



HAL
open science

**GREFFAGE DE FILMS ORGANIQUES PAR
POLYMERISATION RADICALAIRE
ÉLECTRO-AMORCEE EN MILIEU AQUEUX
DISPERSE**

Lorraine Tessier

► **To cite this version:**

Lorraine Tessier. GREFFAGE DE FILMS ORGANIQUES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE ÉLECTRO-AMORCEE EN MILIEU AQUEUX DISPERSE. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00462948

HAL Id: tel-00462948

<https://theses.hal.science/tel-00462948>

Submitted on 10 Mar 2010

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

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

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre & Marie Curie



Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par **Lorraine TESSIER**

Ingénieur ENSCP

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre & Marie Curie

**GREFFAGE DE FILMS ORGANIQUES PAR
POLYMERISATION RADICALAIRE ELECTRO-AMORCEE
EN MILIEU AQUEUX DISPERSÉ**

Soutenue le **Vendredi 16 Octobre 2009** devant le jury composé de :

M. Jean-Christophe LACROIX	Professeur, <i>Université Paris Diderot</i>	Rapporteur
M. Éric PAPON	Professeur, <i>Université de Bordeaux 1</i>	Rapporteur
M. Jean PINSON	Professeur Emérite, <i>Université Paris Diderot</i>	Examineur
M. Dominique HOURDET	Professeur, <i>Université Pierre & Marie Curie</i>	Examineur
Mme Bernadette CHARLEUX	Professeur, <i>Université Pierre & Marie Curie</i>	Directrice de Thèse
M. Guy DENIAU	Docteur, <i>CEA Saclay</i>	Encadrant

*A Charly,
A Delphine et Maman,
pour tout et bien plus encore*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (LCSI) du Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCSI), au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Saclay.

Je tiens tout d'abord à remercier **Serge Palacin** pour m'avoir accueillie au sein de son unité et pour m'avoir donné les moyens de travailler tout en me laissant présenter mes résultats. Qu'il soit également chaleureusement remercié pour avoir accepté de relire et corriger mon manuscrit pendant les mois de juillet et août en y apportant ses commentaires toujours pertinents. Merci Serge d'avoir suivi mon travail et participé à la rédaction de mon article.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers les Professeur **Jean-Christophe Lacroix** et **Eric Papon** qui, malgré leurs lourdes responsabilités, m'ont fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je les remercie humblement d'avoir consenti avec patience à la lecture attentive et critique de ces trois cents pages !

Je suis également très honorée que les professeurs **Jean Pinson** et **Dominique Hourdet** aient respectivement accepté de participer à ce jury et de le présider.

Je souhaite remercier tout particulièrement le professeur **Bernadette Charleux** pour avoir accepté de diriger ces trois années de thèse. Un immense merci pour t'être autant investie dans ce sujet, qui de prime abord ne rentrait pas directement dans ton champ de recherche. Tu as toujours répondu présente aux réunions, tu as suivi avec attention tous mes résultats, mes participations aux congrès, tu as relu et corrigé avec rapidité et efficacité toute la thèse, malgré les embûches : déménagement, déplacements, distance, ... Tout simplement, un grand merci.

Tout naturellement, mes remerciements les plus sincères vont à **Guy Deniau**. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude qu'il m'est particulièrement difficile de condenser en quelques lignes... Je te remercie pour ton soutien continu pendant ces trois années, pour avoir cru en moi, pour m'avoir mise en avant, pour m'avoir poussée à présenter mes résultats dans des congrès. Je n'oublierai rien : les discussions dans mon bureau, ta bonne humeur matinale, ton optimisme, tes histoires et tes aventures, tes expressions les plus rigolotes. C'est bien le diable si je n'en retiens pas quelques unes... Merci Guy de m'avoir convaincue de venir faire ma thèse au LCSI !

Cette thèse est l'aboutissement d'un travail d'équipe et ces trois années n'auraient pas été ce qu'elles ont été sans les nombreuses personnes qui ont collaboré à ce travail et qui ont contribué de près ou de loin, à le rendre agréable et enrichissant. Aussi, je souhaite remercier toutes les personnes qui sont intervenues de manière directe ou non pendant ce travail et plus particulièrement ceux qui m'ont soutenue et encouragée au laboratoire et en dehors.

- Je souhaite tout d'abord exprimer le grand plaisir qui a été le mien de discuter avec **Bruno Jusselme** pendant nos pauses, que ce soit en sciences ou non. Notre arrivée ensemble en 2006 et nos bureaux l'un en face de l'autre nous ont rapprochés. Je n'oublierai pas nos discussions et les rires que nous avons pu avoir. Au-delà de ça, un grand merci pour ton implication dans mon sujet, ton aide continue, que ce soit au labo ou pour l'avancée de mon travail, et ton soutien moral sans relâche les derniers mois. Plus officiellement, merci pour les quelques échantillons que tu as passé pour moi en RMN...

- Je remercie **Pascale Jégou** pour les nombreuses analyses XPS qu'elle m'a accordées et les réflexions qu'elle y a associées. Pascale, tu as souvent privilégié mes échantillons et tu m'as souvent

proposé des analyses supplémentaires pour parfaire le travail. J'ai aimé passer du temps avec toi, autour de l'XPS ou ailleurs.

- De même, **Pascal Viel** trouvera ici toute ma reconnaissance pour son aide, notamment en électrochimie et ses petites visites dans notre bureau.

- Je n'oublie pas non plus de remercier les autres membres permanents du laboratoire qui ont apporté leur aide à ce travail : **Brigitte Mouanda** et **Julienne Charlier**.

- Je finirai ce tour du laboratoire en remerciant les post-docs et thésards qui ont traversé ma vie pendant ces trois ans. Je pense à **Alexandre Garcia**, **Corinne Belhomme** et **Claudine Porcel** (pour les dîners entre filles), **Romain Metayé** (pour les soirées à Sèvres), **Federico Grisotto** et **Alessandro Benedetto** (pour l'italian touch), **Dimitry Aldakov**, **Cédric Goyer**, **Fabrice Moggia** dit « le corse », **Alan Legoff**, **Rachid Babaa**, **Antoine Sorin**, **Vincent Mévellec** et **Pierre-Jean Alet**.

Enfin, merci aux membres de Pegastech, actuels collègues, qui ont fait partie intégrante de ces 3 années, ou en tous cas qui étaient présents à ma soutenance : **Sébastien Roussel**, **Matthieu Laurent**, **Frida Gilbert**, **Fabien Nekelson** et **Cauê Ferreira-Esmi**. A nos prochaines années ensemble !

Je réserve un traitement de faveur tout particulier à **Nabila Debou**, **Alice Mesnage** et **Fanny Hauquier** pour tout ce que nous avons partagé ensemble et tout ce que nous avons encore à partager. Vous avez été bien plus que des collègues et mes talents d'écriture ne permettront jamais d'exprimer fidèlement ce que je ressens à votre égard. Fanny, un grand merci pour tout ce que tu m'as apporté dans mes derniers mois de thèse. Tu as été (et pas que pour moi) une vraie « maman ». Je te dis à bientôt chez les unes ou les autres... Alice, tu sais toute la gratitude que j'ai pour toi. Cette dernière année de thèse passée avec toi a été une révélation. Travailler à tes côtés, partager nos doutes, se reconforter mutuellement, aller en congrès ensemble, tout ça n'a été que pur bonheur. Merci, merci, merci. Nabila, que dire... Difficile de quitter notre bureau, c'est certain, tu vas beaucoup me manquer, mais je sais qu'on ne restera pas longtemps sans se voir !

Enfin, je terminerai ces remerciements par des personnes qui sont totalement étrangères à la chimie, ou presque, mais sans qui, jamais je n'aurai pu accomplir une telle épopée ! **Charly**, **Delphine**, **Maman**, **Papa** et **Gérald**. Encore une fois, les mots vont me manquer et me faire défaut pour vous exprimer toute ma reconnaissance. Je vous dirai juste un grand MERCI. Sachez à quel point votre soutien et votre présence ont été importants et me seront encore indispensables pour continuer à avancer et à franchir les prochaines étapes de ma vie. Je n'oublie pas non plus **Jean-Jacques**, **Murielle** et **Amélie** qui contribuent, plus qu'un peu à cet équilibre et harmonie. Je dédie cette thèse et tout ce travail abattu à toute notre petite famille.

Et pour terminer vive Montrouge !

ABSTRACT

POLYMER FILMS GRAFTING BY ELECTROINITIATED RADICAL POLYMERIZATION IN AQUEOUS DISPERSED MEDIA

Developed in 2006 in the Laboratory of Surfaces and Interfaces Chemistry, the *Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization* process (SEEP) is a new electrografting technique leading to thin polymer films covalently grafted onto conductive or semi-conductive substrates from aqueous solutions without restrictions on water solubility of the monomer used. This process is based on an electroinitiated radical polymerization in aqueous dispersed media *via* aryldiazonium salts reduction. The SEEP process is a combination of three techniques : cathodic electrografting, electrochemical reduction of diazonium salt into aryl radicals and radical polymerization in aqueous dispersed media (emulsion or miniemulsion). Thus, in a biphasic system containing a diazonium salt, a hydrophobic monomer ((meth)acrylate) and a surfactant, this one-pot electrografting process, performed in acidic medium (H₂SO₄), at room temperature, in a few minutes, leads to a few nanometer thick polymer coatings strongly grafted to the substrate, under moderate cathodic current.

The aim of this three-year work was to optimize films synthesis parameters and conditions in order to improve and to achieve a better control of grafted film thickness. However, the main objective of this research was to understand the molecular mechanism involved in this process. It actually follows the three typical steps of a conventional radical polymerization : initiation, propagation and termination. Polymerization is initiated in the aqueous phase by hydrogen and aryl radicals respectively from protons and aryldiazonium salt electrochemical reduction. In parallel, aryl radicals form a polyaryl sub-layer covalently grafted to the substrate according to a well-known mechanism described in the literature. Propagation goes on in the aqueous phase and when a critical polymerization degree is reached, macroradicals are no longer soluble in water and react with aromatic rings of aryl groups belonging to the sub-layer. At last, the termination reactions correspond to transfer reactions leading to the grafting of the macroradical chains formed in bulk. From this “grafting to” technique, it results a polyaryl / poly(meth)acrylate / aryl groups mixed structure film specific to the SEEP process.

Key words : *Electrografting, polymer films, diazonium salt, miniemulsion, “grafting to”*

RESUME

GREFFAGE DE FILMS ORGANIQUES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE ÉLECTRO-AMORCEE EN MILIEU AQUEUX DISPERSÉ

Découvert en 2006 au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (CEA Saclay), le procédé de *Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization* (SEEP) est une nouvelle technique électrochimique de greffage covalent de films polymères fins sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices à partir de solutions aqueuses, et ce, quelle que soit la solubilité du monomère dans l'eau. Son principe repose sur une polymérisation radicalaire électro-amorcée en milieu aqueux dispersé *via* la réduction de sels d'aryldiazonium. Sa mise en œuvre et le processus réactionnel impliqués résultent de la combinaison de trois techniques : l'électrogreffage cathodique, la réduction électrochimique des sels d'aryldiazonium en radicaux aryles et la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé (émulsion ou miniémulsion). Ainsi, dans un système biphasique (miniémulsion), en présence d'un sel de diazonium, d'un monomère hydrophobe ((méth)acrylate) et d'un tensioactif (SDS), le procédé SEEP conduit, sous polarisation cathodique, en milieu acide (H_2SO_4), en quelques minutes et à température ambiante, à des films de polymère de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur solidement greffés au substrat.

L'objectif de ces trois années de travail a été d'optimiser les conditions et les paramètres de synthèse des films par SEEP afin de mieux contrôler l'épaisseur des films greffés, mais surtout de comprendre le mécanisme moléculaire réactionnel de construction de ces films polymères. Celui-ci procède selon les trois étapes classiquement rencontrées dans une polymérisation radicalaire en chaîne conventionnelle (amorçage, propagation et terminaison), à la différence près que les réactions de terminaison correspondent à l'étape de greffage des macroradicaux formés dans la phase continue et sont, en réalité, des réactions de transfert. La polymérisation est amorcée en phase aqueuse par les radicaux hydrogènes et aryles, respectivement issus de la réduction électrochimique des protons et des sels d'aryldiazonium. Parallèlement, les radicaux aryles forment une sous-couche d'accroche de polyaryle greffée sur le substrat selon un mécanisme déjà reporté dans la littérature. La propagation se poursuit dans la phase aqueuse jusqu'à un degré de polymérisation critique au-delà duquel les oligoradicaux réagissent avec les noyaux aromatiques des groupements aryles de la sous-couche (réaction de transfert au polymère). De ce mécanisme de type « *grafting to* », il résulte des films de structure mixte polyaryle / poly(méth)acrylate / groupements aryles, spécifique aux films issus du procédé SEEP.

Mots clés : *Électrogreffage, films polymères, sels de diazonium, miniémulsion, « grafting to ».*

GREFFAGE DE FILMS
ORGANIQUES PAR
POLYMERISATION RADICALAIRE
ELECTRO-AMORCEE EN MILIEU
AQUEUX DISPERSE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES SCHEMAS	15
LISTE DES TABLEAUX	17
ABREVIATIONS, NOTATIONS, SIGLES, SYMBOLES & ACRONYMES	21
INTRODUCTION GENERALE	25
CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	29
I.1. INTRODUCTION.....	31
I.2. FONCTIONNALISATION DE SURFACE	31
I.2.1. Généralités	31
I.2.2. Les techniques de greffages covalents	33
I.3. LA POLYMERISATION RADICALE EN MILIEU AQUEUX DISPERSE.....	46
I.3.1. Généralités	47
I.3.2. La polymérisation en émulsion	48
I.3.3. La polymérisation en miniémulsion.....	51
I.4. CONCLUSION	56
REFERENCES.....	57
CHAPITRE II. PRESENTATION DE SEEP.....	63
II.1. INTRODUCTION	65
II.2. GENESE ET PRINCIPE DE SEEP	65
II.2.1. Genèse du procédé SEEP au laboratoire.....	65
II.2.2. Principe de SEEP	67
II.3. RESULTATS DE REFERENCE OBTENUS SUITE A UNE EXPERIENCE SEEP STANDARD	69
II.3.1. Electrochimie.....	69
II.3.2. Analyses spectroscopiques	74
II.3.3. Épaisseur des films : mesure, estimation et calcul.....	83
II.3.4. Calcul approché du degré de polymérisation des chaînes de PBMA.....	87
II.4. REPRODUCTIBILITE DES SYNTHESSES SEEP	89
II.5. CARACTERISATION DES SUBSTRATS D'OR VIERGES	92
II.5.1. Choix du substrat	92
II.5.2. Étude du substrat vierge.....	93
II.6. CONCLUSION.....	99
REFERENCES.....	100
CHAPITRE III. MISE AU POINT DES CONDITIONS DE SYNTHESE	103
III.1. INTRODUCTION	105

III.2. OPTIMISATION DU MILIEU REACTIONNEL.....	105
III.2.1. Choix du système aqueux dispersé (émulsion ou miniémulsion).....	105
III.2.2. Désoxygénation du milieu réactionnel.....	114
III.2.3. Influence de l'agitation du milieu réactionnel.....	118
III.3. STABILITE ET DUREE DE VIE DU MILIEU REACTIONNEL.....	124
III.3.1. Étude de la stabilité du sel de diazonium en solution aqueuse par spectroscopie UV-visible.....	124
III.3.2. Stabilité de la miniémulsion sans agent hydrophobe.....	131
III.4. CONCLUSION.....	134
REFERENCES.....	135
CHAPITRE IV. MORPHOLOGIE & STRUCTURE DES FILMS.....	137
IV.1. INTRODUCTION.....	139
IV.2. MORPHOLOGIE DES FILMS DE POLYMERES SYNTHETISES PAR SEEP.....	139
IV.2.1. Mesure de la résistance au transfert de charge.....	139
IV.2.2. Cartographie de la surface des films SEEP par mapping IR.....	146
IV.2.3. Observation des films SEEP par microscopie à force atomique (AFM).....	149
IV.3. STRUCTURE MOLECULAIRE.....	158
IV.3.1. Structure moléculaire des films de PBMA.....	159
IV.3.2. Structure de la sous-couche de polynitrophénylène (PNP).....	170
IV.4. CONCLUSION.....	189
REFERENCES.....	190
CHAPITRE V. MECANISME DE SEEP.....	193
V.1. INTRODUCTION.....	195
V.2. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MILIEU REACTIONNEL.....	195
V.2.1. Le tensioactif (SDS).....	196
V.2.2. Le sel d'aryldiazonium.....	207
V.2.3. Les Protons : Mise en évidence de la réduction des protons et du rôle des radicaux hydrogènes ...	222
V.2.4. Le monomère.....	244
V.3. PROPOSITION DE MECANISME DANS SEEP.....	252
V.3.1. L'amorçage de la polymérisation radicalaire dans SEEP.....	253
V.3.2. Formation de la sous-couche de PNP.....	256
V.3.3. Approche « grafting to » / « grafting from ».....	258
V.3.4. Propagation et localisation de la polymérisation dans le système hétérogène.....	260
V.3.5. Transfert de chaîne / Terminaison à la surface de l'électrode.....	263
V.3.6. Corrélation mécanisme / structure des films.....	266
V.3.7. Effet de l'agitation sur la structure des films de PBMA.....	270
V.3.8. Liaison Métal – Carbone.....	271
V.4. CONCLUSION.....	272
REFERENCES.....	274
CONCLUSION GENERALE.....	279

PARTIE EXPERIMENTALE	281
1. GENERALITES	283
1.1. Réactifs.....	283
1.2. Matériels.....	286
2. MODES OPERATOIRES & PROTOCOLES.....	288
2.1. Préparation des substrats	288
2.2. Synthèses des films de polymère sur substrat d'or.....	289
2.3. Synthèse du 3-methyl-4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate (3-mNBD)	295
2.4. Purification du sel de 4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate (NBD) commercial	297
2.5. Synthèse du tensio-actif chlorure de N,N-dimethyl-N-hydroxyethyl-N-hexadecylammonium (HEA16Cl).....	298
3. METHODES DE CARACTERISATION	299
3.1. Spectroscopie infrarouge (IR)	299
3.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	302
3.3. Spectrométrie de masse d'émission d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS)	305
3.4. Profilométrie.....	307
3.5. Mesure d'angle de contact.....	307
3.6. Microscopie à force atomique (AFM).....	308
3.7. Spectroscopie UV-visible.....	310
3.8. Conductimétrie	310
3.9. Gravimétrie.....	310
3.10. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)	311
3.11. Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN- ¹ H).....	312
REFERENCES.....	313
ANNEXES	315
ANNEXE I	I
ANNEXE II	XV
ANNEXE III	XIX

