfaces* **1986**, 20, (3), 247-256.
12. Li, K.; Stover, H. D. H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1993**, 31, (13), 3257-3263.
13. Bai, F.; Yang, X.; Li, R.; Huang, B.; Huang, W. *Polymer* **2006**, 47, (16), 5775-5784.
14. Wen-Hui, L. I.; Kai, L. I.; Stover, H. D. H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37, (14), 2295-2303.
15. Jin, J. M.; Yang, S.; Shim, S. E.; Choe, S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (21), 5343-5346.
16. Bai, F.; Li, R.; Yang, X.; Li, S.; Huang, W. *Polymer International* **2006**, 55, (3), 319-325.
17. Zheng, G.; Stover, H. D. H. *Macromolecules* **2002**, 35, (18), 6828-6834.
18. Joso, R.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, 58, (6), 468-471.
19. Perrier-Cornet, R. *Thèse, Université de BORDEAUX* **2008**.
20. Olsen, A.; Lee, H. C.; Hatzopoulos, M.; Van Duijneveldt, J. S.; Vincent, B. *Langmuir* **2008**, 24, (8), 3801-3806.
21. Goh, E. C. C.; Stover, H. D. H. *Macromolecules* **2002**, 35, (27), 9983-9989.
22. Dai, Z.; Yang, X.; Huang, W. *Polymer International* **2007**, 56, (2), 224-230.
23. Rapoport, N. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2007**, 32, (8-9), 962-990.
24. Kawaguchi, H. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, (8), 1171-1210.
25. Zheng, G.; Stover, H. D. H. *Macromolecules* **2003**, 36, (20), 7439-7445.

STRUCTURATION DE SURFACE POLYMERE



Ce chapitre rend compte de l'étude de la structuration de surface polymère. Le contrôle de la structuration de la surface est un des grands thèmes de recherche de tous ceux, qu'ils soient physiciens, chimistes ou biologistes, qui travaillent dans le domaine des matériaux (voir partie bibliographique). Si la fonctionnalisation de surfaces polymère a été le but principal de ce travail de thèse, une partie des résultats obtenus concerne la topographie des mélanges réalisés. Dans la première partie de ce chapitre, nous donnerons une vue d'ensemble des différentes techniques développées pour structurer une surface polymère, puis nous explorerons deux stratégies que nous avons utilisées dans ce même but.

I. Surfaces micro ou nanostructurées : Bibliographie

Deux approches sont aujourd'hui retenues pour structurer une surface polymère :

- La première concerne la transformation de la surface par des actions de moulage ou d'irradiation au travers d'un masque. L'obtention de structures est possible, avec des échelles caractéristiques couvrant principalement des domaines micrométriques. Cette approche est connue sous le terme « **Top-down** ».

- La seconde, connue sous le terme « **Bottom-up** », est basée sur la capacité des copolymères à blocs à s'auto-organiser à des échelles nanométriques, ce qui conduit à la formation de lamelles, d'îlots, de trous, etc..., qui sont autant de topographies originales à des échelles qui peuvent être très inférieures au micron.

A. Approche « Top-down »

1. Photolithographie

Les techniques qui utilisent le rayonnement (UV, faisceau d'électrons) sont simples à mettre en œuvre, et conduisent plutôt à des topographies de l'ordre de la dizaine de micromètres. Dans ce cas, la source va irradier la surface à traiter, à travers un masque imperméable aux rayonnements et laisse ainsi une empreinte qui correspond aux zones libres.

En 1996, Matsuda *et al*¹ ont utilisé le **rayonnement UV** comme système d'amorçage. Un film de PS, fonctionnalisé par des groupements dithiocarbamate, est immergé dans une

Chapitre V : Structuration de surface polymère

solution de méthanol contenant du diméthylacrylamide (DMAA). Un masque, placé sur le bain de méthanol, laisse par certains endroits passer le rayonnement, ce qui permet la polymérisation du monomère aux endroits sélectionnés par sa géométrie (Figure V-1-a).

Un autre exemple a été proposé par Rotello *et al*² : **la réticulation sous irradiation UV** de zones micrométriques de poly(vinyl N-méthylpyridine) (PVMP) en surface. Des opérations de lavage pour extraire les fragments de polymères non réticulés, permettent d'obtenir des surfaces microstructurées (Figure V-1-b).

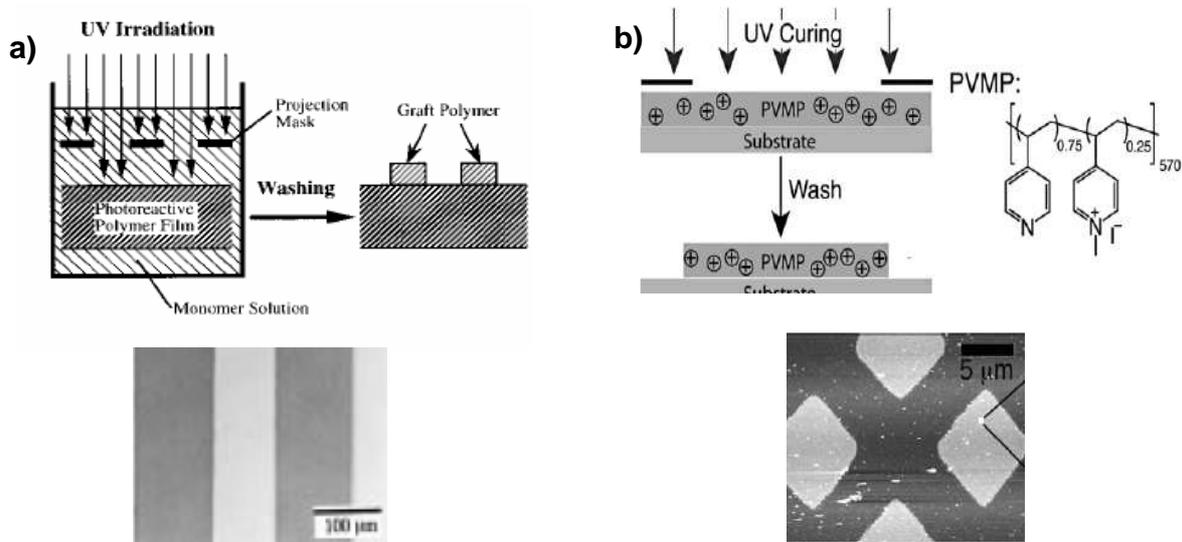


Figure V-1 : Utilisation de l'irradiation UV pour créer une surface polymère structurée par Matsuda¹ (a) ; et Rotello² (b).

Il est possible de créer des zones de dimensions contrôlées par dégradation sélective de groupements préalablement greffés, et amorceurs de la polymérisation. Ainsi, Ruckenstein et Li³ ont irradié par UV, au travers d'un masque, une surface de silice modifiée. Ensuite, la polymérisation de l'aniline est seulement possible aux endroits qui n'ont pas été irradiés, ce qui permet d'obtenir des microstructures riches en polyaniline. De même, il est possible de réaliser une dégradation sélective d'une monocouche d'amorceur préalablement déposée sur une surface de SiO₂. A l'endroit où la dégradation a lieu, l'amorçage de la polymérisation (par exemple celle du styrène⁴ ou du MMA⁵ par ATRP) ne peut se faire ; ceci conduit à des surfaces microstructurées, dont les chaînes se sont formées à partir des zones non dégradées (Figure V-2-a). Une méthodologie similaire a été proposée par Jordan *et al*⁶ en 2003 (Figure V-2-b).

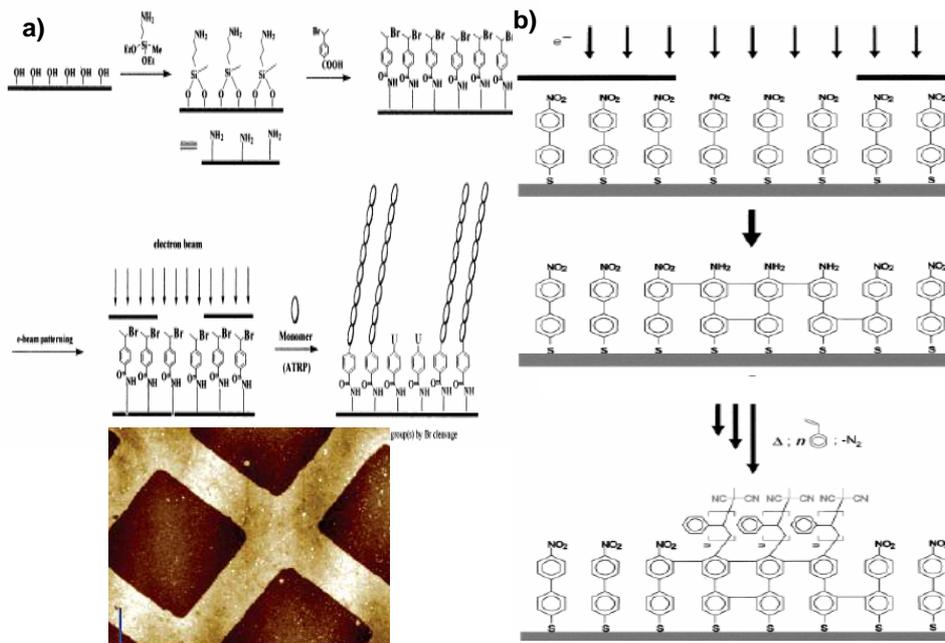


Figure V-2 : Utilisation de l'irradiation par faisceaux d'électrons pour créer une surface polymère structurée par Park ⁴ (a) ; Jordan ⁶ (b).

Une application de ces différentes méthodes peut être **l'adhésion cellulaire** : Yamato *et al*⁷ ont pu greffer sur des boîtes de pétri en polystyrène, du PNIPAM. Les auteurs obtiennent une surface de polystyrène décorée de cercles de PNIPAM d'un millimètre de diamètre. Ils montrent que les cellules adhèrent uniquement sur ces cercles.

Un dernier exemple, qui est la seule étude qui combine ségrégation de surface et contrôle de la distribution fonctionnelle au niveau micrométrique, a été proposé par Koberstein *et al*⁸. Un copolymère à bloc PS-*b*-PtBA est mélangé à une matrice de PS : la migration superficielle du diblocs a lieu durant un recuit à 110°C sous vide pendant 12hrs et entraîne une orientation du bloc PtBA à l'extrême surface. Ensuite la surface est irradiée par rayonnement UV à travers un masque, ce qui entraîne une déprotection sélective des groupes tBA. Ainsi des domaines de PAA sont créés à la surface.

2. Transfert par moule

Les techniques de **moulage** ou d'**impression** sont toutes basées sur le transfert d'un motif topographique d'un matériau, qui sert de moule, vers un autre. Le PDMS est le polymère le plus utilisé pour la fabrication du moule. En effet, cet élastomère, particulièrement résistant chimiquement et mécaniquement, est capable de garder sa micro

structuration tout en étant déformé. De plus, il possède une tension superficielle basse, ce qui permet un démoulage facile. La création de surfaces structurées par moulage se déroule en trois étapes : la fabrication de l’empreinte (typiquement par lithographie I-A-1), le moulage du PDMS et enfin la réalisation du matériau désiré. Si les deux premières étapes sont souvent réalisées de la même façon dans les études qui ont déjà été publiées, c’est l’utilisation du moule qui marque l’originalité des travaux de recherches :

- Whitesides *et al*⁹ ont pu, par exemple, obtenir des structures linéaires parallèles de 2nm de hauteur, en injectant un polyuréthane dans la forme prédéfinie de PDMS.

- En 2004, Langer *et al*¹⁰ ont rapporté la préparation d’une surface micro-structurée de POE. Pour cela, ils ont mis en contact un film de POE- α,ω -diméthacrylate avec un moule de PDMS. Le film de POE va épouser la forme du moule grâce **aux forces capillaires** (Figure V-3-a) puis, par irradiation UV, le film est réticulé.

- Whitesides *et al*¹¹ ont préparé une empreinte de PDMS recouverte d’une fine couche d’or, puis l’ont placée au contact d’un film de PMMA préparé par spin-coating sur un support de silice conducteur. Une tension appliquée entre l’or et la silice, permet de créer des microdomaines sur la surface de PMMA (Figure V-3-b) grâce aux interactions polymère/or.

- Hedrick *et al*¹² ont créé des micro-domaines (lignes de 10 μ m de largeur) en utilisant le transfert sur une surface d’or, d’un thiol déposé par une empreinte. Les domaines réagissent tous avec une molécule capable d’amorcer, par ATRP, le MMA (Figure V-3-c).

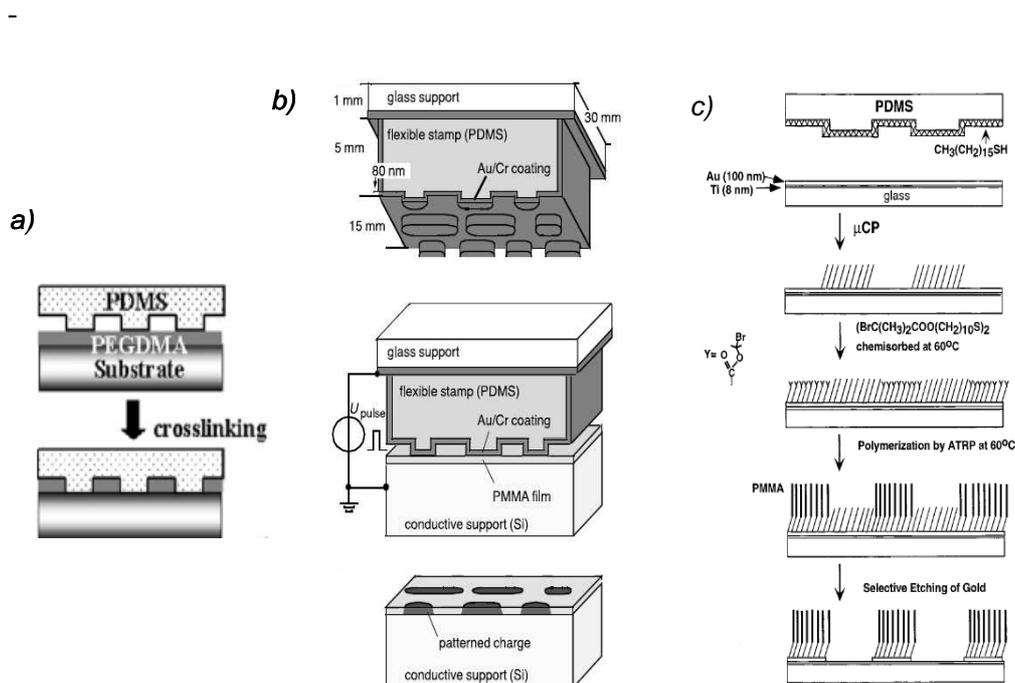


Figure V-3 : Techniques de moulages ou d’empreintes développées par Langer¹⁰ (a) Whitesides¹¹ (b) et Hedrick¹² (c).