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Mécanisme de l'électrogreffage cathodique	38
Figure 2 – Principe du greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium	39
Figure 3 – Modélisation de la liaison Au-aryle (d'après la référence ^{114,127})	42
Figure 4 – Mécanisme de greffage d'un sel de diazonium sur Si(111), d'après référence ¹¹⁵	44
Figure 5 – Représentation schématique de la polymérisation en émulsion à l'état initial (gauche) et à l'état final (Schémas repris de la thèse de J. Nicolas ¹⁵²)	48
Figure 6 – Représentation schématique de la polymérisation en miniémulsion à l'état initial (gauche)	51
Figure 7 – Mécanismes (fission (a) et fusion (b)) de formation d'une miniémulsion par ultrasonication ¹⁶⁶ . (Schémas repris de J. Nicolas ¹⁵²)	53
Figure 8 – Représentation du mélange réactionnel initial (miniémulsion de BMA)	68
Figure 9 – Principe d'une synthèse SEEP	68
Figure 10 – Voltampérogramme de la synthèse d'un film de PBMA (5 cycles / -1,0 V / 10 mV.s ⁻¹ / SA). En insert : un zoom sur le début du voltampérogramme (pic de réduction du NBD)	70
Figure 11 – Domaine d'électroactivité de l'eau acide pH < 2 (H ₂ SO ₄ 0,01 M)	71
Figure 12 – Voltampérogramme de la synthèse d'un film de PHEMA (5 cycles / -1,0 V / 10 mV.s ⁻¹ / SA). En insert : un zoom sur le début du voltampérogramme (pic de réduction du NBD)	72
Figure 13 – Courbe électrochimique enregistrée en chronoampérométrie 15 minutes à -1,0 V	73
Figure 14 – Spectres IR du monomère BMA (—), de PBMA commercial solide (—) et d'un film de PBMA par SEEP (—). A droite, agrandissement de la zone 1300 – 1600 cm ⁻¹ des spectres du PBMA commercial (—) et du film de PBMA (—)	76
Figure 15 – Spectre global XPS d'un film de PBMA synthétisé par SEEP (5 cycles / -1,0 V / SA) après rinçage US / DMF. En insert, spectre XPS du signal de l'or Au4f	78
Figure 16 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) d'un film de PBMA synthétisé par SEEP (4 cycles / -1,0 V / SA) après rinçage US / DMF	78
Figure 17 – Mesure au profilomètre de l'épaisseur d'un film de PBMA (15 cycles / -1,0 V / SA)	84
Figure 18 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ (1730 cm ⁻¹) pour différentes épaisseurs de films de PBMA obtenus par SEEP (les barres d'erreurs de l'incertitude de l'appareil IR sur les mesures d'intensité IR sont ajoutées $\approx 0,3$ %)	85
Figure 19 – Spectre XPS de Au4f d'une lame d'or vierge (après abrasion ionique), d'un film fin de PBMA synthétisés par SEEP (2 cycles / -1,0 V / SA) et d'un film de PNP	86
Figure 20 – Représentation d'une chaîne de PBMA amorcée par un radical nitrophényle (avec n = nombre moyen de motifs unité ou encore n = DP _n)	88
Figure 21 – Images MEB (gauche) et AFM (droite) d'une surface d'or vierge préparée par évaporation sous vide sur lames de verre	93
Figure 22 – Spectre XPS global d'une lame d'or vierge	94
Figure 23 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) d'une lame d'or vierge	94
Figure 24 – Spectre IR de la contamination d'une lame d'or vierge	95

Figure 25 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) de deux lames d'or vierge à différents temps de stockage : 8 jours (—) et 48 jours (—)	95
Figure 26 – Spectres XPS de C1s avant et après abrasions ioniques (Ar ⁺ , 4 keV) successives	96
Figure 27 – Angle de contact (H ₂ O MQ) sur une lame d'or vierge avant (gauche) et après 10 minutes sous UV-ozone (droite).....	97
Figure 28 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1 s (droite) d'une lame d'or vierge avant (—) et après (—) nettoyage sous UV-ozone (10 minutes).....	97
Figure 29 – Détermination de la CMC du SDS différents milieux par conductimétrie	107
Figure 30 – Localisation du NBD dans une micelle de SDS	108
Figure 31 – Spectre IR de films de PBMA (5 cycles/ -1,0 V / AA) obtenu à partir d'émulsion.....	110
Figure 32 – Spectre IR de PBMA (5 cycles / -1,0 V / AA) obtenu à partir d'une <i>miniémulsion</i> sans <i>n</i> -hexadécane	113
Figure 33 – Spectres IR (gauche) et intensité des bandes IR (droite) $\nu_{C=O}$ (1730 cm ⁻¹) et ν_{NO_2} (1350 cm ⁻¹) des films de PBMA (5 cycles / -1,0 V / AA /) selon l'atmosphère de la <i>miniémulsion</i> (Ar ou O ₂)	115
Figure 34 – Intensité des bandes IR du carbonyle et du nitro d'un film de PBMA (2 cycles / -1,0 V / AA) en fonction du temps de désoxygénation préalable de la <i>miniémulsion</i> (50 mL).....	116
Figure 35 – Influence du dégazage (bullage Ar préalable) sur l'intensité des bandes IR d'un film de PNP « pur » (5 cycles / -1,0 V).....	117
Figure 36 – Voltampérogrammes enregistrés pour la synthèse d'un film de PBMA avec (—) et sans (—) agitation magnétique du milieu de synthèse	119
Figure 37 – Spectres IR de films de PBMA AA (—) et SA (—) après 10 cycles (-1,0 V).....	120
Figure 38 – Intensités des bandes IR et rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ pour des films de PBMA AA et SA (5 cycles / -1,0 V)	121
Figure 39 – Intensités des bandes IR et rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ pour des films de PBMA AA et SA.....	121
Figure 40 – Spectres d'absorption UV-visible du NBD dans H ₂ O DI à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ (—) (gauche) et dans H ₂ SO ₄ 0,01 M à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ (—) (droite)	126
Figure 41 – Spectre d'absorption UV du nitrophénol.....	128
Figure 42 – Ln ([NBD]/[NBD] ₀) en fonction du temps dans l'eau DI (pH 5,5)	129
Figure 43 – Évolution de la <i>miniémulsion</i> initiale sans agent hydrophobe au cours du temps	131
Figure 44 – Pic de réduction du diazonium pour les huit échantillons.....	132
Figure 45 – Variation de l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ et des deux bandes IR ν_{NO_2} au cours du temps sur les huit échantillons de PBMA.....	133
Figure 46 – Représentation d'une faible densité de greffage (a), d'un greffage non uniforme (b) et d'un film densément et uniformément greffé (c).....	140
Figure 47 – CV de Fe(CN) ₆ ³⁻ dans KCl 0,1 M / H ₂ O / 100 mV.s ⁻¹ . A droite: zoom des CV obtenues sur le film de PBMA / 5 cycles (—) et sur le film de PBMA / 1 cycle (—)	141
Figure 48 – CV de Fe(CN) ₆ ³⁻ 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ dans KCl 0,1 M / H ₂ O / 10 mV.s ⁻¹	141
Figure 49 – Représentation de la pénétration d'une sonde redox (◆) pour un film de polymère (—) fin et/ou peu dense (a) ; épais et/ou dense (b).....	142

Figure 50 – Représentation de la pénétration d’une sonde redox (◆) pour deux films de polymère (—) à densité de greffage égale (●) dans un bon solvant (a) et dans un non solvant (b) des chaînes.....	143
Figure 51 – CV du ferrocène 10^{-3} mol.L ⁻¹ dans ACN / TBA HFP 0,1 M / 100 mV.s ⁻¹	143
Figure 52 – CV de Fe(CN) ₆ ³⁻ 10^{-3} mol.L ⁻¹ dans KCl 0,1 M / H ₂ O / 10 mv.s ⁻¹ (gauche) et CV du ferrocène 10^{-3} mol.L ⁻¹ dans ACN / TBA HFP 0,1 M / 100 mV.s ⁻¹ (droite) sur un film de PNP « pur » (—) et sur or vierge (—).....	144
Figure 53 – Schéma récapitulatif du comportement des sondes électrochimiques (◆) vis-à-vis des deux films de PBMA (—) (1 cycle et 5 cycles) selon le milieu (eau ou solvant organique).....	145
Figure 54 – Influence du nombre de cycles électrochimiques sur l’intensité d’absorption IR du carbonyle de films de PBMA synthétisés par SEEP ($E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V).....	146
Figure 55 – Mapping IRRAS de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ (1730 cm ⁻¹) d’un film de PBMA synthétisé par SEEP.....	147
Figure 56 – Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (topographie) en mode tapping (haut), profils sur toute la longueur (milieu) et profil zoomé sur un grain (bas) d’une lame d’or vierge (gauche) et d’un film de PNP « pur » (droite) synthétisé par électroréduction du NBD (2.10^{-3} mol.L ⁻¹ / H ₂ SO ₄ 0,01 M / 10 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V).....	149
Figure 57 – Représentation des deux possibilités de croissance des films de PNP sur les grains d’or du substrat.....	150
Figure 58 – Représentation de la rugosité (RMS) d’un revêtement.....	150
Figure 59 – Images AFM en mode tapping (topographie à gauche et amplitude au milieu) et profils (droite) d’un film de PBMA d’épaisseur ≈ 30 nm (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V / SA).....	151
Figure 60 – Profils réalisés sur l’image AFM de « trou » (gauche) et de « globule » (droite) observé pour les films de PBMA de 30 nm et représentation 3D de l’image $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ d’un film de PBMA (centre).....	152
Figure 61 – Images AFM en mode tapping (topographie à gauche et amplitude au milieu) et profils (droite) d’un film de PHEMA (2 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V) d’environ 35 nm d’épaisseur.....	154
Figure 62 – Images AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) en mode tapping (topographie à gauche et amplitude au milieu) et profil (droite) d’un film de PBA ≈ 80 nm d’épaisseur.....	155
Figure 63 – Images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) en mode tapping d’un film de PBA d’une centaine de nanomètres d’épaisseur ($\nu_{\text{C=O}}$ 30,75%).....	155
Figure 64 – Représentation schématique de l’effet nivelant de l’épaisseur sur la morphologie des films.....	156
Figure 65 – Comparaison des morphologies d’un film de PBMA (gauche), de PBA (milieu) et de PHEMA (droite) synthétisés par SEEP à partir des images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) en représentation 3D et des profils.....	157
Figure 66 – Profil de concentrations ToF-SIMS de trois fragments négatifs d’un échantillon de PBMA.....	161
Figure 67 – Spectres IR (gauche) et intensité des trois bandes IR du nitrophényle (droite) selon la composition du mélange initial et donc selon le film résultant.....	163
Figure 68 – Représentation schématique des deux hypothèses (i) Sous-couche de PNP (■) trois fois plus épaisse et (ii) présence de groupements nitrophényles (●) dans les chaînes de PBMA.....	164
Figure 69 – Intensité de la bande IR ν_{NO_2} (1347 cm ⁻¹) dans un film de PNP « pur » et dans des films de PBMA d’épaisseur croissante en fonction du nombre de cycles électrochimiques lors de la synthèse.....	165

Figure 70 – Intensité des bandes IR de $\nu_{C=O}$ à 1730 cm^{-1} , ν_{NO_2} à 1350 cm^{-1} et du rapport des intensités $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ dans un film de PBMA en fonction du nombre de cycles électrochimiques	166
Figure 71 – Représentation de films de PBMA de plus en plus épais (selon le nombre de cycles électrochimiques) avec un rapport PBMA / $\Phi\text{-NO}_2$ constant	166
Figure 72 – Zone analysée en XPS (profondeur d'échappement des photoélectrons 10 – 15 nm) pour un film de PBMA de 50 nm d'épaisseur	167
Figure 73 – Spectre XPS global d'un film de PBMA de 50 nm	167
Figure 74 – Spectre XPS de N1s d'un film de PBMA de 50 nm	168
Figure 75 – Spectres XPS de N1s (haut) dans trois cas de figure (films de PNP, de PBMA fin et de PBMA épais) schématisés ci-dessus (bas)	169
Figure 76 – Structure d'un film de PBMA déduite des analyses IR, XPS et ToF-SIMS avec la sous-couche d'accroche de PNP (□), les chaînes de PBMA (—) reliées par des nitrophényles (●)	170
Figure 77 – Spectres XPS de N1s d'un film de PBMA synthétisé par SEEP (4 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0\text{ V} / \text{SA}$) (gauche) et d'un film de PNP (NBD / H_2SO_4 / 10 cycles / $-1,0\text{ V}$) (droite)	171
Figure 78 – Spectres XPS de N1s des 4 molécules de référence : — ① ; — ③ ; — ② ; — ④	174
Figure 79 – Énergies de liaison et attributions des différents pics N1s des molécules de référence (valeurs expérimentales ● et de la littérature ○, précision de l'appareil XPS <i>Kratos Axis Ultra DLD</i> $\pm 0,35\text{ eV}$)	175
Figure 80 – Spectre XPS N1s de la nitroaniline (②) (conditions irradiation : 26 minutes à 150 W)	182
Figure 81 – Spectres XPS de N1s au cours du temps d'exposition aux rayons X (puissance de source de 150 W)	182
Figure 82 – Évolution de l'aire des pics N1s de $-\text{NH}_2$ (●), $-\text{NO}_2$ (■) et de l'aire totale N1s (▲) en fonction du temps	183
Figure 83 – Spectres XPS de N1s à t_0 (— 14 minutes) et à t_{final} (— 3h30) d'exposition aux rayons X	183
Figure 84 – Voies de réduction d'un sel de diazonium en radical aryle : concertée (—) avec perte directe de N_2 ou avec passage par un intermédiaire radicalaire diazényle (—)	186
Figure 85 – Mécanisme de greffage des sels de diazonium illustrant la formation de ponts azo décrit par Pinson et al. ⁴⁷ (d'après la référence ⁴⁷)	187
Figure 86 – Structure détaillée d'une sous-couche (ou d'un film) de PNP	188
Figure 87 – Conditions d'une synthèse SEEP sans tensioactif	197
Figure 88 – Intensités des bandes IR $\nu_{C=O}$ pour différentes conditions d'émulsification sans tensioactif. Comparaison avec une expérience « classique » réalisée avec SDS (■)	198
Figure 89 – Conditions expérimentales de SEEP sans tensioactif avec $[\text{BMA}] \leq 2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$	199
Figure 90 – Spectres IR de films de PBMA synthétisés en présence de différents tensioactifs	201
Figure 91 – Pics de réduction du sel de diazonium (NBD) observés pendant la synthèse SEEP de films de PBMA à différentes concentrations de SDS	203
Figure 92 – Intensité des bandes IR $\nu_{C=O}$ et ν_{NO_2} des films de PBMA synthétisés par SEEP	205
Figure 93 – Spectres IR d'un échantillon préparé par SEEP sans sel de NBD (—) et d'une lame d'or vierge (—)	207

Figure 94 – Spectres IR (gauche) et intensité de la bande IR ν_{NO_2} (droite) de films de PNP « purs » pour différentes concentrations de NBD (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$)	208
Figure 95 – Voltampérogrammes d'une solution de NBD à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,01 M.....	209
Figure 96 – Pic de réduction du NBD dans l'électrodeposition d'un film de PNP à différentes concentrations en NBD.....	210
Figure 97 – Valeurs de E_p (potentiel au sommet du pic de réduction du sel de diazonium) en fonction du substituant en position <i>para</i> du cation diazonium	214
Figure 98 – Valeurs expérimentales de E_p (potentiel au sommet du pic de réduction du sel de diazonium) en fonction des coefficients de Hammett σ des substituants en <i>para</i>	215
Figure 99 – Spectres IR des films de PBMA (5 cycles / -1,0 V / SA) obtenus à partir de différents sels de diazonium	216
Figure 100 – Structure du sel de nitrobenzène diazonium <i>para</i> -substitué (NBD) et du film de polynitrophenylène associé (PNP).....	217
Figure 101 – Signal XPS de Au4f et épaisseur d'un film de PNP (—) et PmNP (—) synthétisés dans H_2SO_4 0,01 M (10 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$).....	219
Figure 102 – Spectres IR des films de PBMA obtenus à partir du NBD (—) et du 3- <i>m</i> NBD (—).....	220
Figure 103 – Spectres IR d'un échantillon de PBMA dans les conditions de SEEP classiques (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / AA / NBD) et d'un échantillon issu d'une <i>miniémulsion</i> sans NBD (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / AA).....	222
Figure 104 – Chronoampérométrie de 15h enregistrée à -1,0 V (HEMA 0,1 mol.L^{-1} / H_2SO_4 0,01 M)	223
Figure 105 – Spectres IR du PHEMA commercial (20 000 g.mol^{-1}), de l'HEMA distillé et du produit isolé après 15h de chronoampérométrie et 30h sous vide.....	225
Figure 106 – Voltampérogrammes enregistrés de $E_{\text{éq}}$ à différents potentiels finaux pour des films de PBMA synthétisés dans les conditions SEEP (5 cycles / NBD / H_2SO_4 0,01 M / <i>miniémulsion</i> / AA).....	226
Figure 107 – Intensité de la bande IR $\nu_{\text{C=O}}$ (■) et épaisseurs des films de PBMA (▲) en fonction du potentiel final appliqué en CV.....	227
Figure 108 – CV d'une expérience d'EQCM réalisée dans les conditions SEEP (4 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / SA)	229
Figure 109 – Spectre IR du cristal de quartz recouvert de PBMA après 4 cycles de $E_{\text{éq}}$ à -1,0 V avant et après rinçage US / DMF.....	229
Figure 110 – Variation de la fréquence Δf mesurée par EQCM en fonction du temps (4 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / 10 mV.s^{-1}) dans une expérience SEEP (BMA / SDS / NBD / H_2SO_4 / <i>miniémulsion</i> / SA).....	230
Figure 111 – Spectres IR du quartz recouvert de PBMA après 10 cycles de $E_{\text{éq}}$ à -1,0 V avant et après rinçage aux US / DMF.....	231
Figure 112 – Enregistrement de la fréquence de vibration du quartz en fonction du temps pour une expérience SEEP / BMA / après 4 et 10 cycles de $E_{\text{éq}}$ à -1,0 V.....	232
Figure 113 – Enregistrement de la fréquence de vibration du quartz en fonction du temps pour une expérience SEEP / BMA / 7 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -0,4 \text{ V}$. En insert : voltampérogramme associé.....	232

Figure 114 – Principe de l’expérience en deux étapes : greffage électrochimique d’un film de PNP sur Au à partir du NBD en milieu acide (H_2SO_4 0,01 M) (1 ^{ère} étape en haut) et polarisation cathodique par CV de la lame pré-fonctionnalisée au PNP en <i>miniémulsion</i> acide (BMA, SDS) (2 ^{ème} étape en bas).....	234
Figure 115 – CV enregistrées lors de la 1 ^{ère} étape (film de PNP) et lors de la 2 ^{nde} étape.....	235
Figure 116 – Spectres IR des échantillons de PNP après la 1 ^{ère} étape (—) et des films de poly(méth)acrylate après la 2 ^{nde} étape (—).....	236
Figure 117 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) après la 1 ^{ère} étape (— PNP) en haut et après la seconde étape (— PBA) en bas.....	237
Figure 118 – Spectres XPS du signal Au4f après la 1 ^{ère} étape (—) et après la seconde étape (—) avec les épaisseurs de films correspondantes.....	237
Figure 119 – Angle de contact après la 1 ^{ère} étape (gauche) et après la seconde étape (droite).....	238
Figure 120 – Spectres IR d’un film de PNP après la 1 ^{ère} étape (—), d’un film de PBMA après la 2 ^{nde} étape (—) et d’un film de PBMA obtenu en « one-pot » dans les conditions SEEP classiques (—).....	238
Figure 121 – Principe de l’expérience en deux étapes par activation chimique. 1 ^{ère} étape : synthèse d’un film de PNP (■) par électrochimie ; 2 ^{ème} étape : la lame fonctionnalisée au PNP est plongée dans une solution d’HCl contenant le monomère et le réducteur chimique (◆) pendant 1h.....	240
Figure 122 – Spectres IR du PNP après la 1 ^{ère} étape (—), du PHEMA après la 2 ^{nde} étape (—) et d’une poudre de PHEMA commercial (—).....	241
Figure 123 – Spectre XPS de N1s après la 2 ^{ème} étape par activation chimique (Fe / HCl / HEMA).....	241
Figure 124 – Spectres XPS de C1s et O1s de l’échantillon de PHEMA après la 2 ^{nde} étape.....	242
Figure 125 – Spectres IR (gauche) et intensité des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{NO_2} (droite) de films de PBMA pour différentes concentrations de BMA.....	247
Figure 126 – Voltampérogrammes enregistrés lors des synthèses d’un film de PBMA (—) et d’un film de PHEMA (—).....	249
Figure 127 – Angles de contact de films de PHEMA et PBMA.....	249
Figure 128 – Spectres IR d’un film de PBMA (—) et d’un film de PHEMA (—).....	249
Figure 129 – Spectres IR d’un film de PBMA (—) et d’un film de PBA (—).....	251
Figure 130 – Angles de contact de films de PBMA et PBA.....	252
Figure 131 – Spectres IR des échantillons réalisés sur électrode tournante à différentes vitesses de rotation (5 cycles / $E_{eq} \rightarrow -1,0$ V).....	259
Figure 132 – Principe de l’expérience 1 réalisée par cycles successifs sur une même lame.....	268
Figure 133 – Principe de l’expérience 2 réalisée à partir de 5 lames d’or indépendantes.....	269
Figure 134 – Voltampérogrammes superposés des CV (1 cycle) de l’expérience 1 (gauche) et voltampérogramme de la CV à 5 cycles du dernier échantillon de l’expérience 2 (droite).....	269
Figure 135 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ de films de PBMA synthétisés à différents nombres de cycles électrochimiques sur 5 lames différentes et sur une seule lame.....	270
Figure 136 – Intensités des fragments NO_2^- (gauche) et $C_{11}H_{19}O_2^-$ (droite) contenus dans des films de PBMA préparés avec (—) et sans (—) agitation.....	271
Figure 137 – Chambre d’évaporation sous vide Balzers.....	286

Figure 138 – Électrode tournante modèle 636	286
Figure 139 – Cellule électrochimique en verre	287
Figure 140 – Microbalance Princeton Applied Research QCM922 et cristal de quartz recouvert d'or.....	287
Figure 141 – Couches métalliques (Cr, Au) déposées sur la lame de verre	288
Figure 142 – Profils des épaisseurs des couches de chrome et d'or sur des lames d'or vierges après métallisation	289
Figure 143 – Embout de l'électrode tournante en acier inoxydable polis (gauche), recouvert d'une fine couche d'or (milieu) et monté sur le support en polymère fluoré (droite)	289
Figure 144 – Schéma du montage électrochimique pour la synthèse de films de polyaryle en milieu aqueux...	290
Figure 145 – Schéma du montage électrochimique pour la synthèse de films de PHEMA à partir de solutions aqueuses.....	291
Figure 146 – Mélange biphasique initial (gauche) et émulsion après forte agitation (droite).....	292
Figure 147 – Mélange biphasique initial (gauche) et miniémulsion après cisaillement pendant 10 minutes à la sonde à US (60 % × 130 W) (droite).....	292
Figure 148 – Montage électrochimique avec la cellule électrochimique en verre	293
Figure 149 - Montage électrochimique avec l'électrode tournante	295
Figure 150 – Spectres IR de la 3-méthyl-4-nitroaniline et du 3-méthyl-4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate	296
Figure 151 – Spectres IR du nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate commercial 97% (—) et du nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate purifié (—)	297
Figure 152 – Spectre RMN- ¹ H du nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate dans l'acétonitrile- <i>d</i> ₃ après recristallisation.....	298
Figure 153 – Principe de la spectroscopie IR-ATR multi-réflexion (le faisceau est réfléchi plusieurs fois à l'intérieur d'un cristal ATR).....	300
Figure 154 – Appareil IR – ATR Bruker Vertex 70 avec platine miracle Pike composée du cristal ATR.....	301
Figure 155 – Spectromètre <i>Kratos Axis Ultra DLD</i>	304
Figure 156 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact.....	308
Figure 157 – Goutte d'eau MQ sur une surface hydrophile (film de PAA) : $\theta = 5^\circ$ (gauche) et sur une surface hydrophobe (film de PBA) : $\theta = 110^\circ$ (droite).....	308
Figure 158 – Principe de l'AFM (mesure de la déviation du levier <i>via</i> la réflexion d'un laser).....	309
Figure 159 – Pointe AFM	310
Figure 160 – Dispositif de fonctionnement de la diffusion dynamique de la lumière	312
Figure 161 – Principe du procédé de centrifugation, <i>spin coating</i>	II
Figure 162 – Principe de construction de films multicouches de polyélectrolytes	IV
Figure 163 – Représentation de la méthode par trempage (dipping). 1 : solution de polyanion ; 2 : bain de rinçage ; 3 : solution de polycations ; 4 : bain de rinçage	V
Figure 164 – Film de Langmuir à l'interface eau/air dans une cuve en téflon (1). Film peu dense et désordonné (gauche). Compression à l'aide de la barrière mobile (2), organisation des molécules dans un ordre bien défini entraînant la formation d'un film dense et ordonné (droite).....	VI

Figure 165 – Formation des films de Langmuir-Blodgett sur un substrat hydrophile. Transfert de la monocouche par émersion (gauche), transfert d’une seconde couche par-dessus la première par immersion du même substrat	VII
Figure 166 – Représentation schématique de la structure des molécules d’une SAM	VIII
Figure 167 – Structure d’une monocouche auto-assemblée d’alkanethiols	VIII
Figure 168 – Mécanisme de formation des SAMs d’alkylsilanes sur silice.....	IX
Figure 169 – Spectres IR de films de PBMA (gauche) et intensités de la bande IR $\nu_{C=O}$ (droite) obtenus pour différentes vitesses d’agitation.....	XVI
Figure 170 – Spectres d’absorption UV-vis de solutions de NBD dans H ₂ O DI à différentes concentrations (gauche) et courbe d’étalonnage du NBD dans l’eau DI (droite)	XVII
Figure 171 – Spectres d’absorption UV-vis de solutions de NBD dans l’acide sulfurique à différentes concentrations (gauche) et courbe d’étalonnage du NBD dans H ₂ SO ₄ (droite).....	XVIII
Figure 172 – Intensités de la bande $\nu_{C=O}$ d’un film de PBMA et d’un film de PBA à différents potentiels finaux (-0,4 V à -1,0 V)	XIX
Figure 173 – Évolution de l’intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ (droite) et des bandes $\nu_{C=C}$ et $\nu_{NO_2 \times 2}$ d’un film de PBMA en fonction du nombre de cycles électrochimiques	XIX

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 – Mécanisme de formation et de croissance des multicouches de PNP (d'après la référence ⁶¹)	43
Schéma 2 – Mécanisme de réaction du nitrobenzene diazonium dans l'eau acide en nitrophénol	127
Schéma 3 – Réaction de réduction des groupements nitro –NO ₂ en amines –NH ₂ en milieu acide.....	177
Schéma 4 – Réduction des sels de NBD et des protons en radicaux primaires	255
Schéma 5 – Réduction du sel d'aryldiazonium (NBD) en radicaux aryles (nitrophényles) par électrochimie .	255
Schéma 6 – Réaction des radicaux amorceurs (H [•] et O ₂ N-Φ [•]) sur le monomère (BMA) : amorçage de la polymérisation radicalaire	256
Schéma 7 – Réaction de transfert du polymère sur les cycles aromatiques des nitrophényles de la sous-couche de PNP suivant une réaction d'addition (1) – élimination (2) (substitution radicalaire aromatique)	264
Schéma 8 – Possibilité pour une « 2 ^{ème} série » de chaînes de polymère de s'accrocher sur les cycles aromatiques des nitrophényles présents en extrémités des chaînes déjà greffées (R = NO ₂ et/ou NH ₂).....	265
Schéma 9 – Structure résultante du mécanisme proposé dans le procédé SEEP (pour des raisons de clarté, les groupements NO ₂ et NH ₂ sont symbolisés par un groupement R et les ponts azo ne sont pas représentés).....	266
Schéma 10 – Structure des films de polymère dans le cas d'un amorçage par protons uniquement.....	268

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Caractéristiques des différents types de polymérisation en milieu aqueux dispersé ¹⁴⁹	47
Tableau 2 – Conditions expérimentales classiques d'une synthèse de PBMA par SEEP.....	69
Tableau 3 – Conditions électrochimiques classiques de CV d'une synthèse SEEP	72
Tableau 4 – Attribution des bandes d'absorption IR d'un film de PBMA synthétisé par SEEP	75
Tableau 5 – Proportions des différents C dans un film de PBMA fin (4 cycles / -1,0 V / SA)	79
Tableau 6 – Fragments ionisés chargés \oplus d'un film de PBMA (5 cycles / -1,0 V / SA)	81
Tableau 7 – Fragments ionisés chargés (-) d'un film de PBMA (5 cycles / -1,0 V / SA)	82
Tableau 8 – Exemple de calcul d'épaisseur d'un film de PBMA fin et d'un film de PNP à partir de l'intensité du signal de Au4f 7/2 déterminée par XPS.....	87
Tableau 9 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ pour des films de PBMA (5 cycles / -1,0 V)	90
Tableau 10 – Aire normalisée des signaux C1s et O1s de contamination et ratios C/O de lames d'or vierges stockées pendant 8 et 48 jours	96
Tableau 11 – Aire normalisée des signaux C1s et O1s de contamination d'une lame d'or vierge avant et après 10 minutes à l'UV-ozone.....	98
Tableau 12 – Conditions expérimentales de concentrations en miniémulsion en présence de <i>n</i> -hexadécane.....	111
Tableau 13 – Intensité de la bande IR du carbonyle des films de PBMA synthétisés (AA) à partir d'émulsion ou de miniémulsion (avec ou sans <i>n</i> -hexadécane).....	113
Tableau 14 – Intensité du courant mesuré à -1,0 V à l'issue du 1 ^{er} cycle	119
Tableau 15 – Conditions expérimentales de deux synthèses SEEP avec et sans agitation et épaisseurs (mesurées au profilomètre) des films correspondants.....	120
Tableau 16 – Intensités des bandes IR et rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ pour des films de PBMA AA et SA.....	122
Tableau 17 – Valeurs de C/N obtenus par XPS et des DPn calculés pour des films de PBMA.....	123
Tableau 18 – Valeurs du coefficient d'extinction molaire (ϵ_{260}) du NBD en solutions aqueuses pour $\lambda = 260$ nm, à température ambiante (20°C) et à différents pH	126
Tableau 19 – Diminution de la concentration en NBD (%) au cours du temps selon le pH de la solution aqueuse	130
Tableau 20 – Valeurs du courant et de l'aire du pic de réduction du diazonium pour les huit échantillons	132
Tableau 21 – Valeurs moyennes, incertitudes absolue et relative des intensités de chacune des trois bandes IR.....	133
Tableau 22 – Rugosité (RMS), hauteur moyenne et hauteur maximale mesurées pour une surface d'or vierge et un film de PNP	150
Tableau 23 – Rugosité (nm), hauteurs moyennes (nm) et maximale (nm) d'un film de PBMA de ≈ 30 nm d'épaisseur	152
Tableau 24 – Rugosité (nm), hauteur moyenne (nm) et maximale (nm) d'un film de PBA de ≈ 80 nm d'épaisseur	156
Tableau 25 – Comparaison de la rugosité (nm), hauteurs moyenne (nm) et maximale (nm) d'un échantillon d'or vierge, de PNP, de PBMA, de PHEMA et de PBA	157
Tableau 26 – Fragments azotés collectés en ToF-SIMS pour des films de PBMA (5cycles / -1,0 V / SA).....	160

Tableau 27 – Attribution des fragments ionisés suivis dans le profil de concentration en ToF-SIMS	161
Tableau 28 – Intensité des bandes IR des groupements nitrophényles selon le film synthétisé : PNP ou PBMA (+ PNP).....	164
Tableau 29 – Énergie de liaison (BE) et largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics du spectre XPS N1s d'un film de PBMA et d'un film de PNP « pur ».....	171
Tableau 30 – Molécules commerciales de référence aromatiques azotées étudiées par XPS (signal N1s).....	173
Tableau 31 – Analyse du spectre XPS de N1s des molécules de référence (données expérimentales).....	174
Tableau 32 – Analyse du spectre XPS de N1s de molécules aromatiques azotées (données de la littérature)....	174
Tableau 33 – Données XPS.....	183
Tableau 34 – Conditions expérimentales de trois expériences SEEP (AA) sans tensioactif.....	197
Tableau 35 – Conditions expérimentales et résultats IR à $[BMA] \leq 2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	199
Tableau 36 – Conditions expérimentales d'expériences SEEP (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / AA) avec différents tensioactifs	201
Tableau 37 – Conditions expérimentales d'une synthèse SEEP (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$) à différentes concentrations de SDS	203
Tableau 38 – Valeurs du ratio $[SDS]/[NBD]$, de E_p , I_p et de l'aire du pic de réduction du sel de diazonium pour différentes concentrations de SDS	203
Tableau 39 - Intensité IR de la bande $\nu_{C=O}$ et ratio $[SDS]/[NBD]$	206
Tableau 40 – Valeurs de E_p , I_p et aire du pic de réduction de NBD pour différentes concentrations en NBD ...	210
Tableau 41 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ de films de PBMA obtenus pour différentes concentrations en NBD (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / SA)	211
Tableau 42 – Conditions expérimentales de l'électrogreffage des films de polyaryles (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$)	213
Tableau 43 – Angle θ de contact des différents films de polyphénylènes	213
Tableau 44 – Attribution des bandes d'absorption des spectres IR des films de polyaryles	214
Tableau 45 – Valeurs de E_p et du coefficient de Hammett (constante σ) selon le substituant en <i>para</i> des sels de diazonium	214
Tableau 46 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ des films de PBMA (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / SA) obtenus à partir de différents sels de diazonium	216
Tableau 47 – Angle de contact des films de PmNP et PNP	219
Tableau 48 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ et épaisseur de films de PBMA (5 cycles / $-1,0 \text{ V}$ / SA) obtenus à partir du NBD et du 3-mNBD	221
Tableau 49 – Étapes de synthèse et de récupération du PHEMA	224
Tableau 50 – Explication du découpage de la courbe Δf / temps de l'expérience d'EQCM.....	230
Tableau 51 – Données expérimentales des expériences en deux étapes	235
Tableau 52 – Solubilité dans l'eau et constante de vitesse de propagation ⁷⁵ des différents monomères utilisés	245
Tableau 53 – Conditions expérimentales et intensités de la bande $\nu_{C=O}$ de films de PBMA obtenus à partir de différentes concentrations en BMA	246
Tableau 54 – Solubilité dans l'eau et valeurs de k_p à 20 – 25°C du BMA et de l'HEMA	248

Tableau 55 – Conditions expérimentales et intensités d'absorption de la bande IR $\nu_{C=O}$ d'un film de PBMA et d'un film de PHEMA (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$).....	248
Tableau 56 – Solubilité dans l'eau et valeurs de k_p à 20 – 25°C du méthacrylate et de l'acrylate de butyle	250
Tableau 57 – Conditions expérimentales des synthèses des films de PBMA et PBA.....	251
Tableau 58 – Caractérisations d'un film de PBMA et d'un film de PBA synthétisés dans les mêmes conditions (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$)	251
Tableau 59 – Sels de diazonium.....	283
Tableau 60 – Monomères.....	284
Tableau 61 – Tensio-actifs.....	284
Tableau 62 – Solvants	285
Tableau 63 – Sels et métaux.....	285
Tableau 64 – Autres réactifs	285
Tableau 65 – Données expérimentales pour la préparation des solutions aqueuses de sels de diazonium	290
Tableau 66 – Données expérimentales pour la synthèse d'un film de PHEMA	291
Tableau 67 – Données expérimentales pour la synthèse d'un film de PBMA et de PBA.....	293
Tableau 68 – Mesure du diamètre moyen des gouttelettes de monomère de la miniémulsion initiale par diffusion de la lumière réalisée en présence de <i>n</i> -hexadécane pour différentes puissances de cisaillement à la sonde à US (10 minutes).....	XV
Tableau 69 – Résultats électrochimique, IR et XPS de l'influence de la vitesse d'agitation (5 cycles / -1,0 V)	XVI

ABBREVIATIONS, NOTATIONS, SIGLES, SYMBOLES & ACRONYMES

A

AA	Avec agitation	
AC	Angle de contact	
ACN	Acétonitrile	
AFM	Microscope à force atomique	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AIBN	Azobisisobutyronitrile	
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>

B

BA	Acrylate de butyle	<i>Butyl Acrylate</i>
BE	Énergie de liaison	<i>Binding energy</i>
BD	Benzene diazonium	
BMA	Méthacrylate de butyle	<i>Butyl methacrylate</i>
Brij [®] 35	polyoxyéthyléneglycol dodécyle éther	

C

CBD	4-carboxybenzene diazonium	
CMC	Concentration micellaire critique	
CPS	Coups par seconde	<i>Count per second</i>
CV	Voltampérométrie cyclique	<i>Cyclic Voltamperometry</i>

D

DFT	Théorie fonctionnelle de la densité	<i>Density Functional Theory</i>
DDL/DLS	Diffusion dynamique de la lumière	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DI	Déionisée	
DP _n	Degré de polymérisation moyen en nombre	

E

E _p	Potentiel au pic de réduction	
ECS	Électrode au calomel saturé	
ENH	Électrode normale à Hydrogène	
EQCM	Microbalance électrochimique à cristal de quartz	<i>Electrochemical Quartz Cristal Microbalance</i>

G

GCE	Electrode de carbone vitreux	<i>Glassy Carbone Electrode</i>
-----	------------------------------	---------------------------------

H

HEA16Cl	N,N-diméthyl-N-hydroxyéthyl-N-hexadécylammonium	
HEMA	Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle	<i>Hydroxyethyl methacrylate</i>
HOPG		<i>High Ordered Pyrolytic Graphite</i>

I

I_p Intensité au pic de réduction

ITO *Indium Tin Oxide*

L

LB Langmuir – Blodgett

LbL Couche par couche *Layer by layer*

M

MBD Méthoxybenzene diazonium *Methoxybenzene diazonium*

ME Miniémulsion *Miniemulsion*

MM Masse Molaire

*m*NBD 3-méthyl-4-nitrobenzene diazonium

MWNT Nanotubes de carbone multi-parois *Multi-walled Nanotubes*

N

NBD 4-nitrobenzene diazonium

NMP Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes *Nitroxide Mediated Polymerization*

P

PBA Poly(acrylate de butyle)

PBMA Poly(méthacrylate de butyle)

PCP Polycarboxyphénylène

PHEMA Poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle)

PMP Polyméthoxyphénylène

*Pm*NP Poly(3-méthyl)nitrophénylène

PNP Polynitrophénylène

PP Polyphénylène

PPF *Photoresist Pyrolyzed Film*

PTFE Polytétrafluoroéthylène

Q

QCM Microbalance à cristal de quartz *Quartz Cristal Microbalance*

R

RAFT Polymérisation radicalaire contrôlée par Transfert réversible d'addition-fragmentation *Reversible Addition-Fragmentation Transfer*

RBS *Rutherford back scattering*

ROP Polymérisation par ouverture de cycle *Ring opening polymerization*

ROMP Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse *Ring opening metathesis polymerization*

S

SA Sans agitation

SAM Monocouche auto-assemblée *Self-Assembled Monolayer*

SDS Dodécyle sulfate de sodium *Sodium dodecyl sulfate*

SEEP Polymérisation radicalaire en émulsion électro-amorcée par la surface *Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization*

SI-ATRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome amorcée sur la surface	<i>Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization</i>
STM	Microscope à effet tunnel	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
SWNT	Nanotubes de carbone mono-parois	<i>Single-walled nanotube</i>
T		
TA	Tensioactif	
TBAHFP	Tetrabutylammonium Hexafluorophosphate	
TEAP	Tétraéthylammonium perchlorate	
TEMPO	2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy	
Tg	Température de transition vitreuse	<i>Glassy temperature</i>
ToF-SIMS	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol	<i>Time of Flight – Secondary Ions Mass Spectrometry</i>
U		
US	Ultrasons	
X		
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

INTRODUCTION GENERALE

Depuis toujours, la fonctionnalisation de surfaces minérales par des revêtements organiques est une problématique omniprésente dans notre vie quotidienne. Depuis les peintures et vernis utilisés dans l'industrie automobile (protection contre la corrosion) jusqu'aux revêtements internes non toxiques d'emballage alimentaire, en passant par les revêtements lubrifiants (connections électriques), biocompatibles (outils médicaux et implants) ou bien encore non adhérents (appareils de cuisine), les applications sont multiples et couvrent de nombreux domaines industriels. Pour toutes ces applications, ces revêtements doivent à la fois résister à des conditions d'utilisation agressives, voire extrêmes, et présenter des propriétés physico-chimiques spécifiques (adhésion, hydrophilie, hydrophobie, « *anti-fouling* », « *anti-soiling* ») associées à l'innocuité vis-à-vis des utilisateurs, en particulier dans le cadre d'applications alimentaires ou biomédicales.