3. Gravure par Microscopie

La gravure par microscopie est une technique récente qui consiste à **transférer une couche de molécules depuis la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) vers une surface** en contact. La plupart des études concernent le transfert de thiol sur des surfaces d'or. Par exemple, il a été montré que des thiols fonctionnalisés par un norbornène ont pu être greffés sur une surface d'or¹³ (Figure V-4-a). Ensuite, cette surface est plongée dans une solution contenant du catalyseur de Grubbs, complexe de ruthénium capable, dans une dernière étape, d'amorcer la polymérisation du norbornène par ROMP.

En 2005, Ginger et Coffey¹⁴ ont proposé des expériences de nano-lithographie en utilisant des pointes AFM, grâce auxquelles il est possible de créer des plots de 150nm de diamètre constitués d'acide 16-mercaptohexadecanoïque. Ensuite, un mélange de PS/poly(hexylthiophène) (P3HT) est déposé sur cette surface par spin-coating. Le P3HT interagit préférentiellement avec les fonctions acide carboxylique et une séparation de phase apparaît entre les homopolymères.

Des **polymères** peuvent également être directement transférés sur une surface à partir d'une pointe d'AFM. Par exemple, du polypyrrole (chargé positivement) a été déposé sur un substrat de silice¹⁵ préalablement traité par une solution « piranha » (H_2SO_4/H_2O_2). La surface de silice étant ainsi chargée négativement, le polypyrrole se dépose et adhère par attraction électrostatique aux endroits choisis par l'expérimentateur. Cette technique permet « d'écrire » à l'échelle nanométrique (Figure V-4-b).

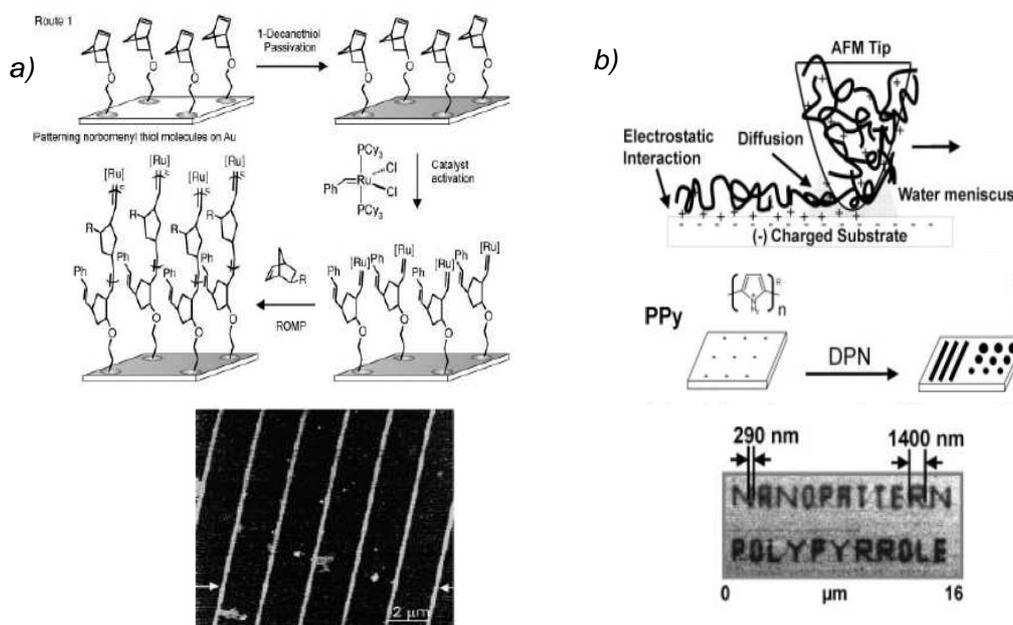


Figure V-4 : « Dip Pen » Nanolithographie par Mirkin (a)¹³ ; (b)¹⁵.

La pointe du microscope AFM peut également être utilisée pour éliminer des molécules dans des endroits précis d'une surface ; on parle dans ce cas de « **nano-shaving** » (nano-rasage). Par exemple, il est possible de faire glisser la pointe sur une surface d'or recouverte de thiol. Le sillon ainsi créé, d'une profondeur d'un micromètre, appauvri de thiol, peut réagir avec une solution d'amorceur possédant une fonction S-H¹⁶. Il est alors possible d'amorcer une polymérisation à partir du fond de chaque sillon, ce qui permet d'obtenir une surface nano-structurée.

B. Approche « Bottom-up »

Pour s'affranchir des techniques précédemment décrites qui requièrent toutes un équipement complexe, une autre méthode a fait l'objet de nombreux travaux. Elle est basée sur la capacité qu'offrent certains type de molécules, par exemple les **copolymères à blocs**, à **s'organiser aux toutes petites échelles**, ce qui peut induire **des structurations mésoscopiques**, notamment aux surfaces. Les copolymères à blocs sont constitués d'au moins deux blocs de nature chimique différente et **incompatibles**. L'incompatibilité des deux blocs induit une organisation périodique en domaines connectés par des liaisons covalentes qui empêchent la macroséparation de phase. **La morphologie des domaines dépend** entre autres **de la fraction volumique de chaque bloc, du paramètre d'interaction χ ^{17, 18}, et du DPn total du copolymère** (Figure V-5).

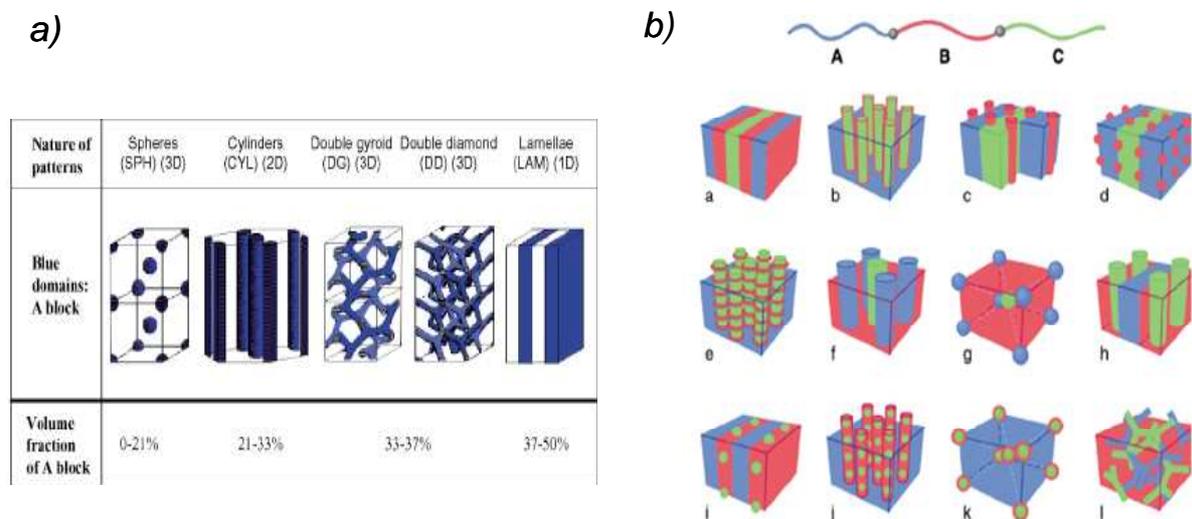


Figure V-5 : Auto-assemblage de copolymères à blocs ; les diblocs (a) ; les triblocs ABC (b).

Il est donc possible de se servir de la capacité des copolymères à blocs à se nanostructurer spontanément pour créer des matériaux organisés. L'utilisation de films minces de copolymère à blocs est très intéressante en raison de la possibilité d'obtenir des matériaux en 2D structurés très régulièrement et à **des échelles beaucoup plus petites** que celles obtenues par les techniques « Top-down », avec par exemple des applications dans le domaine de la fabrication des disques durs ou des batteries¹⁹.

1. Films de copolymères purs et orientation de la morphologie

Il est très important de pouvoir contrôler l'orientation de la morphologie : si l'orientation est perpendiculaire au substrat des applications telles que les membranes¹⁹ peuvent être visées, si l'orientation est parallèle au substrat alors des applications telles que les miroirs diélectriques²⁰ sont accessibles. Pour cela, il convient de maîtriser plusieurs paramètres :

- Le premier est **l'influence du support**. En général, quand un copolymère à blocs est déposé sur une surface, un des blocs mouille préférentiellement le substrat (pour réduire l'énergie libre de surface), et une morphologie parallèle à la surface est adoptée par le copolymère. Reiter et Sommer²¹ ont montré que la structure superficielle d'un film constitué d'un copolymère PB-*b*-POE était orientée parallèlement au support. Plus le recuit (*à une température supérieure à la T_g*) est long, plus l'organisation cylindrique est régulière. Les auteurs obtiennent dans ce cas une surface avec des domaines organisés en zones plutôt hydrophiles et d'autres hydrophobes. Quand il n'y a pas d'interaction préférentielle entre un des blocs et le support, alors les domaines sont alignés perpendiculairement au support^{22, 23}. Certains auteurs utilisent l'épitaxie : la croissance orientée d'un cristal à partir d'un autre cristal. Thomas *et al*²⁴ utilise un support recouvert de cristaux d'acide benzoïque pour orienter la cristallisation d'un copolymère à blocs semi-cristallin PE-*b*-PEP-*b*-PE.

- Le second paramètre est **la vitesse d'évaporation du solvant**^{25, 26}. Kim et Libera ont démontré, par imagerie, l'influence de la vitesse d'évaporation du toluène pendant la préparation du film (100nm d'épaisseur, sur support de NaCl) constitué d'un triblocs PS-*b*-PB-*b*-PS (avec 30% massique de PS)²⁷. Lorsque la vitesse d'évaporation est très lente (0,2nL/s, 3jrs) le triblocs s'organise en cylindres de PS, parallèles à la surface, dans une matrice de PB, le film est à l'équilibre. Au contraire, lorsque la vitesse d'évaporation du toluène est plus rapide (5nL/s, 3hrs), les cylindres de PS ont été observés perpendiculaires au support, orientés dans le sens d'évaporation du solvant.

- Le troisième est le contrôle de l'épaisseur du film. La différence de tension de surface peut induire une migration sélective de l'un des blocs à une interface. Ceci provoque parfois une modification de la morphologie en volume, notamment lorsque l'épaisseur du film approche l'ordre de grandeur caractéristique de la morphologie. Par exemple, les phases lamellaires ont une certaine période et subissent des contraintes si l'épaisseur du film n'est pas en adéquation avec la longueur de la période^{28, 29}. Ces contraintes dirigent l'orientation de la morphologie. Il se produit des phénomènes semblables à partir de morphologies sphérique ou cylindrique (Figure V-6) avec la formation possible de trous ou d'îlots en surface^{30, 31}.

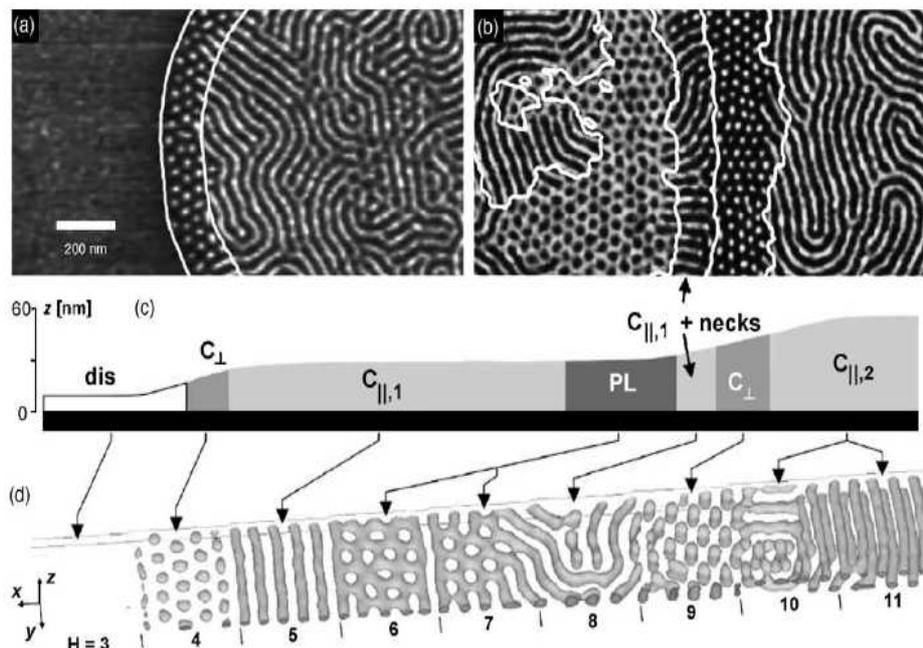


Figure V-6 : Influence de l'épaisseur d'un film sur l'organisation cylindrique d'un copolymère triblocs PS-*b*-PB-*b*-PS³¹. Images AFM (a) et (b) ; Schéma de l'épaisseur du film correspondant aux images (c) ; Simulation des morphologies observées (d).

- Il est aussi possible d'utiliser des **champs de forces**, par exemple électrique³² ou de cisaillement^{33, 34}, pour orienter la morphologie d'assemblage des copolymères à blocs. Amundson *et al*³⁵ ont montré qu'il existait des pénalités d'ordre énergétique pour les interfaces à morphologies perpendiculaires à un champ externe. Ainsi Morkved *et al*³⁶ ont utilisé un champ électrique pour orienter des cylindres de PS-*b*-PMMA perpendiculairement aux supports, créant ainsi des nano-domaines en surface.

En jouant sur l'interaction naturelle des chaînes de polymère avec des solvants, interactions favorables ou non, il est également possible de créer des morphologies originales.

Ainsi, Meiners *et al*³⁷ ont utilisé la capacité des copolymères à blocs à s'organiser en micelles dans un solvant sélectif de l'un des blocs, pour réaliser des films dont la morphologie est liée à la présence de **micelles en surface**.

2. Structurations dans les mélanges incluant un copolymère

Il a été démontré qu'il est également possible de créer des zones structurées aux petites échelles en travaillant avec des mélanges de polymères. Plusieurs organisations sont possibles dès lors que l'on travaille avec des copolymères à blocs en mélange avec un homopolymère compatible avec l'un des deux blocs :

- si la taille de la chaîne de l'homopolymère est très grande devant la taille de la chaîne du copolymère, **une macro-séparation de phase des deux polymères en plus d'une micro-séparation de phase entre les deux blocs du copolymère**^{38, 39} (Figure V-8-c et e) peut apparaître.

- Si la taille de l'homopolymère est comparable ou inférieure à celle du copolymère, alors il y aura miscibilité de A dans le bloc A de A-*b*-B et seulement **une micro-séparation due au dibloc** apparaîtra. Par exemple, la période d'une phase lamellaire peut augmenter par un gonflement de la partie A⁴⁰ (Figure V-8-a, b et d). De plus, dans ce dernier cas, la morphologie peut varier de celle du copolymère seul ; ainsi, des phases lamellaires de PS-*b*-PI se sont retrouvées modifiées par un ajout d'un homopolymère PS de faible masse molaire et la morphologie s'est transformée en une organisation en double diamant ou cylindrique⁴¹. Les mêmes conclusions ont pu être données pour des mélanges de PS-*b*-PMMA/PS, de PS-*b*-PMMA/PMMA³⁸, ou de PS/PB-*b*-PS⁴².