La capacité à fonctionnaliser une surface afin d'apporter à un matériau de nouvelles propriétés physico-chimiques est un domaine de recherche qui a connu un important essor depuis le siècle dernier. L'attribution en 1932 du prix Nobel de chimie à Irving Langmuir pour ses travaux sur la chimie de surface, ainsi que plus récemment à Gerhard Ertl en 2007, témoigne de cet intérêt. En effet, *via* la fonctionnalisation de surface, les interactions entre le matériau et son environnement peuvent être modifiées et contrôlées, lui conférant ainsi de nouvelles propriétés et une forte valeur ajoutée.

Il existe de nombreuses techniques de fonctionnalisation de surface qui dépendent généralement de la nature du matériau à modifier et de la substance à déposer. Pendant longtemps, le dépôt de métaux ou de composés inorganiques a été l'axe de recherche privilégié. Mais, l'essor de la chimie organique a permis l'accès à un large éventail de nouvelles molécules et il est apparu nécessaire, dès les années 30, d'étudier la formation de films organiques supportés¹.

Parmi les nombreuses méthodes communément utilisées pour la formation de films organiques sur surfaces, nous pouvons citer de manière non exhaustive : le *spin coating*, le greffage de monocouches auto-assemblées² (*SAMs*), l'électropolymerisation, l'électrogreffage cathodique ou encore les méthodes de polymérisation à partir de la surface (*SIP*). Ces techniques impliquent généralement la solubilisation des précurseurs dans un solvant organique et présentent, de ce fait, des inconvénients indéniables en matière de sécurité, de santé et de protection de l'environnement. A l'inverse, une formulation dans un milieu approprié d'un point de vue écologique, tel que l'eau, est fortement souhaitable. Afin de remédier à cette problématique, la science des matériaux tend peu à peu à s'affranchir de l'utilisation de ces solvants au profit des expérimentations en milieu aqueux. A titre d'exemple, la réglementation interdira d'ici quelques années les peintures à l'huile, c'est-à-dire utilisant des solvants organiques.

C'est dans ce contexte qu'a été développé en 2006, au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (LCSI), un procédé innovant de greffage de revêtements organiques à partir de solutions aqueuses. Il s'agit d'une technique d'électrogreffage de films fins de polymère sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices obtenus par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé. Ce nouveau procédé, breveté sous l'acronyme de SEEP pour *Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization*³, résulte de la combinaison de trois techniques : l'électrogreffage cathodique, la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé et l'électroréduction de sels d'aryldiazonium.

Depuis plus de 20 ans, le LCSI est spécialisé dans la fonctionnalisation de surface par électrogreffage cathodique de monomères vinyliques⁴. Il s'agit d'une technique de « *grafting from* » reposant sur l'activation électrochimique directe du monomère qui, une fois réduit en radical-anion, se greffe sur la surface de l'électrode et conduit, par polymérisation anionique à des brosses de polymère liées de façon covalente au substrat. Cette méthode de greffage produit, en quelques minutes et à température ambiante des revêtements de 10 à 500 nm d'épaisseur, robustes, stables, résistants et conformes. Si la qualité des films obtenus est indéniable, cette technique souffre d'une mise en œuvre contraignante liée au mécanisme anionique sous-jacent qui implique de travailler en milieu strictement anhydre et sous atmosphère inerte.

C'est pour pallier ces problèmes et répondre aux problématiques des applications industrielles (coût, simplicité de mise en œuvre, toxicité et environnement), que le LCSI a mis au point le procédé SEEP qui apparaît comme une alternative à l'électrogreffage cathodique pouvant se dérouler en milieu aqueux, tout en conservant les caractéristiques des films.

Afin de passer à un mécanisme réactionnel radicalaire, applicable dans l'eau, les chercheurs ont eu recours à l'utilisation des sels d'aryldiazonium, qui, sous courant cathodique, se réduisent en espèces radicalaires capables, entre autres, d'amorcer une réaction de polymérisation⁵. Outre le passage d'un mécanisme anionique à un mécanisme radicalaire, il a également fallu élargir la gamme de monomères utilisables au-delà des quelques monomères (méth)acrylates hydrosolubles en travaillant en milieu aqueux dispersé⁶.

Le travail de thèse présenté ici vise, d'une part à optimiser les conditions expérimentales de mise en œuvre de ce nouveau procédé afin notamment de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité des revêtements greffés, mais aussi et surtout à comprendre le mécanisme réactionnel impliqué et à étudier la structure des films résultants.

Après un premier chapitre bibliographique dans lequel nous présenterons les deux thématiques abordées dans ce travail de thèse, à savoir, la fonctionnalisation de surface par des revêtements organiques (polymères) et la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé (émulsion et miniémulsion), la présentation des résultats s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre II constitue un chapitre introductif destiné à poser les bases du procédé SEEP et à présenter des résultats préliminaires de caractérisation des films obtenus par SEEP. Nous évoquerons également les problèmes de reproductibilité liés à une synthèse SEEP.

Le troisième chapitre est consacré à la mise au point des conditions de synthèse. Il s'agira notamment d'étudier l'influence des paramètres « extérieurs », à savoir : l'agitation, le dégazage et le mode de dispersion du milieu réactionnel.

Dans un quatrième chapitre, nous aborderons les questions relatives à l'homogénéité, l'uniformité, et la morphologie du revêtement. Nous étudierons également la structure moléculaire des revêtements.

Enfin le cinquième et dernier chapitre est dédié à l'élaboration du mécanisme. Dans un premier temps, nous passerons en revue le rôle de chacun des constituants du mélange réactionnel puis, nous établirons le mécanisme proprement dit en expliquant les différentes réactions impliquées dans la construction des films, de l'amorçage des chaînes de polymère aux réactions de terminaison en précisant pour chacune, le lieu de polymérisation.

¹ Blodgett K. B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1934**, 56, 495-495

² Ulman A.; *Chem. Rev.*; **1996**, 96, 1533-1554

³ Deniau G.; Azoulay L.; Bougerolles L.; Palacin S.; *Chem. Mat.*; **2006**, 18, 5421-5428

⁴ Palacin S.; Bureau C.; Charlier J.; Deniau G.; Mouanda B.; Viel P.; *ChemPhysChem*; **2004**, 5, 1468 – 1481

⁵ Galli C.; *Chem. Rev.*; **1988**, 88, 765-792

⁶ Daniel J.-C.; Pichot C.; *Les latex synthétiques*; Tec & Doc Lavoisier ed., **2006**

– CHAPITRE I –
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

L'intitulé de ce manuscrit laisse entrevoir assez aisément les deux thématiques fondamentales sur lesquelles va s'appuyer l'ensemble de ces recherches : d'une part la fonctionnalisation de surface et d'autre part, la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé. Nous nous proposons dans ce chapitre de dresser le cadre de travail de ce sujet de thèse à travers une présentation détaillée de chacune de ces deux thématiques. Concernant la chimie des surfaces, les principales méthodes de fonctionnalisation de surfaces seront rappelées avec leurs avantages et leurs inconvénients avant de présenter plus particulièrement l'électrogreffage cathodique de polymères et le greffage de couches minces organiques à partir de l'électroréduction des sels d'aryldiazonium. La polymérisation radicalaire conventionnelle en milieu aqueux dispersé sera ensuite présentée au niveau de ses caractéristiques, de sa mise en œuvre, ainsi que d'un point de vue mécanistique où nous focaliserons notre étude uniquement sur l'émulsion et la miniémulsion. En guise de conclusion, le procédé SEEP sera abordé *via* une mise en place de la problématique de ce travail et une vision d'ensemble de l'état de l'art.

I.2. FONCTIONNALISATION DE SURFACE

I.2.1. Généralités

Devant l'intérêt croissant des problématiques industrielles liées à la fonctionnalisation de surface, une large gamme de méthodes de modification de surface par des revêtements organiques ou composites s'est développée autour de la chimie organique. Parmi ce large panel de techniques, on distingue les techniques de physisorption et les techniques de chimisorption. Ces dernières sont caractérisées par une liaison covalente de forte énergie entre le film organique et le substrat, généralement minéral.

Parmi les interactions nucléaires fortes et faibles, on peut distinguer des interactions physiques et chimiques, à l'origine des phénomènes de physisorption et de chimisorption. Les interactions covalentes (intramoléculaires) qui maintiennent les atomes d'une molécule entre eux, mettent en jeu des forces de portée très faible (1 à 2 Å) et d'intensité rapidement décroissante avec la longueur de la liaison. D'un autre côté, les forces intermoléculaires agissent entre atomes ou molécules sur des distances bien plus grandes (100 à 10 000 Å) que dans le cas d'une simple liaison covalente. Il s'agira d'interactions dites physiques à longue portée.

Les termes chimisorption et physisorption, qui décrivent les phénomènes d'adsorption d'une entité chimique sur une surface, peuvent, par analogie avec les notions qui précèdent, être définis de la manière suivante :

- **Physisorption** (ou adsorption physique) : Il n'y a pas de redistribution significative de la densité électronique ni dans la molécule adsorbée ni pour la surface du substrat. Il s'agit d'interactions longue distance, réversibles et de faible énergie ($\Delta H \approx 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ;
- **Chimisorption** (ou adsorption chimique) : Les orbitales électroniques sont mises en commun. Une liaison chimique, impliquant un réarrangement substantiel de la densité électronique est formée entre l'adsorbat et le substrat. Il s'agit d'interactions courte distance généralement irréversibles et d'énergie beaucoup plus élevées ($\Delta H \approx 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La nature de cette liaison dépend essentiellement du couple molécule-substrat concerné.

La formation d'une liaison covalente forte entre le substrat et la couche organique est un atout pour la robustesse des couches. De ce fait, le principal problème des techniques de physisorption repose sur la fragilité dans le temps du revêtement et la perte des propriétés dues aux faibles interactions impliquées dans la zone d'interface. Au contraire, les techniques de greffage par chimisorption reposent sur une liaison covalente entre le film organique et le substrat minéral et offrent ainsi, des revêtements solides et durables.

Le procédé SEEP, sur lequel se porte notre étude, étant un procédé de greffage chimique de films polymères, nous nous focaliserons alors, dans cette partie, sur les techniques de greffage covalent de revêtements organiques. Par conséquent, nous ne détaillerons pas, ici, les différentes méthodes de fonctionnalisation de surface de physisorption telles que le dépôt en phase vapeur (PVD/CVD), ou par centrifugation (*spin coating*), l'électropolymérisation (anodique ou cathodique), les films multicouches ou *layer-by-layer (LbL)* et enfin, les films de Langmuir-Blodgett. Ces techniques sont développées en *Annexe I*. Bien que basées sur des interactions plus fortes que les techniques précédemment citées, nous avons également inclus, en *Annexe I*, la description des monocouches auto-assemblées ou *SAMs (Self-Assembled Monolayer)*. De même, notre étude du procédé SEEP s'étant essentiellement limitée aux substrats plans, nous présenterons majoritairement des exemples de greffage de films organiques sur des surfaces planes, excepté quelques applications sur les nanotubes de carbone (NTC) et les particules de carbone (la bibliographie des applications de polymérisations *in situ* sur particules de silice sera volontairement omise).

Ce paragraphe sera donc entièrement consacré aux différentes techniques de greffage covalent qui reposent sur une interaction purement chimique. Nous avons choisi de présenter les différentes méthodes dans lesquelles la polymérisation se déroule *in situ*, en présence du substrat. Il existe deux grandes catégories de procédés de fonctionnalisation organique : d'une part les procédés reposant sur une activation chimique, et d'autre part ceux procédant par voie électrochimique. Dans un premier temps, nous aborderons les méthodes chimiques comme la polymérisation plasma et les

polymérisations *in situ* à partir de la surface ou SIP (*Surface-Initiated Polymerization*). Dans un second temps, nous décrirons les méthodes électrochimiques, aussi appelées électrogreffage, telles que l'électrogreffage cathodique et la réduction des sels de diazonium sous polarisation cathodique.

I.2.2. Les techniques de greffages covalents

I.2.2.1. La polymérisation plasma

La polymérisation plasma, connue depuis plus de 50 ans, conduit à la déposition de revêtements polymères solides¹⁻⁴. On sait depuis la fin du XIXe siècle que des composés organiques dans un plasma de décharge forment un dépôt solide aux propriétés tout à fait particulières. Ce n'est qu'à partir des années 1960 que ce type de matériau formé dans un plasma est reconnu comme polymère et le procédé d'élaboration appelé « polymérisation plasma ». Il s'agit donc d'un procédé de préparation de matériaux, le plus souvent amorphes, sous forme de films d'épaisseur supérieure à 1 µm. Il est à noter que les matériaux résultants sont très différents des polymères conventionnels.

Sous l'action d'une décharge, des molécules, polymérisables ou non, transportées sous forme gazeuse sont excitées et forment des espèces réactives. De fortes liaisons chimiques, supposées être formées entre les espèces réactives produites à l'intérieur du plasma et la surface du substrat, mènent à des films hautement adhérents. Puisque la décharge incandescente est un procédé très énergétique, les vapeurs ou gaz organiques non polymérisables qui ne sont pas considérés comme étant des monomères pour une polymérisation conventionnelle peuvent être utilisés dans le cadre d'un traitement par plasma. En effet, des radicaux libres sont générés quelle que soit l'espèce organique de départ et le dépôt final est très différent d'un film de polymère conventionnel préparé par une technique usuelle : chaînes de polymère ramifiées, terminées de façon aléatoire avec un haut degré de réticulation et ne contenant pas d'unités de répétition régulières. De plus, dans certains cas, la recombinaison subséquente de radicaux libres restés piégés à l'intérieur de la structure hautement réticulée entraîne un vieillissement prématuré des revêtements.

Les applications industrielles de la polymérisation plasma sont larges : protection contre la corrosion, revêtements résistants aux rayures et des applications d'*anti-soiling* (contre l'encrassement).

Malgré les nombreuses améliorations apportées à cette technique, par ailleurs coûteuse, les dépôts obtenus restent peu contrôlés tant en termes d'épaisseur que de la nature du dépôt.

I.2.2.2. Polymérisation amorcée sur/à partir de la surface (*Surface-Initiated Polymerization*)

La modification de substrats plans par le greffage de polymère peut se faire selon deux approches principales : le « *grafting to* » (GT) et le « *grafting from* » (GF). Il existe également une troisième

approche de greffage sur support plan appelée « *grafting through* ». Cette méthode, que nous ne développerons pas ici, consiste à immobiliser sur la surface, lors d'une étape préalable, des molécules de monomère. Après amorçage de la polymérisation en solution, la propagation peut avoir lieu aussi bien avec des molécules de monomère libres que sur les doubles liaisons greffées. Les chaînes de polymère ainsi obtenues sont liées à la surface par plusieurs points et non par une liaison unique comme c'est le cas du « *grafting to* » ou du « *grafting from* ».

Dans les méthodes de GT, les chaînes de polymère sont amorcées en solution et réagissent ensuite avec des groupements fonctionnels sur la surface immobilisés dans une étape préalable. Les techniques de GT sont donc limitées par la diffusion des chaînes de polymères et la difficulté de celles-ci à s'intercaler au travers des chaînes déjà accrochées sur le substrat. De ce fait, la méthode de GT mène, généralement, à de faibles densités de greffage des couches de polymère.

En comparaison, l'approche par GF permet, dans certains cas d'atteindre des densités de greffage de brosses de polymère élevées puisque la polymérisation est amorcée sur la surface à partir de précurseurs moléculaires préalablement greffés. Cette méthode, aussi appelée *Surface-Initiated Polymerization* (SIP), conduit, le plus souvent, à la formation de brosses de polymère, c'est-à-dire des chaînes de polymère linéaires densément greffées au substrat par une des extrémités de chaîne. L'avantage du GF réside dans le fait que n'importe quelle technique de polymérisation en chaîne peut être adaptée à la SIP⁵ dès lors que les précurseurs d'amorceurs de polymérisation sont préalablement immobilisés sur la surface. L'immobilisation par voie chimique des amorceurs procède essentiellement par dépôt de monocouches organiques (cf *Annexe I*) ou par formation de films de Langmuir-Blodgett (cf *Annexe I*). Voici les différentes voies de polymérisation en chaîne adaptables à la SIP⁶ :

- Polymérisation radicalaire conventionnelle^{7,8} ;
- Polymérisation radicalaire contrôlée⁹ ;
- Polymérisation vivante¹⁰ (anionique¹¹⁻¹³, cationique^{12,14} et par ouverture de cycle (ROP)¹⁵⁻¹⁷) ;
- Et enfin polymérisation par ouverture de cycle par métathèse¹⁸⁻²⁰ (ROMP).

Dans cette partie, nous ne présenterons que les différentes voies de polymérisations radicalaires conventionnelle et contrôlée. En outre, bien que les techniques de SIP soient applicables aux surfaces particulières, notamment sur les particules de silice colloïdales, nous nous restreindrons, ici, au cadre des surfaces planes inorganiques.

a) Polymérisation radicalaire conventionnelle

Les amorceurs de polymérisation radicalaire classiquement utilisés en solution sont les peroxydes et les azoïques. Prucker et Rühle^{7,8} ont été les premiers à synthétiser des brosses de polymères à partir de monocouches de dérivés de l'AIBN (azobisisobutyronitrile). Dans le cas de monocouches de chlorosilanes sur wafers de silicium (SiO₂) ou de thiols sur or, les molécules d'amorceurs sont

respectivement fonctionnalisées par un groupement chlorosilané²¹ ou un groupement thiolé. Une fois la monocouche d'amorceurs greffée sur la surface, la polymérisation radicalaire est amorcée à partir de la surface par activation thermique ou photochimique²². De cette façon, Dyer et *al.*²³ ont greffé des brosses de polyacrylonitrile amorcé à partir de *SAMs* d'un dérivé thiolé de l'AIBN activé à température ambiante par voie photochimique sous un rayonnement d'une longueur d'onde de 300 nm. Advincula et *al.*²⁴ ont, quant à eux, travaillé à partir d'un dérivé chlorosilane de l'AIBN pour amorcer la polymérisation du vinylcarbazole par voie thermique (50 - 60°C) sur ITO (Indium Tin Oxide).

b) NMP amorcée à partir de la surface (SI-NMP)

Les trois principaux mécanismes de contrôle d'une polymérisation radicalaire sont basés sur un équilibre dynamique entre chaînes dormantes et chaînes actives. Dans le cas de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (ou NMP pour Nitroxide Mediated Polymerization), l'équilibre repose sur des réactions de terminaison réversibles à partir d'une alcoxyamine capable de se dissocier thermiquement en un radical carboné amorceur et un radical nitroxyde stable. Hussemann et *al.*¹⁰ ont été les premiers à appliquer la NMP à la SIP en 1999. Ils sont parvenus à greffer des brosses denses de chaînes de polystyrène (PS) à partir de l'immobilisation d'alcoxyamines dérivées du TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy). Le caractère vivant de la polymérisation a été amélioré en ajoutant l'amorceur alcoxyamine libre en solution afin d'augmenter la concentration globale de TEMPO libre. La nature vivante du polymère greffé a ensuite été vérifiée par un réamorçage des chaînes greffées conduisant à des brosses de copolymères à blocs. Plus tard, Devaux et *al.*²⁵ ont obtenu des densités de greffage plus élevées pour un système équivalent en immobilisant l'alcoxyamine par la technique de Langmuir-Blodgett (cf *Annexe I*). Le contrôle du dépôt des amorceurs est un point clé pour augmenter la densité de greffage ainsi que le caractère vivant/contrôlé de la polymérisation (amorçage et croissance simultanée des chaînes de polymère).

c) ATRP amorcée à partir de la surface (SI-ATRP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ou ATRP pour *Atom Transfer Radical Polymerization*) est de loin, la technique la plus largement appliquée à la SIP sur une grande diversité de substrats incluant les surfaces planes, les particules et les matériaux poreux. L'ATRP, comme la NMP, implique une terminaison réversible (activation – désactivation réversible des chaînes de polymère en croissance) en présence d'un catalyseur de cuivre. Les amorceurs communément utilisés en ATRP sont des espèces halogénées (Br ou Cl). L'exemple le plus ancien de SI-ATRP remonte à 1998²⁶. Dans cet exemple, la croissance des brosses de PMMA est amorcée à partir d'un amorceur d'ATRP immobilisé par la technique de Langmuir-Blodgett. Après 12h, l'épaisseur des films est égale à 80 nm et le caractère vivant de la polymérisation est prouvé par des indices de

polydispersité (I_p) faibles et une linéarité entre masses molaires et conversion. Brittain et *al.* ont également synthétisé par ATRP des brosses de copolymères à blocs de polystyrène-*b*-polyacrylates à partir de monocouches de chlorosilanes sur silice¹⁴.