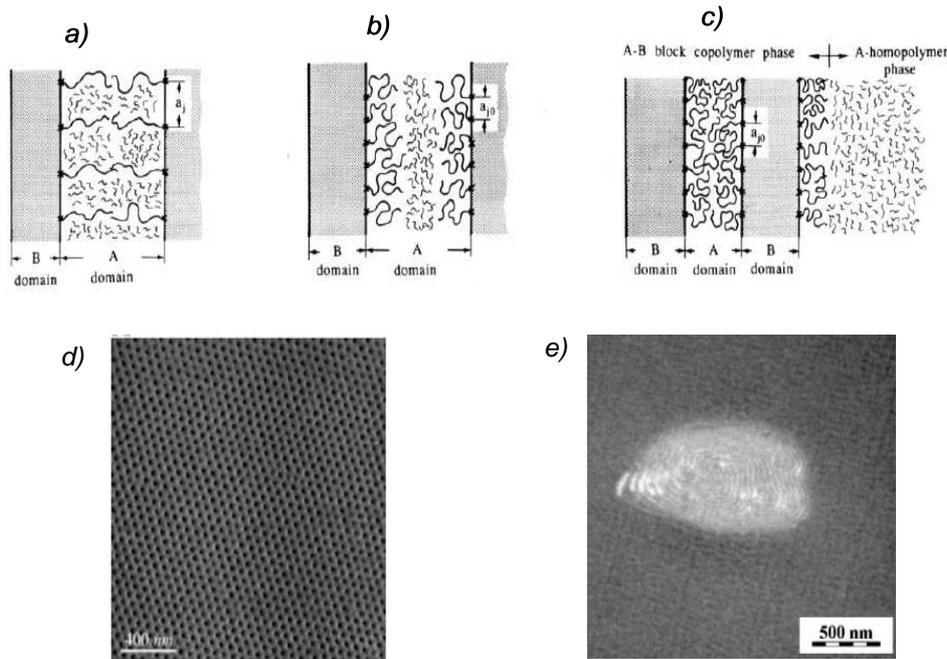


Figure V-8 : Les différentes morphologies d'un mélange d'un copolymère A-b-B symétrique et d'un homopolymère A ; augmentation de la phase A du domaine lamellaire (a) et (b) ; macro-séparation de phase entre le copolymère et l'homopolymère (c) ; mélange POE/PS-b-POE, miscibilité des POE et morphologie cylindrique (POE en noir)²⁶(d) ; PS-b-PMMA/PS macro-séparation de phase entre les polymères et micro-séparation du copolymère³⁸(e).

La surface ainsi structurée peut s'utiliser en l'état, ou peut être sélectivement modifiée. En 1997, Hashimoto *et al*⁴³ ont étudié le mélange d'un copolymère PS-b-PI avec une matrice de PS, les fractions volumiques retenues font que la morphologie double giroïde a été obtenue. Par ozonolyse, et destruction des domaines de PI, un matériau poreux avec des canaux de 25 nanomètres de diamètre, a été élaboré. Une étude analogue a été réalisée avec des mélanges PS/PS-b-PMMA⁴⁴.

II. Structuration de surface de mélanges polymères

Nous avons recensé dans la partie bibliographique de nombreuses méthodes qui ont permis le contrôle de la structuration de surface polymère. La transformation de la surface qui mène à des organisations originales peut se faire par des moyens physiques (par irradiation sélective, gravure, moulage...) ou en jouant avec des interactions spécifiques liées à la présence de copolymères à blocs dont les propriétés d'auto-assemblage en volume font apparaître des organisations en surface. Nous avons montré dans les chapitres précédents que nous sommes capables de maîtriser les fonctionnalités de surface de films de polystyrène, en

contrôlant le phénomène de ségrégation de surface. Nous avons également exploré deux stratégies pour amener une structuration topographique des surfaces :

- la première est basée sur la capacité des mélanges PS/copolymères à blocs à s'organiser à la fois aux échelles micro- et nanométriques.

- La seconde consiste à utiliser des fonctions acide carboxylique révélées en surface comme site d'ancrage de nanoparticules.

A. Nanostructuration par auto-assemblage

L'auto-assemblage des copolymères à blocs est un phénomène de plus en plus utilisé pour modifier les propriétés de surface, car la taille, la forme et l'arrangement des structures peuvent être régulés en fonction de l'architecture et de la composition des copolymères. De plus, d'un point de vue technologique, l'auto-assemblage est une méthode facile à mettre en œuvre et bon marché⁴⁵.

Dans un mélange constitué d'un copolymère à bloc A-*b*-B et d'un homopolymère A, il y a coexistence de deux types d'interactions mettant en jeu le bloc B du copolymère avec d'une part le bloc A du copolymère et d'autre part l'homopolymère A. Cette coexistence peut engendrer des structurations de surfaces assez diverses selon la fraction volumique des blocs du copolymère et la masse molaire des constituants³⁸. Plusieurs mélanges de polymère avec des blocs hydrophobes ont ainsi été étudiés pour la double séparation de phase qu'ils génèrent ; PS/PS-*b*-PI⁴⁰, PS-*b*-PMMA/PS ou PMMA^{38, 39}, PS/PS-*b*-PB-*b*-PS⁴⁶. Dans ce paragraphe, nous étudierons la topographie en surface d'un mélange PS₆₀₀₀/PS₂₇-*b*-PGA₇₀ et son comportement en surface, après un traitement en environnement humide.

Des films épais d'épaisseur avoisinant le micron, ont été élaborés par spin-coating, à partir d'une solution concentrée (6% massique) de PS₆₀₀₀/PS₂₇-*b*-PGA₇₀ dans le THF. La figure V-9 montre les images AFM d'échantillons qui n'ont subi qu'un léger recuit en environnement sec (100°C, 3h), et qui contiennent **15, 30 et 60% massique de copolymère diblocs** dans le mélange.

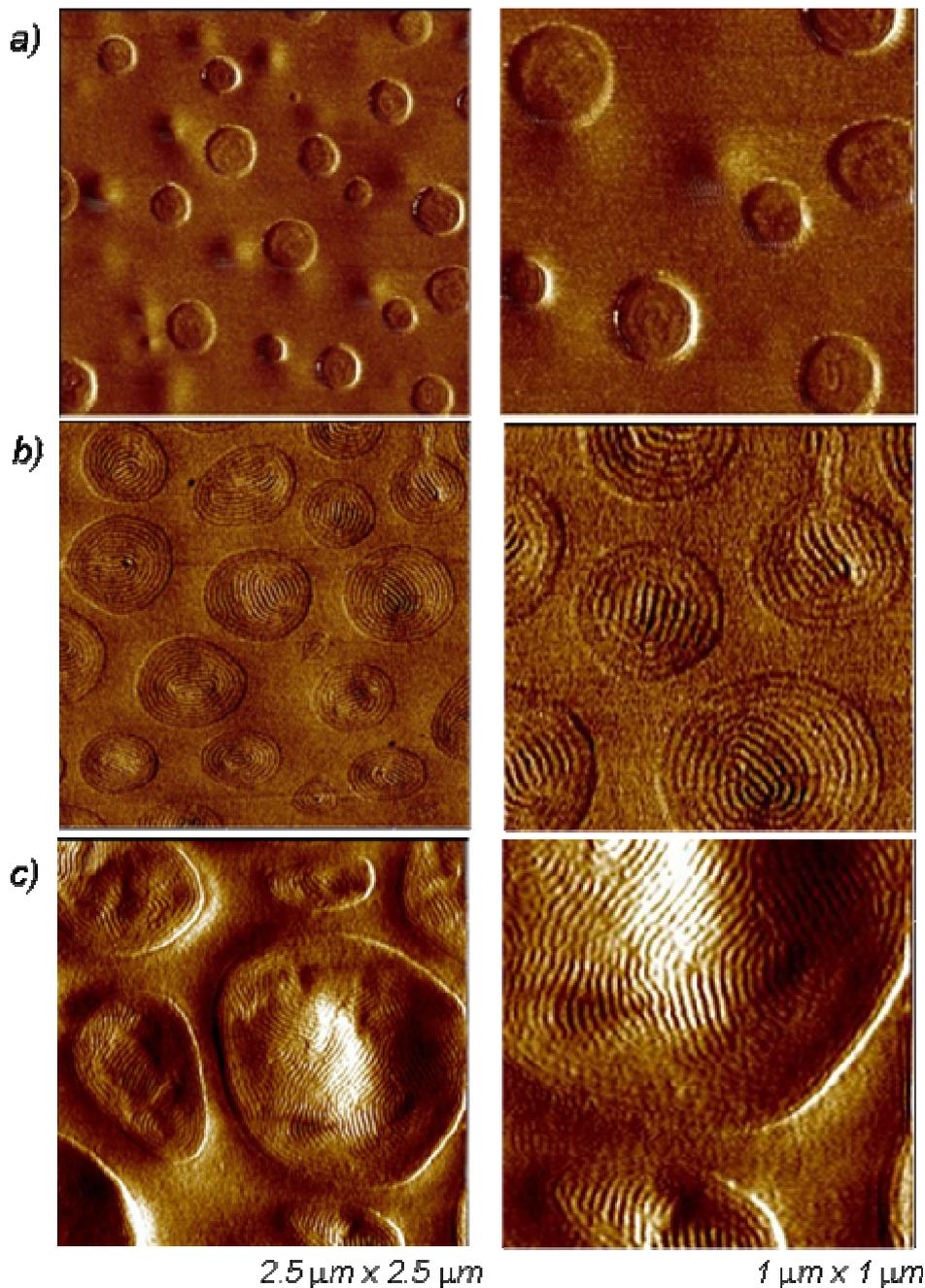


Figure V-9 : Images AFM de mélange PS₂₇-*b*-PGA₇₀/PS₆₀₀₀ à 15 (a), 30 (b) et 60% (c) massique en copolymère.

Les images d'AFM montrent que pour chaque composition, des domaines circulaires apparaissent. De telles structures ont déjà été observées pour des mélanges PS-*b*-PMMA/PS³⁸ et sont appelées « **onion-like structure** ». Ces structures s'expliquent par la macroséparation de phase entre l'homopolymère et le copolymère et par la micro-séparation de phase de type lamellaire formée d'une alternance des blocs PS et PGA du copolymère. Cette phase lamellaire peut s'expliquer par la structure « rigide-flexible », en anglais « rod-coil », du copolymère. En effet, d'une part, le THF, solvant utilisé pour déposer le mélange, est un

solvant « hélicogénique » : qui favorise la structure α -hélicoïdale plutôt que les feuillets β . D'autre part, pour des blocs polypeptidiques relativement longs (supérieur à 30 unités monomères) la structure en hélice est favorisée⁴⁷. Enfin, la formation de cette structure secondaire du bloc PGA a déjà été mise en évidence dans des films fins préparés en utilisant des solvants organiques⁴⁸. Dès lors, si le bloc polystyrène est en conformation de pelote statistique (coil), la longue séquence polypeptidique est dans une **structure en hélice α et forme donc des bâtonnets** (rod). Ainsi le diagramme de phase qui prévalait pour les copolymères à blocs flexible-flexible (coil-coil) tel que le PS-*b*-PI, n'est plus valable pour les copolymères à blocs rod-coil, notamment en raison de la tendance des parties rigides à former des domaines orientés, ordonnés, voire cristallins. Il a été montré que l'auto-assemblage de copolymères dont l'un des blocs était un polypeptide en conformation hélice α , mène à un empilement hexagonal de ces hélices, dans un état d'organisation supérieur de type lamellaire (Figure V-10)^{49, 50}. De même, des copolymères PS₅₂-*b*-PBLG₁₀₄⁵¹, PI₄₉-*b*-PLys₉₂⁵², qui ont des compositions proches de notre copolymère ont montré la propension à s'organiser en lamelles.

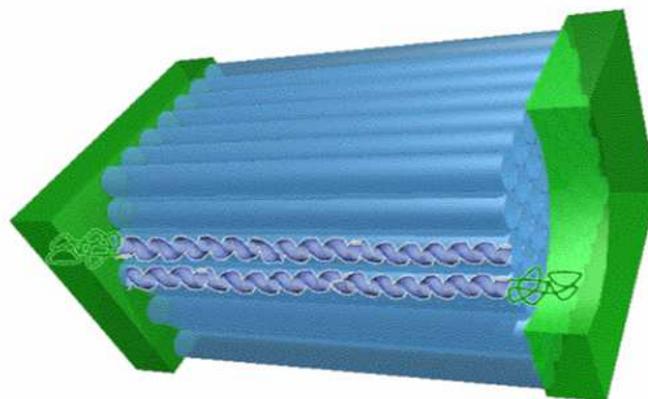


Figure V-10 : Organisation type d'un copolymère rigide-flexible (ici PB₄₈-*b*-PBLG₅₆) en volume, (en vert le PB, en bleu le PBLG).

Les images d'AFM (Figure V-9) montrent que **la taille des domaines augmente en fonction de la quantité de copolymère dans le mélange**. La présence de 15 % de copolymère entraîne la formation de domaines de 200 à 350nm de diamètre, les mélanges chargés à 30% de copolymère donnent naissance à des domaines de 400 à 600nm et ceux à 60% de PS-*b*-PGA des domaines supérieurs au micron. Les images d'AFM montrent que le bloc PS du copolymère qui compose la première lamelle, est au contact de la matrice. De plus, quelle que soit la composition du mélange, la distance inter-lamellaire est constante, ce qui indique que l'homopolymère est **non miscible** avec le copolymère. Ceci est sûrement dû à la

Chapitre V : Structuration de surface polymère

masse molaire très élevée de la matrice de PS ($M_n=600\,000\text{g/mol}$). Au contraire, d'autres études ont montré que l'incorporation d'un homopolymère de faible masse molaire conduit à une augmentation de la période lamellaire par la solubilisation de l'homopolymère dans le bloc PS du copolymère⁵³. Le modèle théorique de ce phénomène a pour la première fois été introduit par De Gennes qui a utilisé les termes de brosses sèches et solvatées (Figure V-8)⁵⁴.

Le PGA est un polypeptide hydrophile qui peut changer de structure secondaire en faisant varier le pH⁵⁵. Bien que le PGA prenne une conformation en hélice α dans les solvants aprotiques organiques, l'exposition de ces films à des solvants tels que le TFA ou l'eau, induit un changement de structure vers une conformation en pelote statistique^{48,56}. Cette propriété a été utilisée pour essayer de transformer la structure interne des micro-domaines des films. Pour cela, nous avons effectué **un recuit des films en environnement humide à 90°C pendant deux jours**. Après traitement les films sont rapidement refroidis à température ambiante pour fixer la structure, puis séchés sous vide.

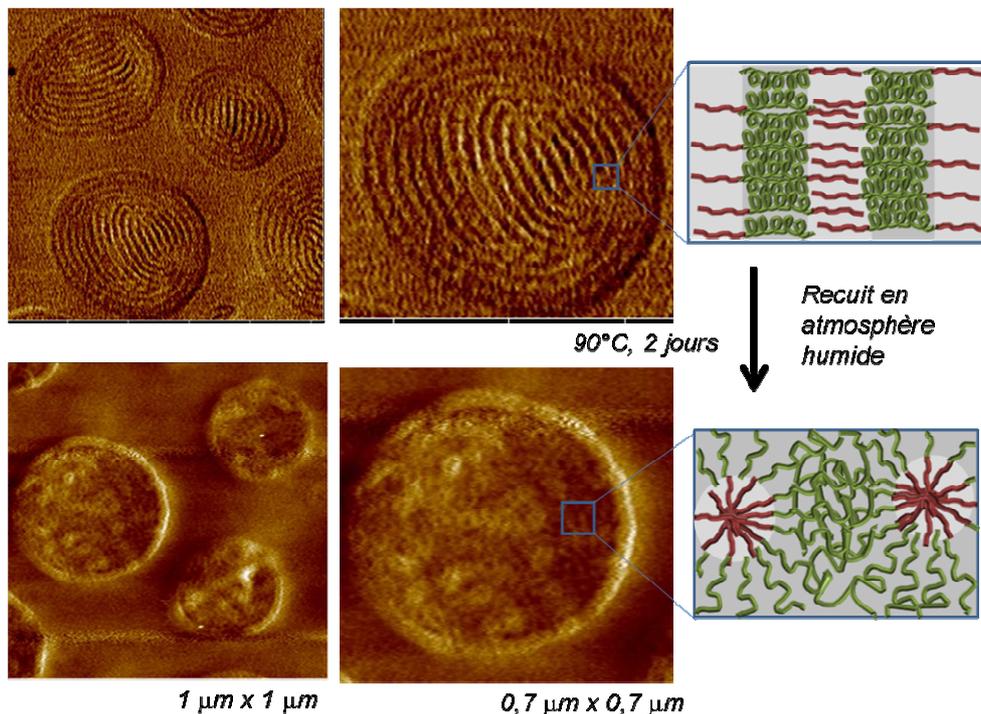


Figure V-11 : Changement de morphologie d'un film de PS₂₇-*b*-PGA₇₀/PS₆₀₀₀ (30/70 massique) après un traitement thermique en atmosphère humide.

Nous voyons sur les images (Figure V-11) que les domaines sont encore présents et de même taille, ce qui montre qu'ils ne se sont pas agrégés. C'est leur structure interne qui a changé, passant d'une phase lamellaire à une phase cubique, ou à une phase hexagonale

orientée perpendiculairement à la surface. Il y a donc eu un changement de morphologie correspondant au changement de structure secondaire du bloc PGA. Ceci peut être expliqué par le fait que, durant le traitement à l'humidité, les fonctions acide carboxylique des unités monomères acide glutamique ont partiellement été déprotonées et la structure en hélice a vraisemblablement été détruite, au profit d'une structure polyanionique en pelote statistique. Ainsi le copolymère à blocs devient flexible-flexible et la morphologie résultante de son auto-assemblage change en une nanostructure dans laquelle la fraction volumique en PGA est plus grande.

Pour vérifier ce changement de structure, nous avons réalisé des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles. Les spectres de la figure V-12 représentent l'intensité diffusée par les films des mélanges **PS₂₇-b-PGA₇₀/PS₆₀₀₀ (30/70 massique)** en fonction du vecteur d'onde q , pour une distance échantillon-détecteur de 106cm.

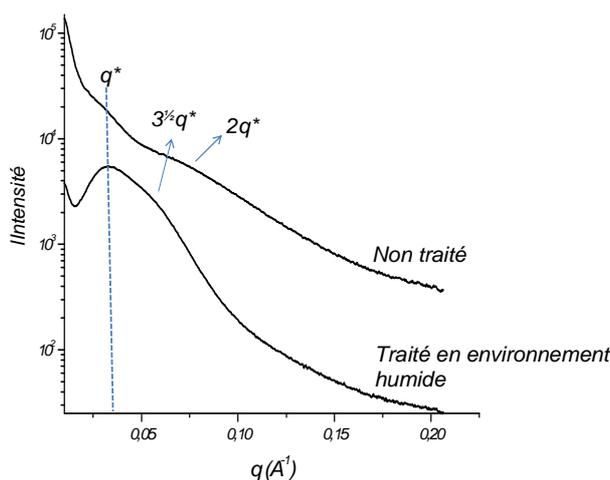


Figure V-12 : Profils de diffusion des RX aux petits angles pour des mélanges polymères PS₂₇-b-PGA₇₀/PS₆₀₀₀ (30/70 massique), non traités et traités en atmosphère humide.

L'analyse du film non traité, en dépit de la faible résolution due à la faible quantité de copolymère diblocs dans le mélange, montre un pic principal (épaulement) à $0,035 \text{ \AA}^{-1}$. Un second pic/épaulement étant détecté à $0,07 \text{ \AA}^{-1}$, les réflexions peuvent être attribuée selon l'ordre 1, 2, caractéristique d'une **morphologie lamellaire**. Nous pouvons alors calculer l'épaisseur caractéristique de la phase lamellaire grâce à la formule :

$$d_{lam} = \frac{2\pi}{q_{lam}}$$

qui correspond à une distance moyenne de **18nm** (avec $q_{lam}=0,035 \text{ \AA}^{-1}$). Cette valeur est en accord avec le calcul de la longueur d'un copolymère composé d'une pelote statistique de

polystyrène associé à une hélice α de PGA avec les degrés de polymérisation correspondant (la longueur d'une hélice α est de $1,5\text{\AA} * DP_n = 10,5\text{nm}$ + approximation du rayon de giration d'une pelote statistique de $PS_{27} \sim 4\text{nm}$, donc $10,5 + 4 = \mathbf{14,5nm}$). La mesure de cette distance sur l'image AFM est de **25nm**.

Le spectre des échantillons recuits en environnement humide, quant à lui, montre une disparition du pic à $0,07\text{\AA}^{-1}$ et l'apparition d'un autre à $0,06\text{\AA}^{-1}$ ($q\sqrt{3}$). Il y a donc perte de la morphologie lamellaire au profit d'une autre, ce qui confirme les images AFM. Malheureusement cette position $q\sqrt{3}$ peut tout autant être caractéristique d'une morphologie hexagonale que cubique ; ainsi cette expérience ne nous indique donc pas quelle est la structure adoptée par le copolymère.

Nous avons donc montré un exemple de combinaison de structuration aux échelles micro- et nanométrique, grâce à la capacité d'organisation d'un copolymère à blocs rigide-flexible en mélange avec un homopolymère compatible avec l'un des deux blocs ($PS_{27}\text{-}b\text{-}PGA_{70}/PS_{6000}$). Il est particulièrement intéressant de pouvoir **gouverner des changements de morphologie par recuit** dans des conditions d'humidité contrôlées. Des doutes, quant à la nature de l'organisation après traitement, n'ont pu être levés, malgré les analyses croisées d'AFM et de diffusion des rayons X aux petits angles. Néanmoins, disposer de plots de diamètre contrôlé, distribués sur toute la surface de la matrice, est particulièrement intéressant quand on veut explorer le domaine du vivant, comme la reconnaissance moléculaire ou l'adhésion cellulaire⁷.

B. Nanostructure en surface de PS par greffage de particules

Le phénomène **d'auto-assemblage** n'est pas du tout restreint à l'organisation des copolymères à blocs. Toutes les situations mettant en jeu des interactions, peuvent entraîner une organisation des constituants ; ainsi les empreintes moléculaires⁵⁷ ou tous les assemblages induits par la lumière⁵⁸, un champ électrique⁵⁹ ou magnétique⁶⁰, sont des exemples de ces situations. Les interactions entre particules magnétiques, générées par un champ magnétique, peuvent former des assemblages de topographie variable⁶¹. Dans ce paragraphe, nous allons montrer l'influence d'un champ magnétique sur la création d'une surface structurée et hybride polymère/particules, par immobilisation de particules magnétiques d'oxyde de fer sur une surface de polystyrène fonctionnalisée.

Dans un premier temps, nous avons mélangé dans le THF un **homopolymère de PS** ($M_n=70\ 000\text{g/mol}$) avec un **copolymère PS₃₆-b-PAA₃₃** dans des proportions de **20% massique en copolymère**. Ces films font 400nm d'épaisseur et sont traités thermiquement en environnement **humide pendant 4 jours à 90°C**, afin de révéler les fonctions acide carboxylique en surface par ségrégation du copolymère à blocs (*comme il a été montré dans le chapitre III*). La présence de fonctions COOH à la surface du matériau est détectée par une certaine hydrophilie de la surface, prouvée par un angle de contact de 70°. De plus, l'analyse par XPS montre une composition chimique de surface riche de 6% d'oxygène pour 94% de carbone, signe d'un enrichissement superficiel en copolymère par rapport au volume (*il y a 3% d'oxygène dans le mélange*). Enfin, la méthode de dosage au bleu de méthylène confirme la présence de fonctions acide carboxylique à la surface.

L'immobilisation covalente des particules à la surface a été réalisée par réaction d'amidification entre les fonctions acide carboxylique superficielles du matériau et les fonctions amine des particules (Figure V-13). En effet, nous disposons de particules élaborées par la société Ademtech, qui sont composées d'un cœur de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stabilisé par l'acide oléique et d'une fine écorce de polymère. Ces particules font 200nm de diamètre et la couche polymère est fonctionnalisée par des groupements amine primaire grâce auxquels les particules sont dispersables dans l'eau à pH=7. Nous avons donc réalisé la réaction dans l'eau à pH=7 en choisissant comme catalyseur une **carbodiimide hydrosoluble**, la méthyl-p-toluène sulphonate N-cyclohexyl-N'-(2-morpholinoéthyl)-carbodiimide (CMTS). L'utilisation de carbodiimides solubles dans l'eau afin d'activer les fonctions COOH, a déjà été rapportée dans la littérature^{62, 63}. Ce mélange est très légèrement agité mécaniquement durant 16hrs à température ambiante. Les surfaces sont ensuite rincées à l'eau, à pH=7, pour retirer les particules éventuellement adsorbées sur la surface, puis à pH=3 pour éliminer celles qui seraient accrochées par liaisons électrostatiques entre les COO^- et les NH_3^+ ; ainsi seules les particules immobilisées à la surface par des liaisons covalentes sont présentes.

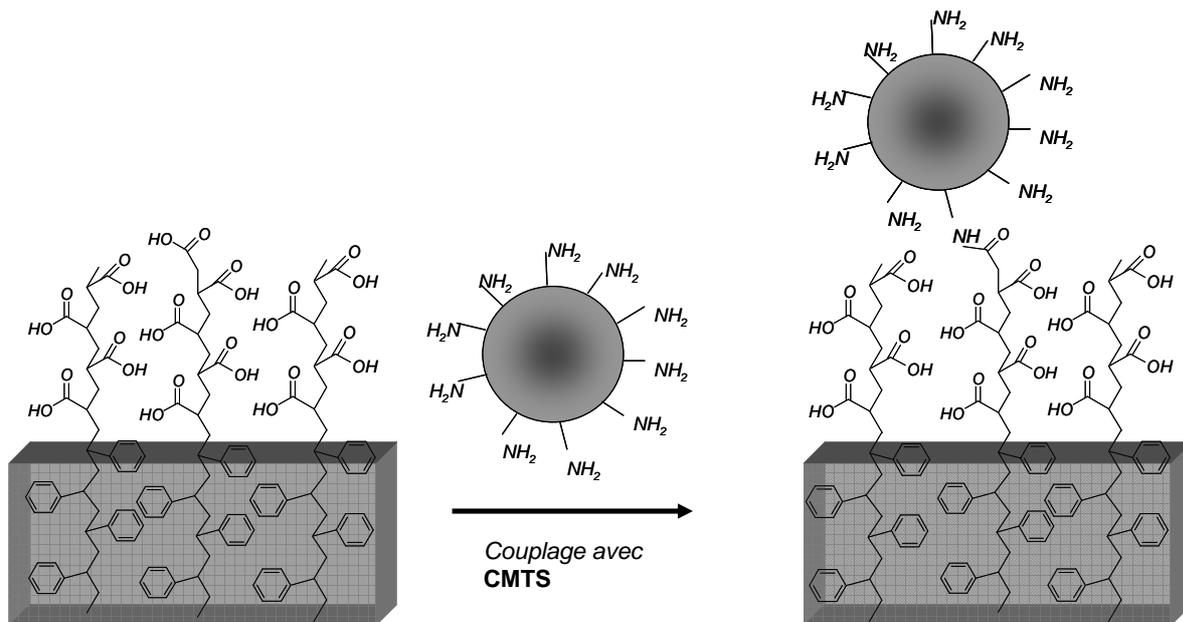


Figure V-13 : Stratégie d'immobilisation des particules sur la surface PS/PS-*b*-PAA.

Les particules ont été immobilisées sur la surface **en présence et en l'absence d'un champ magnétique**. Les images AFM montrent que les particules sont présentes sous deux topographies bien distinctes :

- sous forme **d'îlots isolés** en l'absence de champ magnétique (Figure V-14)
- sous forme **d'agrégats linéaires** dans le cas où le film est exposé à un champ magnétique (Figure V-15)

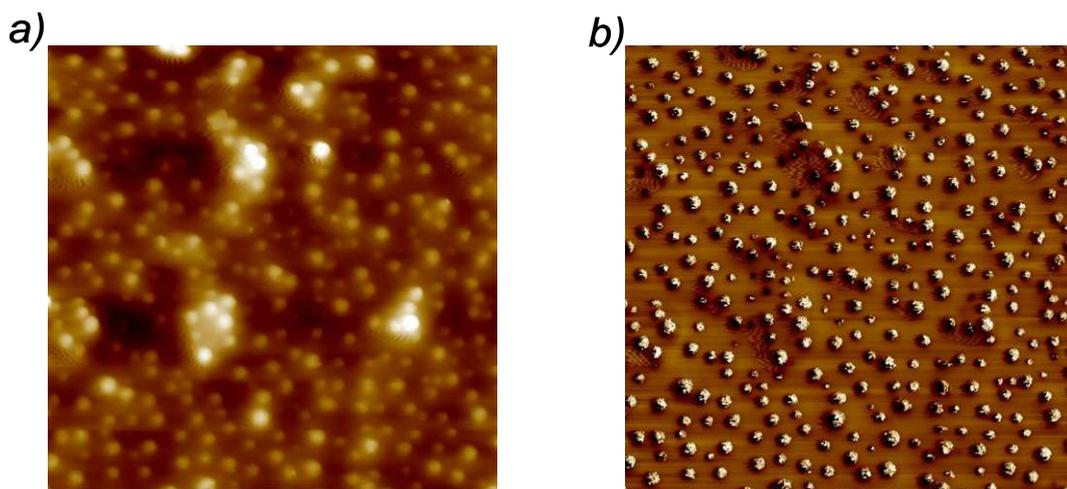


Figure V-14 : Image AFM de particules greffées en l'absence de champ magnétique (5µm x 5µm) ; en hauteur (a); en phase (b).

La présence d'îlots isolés distribués de manière homogène sur toute la surface de l'échantillon (Figure V-14), peut être expliquée par la présence de **répulsions**

électrostatiques entre les particules en raison de la charge identique portée par leur écorce (à pH 7 les amines sont chargées positivement). Il a déjà été montré que le dépôt de particules en l'absence de champ magnétique induisait une organisation liée à la gravité, à l'agitation thermique et aux interactions colloïdales, telles que les forces électrostatiques, les forces de Van der Waals⁶⁴ etc... L'immobilisation se fait en deux étapes plus ou moins simultanées, la distribution des particules en fonction des répulsions inter-particulaires, et le greffage par amidification.