Des études théoriques et expérimentales ont également démontré l'importance de la densité de greffage de l'amorceur sur la conformation des chaînes de polymères résultantes de la SIP (« brosses » ou « champignons »). Il a été démontré que l'épaisseur du film de polymère augmente avec la densité de greffage de la monocouche d'amorceurs sur silice²⁷. Par ailleurs, le seuil de transition des régimes « champignons » - « brosses » se produit pour une densité de greffage égale à 0,0065 chaîne/nm². D'autres études similaires menées par Huck et *al.*²⁸ ont également démontré qu'une seule chaîne de polymère greffée était créée pour 10-12 molécules d'amorceurs immobilisées, preuve d'une faible efficacité d'amorçage.

Depuis peu, une nouvelle voie d'immobilisation des espèces amorceurs a été mise au point par Matrab et *al.* à partir de la réduction électrochimique de sels d'aryldiazonium bromés²⁹ (cf § I.2.2.4). Des sels de diazonium de structure analogue à celle d'un amorceur classique d'ATRP en solution sont greffés de façon covalente sur le substrat. Cette technique d'immobilisation des amorceurs par électrogreffage offre plusieurs avantages :

- Greffage covalent des amorceurs ;
- Résistance de la couche d'amorceurs à haute température et aux ultrasons ;
- Accès à une plus grande diversité de substrats (autres que silice et or). La gamme des métaux est ainsi élargie aux fer²⁹, nickel, zinc, cuivre. Il est également possible de fonctionnaliser du carbone vitreux³⁰, des nanotubes de carbone³¹ ou encore du diamant³².

Le caractère contrôlé des chaînes de polystyrène greffées a été vérifié (faible I_p et évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion). De plus, la présence d'extrémités vivantes Br a été confirmée par spectroscopie XPS. Contrairement aux autres techniques citées précédemment, l'efficacité de l'amorçage est suffisante et il n'est pas nécessaire d'ajouter d'amorceur libre en solution.

d) RAFT amorcée à partir de la surface (SI-RAFT)

Contrairement à la NMP et à l'ATRP, la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible d'addition – fragmentation (ou RAFT pour reversible addition – fragmentation transfer) repose sur une réaction de transfert réversible. La croissance des chaînes est amorcée par un amorceur de polymérisation conventionnelle comme l'AIBN et contrôlée par un agent de transfert de chaîne, comme par exemple un dithioester. La première application de la RAFT à la SIP a été élaborée par Baum et Brittain³³. Ils ont ainsi synthétisé, en présence d'un agent de transfert de chaînes dithiobenzoate, des brosses de PS, de PMMA et de PDMA (et leurs copolymères) sur des surfaces de

silice fonctionnalisées par un amorceur azo. De même que pour la SI-NMP, il a été nécessaire d'ajouter un agent de transfert libre en solution afin d'assurer un meilleur contrôle de la SIP.

1.2.2.3. *Électrogreffage cathodique de monomères vinyliques*

L'électrogreffage cathodique est une technique relativement récente qui conduit au dépôt de films organiques minces (entre la monocouche et 500 nm) *via* une liaison substrat – molécule forte³⁴. A la différence de l'électrodéposition de polymères conducteurs (cf *Annexe I*) qui requiert de maintenir un potentiel anodique tout au long de la formation du dépôt pour entretenir les processus redox, l'électrogreffage est un processus d'électro-amorçage qui nécessite la polarisation de l'électrode uniquement pour l'étape de greffage. La croissance du film procède ensuite purement par voie chimique. Les films organiques ainsi obtenus sont généralement isolants, hautement adhérents et parfaitement conformes à la surface. L'électrogreffage étant un procédé cathodique il est facilement applicable à diverses surfaces métalliques (même les métaux peu nobles comme Fe) et semi-conductrices (Si, GaAs) sans risque d'oxyder le substrat³⁵.

Découvert en 1982 par Lécayon et *al.*^{36,37} au LCSi, l'électrogreffage cathodique est la plus ancienne des méthodes de fonctionnalisation électrochimique. Il s'agit de l'électrogreffage de monomères vinyliques à partir de solutions organiques dans des conditions anhydres.

Le principe repose sur un amorçage de polymérisation par activation électrochimique directe du monomère. Sous polarisation cathodique, on observe, vers -2,5 V/Ag/AgCl (pour acrylates, acrylonitrile et vinylpyridine), la réduction directe du monomère à la cathode en radical-anion suite au transfert d'électron. Cette espèce réagit par le radical avec la surface et se greffe sur l'électrode pour conduire à un anion attaché de façon covalente à la surface. Cette espèce métastable (carbanion sur une cathode) peut soit se décrocher pour conduire à la polymérisation anionique en solution³⁸, soit se stabiliser par polymérisation à partir de la surface. La croissance de la chaîne de polymère procède donc par une réaction de propagation anionique purement chimique. Le mécanisme réactionnel d'électrogreffage a notamment été étudié et décrit par Bureau^{39,40} et Tanguy⁴¹. Il est représenté Figure 1.

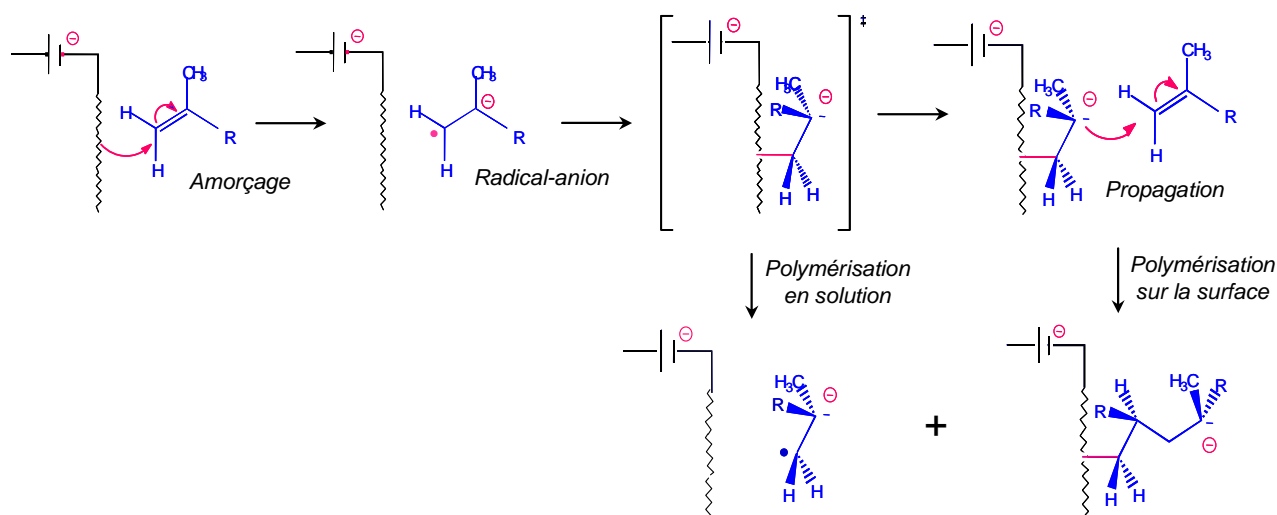


Figure 1 – Mécanisme de l'électrogreffage cathodique

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'étape de propagation étant purement chimique, celle-ci est indépendante de la tension appliquée. De ce fait, l'épaisseur de film ne dépend que des conditions expérimentales de concentration, solvant, température... De plus, le mécanisme d'électrogreffage induit la présence d'une quantité importante de chaînes de polymère en solution non greffées sur l'électrode. Ces chaînes proviennent essentiellement de radicaux-anions qui n'ont pas réagi avec l'électrode ou bien qui, une fois greffés sur la surface, ont été relargués en solution avant même de réagir avec un monomère. L'intermédiaire anionique étant considéré comme une espèce métastable (espèce chargée négativement liée à une électrode de même signe), la polymérisation à partir du substrat entraîne une stabilisation des espèces greffées puisque la charge négative s'éloigne de la cathode chargée négativement au fur et à mesure de la propagation. Les chaînes non greffées sont ensuite facilement éliminées par rinçage dans un solvant approprié.

Viel et *al.*⁴² ont démontré par l'utilisation d'une électrode tournante qu'il s'agissait bien d'un mécanisme de « *grafting from* » et non de la précipitation des chaînes formées en solution. De plus, le caractère covalent de la liaison d'interface Métal-Carbone a récemment été mis en évidence par Deniau et *al.* par spectroscopie XPS⁴³.

Par ailleurs, grâce à l'électrogénération locale des espèces actives et leur durée de vie très courte, il est possible de réaliser de l'électrogreffage localisé conduisant à des applications potentielles de l'électrogreffage cathodique dans la fabrication de surfaces composites^{44,45}. Cette technique a également été utilisée pour les applications suivantes :

- Biologie (Immobilisation de biomolécules⁴⁶ et fabrication de surfaces antibactériennes⁴⁷) ;
- Greffage d'un polymère précurseur pour une seconde étape telle que fonctionnalisation chimique^{48,49}, ATRP⁵⁰, dépôt de polyélectrolytes par couches successives⁵¹ (*LbL* cf *Annexe I*), électrogreffage anodique⁵².

Enfin, en regard de la SI-ATRP décrite précédemment, l'électrogreffage cathodique est également un procédé de « *grafting from* » qui permet d'obtenir des revêtements solides en quelques minutes et à température ambiante. Récemment, ces deux techniques ont été comparées en termes d'épaisseurs de film et de temps de polymérisation⁵³.

Malgré les avantages significatifs de cette technique conduisant à la formation de films organiques polymères homogènes, de 10 à 500 nm d'épaisseur solidement greffés, de nombreux inconvénients non négligeables limitent ses utilisations, notamment en milieu industriel. Le problème majeur de cette méthode réside dans la polymérisation anionique et la présence d'un carbanion extrêmement réactif et sensible à toute trace de protons présents dans la solution. Le mécanisme anionique implique de travailler dans des conditions expérimentales drastiques rigoureusement anhydres : boîte à gants sous argon, solvants organiques aprotiques anhydres, verrerie sèche, ... De plus, la gamme de monomère utilisable avec cette technique se restreint aux monomères substitués par un groupe électroattracteur capable de stabiliser le carbanion au cours de la polymérisation. Ceci limite donc la gamme de revêtements polymères accessibles par électrogreffage cathodique. La réduction directe de la double liaison du monomère nécessite d'appliquer des potentiels cathodiques élevés en deçà de -2,5 V/Ag/AgCl ce qui peut être préjudiciable notamment dans le cas de monomères substitués par des groupements fragiles.

1.2.2.4. Greffage des sels de diazonium par réduction électrochimique

Le greffage de couches organiques par réduction électrochimique des sels d'aryldiazonium a été découvert en 1992 par Delamar, Hitmi, Pinson et Savéant⁵⁴. Ce premier article traite de la modification covalente de surfaces de carbone par le greffage de groupements aryles issus de la réduction électrochimique de sels de diazonium.

En bref, cette technique consiste à réduire un sel d'aryldiazonium par courant cathodique en radicaux aryles⁵⁵. Les radicaux ainsi formés peuvent ensuite réagir avec la surface de manière covalente et former une couche organique de groupements aromatiques substitués par une variété de groupements R (cf Figure 2).

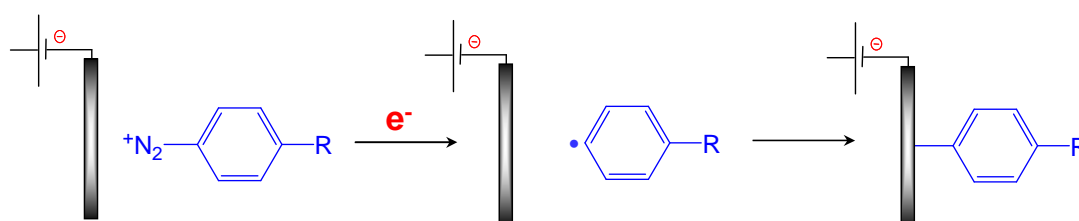


Figure 2 – Principe du greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium

Cette méthode de greffage électrochimique suscite aujourd'hui un grand intérêt puisqu'elle s'est ensuite étendue à la fonctionnalisation d'autres surfaces. A l'heure actuelle, on recense cinq types de surfaces différents sur lesquelles peuvent s'attacher de manière covalente des groupements aryles :

- Les surfaces de carbone^{56,57} (carbone vitreux^{54,58-82}, HOPG^{64,70,83,84}, fibres⁶⁰ et feutres⁸⁵ de carbone, noir de carbone et nanotubes de carbone⁸⁶⁻⁸⁹, particules⁹⁰ et poudre de carbone⁹¹, PPF⁹²⁻⁹⁶, graphène)
- Les surfaces métalliques (métaux nobles : Pt, Au^{78,97-102} et métaux industriels^{58,59,100,103-112} : Co, Fe, Cu, Zn, Ni, Ti, Pd) ;
- Les semi-conducteurs (Si^{109,113-119}, GaAs¹¹⁴, diamant¹²⁰⁻¹²²)
- Les surfaces organiques (polymère PTFE¹²³)
- Les oxydes conducteurs (ITO¹²⁴)

Pour les mêmes raisons que l'électrogreffage cathodique, la réaction de formation des radicaux aryles étant une électrolyse réductive, cette méthode est applicable à un grand nombre de surfaces, y compris les substrats oxydables tels que les métaux industriels.

Outre la diversité des substrats accessibles, l'intérêt de cette méthode réside dans la diversité des fonctionnalités accessibles et la simplicité de synthèse des précurseurs. En effet, les sels de diazonium sont facilement et rapidement (réaction chimique en une étape) synthétisables à partir des amines correspondantes^{61,63,87,106,118,125} offrant un large choix de substituants en position *para* du cation diazonium sur le noyau aromatique (-COOH, OH, -NO₂, -NH₂, Br). Les sels de diazonium peuvent, soit être synthétisés en milieu organique (à partir de NOBF₄) pour former des produits stables qui seront ensuite réduits par électrochimie, soit être directement préparé *in situ*^{65,75,90,97,112,126} dans la cellule électrochimique à partir d'un mélange acide contenant l'aniline correspondante et un oxydant fort comme NaNO₂.

Selon les conditions expérimentales (substrat, solvant), l'épaisseur des films peut aller de la monocouche de groupements aryles (< 1 nm) à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

Dans tous les cas (monocouche ou multicouche), la nature covalente de la liaison d'interface substrat – aryle a de nombreuses fois été mise en évidence de manière plus ou moins directe.

- La façon la plus systématique de s'assurer de la solidité des films greffés est de tester la résistance des films au rinçage dans de nombreux solvants et soumis aux ultrasons^{29,58,60,64,97,98,100,111,114,123}. En effet, la principale preuve de l'existence d'une liaison covalente entre l'électrode et les groupements aryles, trouvée dans la littérature, est la résistance des films aux ultrasons dans différents solvants. Il s'agit d'une preuve indirecte qui permet de tester la solidité des films greffés qui, contrairement aux SAMs, résistent à un traitement aux ultrasons. Adenier et *al.* ont ainsi vérifié la tenue des films de polyaryles sur GCE et métaux après 10 minutes d'ultrasons dans l'acétonitrile et/ou l'acétone⁵⁸ ou encore sur fer pendant plusieurs jours dans du toluène en

ébullition¹⁰⁸. Bélanger et *al.*⁹⁷ ont quant à eux observé la résistance des films de polyaminophénylènes après 1h dans l'eau sous ultrasons. D'autres auteurs mettent ainsi en évidence le caractère covalent du greffage des couches organiques soit par différents traitements des films aux ultrasons^{54,98,100,111,114,128}, soit par abrasion mécanique^{123,129}.

- De nombreuses équipes ont également tenté, avec succès, de mettre en évidence la liaison d'interface par des techniques de spectroscopie plus probantes et indéniables. Parmi celles-ci, on compte celle de McCreery, Bélanger, Pinson et Gooding. McCreery et *al.* ont démontré la liaison substrat-aryle par spectroscopie Raman pour différents substrats carbonés^{73,96} dont GCE⁷¹. Hurley et McCreery ont également analysé la liaison d'interface Cu-C ou Cu-O sur des substrats de cuivre toujours par spectroscopie Raman¹⁰⁶. Boukerma, Pinson et Adenier sont parvenus à mettre en évidence la liaison Fe-C par spectroscopie XPS avec la présence d'un épaulement à 283,3 eV pour les films de PCP, preuve directe d'un carbure de fer^{107,108}, tout comme Pan, Wang et Chen¹¹⁰ en 2007. Laforgue, Addou et Bélanger ne sont pas, quant à eux, parvenus à démontrer clairement par spectroscopie XPS l'existence d'une contribution Au-C⁹⁸ contrairement à Gooding et *al.* qui, en 2005, ont observé un léger épaulement à 283,9 eV dans le pic XPS de C1s⁷⁸. Enfin, Combellas et *al.* ont identifié la liaison C-C sur GCE par ToF-SIMS⁶¹.

- Sur silicium, Henry de Villeneuve et *al.* ont donné indirectement la preuve d'une liaison Si-C par spectroscopie XPS¹¹³. Plus tard, Ghorbal et *al.* ont déduit de leur étude par AFM la nature covalente du greffage des films de polyaryles¹¹⁶. Leur résultat indique que la structure des films de polyphénylène équivaut à une bicouche avec une première couche fortement adhérente, liée de façon covalente au substrat de Si et, par-dessus, une couche superficielle faiblement adhérente déposée sur la première.

- Récemment, Jiang et *al.*¹²⁷ ont étudié, en 2006, la liaison entre groupements aryles et surfaces métalliques telles que Fe, Cu, Pd et Au à partir de méthodes théoriques : le premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les auteurs ont ainsi démontré la nature chimique de l'interaction métal-carbone et la position du groupement aryle par rapport au substrat. Dans le cas de l'or, le groupement phényle se lie au métal en position verticale par un seul des six atomes de C du cycle aromatique (cf Figure 3).

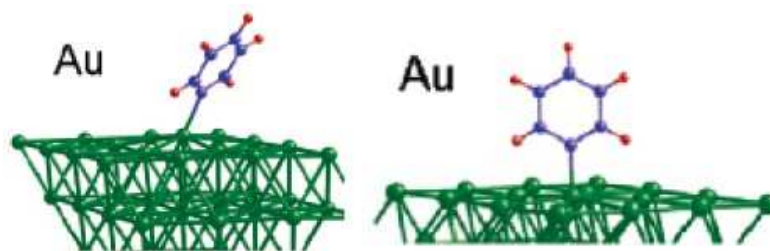


Figure 3 – Modélisation de la liaison Au-aryle (d'après la référence^{114,127})

De même, en combinant des analyses d'ellipsométrie, de reflectance IR, de spectroscopie XPS et d'AFM, Tour et *al.*¹¹⁴ ont ainsi pu caractériser la liaison aryle-métal ou aryle-semiconducteur sur Si et Pd et ont opté pour une position droite du cycle aromatique.