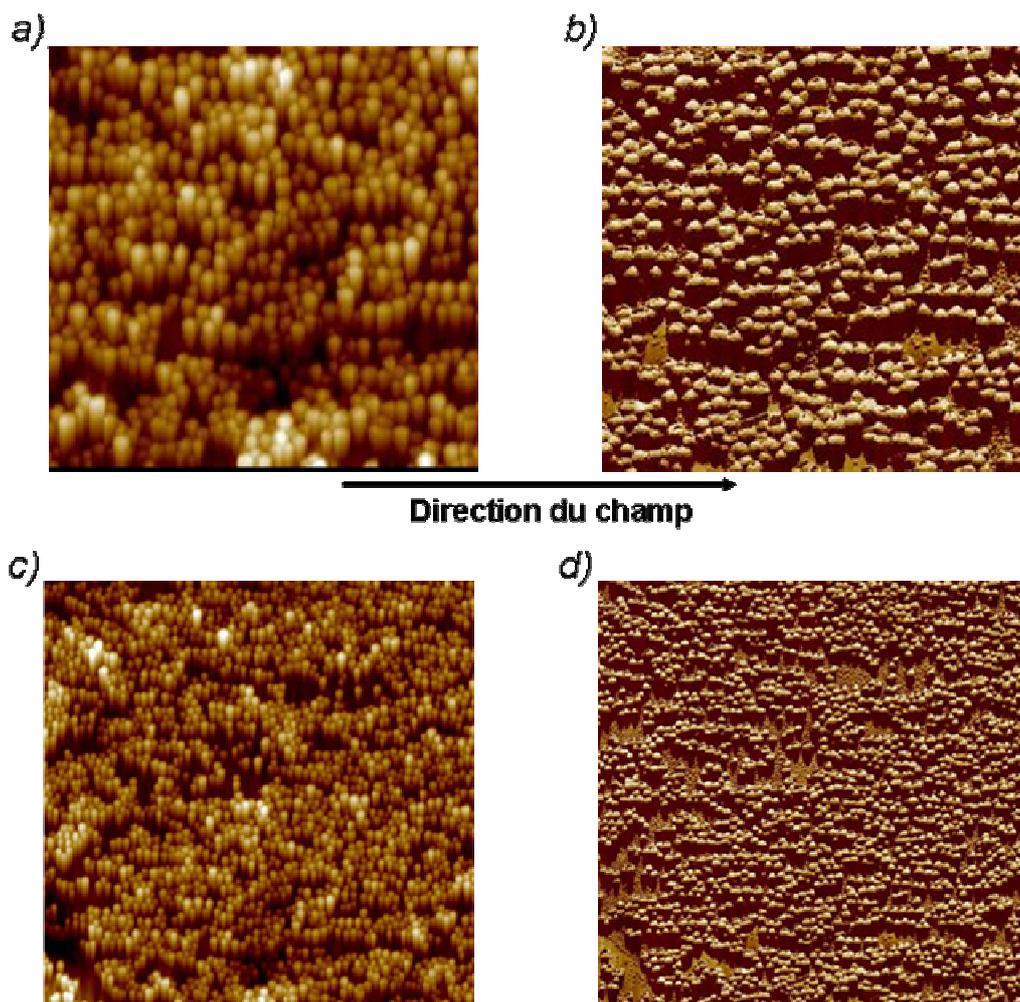


Figure V-15 : Images AFM de particules greffées en présence de champ magnétique; en hauteur (a) et (c) ; en phase (b) et (d). (5µm x 5µm (a) et (b) et 10 µm x 10 µm (c) et (d)).

Dans la seconde expérience, nous avons mis en contact la dispersion contenant les nanoparticules et la surface de PS fonctionnalisée en présence d'un champ magnétique. Après rinçage de la surface dans les mêmes conditions que précédemment, les échantillons ont été analysés par AFM (Figure V-15). L'image montre des lignes de particules le long de l'échantillon. Il est évident que le champ magnétique (8mT) perturbe les interactions inter-

particulaires et induit des interactions dipôle-dipôle orientées selon la direction du champ. Cela sous-entend que les particules, sous champ, s'alignent dans une première étape, puis se lient de manière covalente, ce qui assure une topographie définitive sur la surface de PS.

Nous avons donc élaboré deux types de films « hybrides » qui diffèrent par la structuration et par la densité de greffage des particules magnétiques en surface. Cette densité est contrôlée par l'influence d'un champ magnétique, et mène à des organisations de nano particules. La structuration de surface résulte donc dans ce cas de la combinaison entre une force physique extérieure (le champ magnétique), et un greffage chimique de nanoparticules. C'est également une preuve supplémentaire de la présence de fonctions –COOH en surface.

III. Conclusion du chapitre V

Au contraire des deux chapitres précédents qui ont décrit la fonctionnalisation par ségrégation de surface, dans ce chapitre nous avons observé différentes structurations au niveau de la surface de nos mélanges. Le mélange PS/PS-b-PGA induit une morphologie très originale dont la structure peut évoluer en fonction de l'environnement du recuit. Si la deuxième structuration mise en évidence n'est cette fois pas due à l'auto-assemblage du mélange mais à celui de particules répondantes à un stimulus extérieur, il faut toutefois remarquer que ces particules sont immobilisées grâce aux fonctions acide carboxylique révélées en surface par ségrégation du copolymère PS-b-PAA. L'utilisation de telles surfaces pourrait se révéler très intéressante dans bien des domaines, et notamment dans celui de l'adhésion cellulaire dans lequel une des questions les plus étudiées est l'influence de la nature chimique et de la structuration de la surface sur son affinité avec la cellule.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Nakayama, Y.; Matsuda, T. *Macromolecules* **1996**, 29, (27), 8622-8630.
2. Xu, H.; Hong, R.; Wang, X.; Arvizo, R.; You, C.; Samanta, B.; Patra, D.; Tuominen, M. T.; Rotello, V. M. *Advanced Materials* **2007**, 19, (10), 1383-1386.
3. Li, Z. F.; Ruckenstein, E. *Macromolecules* **2002**, 35, (25), 9506-9512.
4. Maeng, I. S.; Park, J. W. *Langmuir* **2003**, 19, (10), 4519-4522.
5. Maeng, I. S.; Park, J. W. *Langmuir* **2003**, 19, (23), 9973-9976.
6. Schmelmer, U.; Jordan, R.; Geyer, W.; Eck, W.; Golzhauser, A.; Grunze, M.; Ulman, A. *Angewandte Chemie - International Edition* **2003**, 42, (5), 559-563.
7. Yamato, M.; Konno, C.; Utsumi, M.; Kikuchi, A.; Okano, T. *Biomaterials* **2002**, 23, (2), 561-567.
8. Pan, F.; Wang, P.; Lee, K.; Wu, A.; Turro, N. J.; Koberstein, J. T. *Langmuir* **2005**, 21, (8), 3605-3612.
9. Gates, B. D.; Whitesides, G. M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (49), 14986-14987.
10. Suh, K. Y.; Seong, J.; Khademhosseini, A.; Laibinis, P. E.; Langer, R. *Biomaterials* **2004**, 25, (3), 557-563.
11. Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M. *Science* **2001**, 291, (5509), 1763-1766.
12. Shah, R. R.; Merrezeys, D.; Husemann, M.; Rees, I.; Abbott, N. L.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2000**, 33, (2), 597-605.
13. Liu, X.; Guo, S.; Mirkin, C. A. *Angewandte Chemie - International Edition* **2003**, 42, (39), 4785-4789.
14. Coffey, D. C.; Ginger, D. S. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (13), 4564-4565.
15. Lim, J. H.; Mirkin, C. A. *Advanced Materials* **2002**, 14, (20), 1474-1477.
16. Kaholek, M.; Lee, W. K.; LaMattina, B.; Caster, K. C.; Zauscher, S. *Nano Letters* **2004**, 4, (2), 373-376.
17. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, (6), 1602-1617.
18. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, 41, (1), 525-557.
19. Segalman, R. A. *Materials Science and Engineering R: Reports* **2005**, 48, (6), 191-226.
20. Urbas, A.; Sharp, R.; Fink, Y.; Thomas, E. L.; Xenidou, M.; Fetters, L. J. *Advanced Materials* **2000**, 12, (11), 812-814.
21. Sommer, J. U.; Reiter, G., In *Advances in Polymer Science*, 2006; Vol. 200, pp 1-36.
22. Kellogg, G. J.; Wallon, D. G.; Mayes, A. M.; Lambooy, P.; Russell, T. P.; Gallagher, P. D.; Satija, S. K. *Physical Review Letters* **1996**, 76, (14), 2503-2506.
23. Heier, J.; Kramer, E. J.; Walheim, S.; Krausch, G. *Macromolecules* **1997**, 30, (21), 6610-6614.
24. De Rosa, C.; Park, C.; Lotz, B.; Wittmann, J. C.; Fetters, L. J.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **2000**, 33, (13), 4871-4876.
25. Kim, S. H.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P. *Advanced Materials* **2004**, 16, (3), 226-231.
26. Kim, S. H.; Misner, M. J.; Russell, T. P. *Advanced Materials* **2004**, 16, (23-24), 2119-2123.
27. Kim, G.; Libera, M. *Macromolecules* **1998**, 31, (8), 2569-2577.
28. Russell, T. P.; Menelle, A.; Anastasiadis, S. H.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Macromolecules* **1991**, 24, (23), 6263-6269.
29. Collin, B.; Chatenay, D.; Coulon, G.; Ausserre, D.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1992**, 25, (5), 1621-1622.

30. Karim, A.; Singh, N.; Sikka, M.; Bates, F. S.; Dozier, W. D.; Felcher, G. P. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, (2), 1620-1629.
31. Knoll, A.; Horvat, A.; Lyaldaova, K. S.; Krausch, G.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. *Physical Review Letters* **2002**, 89, (3), 355011-355014.
32. Xiang, H.; Lin, Y.; Russell, T. P. *Macromolecules* **2004**, 37, (14), 5358-5363.
33. Hadziioannou, G.; Mathis, A.; Skoulios, A. *Colloid and Polymer Science Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fur Polymere* **1979**, 257, (2), 136-139.
34. Albalak, R. J.; Thomas, E. L. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1994**, 32, (2), 341-350.
35. Amundson, K.; Helfand, E.; Quan, X.; Smith, S. D. *Macromolecules* **1993**, 26, (11), 2698-2703.
36. Morkved, T. L.; Lu, M.; Urbas, A. M.; Ehrichs, E. E.; Jaeger, H. M.; Mansky, P.; Russell, T. P. *Science* **1996**, 273, (5277), 931-933.
37. Meiners, J. C.; Quintel-Ritzi, A.; Mlynek, J.; Elbs, H.; Krausch, G. *Macromolecules* **1997**, 30, (17), 4945-4951.
38. Holoubek, J.; Baldrian, J.; Lednický, F.; Malkova, S.; Lal, J. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, (20), 1834-1841.
39. Lowenhaupt, B.; Steurer, A.; Hellmann, G. P.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1994**, 27, (4), 908-916.
40. Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, 24, (1), 240-251.
41. Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, 25, (1), 422-428.
42. Adhikari, R.; Michler, G. H.; Knoll, K. *Polymer* **2004**, 45, (1), 241-246.
43. Hashimoto, T.; Tsutsumi, K.; Funaki, Y. *Langmuir* **1997**, 13, (26), 6869-6872.
44. Kim, H. C.; Jia, X.; Stafford, C. M.; Kim, D. H.; McCarthy, T. J.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Advanced Materials* **2001**, 13, (11), 795-797.
45. Darling, S. B. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2007**, 32, (10), 1152-1204.
46. Han, C. D.; Baek, D. M.; Kim, J.; Kimishima, K.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1992**, 25, (12), 3052-3067.
47. Chécot, F. *Thèse, Université de BORDEAUX* **2003**.
48. Wu, X.; Yang, S.; Nijus, J. M.; Nagarajan, R.; Cholli, A. L.; Samuelson, L. A.; Kumar, J. *Biomacromolecules* **2004**, 5, (4), 1214-1218.
49. Minich, E. A.; Nowak, A. P.; Deming, T. J.; Pochan, D. J. *Polymer* **2004**, 45, (6), 1951-1957.
50. Babin, J.; Taton, D.; Brinkmann, M.; Lecommandoux, S. *Macromolecules* **2008**, 41, (4), 1384-1392.
51. Ludwigs, S.; Krausch, G.; Reiter, G.; Losik, M.; Antonietti, M.; Schlaad, H. *Macromolecules* **2005**, 38, (18), 7532-7535.
52. Babin, J.; Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S.; Klok, H. A.; Achard, M. F. *Faraday Discussions* **2005**, 128, 179-192.
53. Baetzold, J. P.; Gancarz, I.; Quan, X.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1994**, 27, (19), 5329-5340.
54. De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, 13, (5), 1069-1075.
55. Chécot, F.; Lecommandoux, S.; Gnanou, Y.; Klok, H. A. *Angewandte Chemie - International Edition* **2002**, 41, (8), 1339-1343.
56. Crespo, J. S.; Lecommandoux, S.; Borsali, R.; Klok, H. A.; Soldi, V. *Macromolecules* **2003**, 36, (4), 1253-1256.
57. Wang, J.; Cormack, P. A. G.; Sherrington, D. C.; Khoshdel, E. *Angewandte Chemie - International Edition* **2003**, 42, (43), 5336-5338.
58. Zhao, Y.; Tong, X. *Advanced Materials* **2003**, 15, (17), 1431-1435.

59. Trau, M.; Yao, N.; Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M.; Aksay, I. A. *Nature* **1997**, 390, (6661), 674-676.
60. Germain, V.; Pileni, M. P. *Advanced Materials* **2005**, 17, (11), 1424-1429.
61. Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (8), 1770-1783.
62. Huang, H.; Remsen, E. E.; Wooley, K. L. *Chemical Communications* **1998**, (13), 1415-1416.
63. Rodriguez-Hernandez, J.; Babin, J.; Zappone, B.; Lecommandoux, S. *Biomacromolecules* **2005**, 6, (4), 2213-2220.
64. Ostafin, M.; Zahn, K.; Mann, E. K.; Voegel, J. C.; Senger, B.; Schaaf, P. *Europhysics Letters* **1999**, 46, (2), 211-216.

PARTIE EXPERIMENTALE

Cette dernière partie décrit en détail les procédures expérimentales mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation des additifs copolymères à blocs, pour l'élaboration et la caractérisation des films de polymères, et enfin pour la synthèse et la caractérisation des particules de polystyrène réticulées. De même tous les équipements utilisés durant ces travaux seront présentés.

I. Synthèse et caractérisation des copolymères

A. Produits Chimiques

Les monomères styrène (Sigma-Aldrich, 99%), acrylate de tertio-butyle (Sigma-Aldrich, 98%), méthacrylate de diméthylaminoéthyle (Aldrich, 98%) sont séchés durant une nuit sur hydruure de calcium (CaH_2), puis sont cryo-distillés sous pression réduite avant d'être utilisés. Les monomères N-carboxyanhydride de L-glutamate de γ -benzyle (BLG) et de trifluoroacétyl-L-lysine (tfaLys) (Isochem) sont conservés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le diméthyle formamide (DMF) est séché et conservé sur tamis moléculaire. Le 1-bromoéthyle benzène (Sigma-Aldrich, 97%), le bromure de cuivre (CuBr) (Sigma-Aldrich, 98%), la 2,2'-bipyridine (bipy) (Sigma-Aldrich, 99+%), le N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) (Sigma-Aldrich, 99%), l'acétone, le 1,4-éthyl-diamine (Aldrich, 98%), la triéthylamine (Acros, 99%), l'acide trifluoroacétique (TFA) (Aldrich, 99+%), le tétrahydrofurane (THF) (J.T.Baker), le dichlorométhane et l'hydroxyde de potassium sont utilisés sans purification préalable.

B. Synthèse

1. Synthèse du précurseur ω -bromo-polystyrène (PS-Br)

Les blocs PS-Br ont été synthétisés par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Dans un schlenk préalablement flammé et séché sous vide dynamique et muni d'un barreau aimanté, il convient d'introduire successivement sous flux d'azote :

- n moles de styrène
- n_1 moles de l'amorceur 1-bromoéthyle benzène
- n_1 moles de CuBr

- $2 \cdot n_1$ moles de bipy.

Le mélange marron est alors dégazé trois fois par des cycles de congélation/vide dynamique (30s)/vide statique/décongélation, pour éliminer l'oxygène dissous. Lorsque la solution est revenue à température ambiante, le schlenk est placé dans un bain thermostaté à 110°C sous agitation magnétique, durant le temps désiré. Le temps écoulé, le schlenk est plongé dans un bain d'azote liquide afin d'arrêter net la polymérisation. Le réacteur est ensuite ouvert, la solution est diluée dans le THF, puis passée sur colonne d'alumine neutre de manière à éliminer les sels de cuivre. La solution est ensuite concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, précipitée dans l'éthanol à 5°C, puis filtrée sur fritté. Cette opération est renouvelée 2 fois afin de retirer le styrène résiduel. Le polymère sous forme de poudre blanche est finalement séché sous vide des dernières traces d'éthanol, puis analysé en CES (THF) et RMN.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm): 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 4,5 (large s, 1H, $\text{CH}(\text{ph})\text{-Br}$), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s CH_2 du squelette), 1 (m, CH_3 amorceur).

2. Synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PtBA

La polymérisation du second bloc de tBA a également été réalisée par ATRP. Dans un schlenk préalablement flammé et séché sous vide dynamique et muni d'un barreau aimanté, il convient d'introduire successivement sous flux d'azote :

- n moles de PS-Br
- n_1 moles de tBA
- n moles de CuBr
- n moles de PMDETA
- $n_1:3$ moles d'acétone

Le mélange bleu/vert est alors dégazé trois fois par des cycles de congélation/vide dynamique (30s)/vide statique/décongélation, pour éliminer l'oxygène dissous. Lorsque la solution est revenue à température ambiante, le schlenk est placé dans un bain thermostaté à 65°C sous agitation magnétique, durant le temps désiré. Le temps écoulé, le schlenk est plongé dans un bain d'azote liquide afin d'arrêter net la polymérisation. Le réacteur est ensuite ouvert, la solution est diluée dans du THF, puis passée sur colonne d'alumine neutre de manière à éliminer les sels de cuivre. La solution est ensuite concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, précipitée dans l'éthanol à 5°C, puis filtrée sur fritté. Cette opération est renouvelée 2 fois afin

de retirer le tBA résiduel. Le polymère sous forme de poudre blanche est finalement séché sous vide des dernières traces d'éthanol, puis analysé en CES (THF) et RMN.

RMN ^1H (CDCl_3) : δ (ppm): *Bloc PS* ; 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s, CH_2 du squelette), 1 (m, CH_3 amorceur) ; *Bloc PtBA* ; 4,2 (m, CH-Br), 2,3-2,2 (s, CHCOOtBA), 1,7-1,3 (m, CH_2 du squelette et $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

3. Déprotection des fonctions tertio-butyle : PS-*b*-PAA

Les copolymères à blocs amphiphiles PS-*b*-PAA ont été obtenus par hydrolyse acide des précurseurs PS-*b*-PtBA. Pour cela les précurseurs sont solubilisés dans un ballon de dichlorométhane muni d'un barreau aimanté, ensuite le TFA est ajouté (10 équivalents par unité tBA à déprotéger). Le mélange est fermé par un bouchon en verre et agité trois jours à température ambiante. Au fur et à mesure de la déprotection (et selon la composition du copolymère) le polymère précipite. En fin de réaction :

- si le polymère a précipité, il est filtré puis lavé trois fois par du dichlorométhane,
- si le polymère ne précipite pas, la solution est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le mélange est solubilisé dans du THF et la solution est précipitée dans l'eau deux fois. Le polymère est ensuite séché sous vide dynamique, et enfin analysé par RMN.

RMN ^1H (THF_d) : δ (ppm): *Bloc PS* ; 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s, CH_2 du squelette), 1 (m, CH_3 amorceur) ; *Bloc PAA* ; 10,5-9 (large s, COOH), 4,2 (m CH-Br), 2,4 (s, CHCOOtBA), 1,5 (m, CH_2 du squelette).

4. Synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PDMA

La polymérisation du second bloc de DMA a également été réalisée par ATRP. Dans un schlenk préalablement flammé et séché sous vide dynamique et muni d'un barreau aimanté, il convient d'introduire successivement sous flux d'azote :

- n moles de PS-Br
- n_1 moles de DMA
- n moles de CuBr
- n moles de PMDETA ou 2n mole de bipy
- $n_1:3$ moles d'acétone ou de toluène

Le mélange bleu/vert est alors dégazé trois fois par des cycles de congélation/vide dynamique (30 s)/vide statique/décongélation, pour éliminer l'oxygène dissous. Lorsque la solution est

revenue à température ambiante, le schlenk est placé dans un bain thermostaté à 60°C sous agitation magnétique, durant le temps désiré. Le temps écoulé, le schlenk est plongé dans un bain d'azote liquide afin d'arrêter net la polymérisation. Le réacteur est ensuite ouvert, la solution est diluée dans du THF, puis passée sur colonne d'alumine neutre de manière à éliminer les sels de cuivre. La solution est ensuite concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, précipitée dans l'éthanol à 5°C, puis filtrée sur fritté. Cette opération est renouvelée 2 fois afin de retirer le DMA résiduel. Le polymère est finalement séché sous vide des dernières traces d'éthanol, puis analysé en CES (DMF). Cette opération nous montre que nous obtenons une double population avec des chaînes de polystyrène qui n'ont pas amorcé le second bloc. Pour séparer le PS du copolymère nous opérons une précipitation sélective ; le mélange de polymère est solubilisé dans le THF, puis l'on ajoute goutte à goutte de l'éthanol, le PS va précipiter en premier et nous obtiendrons une très bonne séparation. Le copolymère est enfin analysé par RMN.

RMN ^1H (Toluène_d) : δ (ppm): *Bloc PS* ; 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s, CH₂ du squelette), 1 (m, CH₃ amorceur) ; *Bloc PDMA* ; 4,7-4,5 (m, OCH₂), 2,9-2,8 (m, CH₂N), 2,6-2,5 (m, CH₃ des N(CH₃)₂), 2,1-1,6 (m, CH₂ du squelette + CCH₃).

5. Synthèse du précurseur ω -NH₂-polystyrène (PS-NH₂)

La synthèse des macro-amorceurs PS-NH₂ a été réalisée par substitution nucléophile. Dans un ballon (muni d'un barreau aimanté) flammé et séché sous vide dynamique, le PS-Br est solubilisé par du DMF, puis la triéthylamine et enfin le diaminoéthane (10 équivalents par chaîne de PS-Br) sont ajoutés au mélange. Après trois jours de réaction sous agitation à température ambiante, la solution est précipitée dans l'eau puis dans l'éthanol. Le polymère est filtré puis séché sous vide avant d'être analysé par SEC puis par RMN.

RMN ^1H (CDCl₃) : δ (ppm): 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 3,3-3 (large s, 1H, CH(ph)-NH), 2,7-2,5 (m, 2H, CH₂NH₂), 2,4-2,2 (m, 2H, CH₂CH₂NH₂), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s CH₂ du squelette), 1 (m, CH₃ amorceur).

6. Polymérisation des NCA

La polymérisation des blocs polypeptides a été réalisée par ouverture de cycle des NCA tfaLys ou BLG. Les NCA sont pesées en boîte à gants et dissoutes dans du DMF (la quantité de NCA pesée dépend de la taille du bloc polypeptide désiré sachant que le taux de

conversion est de 100% (pour des faibles masses molaires), et de la quantité de macroamorceur). Dans un schlenk (muni d'un barreau aimanté) flammé et séché sous vide dynamique, le PS-NH₂ est introduit sous flux d'azote puis dissous dans le DMF. A cette solution est additionnée sous flux d'azote la solution de NCA sortie de boîte à gants. Le mélange est dégazé puis agité pendant trois jours à température ambiante. A la fin de la réaction, le mélange est précipité dans l'éther de diéyle puis dans l'eau, enfin le polymère est filtré et séché sous vide dynamique. Les copolymères obtenus sont analysés par SEC (DMF ou THF) et RMN.

RMN ¹H ; PS-*b*-PBLG (THF_d + TFA_d) : δ (ppm): *Bloc PS* : 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,7-2,5 (m, 2H, CH₂NH₂), 2,4-2,2 (m, 2H, CH₂CH₂NH₂), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s CH₂ du squelette), 1 (m, CH₃ amorceur) ; *Bloc PBLG* : 8,4-8,1 (large s, NH du squelette), 5 (OCH₂Ph), 4-3,7 (s, CH du squelette), 2,7-1,9 (m, CHCH₂CH₂COO).

RMN ¹H ; PS-*b*-Ptfalys (THF_d + TFA_d) : δ (ppm): *Bloc PS* : 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s CH₂ du squelette), 1 (m, CH₃ amorceur) ; *Bloc Ptfalys* : 8,4-8,1 (large s, NH du squelette et NHCOCF₃), 4-3,7 (s, CH du squelette), 3,2-3 (s, CH₂NHCOCF₃), 2,5-2,3 (s, H/2, CH₂CH₂NHCOCF₃), 1,6-1,1 (m, CH₂CH₂CH₂CH₂NHCOCF₃).

7. Déprotection des blocs polypeptides

La déprotection des blocs polypeptides a été conduite par catalyse basique. Pour cela les précurseurs sont solubilisés dans un ballon de THF muni d'un barreau aimanté, ensuite de l'hydroxyde de potassium est ajouté (5 équivalents par unité peptidique). Le mélange est fermé par un bouchon en verre et agité trois jours à température ambiante. En fin de réaction, le polymère est précipité dans l'eau ou dans l'heptane deux fois. Le polymère est ensuite séché sous vide dynamique, et enfin analysé en RMN.

RMN ¹H ; PS-*b*-PGA (THF_d + D₂O + TFA_d) : δ (ppm): *Bloc PS* : 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,7-2,5 (m, 2H, CH₂NH₂), 2,4-2,2 (m, 2H, CH₂CH₂NH₂), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s CH₂ du squelette), 1 (m, CH₃ amorceur) ; *Bloc PGA* : 8,4-8,1 (large s, NH du squelette), 4,3 (s, CH du squelette), 2,2 (s, CH₂CH₂COOH), 1,9-1,5 (m, CH₂COOH).

RMN ¹H ; PS-*b*-PLys (THF_d + D₂O + TFA_d) : δ (ppm): *Bloc PS* : 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,1-1,7 (large s, CH du squelette), 1,7-1,3 (large s CH₂ du squelette), 1 (m, CH₃ amorceur) ; *Bloc PLys* : 8,4-8,1 (large s, NH du squelette et NH₂), 4-3,7 (s, CH du squelette), 3-2,8 (s, CH₂NH₂), 1,6-1,1 (m, CH₂CH₂CH₂CH₂NH₂).

8. Techniques d'analyses

a. CES

Les analyses ont été réalisées à température ambiante dans le THF avec un débit de 1 ml/min, ou dans le DMF contenant 1g/L de LiBr. Le système d'analyse comporte deux

Chapitre VI : Partie expérimentale

colonnes de PSS (8×300 mm, 5 μm), un détecteur par réfractométrie différentielle (*VARIAN RI-4*), un détecteur d'absorption UV à 254 nm (*JASCO 875* puis *Spectrum Studies UV 150*) et une pompe *WATERS de type 880-PU*. Le dispositif est calibré à l'aide de standard de polystyrène linéaire. Dans le cas des copolymères, les masses obtenues ne sont donc pas des valeurs absolues mais des quantités relatives. Nous pouvons cependant déterminer la dispersité I_p , appelé aussi indice de polymolécularité, égal au rapport de la masse molaire moyenne en poids sur la masse molaire moyenne en nombre : $I_p = M_w/M_n$.

b. RMN

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H) a été réalisée généralement à 400MHz sur un appareil *BRUKER AC400* et à température ambiante. Dans tous les cas, les solutions de concentration de l'ordre de 50mg/ml ont été placées dans des tubes de 5mm de diamètre.

c. Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

Le principe de cette analyse consiste à déterminer le flux de chaleur émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Dans notre cas on mesure un ΔT puis connaissant la résistance du disque thermoélectrique on en déduit ΔQ ($\Delta Q = \Delta T/R$). Les courbes d'analyses, ou thermogrammes, sont réalisées à partir d'un appareil DSC Q100 de TA Instrument muni d'un système de refroidissement à l'azote liquide permettant d'atteindre une température de $-150^\circ C$ sous balayage constant d'hélium. L'analyse nous permet ainsi de mesurer la température de transition vitreuse ainsi que la LCST des échantillons (à l'aide de capsules vissées hermétiques permettant des mesures dans l'eau).

Pour déterminer la T_g des copolymères et des mélanges, les conditions d'analyses standard utilisées sont :

- une augmentation de la température de $5^\circ C/min$ de $20^\circ C$ à $150^\circ C$,
- un isotherme de 10min,
- une diminution de la température de $10^\circ C/min$ de $150^\circ C$ à $20^\circ C$,
- une deuxième augmentation de la température de $5^\circ C/min$ de $20^\circ C$ à $150^\circ C$.

Pour déterminer la LCST (dans de l'eau à pH=12) du PS-*b*-PDMA, les conditions d'analyses standard utilisées sont :

- un équilibre à $5^\circ C$,
- une modulation de $\pm 0,5^\circ C$ toutes les 50 secondes,

- un isotherme pendant 5 minutes,
- une augmentation de la température de 2°C/min de 5°C à 60°C,
- un isotherme pendant 5 minutes,
- une diminution de la température de 2°C/min de 60°C à 5°C.

II. Elaboration et caractérisation des films

A. Préparation des films

Les films minces de mélange PS/copolymère à blocs sont préparés par solubilisation complète dans un solvant ou un mélange de solvant (voir Tableau VI-1) à des concentrations massiques variant de 0,5% à 12%. Les matrices de PS ont une masse molaire allant de 6000g/mol à 600 000g/mol et ont été synthétisées par polymérisation anionique par l'équipe d'Alain Deffieux au laboratoire.