D'un point de vue pratique, l'électrode est polarisée quelques minutes à un potentiel plus cathodique que le potentiel de réduction du sel de diazonium utilisé. Dans un solvant organique (habituellement, l'acétonitrile), ce potentiel varie de 0,2 à -0,5 V/ECS selon la nature (donneur ou accepteur) des substituants en *para* du N_2^+ . En effet, on comprend aisément que plus le noyau aromatique est appauvri en électrons (groupement électroattracteur), plus le diazonium est facile à réduire et réciproquement. Il a ainsi été montré que le potentiel de réduction des sels de diazonium augmente avec le coefficient de Hammett du groupement en *para*^{58,75,130,131}. Les faibles potentiels de réduction associés aux sels de diazonium sont caractéristiques de ces espèces et rendent cette méthode de greffage d'autant plus attractive. Lorsque le potentiel de réduction du diazonium est atteint, celui-ci se réduit en espèce radicalaire capable de s'accrocher sur l'électrode. Le film de groupements aryles ainsi formé bloque progressivement le transfert électrochimique.

Le solvant organique le plus utilisé est l'acétonitrile, mais la réaction peut également être conduite dans l'eau acide à un pH inférieur à 2 en raison de l'instabilité du sel de diazonium en milieux alcalins ou dans des liquides ioniques⁶⁸. Les concentrations en sel de diazonium sont généralement comprises entre 1 et 10 mM.

En 2005, Combellas, Kanoufi, Pinson et Podvorica⁶¹ ont étudié par ToF-SIMS les films obtenus par électrogreffage en milieu organique de sels de diazonium *para*-substitués, dont le NBD, sur carbone vitreux (GCE). Ils décrivent un mécanisme représenté sur le Schéma 1. La première réaction correspond à la formation du radical nitrophényle selon un mécanisme concerté de rupture de la liaison C-N et du départ de l'azote moléculaire suite au transfert d'un électron¹³⁰. Il s'ensuit la réaction de ce radical sur la surface de l'électrode. De nouveau, l'enchaînement de ces deux réactions suite au transfert d'un second électron mène à la formation d'un nouveau radical nitrophényle (et d'azote moléculaire) qui peut attaquer le premier groupement nitrophényle greffé et former un radical cyclohexadiényle. Cette réaction de substitution homolytique, plus connue sous le nom de réaction de Gomberg produit des dimères et quadrimères suite à l'attaque d'un radical aryle sur un arène¹³²⁻¹³⁵.

Pour assurer la croissance de la couche, ce radical cyclohexadiényle doit ensuite se réoxyder en transférant, par exemple, un électron sur un autre cation diazonium. Dans la dernière étape, la réaromatisation du cycle benzénique entraîne la production de H^+ . Dans cette hypothèse de mécanisme, la croissance des films ne nécessite que deux électrons par chaîne de PNP greffée sur la surface (formation du 1^{er} radical nitrophényle qui s'accroche sur la surface et du second radical nitrophényle qui s'accroche sur le premier).

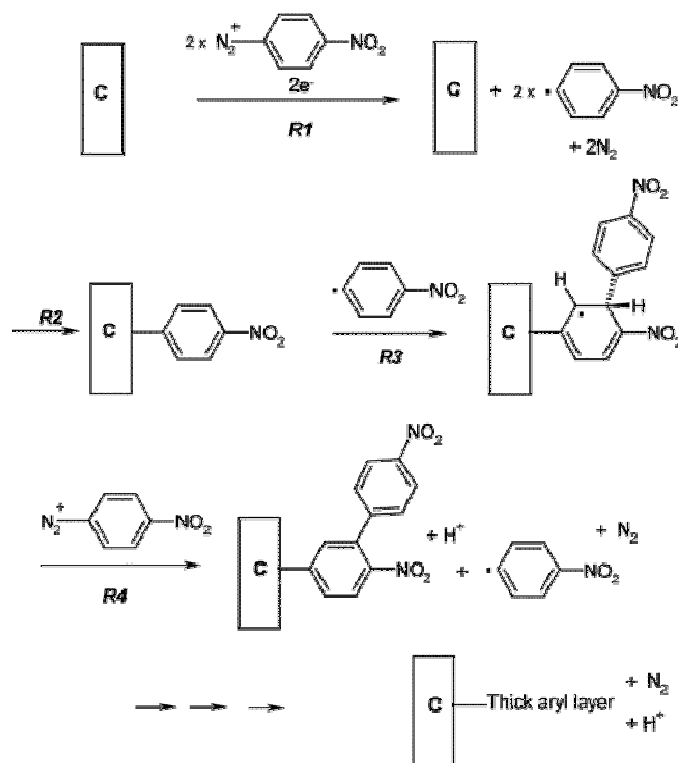


Schéma 1 – Mécanisme de formation et de croissance des multicouches de PNP (d'après la référence⁶¹)

Combellas et *al.* sous-entendent alors que l'électrogreffage de films de polyaryles suit un processus radicalaire en chaîne purement chimique équivalent à du « *grafting from* ».

Ce mécanisme a dernièrement été repris et complété par Doppelt et *al.*¹⁰⁵ en y ajoutant une précision concernant la formation de ponts azo dans la structure (cf chapitre IV, § IV.3.2.2.b).

A l'échelle moléculaire, le mécanisme de formation des films diffère quelque peu selon la nature de la surface. Ainsi, dans le cas particulier d'une surface monocristalline de silicium hydrogénée Si(111) préparée à partir d'une surface de SiO₂, le processus débute par l'abstraction d'un atome d'hydrogène en surface par un premier radical aryle pour former un radical silyle en surface¹¹⁵. L'étape suivante est la recombinaison d'un second radical aryle sur le radical silyle de surface préalablement généré (cf Figure 4). Ce mécanisme a été confirmé par des caractérisations de spectroscopie IR et des observations STM. L'orientation verticale des groupements aryles a également été démontrée par Tour et *al.*¹¹⁴.

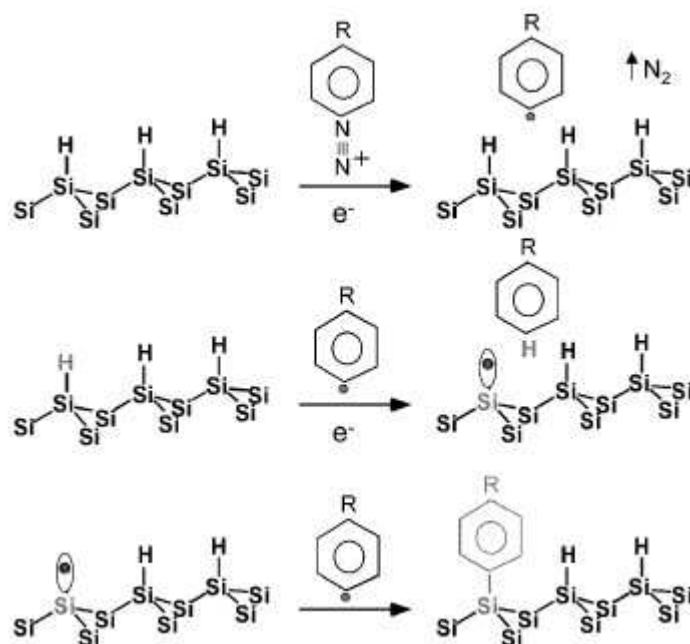


Figure 4 – Mécanisme de greffage d'un sel de diazonium sur Si(111), d'après référence¹¹⁵

A la différence des SAMs, l'obtention de domaines moléculaires ordonnés par réaction électrochimique est un phénomène rare. En effet, la liaison irréversible des molécules sur la surface supprime la mobilité de surface rendant impossible tout réarrangement moléculaire en surface à la différence des SAMs pour lesquelles l'organisation se poursuit sur des temps très longs. Par conséquent, il s'agit plutôt d'un phénomène d'accroche aléatoire et irréversible sur la surface.

Si les radicaux aryles sont générés en excès, il se produit alors une polymérisation de surface qui forme une couche désordonnée de polyaryle incluant des ponts azo (-N=N-) observés en XPS^{61-63,66,68,75,92,97,98,100,103,105-107,126,136} (cf chapitre IV).

La construction d'une monocouche ou d'une multicouche dépend de trois paramètres : le potentiel imposé, le temps de réaction et la concentration en sels de diazonium. La différenciation entre une monocouche et une multicouche se base sur la mesure de la concentration surfacique Γ (mol.cm⁻²). Attention, il est important de souligner que cette concentration surfacique dépend de l'épaisseur mais aussi de la compacité de la couche. Par des considérations théoriques de modélisation moléculaire, la valeur de cette concentration surfacique pour une monocouche compacte est estimée à 1,35.10⁻⁹ mol.cm⁻² (soit une densité de 8 molécules/nm²). La valeur de Γ augmente avec le temps d'électrolyse (de 0 à 600 s) et la concentration (de 0,2 à 5 mM). Au-delà de 10 à 100 minutes, aucun changement significatif de Γ n'est observé⁹⁴. Downard⁹⁴ a également remarqué que plus le potentiel était cathodique, plus la valeur de Γ augmentait. Ainsi, dans le cas particulier du greffage de groupements 4-nitrophényl (à partir du 4-nitrobenzene diazonium), il est possible d'obtenir sur métaux des épaisseurs équivalentes à l'empilement de 6 à 10 couches (soit environ 10 nm d'épaisseur). Ces

épaisseurs peuvent augmenter jusqu'à 100 nm en descendant à des potentiels très cathodiques (-2,9 V/ECS).

Les conditions de formation de monocouches et multicouches ont, à l'origine, été étudiées par Kariuki et McDermott qui ont observé par AFM la formation de multicouches^{69,83}. Hurley et McCreery ont également démontré l'existence de ces multicouches par spectroscopie Raman sur Cu¹⁰⁶, de même que Bernard et *al.* sur métaux¹⁰⁰. Dernièrement, Combellas et *al.* ont proposé un mécanisme de polymérisation de surface de type « *grafting from* » pour la formation de multicouche de nitrophényle⁶¹. Dans le processus de croissance des films, les radicaux aryles réagissent les uns sur les autres par des réactions de substitution radicalaire aromatique. Les radicaux aryles sont supposés s'accrocher sur les noyaux aromatiques déjà greffés, en α du substituant pour des raisons stériques. Ce mécanisme a récemment été étayé par Combellas et *al.* par l'étude de l'influence de l'encombrement stérique des différentes positions du cycle aromatique^{109,137}.

Les couches de polyaryles ont été caractérisées par différentes techniques comme l'électrochimie (détection de groupements électroactifs greffés), les spectroscopies IR et Raman (qui a aussi apporté un complément d'information sur l'orientation des molécules par rapport à la surface), la spectroscopie XPS, la technique de RBS (*Rutherford backscattering*) et enfin les observations par AFM. Les résultats de ces analyses ne laissent aucun doute quant à la présence d'une couche de polyaryle greffée à la surface de l'électrode.

Le greffage moléculaire par réduction de sels de diazonium est étudié en vue de nombreuses applications. On les retrouve dans des cas de protection contre la corrosion¹¹¹, dans l'électronique moléculaire et dans des applications plus biologiques¹³⁸ tels que l'immobilisation de glucose oxydase sur GCE⁷². Récemment, cette technique a été impliquée dans la fabrication de diodes moléculaires¹³⁹. Gooding a également travaillé sur l'application de l'électroréduction des sels de diazonium sur or pour fabriquer des capteurs^{56,101}.

Dernièrement, certaines équipes ont observé le greffage spontané des radicaux aryles sur des substrats suffisamment réducteurs comme certains métaux^{58,59,103,106}, le carbone^{61,93,120,140} ou les NTC^{86,87}. Ainsi, par simple immersion du substrat qui joue alors le rôle de réducteur à la place du courant cathodique, le sel de diazonium est réduit et s'accroche sur la surface du substrat. Ce comportement a ainsi pu être observé sur carbone, fer, diamant, cuivre, nickel, zinc, nanotubes de carbone et les films résultants sont identiques à ceux obtenus par voie électrochimique (mêmes caractéristiques et même mécanisme), excepté leur épaisseur (plus faible). Curieusement, une réduction spontanée est aussi observée sur des métaux précieux qui ne sont normalement pas réducteurs des sels de diazonium¹⁴¹. Le mécanisme reste à expliquer.

Le greffage spontané peut aussi avoir lieu sur tout type de substrat métallique (réducteur ou non) et même isolant à condition de rajouter dans le milieu un réducteur chimique du sel de diazonium. En effet, il y a bien longtemps déjà, Kornblum, en 1950, avait décrit pour la 1^{ère} fois le mécanisme de réduction des sels d'aryldiazonium en radicaux aryles avec l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2)^{142,143}. Aujourd'hui, les travaux de recherche de Compton sont axés sur le greffage de groupements aryles sur carbone par réduction chimique des sels de diazonium en présence d'un réducteur chimique comme H_3PO_2 ^{90,91,140,144-146} ou l'antraquinone¹⁴⁷.

En conclusion, le greffage de couches organiques par réduction électrochimique ou chimique des sels de diazonium a connu un essor considérable depuis ces dernières années en raison des nombreux avantages de cette méthode : faible coût, rapidité, facilité de mise en œuvre, diversité des fonctions greffables, diversité des substrats modifiables. De plus, depuis la découverte du greffage spontané de ces espèces sur des métaux réducteurs tels que le fer et le cuivre, et également sur des surfaces non conductrices en ajoutant un réducteur dans le milieu tel que l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), l'engouement autour de cette technique n'en est que plus important.

Nous venons de passer en revue les différentes techniques de fonctionnalisation de surface afin de pouvoir situer le procédé de greffage SEEP parmi toutes ces méthodes connues de greffage de films polymères sur surface. D'autre part, comme nous l'avons mentionné en introduction, l'innovation de ce procédé réside dans le remplacement de solvants organiques toxiques et onéreux, habituellement utilisés dans les techniques de greffage, par l'eau et ce, quelle que soit la solubilité du monomère dans l'eau. Ceci impose alors de travailler en milieu aqueux dispersé dans le cas de monomères non solubles dans l'eau. Dans la partie qui suit, nous décrirons ainsi le mécanisme de la polymérisation radicalaire en émulsion et en miniémulsion, les deux modes de dispersion utilisés dans le cadre de la mise en œuvre du procédé SEEP.

I.3. LA POLYMERISATION RADICALAIRE EN MILIEU AQUEUX DISPERSÉ

La polymérisation radicalaire est, de toutes les techniques de polymérisation, celle pour laquelle les contraintes expérimentales sont les moindres, notamment en ce qui concerne la purification de réactifs, les conditions de température et de pression, les procédés ou encore la gamme de monomères polymérisables. Contrairement aux polymérisations ioniques où une purification poussée des réactifs et du milieu réactionnel est indispensable, il s'agit d'une technique relativement facile à mettre en œuvre. L'adaptabilité à différents monomères ainsi qu'à différentes conditions expérimentales (masse, solution, suspension, émulsion) en font une réelle technique de choix. La polymérisation radicalaire est, de ce fait, utilisée dans de nombreux procédés industriels et environ 50 wt. % des polymères

synthétiques du marché sont synthétisés par cette technique. De plus, elle reste, à ce jour, la technique de polymérisation la plus étudiée au niveau académique.

Bien qu'il existe aujourd'hui de nouvelles techniques de polymérisations radicalaires permettant un contrôle des masses molaires, de leur distribution et des architectures macromoléculaires, nous nous restreindrons à la présentation de la polymérisation radicalaire conventionnelle en milieu aqueux dispersé car c'est cette technique dont il est question dans le procédé SEEP.

I.3.1. Généralités

Les procédés de polymérisation en milieu aqueux dispersé offrent de nombreux avantages pratiques et sont les plus utilisés pour la production de polymères synthétiques par polymérisation radicalaire. Les divers systèmes pouvant être utilisés se différencient principalement par leur état initial (nature des composés tels que monomère, tensioactif ou amorceur) et le mécanisme de formation des particules obtenues. Un certain nombre de procédés de polymérisation en milieu aqueux dispersé accompagnés de quelques unes de leurs caractéristiques sont répertoriés dans le Tableau 1 mais l'émulsion demeure sans conteste le procédé de référence dans le monde industriel^{148,149}.

Tableau 1 – Caractéristiques des différents types de polymérisation en milieu aqueux dispersé¹⁴⁹

Type	Diamètre des particules	Diamètre des gouttelettes*	Nature de l'amorceur	Phase continue
Émulsion	100 – 600 nm	≈ 2 – 20 μm	Hydrosoluble	eau
Précipitation	100 – 600 nm	-	Hydrosoluble	eau
Suspension	≥ 2 μm	≈ 2 – 20 μm	Organosoluble	eau
Dispersion	≥ 2 μm	-	Organosoluble	Huile ou eau**
Microémulsion	20 – 60 nm	≈ 20 nm	Hydrosoluble	eau
Émulsion inverse	200 – 2000 nm	≈ 2 – 20 μm	organo- ou hydrosoluble	huile
Miniémulsion	60 – 200 nm	≈ 60 nm	organo- ou hydrosoluble	eau

* Absence de gouttelettes signifie que le monomère est soluble dans la phase continue

** Mauvais solvant du polymère

À la différence des procédés de polymérisation en milieu homogène tels que la polymérisation en masse qui se déroule directement au sein du mélange monomère/polymère, ou bien de la polymérisation en solution qui nécessite un bon solvant du monomère et du polymère, les procédés de polymérisation en milieu aqueux dispersé présentent de nombreux avantages, et ce, tant au niveau de la réaction de polymérisation et de sa mise en œuvre que du point de vue environnemental :

- Outre le monomère, aucun solvant organique n'est requis. L'eau joue, ici, le rôle de la phase continue (solvant) limitant ainsi l'émission de composés organiques volatils (COV) ;
- La chaleur dégagée par la réaction est absorbée par la phase aqueuse ce qui a pour effet de limiter les emballements thermiques (importants pour les volumes conséquents) ;

- Les conversions finales, la vitesse et le degré de polymérisation atteints sont plus élevés qu'en milieu homogène ;
- La viscosité du produit final est faible ;
- Les particules formées peuvent être structurées (cœur-écorce) ;
- Le produit final est aisément utilisable en tant que tel ou sous forme de poudre ;
- La mise en œuvre et l'utilisation des produits peuvent se faire de manière directe (latex) ou indirecte (films par exemple) ;
- La gamme d'utilisation de ces produits est vaste et recouvre de nombreux domaines (peintures, traitements de surface, adhésifs, biotechnologie, ...).

I.3.2. La polymérisation en émulsion

I.3.2.1. Généralités

De par sa facilité de mise en œuvre et ses nombreux avantages, la polymérisation en émulsion est sans conteste un procédé de choix pour la production à l'échelle industrielle de polymères en milieux aqueux dispersés¹⁴⁹⁻¹⁵¹. Le principe repose sur un amorçage dans la phase aqueuse, par un amorceur hydrosoluble, d'un monomère non hydrosoluble présent sous forme de gouttelettes. Initialement, le système est instable et ce n'est qu'après polymérisation que l'on obtient une suspension aqueuse de particules de polymère, idéalement sphériques et de taille uniforme, stabilisées par un tensioactif (cf Figure 5).

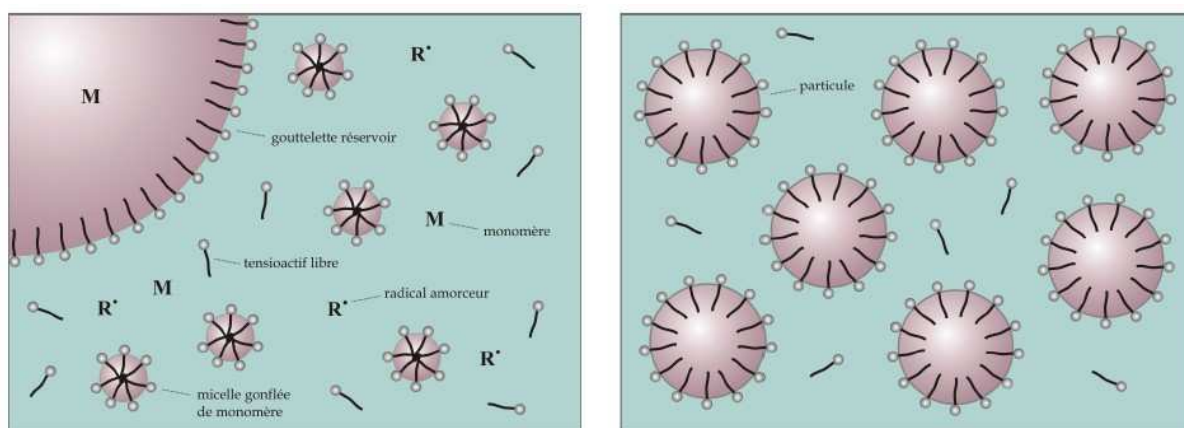


Figure 5 – Représentation schématique de la polymérisation en émulsion à l'état initial (gauche) et à l'état final (Schémas repris de la thèse de J. Nicolas¹⁵²)

La constitution de base d'un mélange réactionnel classique pour une polymérisation en émulsion et plus généralement en milieux aqueux dispersés requiert plusieurs composés essentiels de nature et d'intérêts multiples.

Le premier d'entre eux est, bien évidemment, le monomère. Les principaux types de monomère utilisés sont les styréniques, esters (méth)acryliques, et amides correspondants, acétate de vinyle, chloroprène, diènes, ...

Ensuite, l'amorceur permet de déclencher la polymérisation. Celui-ci appartient généralement à la famille des peroxydes ou des azoïques hydrosolubles qui peuvent se décomposer thermiquement ($K_2S_2O_8$, ACVA, V50) à des températures supérieures à $50^\circ C$, ou bien par réaction redox. Dans ce cas, les principaux couples redox habituellement utilisés sont $H_2O_2/Fe(II)$, $Na_2S_2O_5/Fe(III)$, $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$) et l'amorçage peut avoir lieu à plus basse température.

La stabilisation des particules de polymère est assurée par un tensioactif qui peut être anionique (carboxylate, sulfate), cationique (ammonium quaternaire), zwitterionique (sulfobetaine) ou neutre (poly(oxyde d'éthylène) ou poly(acétate de vinyle) partiellement hydrolysé). Ces tensioactifs peuvent également être réactifs et participer à la polymérisation en tant que monomères, amorceurs et agents de transfert respectivement appelés *surfmers*, *inifurfs*, *transurfs*. D'autres composants peuvent également être ajoutés dans le mélange réactionnel : des monomères hydrosolubles, des agents de transfert afin de limiter les masses molaires des chaînes macromoléculaires, des tampons pour imposer et/ou contrôler le pH, des électrolytes pour contrôler la force ionique ou des agents de réticulation¹⁴⁹.

1.3.2.2. Mécanisme

La cinétique et les mécanismes mis en jeu dans une polymérisation en émulsion sont en général relativement complexes¹⁴⁹. La plupart du temps, il est tout de même possible de segmenter la réaction de polymérisation en trois intervalles de temps :

- Intervalle I : Il s'agit de l'étape de nucléation, c'est-à-dire la création des particules. Après amorçage dans la phase aqueuse, les particules se forment et leur nombre N_p augmente ainsi que la vitesse de polymérisation jusqu'à disparition des micelles de tensioactif ;
- Intervalle II : Le nombre de particules et la vitesse de polymérisation sont constants. La croissance des particules est assurée grâce à l'approvisionnement en monomère par diffusion depuis les gouttelettes (qui jouent le rôle de réservoirs) à travers la phase aqueuse suivie de la réaction de propagation. Cet intervalle prend fin lorsque les gouttelettes réservoirs de monomère ont disparu ;
- Intervalle III : une fois que les gouttelettes de monomère ont disparu, la vitesse de polymérisation diminue (sauf si un effet de gel est observé).

Il existe plusieurs types de nucléation :

- La nucléation micellaire, proposée en 1947 par Harkins¹⁵³, n'intervient que si la concentration en tensioactif est supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC) et/ou lorsque la solubilité du monomère dans la phase aqueuse est très faible. Lorsque les oligoradicaux hydrosolubles issus de la propagation en phase aqueuse atteignent un degré de polymérisation z (*z-mer*) à partir duquel ils se

comportent comme des tensioactifs, ils peuvent alors entrer dans une micelle et créer une nouvelle particule. Ils peuvent également entrer dans une particule déjà formée (particules mature).

- La nucléation homogène, introduite en 1968 par Roe¹⁵⁴ peut avoir lieu quelle que soit la concentration en tensioactif et lorsque le monomère présente une solubilité dans l'eau non négligeable. Les oligoradicaux hydrosolubles polymérisent dans la phase aqueuse jusqu'à un certain degré de polymérisation j_{crit} ($j_{crit} > z$). A partir de ce DP critique, ils peuvent, soit entrer dans une particule existante, soit précipiter pour former des objets colloïdaux instables appelés particules primaires ou précurseurs ou *nuclei*. Ces dernières sont stabilisées par l'apport de tensioactif (si présent dans le milieu) ainsi que par les charges du fragment amorceur lié à la chaîne macromoléculaire et forment alors le lieu de la polymérisation. Ces particules grossissent ensuite par propagation du monomère puis par coagulation avec d'autres *nuclei*. Ce sont la concentration et l'efficacité du système stabilisant qui vont influencer sur les prépondérances relatives de ces éléments. Un tel mécanisme prévaut dans le cas d'une polymérisation sans tensioactif, la stabilisation des particules étant la plupart du temps assurée par les fragments chargés de l'amorceur situés en bout de chaîne.

Tous les radicaux en croissance dans la phase aqueuse ne conduisent pas nécessairement à la création d'une particule. Ils peuvent par exemple entrer dans une particule déjà formée et sont également susceptibles de se désactiver par des réactions de terminaisons irréversibles en phase aqueuse avec un autre radical. Par ailleurs, les molécules de tensioactif n'ayant pas pris part à la nucléation, participent à la stabilisation des particules de polymère en croissance. Si l'on se place au dessus de la CMC du tensioactif, l'assistance à la stabilisation se fera *via* dissociation des micelles. L'étape de nucléation cesse lorsqu'il n'y a plus de micelles.

Durant l'intervalle II, la réaction de propagation du monomère présent dans les particules permet la croissance de ces dernières. Elles sont approvisionnées en monomère par les gouttelettes qui jouent le rôle de réservoir suivant un mécanisme de diffusion à travers la phase aqueuse.

Enfin, un autre phénomène de nucléation peut avoir lieu : il s'agit de la capture des radicaux par les gouttelettes de monomère. En général, ce phénomène de nucléation de gouttelettes cause la déstabilisation de la dispersion. Néanmoins, certaines techniques comme la miniémulsion et la microémulsion tirent profit de ce phénomène en diminuant de manière contrôlée la taille des gouttelettes, avant polymérisation, par ultrasonication ou très fort cisaillement. Ainsi, la surface spécifique des gouttelettes augmente considérablement et la capture des radicaux est favorisée.

I.3.3. La polymérisation en miniémulsion

I.3.3.1. Généralités

La polymérisation en miniémulsion¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ constitue un modèle simplifié de la polymérisation en émulsion puisqu'elle permet d'éviter l'étape complexe de nucléation des micelles gonflées de monomère ou de nucléation homogène. En effet, en polymérisation en émulsion conventionnelle, les micelles gonflées de monomère (nucléation micellaire) et la phase aqueuse (nucléation homogène) sont les deux seuls lieux de nucléation. Dans ce cas de figure, les gouttelettes de monomère ne sont pas prises en compte du fait de leur taille trop élevée et de leur très faible quantité. Cependant, si par un artifice technique quelconque, ces dernières présentent des diamètres plus faibles, elles peuvent alors entrer en compétition concernant l'entrée des radicaux provenant de la phase aqueuse et peuvent ainsi devenir le principal lieu de polymérisation. Ceci constitue le concept même de la polymérisation en miniémulsion où le but est de produire un latex^{148,a} qui est l'image directe de l'émulsion initiale en termes de nombre de particules : correspondance entre le nombre initial de gouttelettes de monomère et le nombre final de particules de polymère (cf Figure 6).

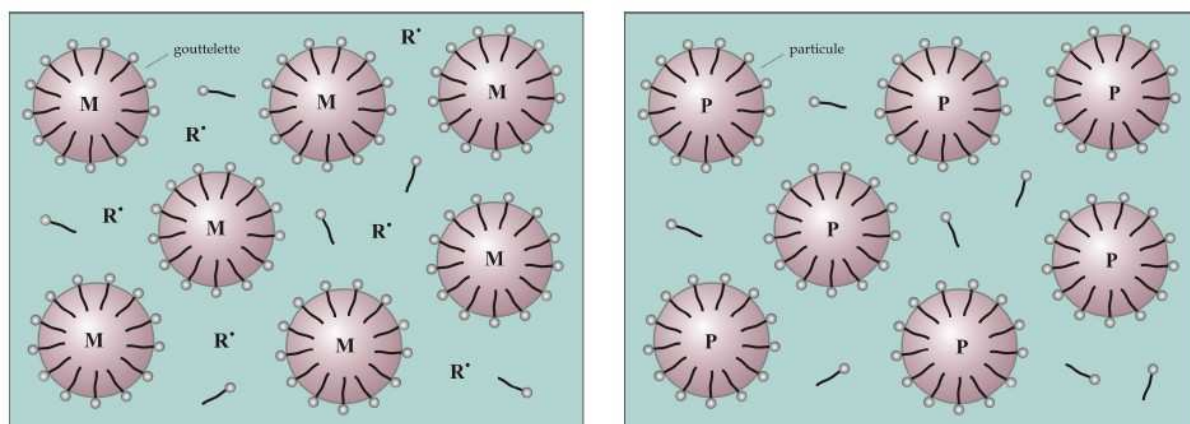


Figure 6 – Représentation schématique de la polymérisation en miniémulsion à l'état initial (gauche) et à l'état final (droite) (Schémas repris de J. Nicolas¹⁵²)

Afin de réduire la taille initiale des gouttelettes de monomère en deçà du micron, la miniémulsion a recours à l'utilisation des ultrasons (ou d'un *microfluidizer*[®]) qui fournissent une grande force de cisaillement. La diminution du diamètre des gouttelettes de monomère permet ainsi d'augmenter leur surface et donc d'accroître la probabilité de capture des radicaux. En définitive, seule la nucléation des gouttelettes de monomère a lieu (en utilisant, au choix, un amorceur hydrosoluble ou organosoluble) et ces dernières se comportent comme des nanoréacteurs en masse tout au long de la polymérisation, sans théoriquement d'échange de matière entre eux.

^a La dénomination de latex convient pour désigner un milieu où la matière est finement dispersée et maintenue en suspension dans une phase continue (aqueuse). Autrement dit, il s'agit d'une dispersion colloïdale de particules constituées de macromolécules.

1.3.3.2. Stabilisation

De même qu'en polymérisation en émulsion, au cours d'une polymérisation en miniémulsion les particules de latex sont gonflées de monomère. Deux phénomènes principaux sont alors à l'origine de la déstabilisation au cours de leur synthèse :

- la collision et la coalescence des gouttelettes ;
- le mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire la diffusion du monomère des petites gouttelettes vers les plus grandes jusqu'à leur disparition (la pression osmotique des petites gouttelettes est alors inférieure à la pression de Laplace).

• **La coalescence des gouttelettes.** C'est le phénomène par lequel deux substances identiques, mais dispersées, ont tendance à fusionner en une seule entité. Dans le cas d'une émulsion, on observe que les petites gouttes d'huile fusionnent entre elles progressivement jusqu'à former une phase séparée. La stabilité vis-à-vis de la coalescence peut être obtenue par l'utilisation de tensioactif appropriés qui apportent aux gouttelettes une stabilisation électrostatique ou stérique. Dans la mesure où le recouvrement superficiel des gouttelettes de monomère par le tensioactif est suffisant, le phénomène de coalescence des gouttelettes est généralement supprimé. Le passage de l'émulsion de départ aux ultrasons entraîne la création d'une plus grande interface huile/eau. Le tensioactif, dont la concentration reste constante, doit donc couvrir une surface eau/monomère plus importante. Ainsi, il a été montré pour le SDS que seulement 30% de la surface des particules était recouverte après passage aux ultrasons¹⁵⁹.

• **Le mûrissement d'Ostwald.** Le second mécanisme de déstabilisation intervenant lors de l'utilisation d'une miniémulsion repose sur un transfert de masse « inter-gouttelettes ». Comme décrit précédemment, l'application d'une grande force de cisaillement à une émulsion huile dans eau engendre une distribution des tailles de gouttelettes. Lorsque la pression de Laplace entre deux gouttelettes est différente, il se produit alors le mûrissement d'Ostwald¹⁶⁰. Si les plus petites particules ne sont pas stabilisées contre la dégradation diffusionnelle, elles vont alors inévitablement disparaître au profit des plus grosses par diffusion du monomère à travers la phase aqueuse, ce qui va ainsi augmenter le diamètre moyen des particules.

Il a été montré que l'addition dans la phase dispersée d'un composé hautement insoluble dans l'eau (agent hydrophobe) était capable de supprimer le mûrissement d'Ostwald^{161,162}. En effet, suite à cet ajout, le potentiel chimique à l'intérieur des particules est modifié. Le transfert de monomère des petites particules vers les plus grosses entraîne une augmentation de la concentration en agent hydrophobe dans les petites particules et, à l'inverse, une diminution dans les plus grosses. La pression de Laplace est alors contrebalancée par la pression osmotique de la particule et lorsque la première est inférieure ou égale à la seconde, le système n'évolue plus et le mûrissement d'Ostwald est supprimé.

Selon Webster et Cates, ces miniémulsions dans lesquelles la pression effective des gouttelettes est « nulle », seraient parfaitement stables¹⁶¹. La vitesse de mûrissement dépend de la taille des gouttelettes, de leur polydispersité et de la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue.

L'agent hydrophobe est choisi de façon à pouvoir être piégé dans les gouttelettes, à être compatible avec la phase dispersée et à ne pas pouvoir diffuser d'une gouttelette à l'autre. L'hexadécane^{163,164} est un bon agent hydrophobe afin de limiter le mûrissement d'Ostwald mais d'autres composés conviennent aussi parfaitement comme les silanes, les siloxanes, les alcanes fluorés, les oligomères, ...

- **L'homogénéisation.** L'homogénéisation d'une émulsion vers une miniémulsion peut s'opérer de différentes manières. Les premiers travaux utilisaient une simple agitation ou un *Ultra-turrax*[®]. Cependant, le cisaillement obtenu n'était pas suffisant pour obtenir une distribution étroite de petites gouttelettes. Des énergies plus importantes sont donc nécessaires et sont obtenues par l'utilisation des ultrasons¹⁶⁵ (méthode convenant à des volumes relativement faibles) ou de *Microfluidizer*[®] et homogénéiseurs haute pression (méthodes idéales pour les grands volumes).

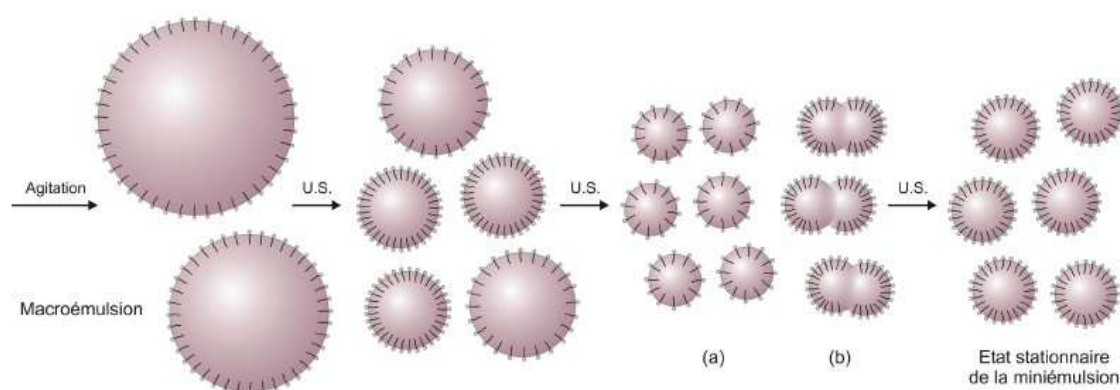


Figure 7 – Mécanismes (fission (a) et fusion (b)) de formation d'une miniémulsion par ultrasonication¹⁶⁶. (Schémas repris de J. Nicolas¹⁵²)

L'homogénéisation est l'étape clé de la miniémulsion. Pour une plus grande efficacité, il est nécessaire de procéder au préalable à une agitation magnétique des deux phases. Cette étape préalable permet de diminuer la tailles des gouttelettes jusqu'à dix fois la taille visée en fin d'homogénéisation. Durant l'ultrasonication, la taille des gouttelettes diminue constamment jusqu'à atteindre un diamètre d'équilibre. Au début de l'homogénéisation, la distribution des tailles de particules est élevée. Cependant, elle devient de plus en plus étroite grâce à des processus constants de fission et de fusion (cf Figure 7). La surface spécifique de l'émulsion est alors augmentée¹⁵⁷ et le tensioactif assure la stabilisation des nouvelles interfaces. Au final, la miniémulsion est métastable¹⁶⁶ et peut toutefois rester stable pendant des durées importantes (de l'ordre de plusieurs semaines).

- **Influence de la quantité de tensioactif.** La stabilité colloïdale est généralement contrôlée par la nature et la quantité du tensioactif employé. En miniémulsion, la taille des gouttelettes dépend de la

concentration en tensioactif. D'autre part, l'aire occupée par une molécule de tensioactif à la surface de la particule est fortement liée à la taille des particules. Ainsi, selon la concentration de tensioactif utilisée dans la miniémulsion, la gamme de recouvrement des particules par le tensioactif s'étend de monocouches denses de tensioactif pour les plus petites particules jusqu'à des taux de recouvrement très faibles pour les plus grosses. Les petites particules étant séparées par de faibles distances et étant plus sujettes à la coalescence, la diminution de la taille des particules nécessite alors une plus forte densité de tensioactif à l'interface pour maintenir la stabilité colloïdale. Toutefois, la couche de tensioactif à l'interface peut modifier les vitesses de diffusion au travers de cette interface si celle-ci est trop dense. Par ailleurs, la quantité de tensioactif dans la phase continue est généralement inférieure à sa CMC. De ce fait, les miniémulsions se caractérisent par l'absence de micelles¹⁶⁷.

1.3.3.3. La nucléation

Parmi les trois mécanismes de nucléation envisageables en polymérisation radicalaire en émulsion, nucléation micellaire, nucléation homogène et la nucléation directe des gouttelettes de monomère (cf § I.3.2.2), seule la dernière est souhaitée dans le cas de la polymérisation en miniémulsion. On cherche donc en premier lieu à éviter la formation de micelles (nucléation micellaire) en se plaçant à une concentration en tensioactif inférieure à la CMC du tensioactif utilisé en présence de la phase organique. La nucléation homogène est, quant à elle, sensible à la concentration globale en amorceur et dépend de la solubilité dans l'eau du monomère¹⁶⁸. Cependant, elle est considérée comme pratiquement négligeable. En effet, Reimers et Schork ont obtenu un taux de nucléation des gouttelettes de monomère de plus de 95% en présence d'hexadécane lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle alors que ce dernier conduit généralement à un mécanisme de nucléation homogène du fait de sa solubilité dans l'eau relativement élevée^{169,170}. D'un point de vue idéal, chaque gouttelette est nucléée et le nombre de particules reste constant tout au long de la polymérisation.

- **Utilisation d'un amorceur hydrosoluble.** Un amorçage hydrosoluble en polymérisation en miniémulsion permet de créer des radicaux primaires en phase aqueuse, de la même façon qu'en polymérisation en émulsion. Ces derniers vont propager en phase aqueuse jusqu'à ce que les oligoradicaux obtenus atteignent une longueur suffisante pour entrer dans les gouttelettes de monomère et poursuivre la polymérisation. Dans ce cas, le risque de nucléation homogène augmente avec la solubilité dans l'eau du monomère et/ou avec la concentration en amorceur.
- **Utilisation d'un amorceur organosoluble.** En présence de ce type d'amorceur, les radicaux primaires sont générés directement sur le lieu de polymérisation, c'est-à-dire dans la phase organique. A la différence de la polymérisation en émulsion, le phénomène d'entrée des oligoradicaux n'a alors pas lieu. Ceci est donc extrêmement intéressant tant pour les monomères relativement hydrosolubles

que pour les monomères très hydrophobes dont la concentration en phase aqueuse n'est pas suffisante pour générer des oligoradicaux capables de nucléer les gouttelettes de monomère.