Système	Solvant
PS- <i>b</i> -PAA	THF
PS- <i>b</i> -PGA (court bloc de PGA)	THF
PS- <i>b</i> -PGA (long bloc de PGA)	THF + TFA + H ₂ O
PS- <i>b</i> -DMA	Toluène

Tableau VI-1 : Les systèmes étudiés et leur solvant de solubilisation avant spin-coating.

Ces solutions sont déposées sur support de silice (« wafers »). Ces wafers sont préalablement nettoyés au THF, puis traités dans une solution « piranha » (H₂O₂/H₂SO₄) chauffée à 50°C pendant 30 minutes. Les supports sont ensuite rincés à l'éthanol et immédiatement utilisés ou conservés dans du toluène.

La réalisation des films se fait par spin-coating à diverses vitesses de rotation. Le spin-coating est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la réalisation de films polymère d'épaisseur et de rugosité contrôlées. Le procédé décrit sur la figure VI-1 commence par le dépôt de la solution polymère sur le support de silice. L'amincissement du dépôt se fait avec l'éjection du liquide en excès sous l'action de la force centrifuge. L'épaisseur déposée est fonction de la vitesse de rotation et de la viscosité. L'appareil utilisé est un G3P-8 Desk-Top Precision Spin Coater (*Specialty Coating Systems*, Indianapolis).

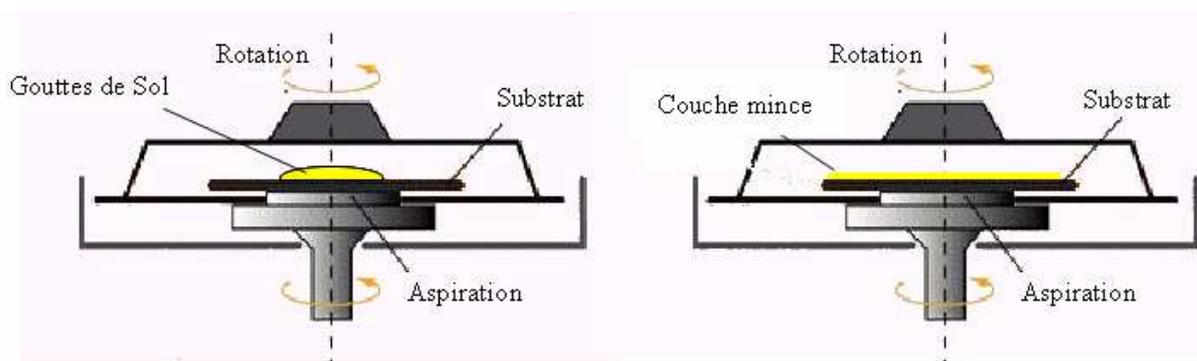


Figure VI-1 : Principe du spin-coating.

Les films sont ensuite analysés tels quels pour les échantillons sans traitement, ou subissent un recuit dans différents environnements. Les traitements en atmosphère sèche sont généralement fait à 95°C dans une étuve. Les traitements en atmosphère humide n'excédant pas 95°C sont réalisés dans une enceinte fermée de type « cocotte minute », ceux à 130°C sont réalisés dans un réacteur autoclave. Après traitement, les échantillons sont rapidement refroidis, puis séchés sous vide à température ambiante.

B. Immobilisation des particules magnétiques

Un mélange contenant PS($M_n=74\ 000\text{g/mol}$)/PS₃₆-*b*-PAA₃₃ (80/20 massique) a été solubilisé dans le THF (10mg/mL). La solution a ensuite été déposée par spin-coating sur un support de silice, et le film a été recuit à 90°C pendant 4 jours en atmosphère humide. Les groupements acide carboxylique ainsi révélés à la surface ont été utilisés pour réagir chimiquement avec les particules magnétiques fonctionnalisées par des amines. Ces particules ont été synthétisées par Ademtech S.A., elles sont constituées de gouttelettes d'un ferro-fluide organique recouvert d'une couche de polymère thermoplastique fonctionnalisée avec des groupements amine primaire (concentration des groupements amine 120 $\mu\text{mol/g}$). Les particules sont monodisperses et d'une taille de 200nm. Pour la réaction d'immobilisation, les films ont été immergés dans 20mL d'une solution aqueuse à pH=7 dans laquelle un large excès de carbodiimide (CMTS) a été préalablement ajouté afin d'activer les fonctions acide carboxylique. Ensuite 0,2mL de la solution concentrée de particules (1% massique) est additionnée au milieu réactionnel. La réaction a lieu sous légère agitation mécanique, pendant une nuit, en présence d'un aimant (8mT, placé sous le réacteur) ou non (Figure VI-2). Les films sont enfin rincés abondamment à l'eau distillée à pH=7 puis pH=3.

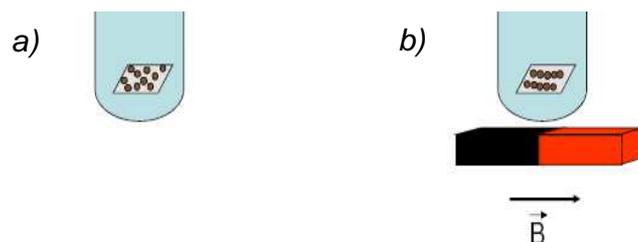


Figure VI-2 : Protocole mis en place pour l'immobilisation des particules magnétiques ; (a) sans champ magnétique ; (b) avec champ magnétique.

C. Caractérisation des films

1. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface, fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Les points forts de l'ellipsométrie résident dans son caractère non destructif d'une part et dans sa large gamme de mesure d'épaisseur (du nanomètre jusqu'à quelques micromètres) d'autre part. Les expériences ont été réalisées au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux en collaboration avec le Dr Giermanska. Un ellipsomètre imageur modèle Ellipsometry System EP3 du constructeur Nanofilm Surface Analysis a été utilisé aux longueurs d'onde 532 et 635nm, pour un balayage d'angles d'incidence de 68° à 70° tous les 0,5°. Un model multicouche substrat de silice/silice oxydée/polymère/air a été configuré avec une couche de silice oxydée déterminée à 3nm d'épaisseur par mesure d'un film « blanc » (sans couche de polymère). L'indice de réfraction du polystyrène est calculé en fonction de la longueur d'onde grâce à la relation de dispersion de Cauchy¹ :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

Avec λ la longueur d'onde en micromètre, $A=1,5725$, $B=0,0031080$ et $C=0,00034779$.

2. Méthode de la goutte déposée

Cette méthode consiste à déposer une goutte de liquide (dans la plupart des cas de l'eau) sur la surface du matériau. La mouillabilité de la surface est alors caractérisée par l'angle de contact formé par la surface solide et la tangente à la surface liquide au point de raccordement. Par convention, on mesure cet angle à l'intérieur du liquide (figure III-5). Le

volume de la goutte déposée doit être tel que les effets de mouillage soient prédominants par rapport à ceux dus à la gravité.

L'angle de contact entre les surfaces et une goutte d'eau de 2 ou 3 μl a été déterminé grâce à un goniomètre *Krüss DSA100* (Hambourg, Germany) à température ambiante. Les mesures ont été répétées cinq fois chacune pour s'assurer de la validité des résultats. Une caméra capture les images pour déterminer les angles de contacts. Pour la détermination de l'énergie de surface nous utilisons la méthode de Owen-Wendt-Rabel-Kaelble à partir d'angles de contact mesurés entre la surface et des gouttes d'eau, de tétrabromo éthane, et d'éthylène glycol.

3. Balance de Whilhelmy

Les mesures d'énergie libre de surface ont été effectuées grâce à une balance de Whilhelmy 3S (Surface Science Study) de chez GBX Instrument. Les mélanges PS/PS-*b*-PDMA sont déposés par « casting » sur les deux faces d'un support en verre ultra fin. Pendant la mesure, ils sont plongés dans de l'eau à pH=9 (à 20 et 60°C) et les variations de masses sont mesurées pour une profondeur maximale d'immersion de 3mm.

4. XPS

La composition de surface des films est déterminée par Spectroscopie des photo-électrons induits par rayons X. L'échantillon est bombardé aux rayons X afin d'exciter les atomes de l'échantillon et de libérer des électrons issus des différents niveaux énergétiques atomiques. Les électrons émis ont généralement une énergie faible et sont fortement absorbés. Ceux qui arrivent à la surface avec une énergie suffisante ne proviennent donc que d'une couche superficielle. Ces électrons sont collectés, analysés puis classés en fonction de leur « identité ». L'information importante qu'ils contiennent est l'énergie de liaison qu'ils avaient avant de quitter l'atome. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné. L'XPS permet une analyse quantitative des informations chimiques, mais elle ne détecte pas l'hydrogène et l'hélium qui n'ont pas de niveau de cœur.

Cet appareillage est disponible à l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB) sous la tutelle de Christine Labrugère. Les analyses sont réalisées sur un appareil *ESCALAB 220i-XL* du constructeur VG (Netherlands). Les films sur support de silice

de dimension (5mmx5mm), et les particules sur support d'indium, sont introduits dans une chambre sous ultra-vide ($P=10^{-8}$ Pa). Une source non-monochromatisé MgK α (1253,6 eV) a été utilisée avec une puissance de 100W et un angle d'incidence de 45° par rapport à l'échantillon. La zone analysée est d'environ 250 microns de diamètre et les photoélectrons sont récupérés suivant la normale à l'échantillon. Les spectres hautes résolutions sont obtenus grâce au programme AVANTAGE de ThermoFisher Scientific. Les profils de profondeur sont analysés grâce à un décapage à l'argon, dont la vitesse est estimée à $1\text{\AA}/\text{s}$ pour une référence d'Ag/silice.

5. Méthode du Bleu de Méthylène

Afin de déterminer le nombre de fonctions acide carboxylique en surface, les films sur support de silice sont plongés dans une solution tampon à pH=7 de bleu de méthylène de concentration 10^{-3} M. Après 1 heure d'immersion, les films sont rincés dans un bain d'eau distillée à pH=7 puis trempés 30 min dans un autre bain de même composition. Enfin, le relargage du BM se fait dans 3mL d'eau à pH=3. Ensuite cette quantité de BM est estimée par spectroscopie d'absorption UV. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour cette étude est un Cary 3E de Varian. Les mesures ont été réalisées dans une cuve d'épaisseur 1cm remplie avec 3mL de solution. Les spectres sont enregistrés pour un balayage des longueurs d'onde de 400 à 800nm.

6. AFM

La microscopie à force atomique fait partie de la famille des microscopes à sonde locale. Pour l'AFM, la sonde est une pointe métallique et l'image est obtenue par détection des forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Les expériences ont été réalisées dans l'air avec un microscope *Nanoscope IIIa* opérant en mode « tapping » en collaboration avec Emmanuel Ibarboure (LCPO). Ce mode repose sur la vibration du bras de levier (supportant la pointe) à sa propre fréquence de vibration. Lorsque la pointe interagit avec la surface, les forces répulsives entraînent une modification de la fréquence de résonance et une diminution de son amplitude. Le mode tapping permet d'obtenir deux images :

- l'une en topographie, à chaque déplacement dans le plan du support, le piézoélectrique placé sous l'échantillon corrige la hauteur de la surface pour maintenir l'amplitude de l'oscillation de la pointe constante. L'image est donc formée à partir de la

rugosité, mesurée perpendiculairement par rapport au plan de la surface et exprimée en nanomètre.

- L'autre en contraste de phase, elle est formée à partir du retard de phase qui s'établit entre le déplacement sinusoïdal imposé par le piézoélectrique et les oscillations du bras de levier. Celles-ci dépendent du matériau étudié et des interactions surface/pointe. L'échelle du contraste correspond ici à un angle de déphasage en degré.

La résolution horizontale dépend uniquement de la dimension de l'extrémité de la pointe qui peut atteindre quelques dizaines de nanomètres. Les pointes utilisées sont en silicone avec une constante de raideur de 42N/m, une fréquence de résonance de 285 kHz, et un rayon de courbure de 8 à 10nm. La résolution verticale est quant à elle de l'ordre de l'Angström. Les images de topographie et de phase sont toutes deux enregistrées avec une résolution de 512*512 pixels.

7. AFM en milieu liquide

L'AFM en milieu liquide fonctionne sur le même principe que l'AFM mais dans une cellule imperméable dans laquelle l'échantillon et le liquide sont introduits. Les courbes de forces AFM ont été mesurées au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux en collaboration avec le Dr Carlos Drummond, en utilisant le *NanoScope IIIa Multimode (Digital Instruments)*. La solution est contenue dans une cellule standard reliée à la surface à analyser par un joint en silicone, la cellule et le joint sont préalablement rincés avec de l'éthanol et de l'eau distillée puis séchés par un flux d'azote gazeux filtré. Les expériences ont été menées à température ambiante (22°C). De l'eau millipore ayant une conductivité de 18Mcm⁻¹ a été utilisée pour la préparation des solutions. Le pH de la phase aqueuse a été ajusté par addition de petites quantités de NaOH (*Prolabo, France*) ou d'acide nitrique (*Sigma-Aldrich*). Aucun sel n'ayant été ajouté, la force ionique n'a pas été contrôlée. Les pointes de Si₃N₄ (Veeco, CA, constante de raideur du bras de levier 0.12 N/m et rayon de la pointe de 50nm) ont été irradiées par UV pendant 30 minutes avant leur utilisation. Les mesures de force ont été réalisées avec une oscillation du bras de levier de 1µm d'amplitude et de 1,5Hz de fréquence.

8. Diffusion des rayons X aux petits angles

Les expériences de diffusion des rayons X ont été effectuées au CRPP en collaboration avec le Dr Toquer sur un appareil *Nanostar SAXS System (Bruker)* équipé d'une source de rayons X Cu-K (longueur d'onde = 1,54Å). Le tube en céramique est analysé par un générateur Kristalloflex K760 travaillant à 40kV et 35mA. Les intensités diffusées sont collectées sur un détecteur bidimensionnel Hightstar de SIEMENS. La distance entre l'échantillon et le détecteur peut être réglée à 23 cm ou 106 cm suivant le domaine de q ($= (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$) que l'on veut explorer.

III. Synthèse et caractérisation des particules

A. Polymérisation par précipitation

Les particules de polystyrène réticulées sont synthétisées par polymérisation par précipitation. Le styrène et le divinylbenzène (DVB, Aldrich, 80% mélange d'isomères) sont filtrés à travers une colonne d'alumine pour séparer le monomère du stabilisant. l'azobisisobutyronitrile (AIBN) est recristallisé dans du méthanol puis séché sous vide et finalement conservé à 5°C. L'acétonitrile (ACN) et le toluène sont utilisés sans purification préalable. Les deux monomères (0,79mL de chaque pour un taux de réticulation visé de 40%) sont solubilisés dans 30mL d'un mélange de solvant ACN/toluène (95/5 en volume). Ensuite le copolymère à blocs est ajouté à la solution (51mg pour un taux d'incorporation visé de 10% voir partie IV). Enfin, l'AIBN (72mg) est additionné et la solution finale est dégazée par bullage d'azote. La polymérisation a lieu à 85°C pendant 4 heures, sous agitation mécanique (Figure VI-3).



Figure IV-3 : Montage de la polymérisation par précipitation

A la fin de la réaction, les particules sont filtrées et lavées deux fois à l'ACN et au THF pour éliminer les monomères résiduels et les copolymères à blocs éventuellement adsorbés. Les particules sont ensuite caractérisées telles quelles ou traitées :

- en atmosphère hydrophile, dispersées dans l'eau chaude à 90°C pendant 2jrs,
- en environnement hydrophobe, dispersées dans le toluène à température ambiante pendant 2jrs, ou à l'air dans une étuve à 100°C pendant 2jrs.

B. Caractérisation des particules

1. Microscope optique

Les photographies de microscopie optique sont obtenues grâce à un microscope *Axioskop 40 Zeiss*. En ce qui concerne la préparation de l'échantillon, les particules sont dispersées dans du THF et une goutte de cette solution est déposée sur une fine plaque de verre.

2. Microscope électronique à balayage

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon, produisant une émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. L'imagerie MEB est majoritairement effectuée à partir des électrons secondaires en raison de la qualité de l'image obtenue. Les électrons secondaires sont émis par les atomes occupant la surface de l'échantillon. Ces électrons seront plus facilement émis par les reliefs, donnant naissance à des zones lumineuses, alors que les creux apparaîtront plus sombres. Si l'échantillon n'émet pas suffisamment d'électrons secondaires, ou s'il n'est pas conducteur, une métallisation de surface doit être envisagée.

La taille et la morphologie des particules sont analysées par microscopie électronique à balayage grâce à un appareil JEOL JSM-5200. Les particules sont dispersées dans le THF puis une goutte est déposée sur le plot MEB. Après évaporation complète, l'échantillon est métallisé par de l'or et enfin placé sous vide pour l'observation.

3. Spectroscopie IR

La composition des particules a été déterminée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil *Tensor27* de *Bruker* ayant une gamme spectrale de 650 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont des pastilles KBr contenant 1% en masse des particules concernées, les analyses sont réalisées à température ambiante.

4. Mesure du potentiel ζ

Quand un champ électrique est appliqué à travers un électrolyte, les particules chargées qui sont en suspension ou en dispersion dans cet électrolyte sont attirées vers l'électrode qui est chargée dans le signe opposé. La mesure du potentiel zéta découle de la détermination de la mobilité de ces particules. La charge en surface des particules a été déterminée par mesure du potentiel zéta, à l'aide d'un appareil Zetasizer3000 (Malvern Instruments). La concentration des échantillons était de 1mg/mL et le pH de 2 à 12.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :

1. Ma, X.; Lu, J. Q.; Brock, R. S.; Jacobs, K. M.; Yang, P.; Hu, X. H. *Physics in Medicine and Biology* **2003**, 48, (24), 4165-4172

CONCLUSION

La stratégie que nous avons proposée a permis l'obtention de matériaux qui présentent des surfaces fonctionnelles, décorées de groupements capables d'apporter des comportements pluriels. C'est la nature même de l'architecture polymère qui est la clé de voute de cette stratégie. En effet, des processus contrôlés de polymérisation ont permis l'obtention de copolymères à blocs somme toute classiques. Ceux-ci ont déjà fait l'objet de nombreuses études et l'originalité de notre approche ne réside pas dans la synthèse mais plutôt dans la manipulation de ces objets. Sur la base d'une lecture exhaustive de l'état de l'art, nous avons choisi d'étudier la propriété de mélanges de polymères et de copolymères à se réorganiser sous l'action de traitements physiques qui imposent des conditions de températures et d'humidité contrôlées. Les caractéristiques thermodynamiques (mouillabilité par l'eau), structurales (composition chimique de l'extrême surface) ou topographiques (structurations à l'échelle locale) ont été corrélées à la fois à la composition molaire des mélanges mais également aux caractéristiques macromoléculaires des copolymères à blocs et aux conditions expérimentales de traitement des matériaux.

Nous avons réalisé, dans un premier temps, la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles par la combinaison de l'ATRP, de la modification chimique des extrémités de chaîne et de la polymérisation par ouverture de cycle, en particulier celle des NCA. Ces copolymères sont tous constitués d'un bloc de PS, qui sert de compatibilisant avec la matrice de même nature, et d'un bloc hydrophile qui apporte la fonctionnalité de la surface. Trois familles de copolymères ont été synthétisées pour accéder à divers comportements superficiels : PS-*b*-PAA, PS-*b*-Polypeptides (PS-*b*-PGA et PS-*b*-PLys) et PS-*b*-PDMA. Nous sommes parvenus, grâce à des protocoles bien maîtrisés et issus de l'expérience du laboratoire, à préparer des polymères très faiblement distribués et de masses molaires contrôlées. Seule la polymérisation des blocs de PDMA à partir de macromonomères de PS a posé quelques problèmes qui ont pu être contournés par des purifications.

Ces copolymères à blocs ont ensuite été mélangés avec des matrices de PS en utilisant un solvant commun et des films d'épaisseur supérieure à 200nm ont été réalisés par spin-coating. Ceux-ci, traités dans différentes atmosphères, ont été le siège de phénomènes

spontanés de ségrégation superficielle et les nombreuses caractérisations ont prouvé que les chaînes de copolymère sont capables de migrer afin de réduire l'énergie libre de surface. Ceci induit une orientation du bloc hydrophile vers l'extrême surface si le traitement thermique se produit en environnement humide ou, au contraire, une orientation vers le volume du film dans le cas où le traitement thermique se produit en environnement sec. Des paramètres tels que la masse molaire ou la composition du copolymère, la masse molaire de la matrice ou l'environnement dans lequel le traitement thermique est effectué, ont été identifiés comme autant de facteurs critiques pour le processus de ségrégation. La migration des différents copolymères donne ainsi accès à des surfaces qui peuvent être polaires ou non, sensibles au pH et à la température, notamment dans le cas du PDMA.

Ces résultats, particulièrement encourageants, ouvrent la voie à d'autres études : le large choix de structures copolymères à blocs, la capacité de jouer sur des paramètres à la fois moléculaires et techniques, permettent d'envisager de nombreuses autres fonctionnalités et par voie de conséquence, des applications diverses. L'amélioration du pouvoir adhésif, la modulation des paramètres thermodynamiques, la sensibilité des surfaces au pH ou à la température permettent d'imaginer la création de surfaces capables de mieux interagir avec le milieu vivant, pour développer la culture cellulaire ou le relargage en surface de principes actifs.

De plus, il est possible d'adapter cette méthode à d'autres polymères, notamment les polymères de commodité dont les propriétés pourront ainsi être améliorées. Le système « idéal » serait celui pour lequel la réorganisation en surface serait très rapide et maintenues quelles que soient les conditions auxquelles seraient exposés les films polymères. Il reste également à explorer tous les systèmes qui possèdent des architectures ramifiées et fonctionnelles pour jouer à la fois avec les paramètres enthalpiques et entropiques.

Nous avons également transposé la méthodologie appliquée aux films de polymère à des particules de PS réticulés : celles-ci ont été élaborées par polymérisation par précipitation en incorporant des copolymères à blocs. La ségrégation du copolymère à la surface se fait par contact des particules dispersées dans l'eau à 90°C. Cette méthode de fonctionnalisation est intéressante car elle permet de contrôler la densité et la nature des groupements créés à la surface des particules. Pour les systèmes bien choisis, cette technique permet d'obtenir des particules dont le comportement hydrophile-hydrophobe peut être modulé par l'environnement du traitement thermique et qui peuvent être sensibles au pH et à la température.

En perspective, il serait intéressant d'essayer d'incorporer simultanément deux types de copolymère dans les particules, il serait alors possible de créer par exemple des particules chargées négativement à pH basique et positivement à pH acide (en incorporant par exemple le PS-*b*-PDMA et le PS-*b*-PAA), ou des particules hydrophiles après un traitement thermique dans l'eau et super-hydrophobes après un traitement hydrophobe (en incorporant un PS-*b*-PAA et un PS-*b*-Polymère fluoré).

Enfin, nous avons également démontré qu'il est possible, par la nature même des mélanges et par les conditions de traitement, de gouverner la structuration des polymères en surface à de toutes petites échelles. Une double organisation a été révélée mettant en jeu des structures de type « oignons » (domaines cycliques de lamelles PS-*b*-PGA) dans une matrice de PS. La reconstruction superficielle de ces domaines durant un recuit en atmosphère humide entraîne un changement de morphologie interne. Dans ce cas, la ségrégation superficielle n'est pas responsable de cette transition, provoquée plutôt par le changement de structure secondaire du bloc polypeptide. Ce type de surface pourrait trouver des applications dans le domaine de l'adhésion cellulaire par reconnaissance de plots riches en séquences polypeptidiques.

Liste des publications

Articles déjà parus :

1. Bousquet, A.; Pannier, G.; Ibarboure, E.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez J. Control of the surface properties in polymer blends, *J. Adhesion*, 83(4), 335, **2007**.
2. Bousquet, A.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J. Structured assemblies of ferromagnetic particles through covalent immobilization on functionalized polymer surfaces obtained by surface segregation, *Langmuir*, 23 , 6879, **2007**.
3. Bousquet, A.; Perrier-Cornet, R.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Papon, E.; Heroguez, V.; Rodriguez-Hernandez, J. Functional pH-responsive polystyrene microspheres prepared by surface segregation of diblock copolymers, *Macromolecules* 40, 9549-9554, **2007**.
4. Bousquet, A.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Drummond, C.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J. Design of stimuli-responsive surfaces prepared by surface segregation of polypeptide-b-polystyrene diblock copolymers, *Macromolecules* 41, 1053-1056, **2008**.
5. Bousquet, A.; Perrier-Cornet, R.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Papon, E.; Heroguez, V.; Rodriguez-Hernandez, J. Design of Polypeptide-Functionalized Polystyrene Microspheres, *Biomacromolecules* , 9, (7), 1811-1817, **2008**.
6. Ibarboure, E.; Bousquet, A.; Toquer, G.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J.; Tunable Hierarchical Assembly on Polymer Surfaces : Combining Microphase and Macrophase Separation in Copolymer/Homopolymer Blends, *Langmuir* 24, 13, 6391-6394, **2008**.

Articles en preparation :

7. Bousquet, A.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Drummond, C.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J. pH and thermosensitives polymer surfaces, **2008**, in prep
8. Bousquet, A.; Ibarboure, E.; Labrugère, C.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J. pH and thermosensitives polymer particles, **2008**, in prep

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier messieurs Yves Gnanou et Henri Cramail pour m'avoir accueilli dans le laboratoire dont ils avaient la direction. Henri Cramail qui, en plus, m'a donné le goût de la chimie des polymères lors d'une série de cours introductifs à cette science en 2^{ème} année de DEUG. Je le remercie également d'avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse.

Je remercie messieurs Jean-Jacques Robin et Yves Grohens d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse, leurs critiques ont permis à ce travail d'être amélioré. Merci à messieurs Emmanuel Beyou et Philippe Richetti d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail, leurs remarques pertinentes ont enrichi le débat tenu lors de la soutenance.

Je remercie les collaborateurs qui ont apporté à ce travail une vision différente et ont permis d'élargir le champ des investigations autour de ce sujet : Christine Labrugère, Carlos Drummond, Jhoanna Giermanska, Marie-Christine Durrieu, Valérie Héroguez (merci pour tout), Sandra Munoz-Bonilla (mi amiga). Je remercie aussi les stagiaires avec lesquels j'ai eu la chance de travailler : Baggie, Val, Fabinha lilo, Nico et Max.

Je souhaite ensuite remercier Eric Papon, Juan Rodriguez-Hernandez et Emmanuel Ibarboue. Eric m'a accueilli au sein de son équipe et a été très présent notamment durant la rédaction du manuscrit, sa bonne humeur a rendu cette collaboration très agréable. Juan a été l'encadrant rêvé de tout doctorant, très présent, brillant, très sympathique, honnête, franc, modeste, un gars génial quoi ! Manu a, par ses idées et ses compétences techniques, énormément apporté à ce travail, et travailler avec lui pendant ces trois ans a été un vrai bonheur, dommage qu'il ait gâché la moitié des passes décisives que je lui ai délivrées...

Je remercie tous ceux qui travaillent au laboratoire, permanents et non permanents, pour avoir rendu ces années très agréables :

- la vieille garde : damien, mattieu L., romain, geraldine, jérôme, etc...ont rendu par leur gentillesse mon intégration très facile,
- ceux de mon année (du très très lourd) : willy, mat, flu, julien, platoche, jérôme, tant de moments partagés dont je me rappellerai toujours.
- les petits jeunes (pour ne pas dire les bizus) : qui ont la lourde tâche de préserver la bonne ambiance régnant au laboratoire, s'ils ont besoin de conseils, ils iront voir Maître Guidolin. Je ne citerai pas vos noms car vous êtes trop nombreux mais sachez que je vous apprécie tous personnellement.

Je remercie le bambino et l'USF pour tous les moments de bonheurs partagés durant tant d'années et qui me permettent de m'échapper de la chimie de temps en temps.

Enfin je remercie tout ceux que j'ai oublié de remercier (les zunz et les pyrénéens par exemple), vous avez vraiment été géniaux, ne changez rien.

Merci à ma famille pour ...eh be pour absolument tout : M'man, P'pa, Cam et les autres

A mon hélène, « moi j'ai trouvé le rire d'une reine et moi je l'ai gardé » *GB*

Résumé

Nous avons étudié l'utilisation du phénomène de ségrégation de surface afin de fonctionnaliser des matériaux polystyrène (PS). L'incorporation d'un additif copolymère à blocs est réalisée dans une matrice d'homopolymère de polystyrène sous forme de film ou de particule. Quand les mélanges sont recuits dans un environnement humide le copolymère amphiphile migre à la surface pour réduire la tension de surface du matériau. Nous avons synthétisé au laboratoire trois copolymères à blocs de nature chimique différente: le PS-*b*-PAA (polyacide acrylique), le PS-*b*-PGA (polyacide glutamique) et le PS-*b*-PDMA (polyméthacrylate de diméthylaminoéthyle). Ces copolymères nous permettent d'accéder à des comportements superficiels variés. Les films sont réalisés par spin-coating et les particules par polymérisation par précipitation. Ces matériaux sont ensuite caractérisés par mesure de l'angle de contact, par XPS, AFM, etc..., afin de déterminer leur fonctionnalité et leur structuration en surface.

Mots-clés

Fonctionnalisation de surface ; ségrégation de surface ; surface polymère ; copolymère à blocs ; polymère amphiphile ; surface pH-sensible ; surface thermosensible.

Abstract

We describe the use of surface segregation to functionalize the surface of polymeric materials. The incorporation of an additive (amphiphilic block copolymer) in a homopolymer host initially leads to its homogeneous distribution within the matrix. When annealed, directed by the decrease of the surface free energy, the surface is enriched on the additive. In our laboratory, polystyrene thin films and particles were functionalized by following this approach. We employed amphiphilic block copolymers composed of one PS block to compatibilize with the homopolymer matrix, and a second block which will bring the desired function at the surface. Thus, PS-*b*-poly(acrylic acid), PS-*b*-poly(L-glutamic acid) or PS-*b*-poly(L-Lysine) afford pH sensitivity and PS-*b*-poly(dimethylaminoethyl methacrylate) gives pH and thermo sensitivity. Contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, zeta potential measurement or scanning electron microscopy were carried out to characterize the materials and their responsive behavior.