1.3.3.4. Aspects cinétiques

- **Influence de la taille initiale des gouttelettes.** L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux tels que la nature de l'agent hydrophobe (hexadécane ou cétyl alcool) et du procédé d'homogénéisation sur la cinétique de polymérisation en miniémulsion¹⁷¹ démontre que la vitesse de polymérisation est directement liée à la taille initiale des gouttelettes (et donc au nombre de particules) et non à la concentration en amorceur. Plus les gouttelettes initiales ont un diamètre faible et donc plus leur nombre est élevé à quantité de monomère égale, plus la vitesse de polymérisation est élevée (phénomène de ségrégation des radicaux). Fontenot et Schork ont également observé ce comportement lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en augmentant la force de cisaillement ou la concentration en tensioactif¹⁶³.

- **Déroulement de la polymérisation.** Par analogie avec la polymérisation en émulsion, seuls les intervalles I et III sont observés en polymérisation en miniémulsion¹⁵⁷. L'intervalle II au cours duquel la vitesse de polymérisation est constante n'apparaît pas. Une polymérisation en miniémulsion se déroule donc de la façon suivante :

- Intervalle I : il correspond à l'étape de nucléation pendant laquelle la vitesse de polymérisation augmente. Les particules peuvent être assimilées à des « nanoréacteurs » en masse indépendants les uns des autres.

- Intervalle III : la vitesse de polymérisation diminue car la concentration en monomère dans les particules diminue avec l'avancement de la réaction de polymérisation.

1.3.3.5. Singularités des polymérisations en miniémulsion et en émulsion

La différence fondamentale entre une polymérisation en émulsion et une polymérisation en miniémulsion réside dans leur état initial. En effet, l'émulsion initiale comporte trois phases (les micelles gonflées de monomère, les gouttelettes réservoirs de monomère et l'eau) tandis que la miniémulsion n'en présente que deux (les gouttelettes de monomère et l'eau). L'étape de nucléation et les mécanismes sont donc radicalement différents dans chacun des cas. Si, pour une polymérisation en émulsion, seul un amorçage hydrosoluble est requis, lors d'une polymérisation en miniémulsion, la nucléation peut s'opérer au moyen d'un amorçage organosoluble ou hydrosoluble. En miniémulsion, chaque gouttelette étant amenée à devenir une particule, le latex final est donc l'image du système initial contrairement à l'émulsion où le nombre de particules est généralement inférieur au nombre de micelles gonflées de monomère et largement supérieur au nombre de gouttes. Pour finir, il est à noter qu'en miniémulsion, tous les monomères peuvent être polymérisés, y compris les plus hydrophobes,

puisque, contrairement à l'émulsion, leur diffusion dans la phase aqueuse n'est pas requise par le mécanisme mis en jeu.

I.4. CONCLUSION

L'étude du procédé de *Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization* (SEEP) se positionne exactement à l'interface des deux thématiques présentées dans ce chapitre : la fonctionnalisation de surface par chimisorption et la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé, en ce sens qu'il s'agit d'une technique de greffage de revêtement polymère à partir de systèmes aqueux et ce, quelle que soit la solubilité du monomère dans l'eau. Ainsi, l'étude du mécanisme réactionnel de SEEP fait appel à des notions d'interface et de polymérisation radicalaire en émulsion et en miniémulsion.

De toutes les techniques de greffage énumérées dans ce chapitre, SEEP s'impose comme une méthode de choix pour synthétiser, dans l'eau, des films fins de polymère, à température ambiante et ce, en quelques minutes. Ces différentes techniques de chimisorption présentent certains inconvénients :

- Conditions de mise en œuvre contraignantes (électrogreffage cathodique) ;
- Limitation à un seul type de revêtement (les polyaryles pour l'électrogreffage des sels d'aryldiazonium) ;
- Étape d'immobilisation préalable des amorceurs (SIP).

De plus, la plupart de ces méthodes de greffage se déroulent en milieu organique dans des solvants généralement néfastes pour l'environnement, coûteux et gênants dans le cadre d'applications biomédicales.

En contrepartie, le procédé SEEP apporte une solution à chacun de ces problèmes. En raison des nombreux avantages assignés à SEEP et de sa découverte relativement récente, notre attention s'est focalisée sur l'étude mécanistique fondamentale de ce procédé innovant. Notre travail a donc porté sur la détermination du mécanisme réactionnel, de la manière la plus complète possible en accord avec les différents résultats expérimentaux ainsi que, par la même occasion, sur l'optimisation des paramètres de mise en œuvre du procédé. A la fin de ce travail, nous serons donc en mesure de dresser un bilan des avantages et inconvénients de la technique de greffage SEEP afin de la situer parmi les méthodes déjà existantes que nous venons de présenter.

RÉFÉRENCES

1. Bodas D. S.; Desai S. M.; Gangal S. A.; *Appl. Surf. Sci.*; **2005**, *245*, 186-190
2. Wang C.; Chen J.-R.; *Appl. Surf. Sci.*; **2007**, *253*, 4599-4606
3. Konuma M.; *Film Deposition by Plasma Techniques*; Springer Verlag: Berlin, **1992**
4. Biederman H.; Osada Y.; *Plasma Polymerization Processes*; Elsevier: Amsterdam, **1992**
5. Jordan R.; *Surface-Initiated Polymerization I*; Springer ed., **2006**, 197
6. Edmondson S.; Osborne V L.; Huck W. T. S.; *Chem. Soc. Rev.*; **2004**, *33*, 14-22
7. Prucker O.; Ruhe J.; *Langmuir*; **1998**, *14*, 6893-6898
8. Prucker O.; Ruhe J.; *Macromolecules*; **1998**, *31*, 592-601
9. 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 *Surface-Initiated Polymerization I*; Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2006**; Vol. 197; 1 - 46
10. Husseman M.; Malmstrom E. E.; McNamara M.; Mate M.; Mecerreyes D.; Benoit D. G.; Hedrick J. L.; Mansky P.; Huang E.; Russell T. P.; Hawker C. J.; *Macromolecules*; **1999**, *32*, 1424-1431
11. Jordan R.; Ulman A.; Kang J. F.; Rafailovich M. H.; Sokolov J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1999**, *121*, 1016-1022
12. Advincula R.; Polymer brushes by anionic and cationic Surface-Initiated Polymerization (SIP); In *Surface-Initiated Polymerization I*; Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2006**; Vol. 197; 107-136
13. Advincula R.; Zhou Q. G.; Park M.; Wang S. G.; Mays J.; Sakellariou G.; Pispas S.; Hadjichristidis N.; *Langmuir*; **2002**, *18*, 8672-8684
14. Zhao B.; Brittain W. J.; *Macromolecules*; **2000**, *33*, 8813-8820
15. Jordan R.; Ulman A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1998**, *120*, 243-247
16. Choi I. S.; Langer R.; *Macromolecules*; **2001**, *34*, 5361-5363
17. Husemann M.; Mecerreyes D.; Hawker C. J.; Hedrick J. L.; Shah R.; Abbott N. L.; *Angew. Chem., Int. Ed.*; **1999**, *38*, 647-649
18. Moon J. H.; Swager T. M.; *Macromolecules*; **2002**, *35*, 6086-6089
19. Juang A.; Scherman O. A.; Grubbs R. H.; Lewis N. S.; *Langmuir*; **2001**, *17*, 1321-1323
20. Kim N. Y.; Jeon N. L.; Choi I. S.; Takami S.; Harada Y.; Finnie K. R.; Girolami G. S.; Nuzzo R. G.; Whitesides G. M.; Laibinis P. E.; *Macromolecules*; **2000**, *33*, 2793-2795
21. Murata H.; Prucker O.; Ruhe J.; *Macromolecules*; **2007**, *40*, 5497-5503
22. Dyer D. J.; Photoinitiated synthesis of grafted polymers; In *Surface-Initiated Polymerization I*; Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2006**; Vol. 197; 47-65
23. Paul R.; Schmidt R.; Dyer D. J.; *Langmuir*; **2002**, *18*, 8719-8723
24. Fulghum T. M.; Taranekar P.; Advincula R. C.; *Macromolecules*; **2008**, *41*, 5681-5687
25. Devaux C.; Chapel J. P.; Beyou E.; Chaumont P.; *Eur. Phys. J. E*; **2002**, *7*, 345-352
26. Ejaz M.; Yamamoto S.; Ohno K.; Tsujii Y.; Fukuda T.; *Macromolecules*; **1998**, *31*, 5934-5936
27. Wu T.; Efimenko K.; Genzer J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, *124*, 9394-9395

28. Jones D. M.; Brown A. A.; Huck W. T. S.; *Langmuir*; **2002**, *18*, 1265-1269
29. Matrab T.; Chehimi M. M.; Perruchot C.; Adenier A.; Guillez A.; Save M.; Charleux B.; Cabet-Deliry E.; Pinson J.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 4686-4694
30. Matrab T.; Chehimi M. M.; Pinson J.; Slomkowski S.; Basinska T.; *Surf. Interface Anal.*; **2006**, *38*, 565-568
31. Matrab T.; Chancolon J.; L'Hermite M. M.; Rouzaud J.-N.; Deniau G.; Boudou J.-P.; Chehimi M. M.; Delamar M.; *Colloids Surf. A*; **2006**, *287*, 217-221
32. Matrab T.; Chehimi M. M.; Boudou J. P.; Benedic F.; Wang J.; Naguib N. N.; Carlisle J. A.; *Diamond Relat. Mater.*; **2006**, *15*, 639-644
33. Baum M.; Brittain W. J.; *Macromolecules*; **2002**, *35*, 610-615
34. Palacin S.; Bureau C.; Charlier J.; Deniau G.; Mouanda B.; Viel P.; *ChemPhysChem*; **2004**, *5*, 1468 – 1481
35. Gabriel S.; Jerome C.; Jerome R.; Fustin C. A.; Pallandre A.; Plain J.; Jonas A. M.; Duwez A. S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2007**, *129*, 8410-8411
36. Lecayon G.; Bouizem Y.; Le Gressus C.; Reynaud C.; Boiziau C.; Juret C.; *Chem. Phys. Lett.*; **1982**, *91*, 506-510
37. Bouizem Y.; Chao F.; Costa M.; Tadjeddine A.; Lecayon G.; *J. Electroanal. Chem.*; **1984**, *172*, 101-121
38. Funt B. L.; Williams F. D.; *J. Polym. Sci., Part A*; **1964**, *2*, 865-880
39. Bureau C.; Delhalle J.; *J. Surf. Anal.*; **1999**, *6*, 159 - 170
40. Bureau C.; Deniau G.; Viel P.; Lecayon G.; *Macromolecules*; **1997**, *30*, 333-336
41. Tanguy J.; Deniau G.; Auge C.; Zalczer G.; Lecayon G.; *J. Electroanal. Chem.*; **1994**, *377*, 115-123
42. Viel P.; Bureau C.; Deniau G.; Zalczer G.; Lecayon G.; *J. Electroanal. Chem.*; **1999**, *470*, 14-22
43. Deniau G.; Azoulay L.; Jégou P.; Le Chevallier G.; Palacin S.; *Surf. Sci.*; **2006**, *600*, 675-684
44. Charlier J.; Baraton L.; Bureau C.; Palacin S.; *ChemPhysChem*; **2005**, *6*, 70-74
45. Charlier J.; Ameer S.; Bourgoin J. P.; Bureau C.; Palacin S.; *Adv. Funct. Mater.*; **2004**, *14*, 125-132
46. Ameer S.; Bureau C.; Charlier J.; Palacin S.; *J. Phys. Chem. B*; **2004**, *108*, 13042-13046
47. Voccia S.; Ignatova M.; Jerome R.; Jerome C.; *Langmuir*; **2006**, *22*, 8607-8613
48. Voccia S.; Gabriel S.; Serwas H.; Jerome R.; Jerome C.; *Prog. Org. Coat.*; **2006**, *55*, 175-181
49. Gabriel S.; Duwez A. S.; Jerome R.; Jerome C.; *Langmuir*; **2007**, *23*, 159-161
50. Ignatova M.; Voccia S.; Gabriel S.; Gilbert B.; Cossement D.; Jerome R.; Jerome C.; *Langmuir*; **2008**, *25*, 891-902
51. Charlot A.; Gabriel S.; Detrembleur C.; Jerome R.; Jerome C.; *Chem. Comm.*; **2007**, 4656-4658
52. Gabriel S.; Cecius M.; Fleury-Frenette K.; Cossement D.; Hecq M.; Ruth N.; Jerome R.; Jerome C.; *Chem. Mat.*; **2007**, *19*, 2364-2371
53. Mouanda B.; Bassa E.; Deniau G.; Jegou P.; Viel P.; Palacin S.; *J. Electroanal. Chem.*; **2009**, *629*, 102-109
54. Delamar M.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, *114*, 5883-5884

55. Fry A. J.; The electrochemistry of the diazo and diazonium groups; In *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups Part I*; S. Patai, Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1978**; p.489 - 498
56. Gooding J. J.; *Electroanalysis*; **2008**, *20*, 573-582
57. Downard A. J.; *Electroanalysis*; **2000**, *12*, 1085-1096
58. Adenier A.; Barre N.; Cabet-Deliry E.; Chausse A.; Griveau S.; Mercier F.; Pinson J.; Vautrin-UI C.; *Surf. Sci.*; **2006**, *600*, 4801-4812
59. Adenier A.; Cabet-Deliry E.; Chaussé A.; Griveau S.; Mercier F.; Pinson J.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 491-501
60. Delamar M.; Désarmot G.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Savéant J.-M.; *Carbon*; **1997**, *35*, 801-807
61. Combellas C.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 280-286
62. D'Amours M.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. B*; **2003**, *107*, 4811-4817
63. Saby C.; Ortiz B.; Champagne G. Y.; Belanger D.; *Langmuir*; **1997**, *13*, 6805-6813
64. Allongue P.; Delamar M.; Desbat B.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, *119*, 201-207
65. Breton T.; Belanger D.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 8711-8718
66. Ortiz B.; Saby C.; Champagne G. Y.; Bélanger D.; *J. Electroanal. Chem.*; **1998**, *455*, 75-81
67. Santos L. M.; Ghilane J.; Fave C.; Lacaze P. C.; Randriamahazaka H.; Abrantes L. M.; Lacroix J. C.; *J Phys Chem C*; **2008**, *112*, 16103-16109
68. Actis P.; Caulliez G.; Shul G.; Opallo M.; Mermoux M.; Marcus B.; Boukherroub R.; Szunerits S.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 6327-6333
69. Kariuki J. K.; McDermott M. T.; *Langmuir*; **2001**, *17*, 5947-5951
70. Liu Y.-C.; McCreery R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**, *117*, 11254-11259
71. Itoh T.; McCreery R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, *124*, 10894-10902
72. Bourdillon C.; Delamar M.; Demaille C.; Hitmi R.; Moiroux J.; Pinson J.; *J. Electroanal. Chem.*; **1992**, *336*, 113-123
73. Liu Y.-C.; McCreery R. L.; *Anal. Chem.*; **1997**, *69*, 2091-2097
74. Baranton S.; Belanger D.; *Electrochim. Acta*; **2008**, *53*, 6961-6967
75. Baranton S.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. B*; **2005**, *109*, 24401-24410
76. Yu S. S. C.; Tan E. S. Q.; Jane R. T.; Downard A. J.; *Langmuir*; **2007**, *23*, 11074-11082
77. Harnisch J. A.; Pris A. D.; Porter M. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, *123*, 5829-5830
78. Liu G.; Liu J.; Bocking T.; Eggers P. K.; Gooding J. J.; *Chem. Phys.*; **2005**, *319*, 136-46
79. Downard A. J.; Roddick A. D.; *Electroanalysis*; **1995**, *7*, 376-378
80. Marwan J.; Addou T.; Belanger D.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 2395-2403
81. Chen P. H.; McCreery R. L.; *Anal. Chem.*; **1996**, *68*, 3958-3965
82. Liu S.; Tang Z.; Shi Z.; Niu L.; Wang E.; Dong S.; *Langmuir*; **1999**, *15*, 7268-7275
83. Kariuki J. K.; McDermott M. T.; *Langmuir*; **1999**, *15*, 6534-6540
84. Viel P.; Le X. T.; Huc V.; Bar J.; Benedetto A.; Goff A. L.; Filoramo A.; alamarguy D.; Noel S.; Baraton L.; Palacin S.; *J. Mater. Chem.*; **2008**, *18*, 5913 - 5920

85. Coulon E.; Pinson J.; Bourzat J. D.; Commercon A.; Pulicani J. P.; *Langmuir*; **2001**, *17*, 7102-7106
86. Dyke C. A.; Tour J. M.; *Nano Lett.*; **2003**, *3*, 1215-1218
87. Bahr J. L.; Yang J.; Kosynkin D. V.; Bronikowski M. J.; Smalley R. E.; Tour J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, *123*, 6536-6542
88. Strano M. S.; Dyke C. A.; Usrey M. L.; Barone P. W.; Allen M. J.; Shan H. W.; Kittrell C.; Hauge R. H.; Tour J. M.; Smalley R. E.; *Science*; **2003**, *301*, 1519-1522
89. Bahr J. L.; Tour J. M.; *J. Mater. Chem.*; **2002**, *12*, 1952-1958
90. Pandurangappa M.; Lawrence N. S.; Compton R. G.; *Analyst*; **2002**, *127*, 1568-1571
91. Pandurangappa M.; Ramakrishnappa T.; *J. Solid State Electrochem.*; **2008**, *12*, 1411-1419
92. Anariba F.; DuVall S. H.; McCreery R. L.; *Anal. Chem.*; **2003**, *75*, 3837-3844
93. Garrett D. J.; Lehr J.; Miskelly G. M.; Downard A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2007**, *129*, 15456-15457
94. Brooksby P. A.; Downard A. J.; *Langmuir*; **2004**, *20*, 5038-5045
95. Brooksby P. A.; Downard A. J.; *J. Phys. Chem. B*; **2005**, *109*, 8791-8798
96. Nowak A. M.; McCreery R. L.; *Anal. Chem.*; **2004**, *76*, 1089-1097
97. Lyskawa J.; Bélanger D.; *Chem. Mater.*; **2006**, *18*, 4755-4763
98. Laforgue A.; Addou T.; Bélanger D.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 6855-6865
99. Paulik M. G.; Brooksby P. A.; Abell A. D.; Downard A. J.; *J. Phys. Chem. C*; **2007**, *111*, 7808-7815
100. Bernard M.-C.; Chausse A.; Cabet-Deliry E.; Chehimi M. M.; Pinson J.; Podvorica F.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2003**, *15*, 3450-3462
101. Liu G.; Böcking T.; Gooding J. J.; *J. Electroanal. Chem.*; **2007**, *600*, 335-344
102. Ricci A.; Bonazzola C.; Calvo E. J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2006**, *8*, 4297-4299
103. Combellas C.; Delamar M.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 3968-3975
104. Adenier A.; Combellas C.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2006**, *18*, 2021-2029
105. Doppelt P.; Hallais G.; Pinson J.; Podvorica F.; Verneyre S.; *Chem. Mater.*; **2007**, *19*, 4570-4575
106. Hurley B. L.; McCreery R. L.; *J. Electrochem. Soc.*; **2004**, *151*, B252-B259
107. Boukerma K.; Chehimi M. M.; Pinson J.; Blomfield C.; *Langmuir*; **2003**, *19*, 6333-6335
108. Adenier A.; Bernard M. C.; Chehimi M. M.; Cabet-Deliry E.; Desbat B.; Fagebaume O.; Pinson J.; Podvorica F.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, *123*, 4541-4549
109. Combellas C.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2008**
110. Pan Q.; Wang M.; Chen W.; *Chem. Lett.*; **2007**, *36*, 1312 - 1313
111. Chausse A.; Chehimi M. M.; Karsi N.; Pinson J.; Podvorica F.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2002**, *14*, 392-400
112. Chamoulaud G.; Belanger D.; *J Phys Chem C*; **2007**, *111*, 7501-7507
113. Henry de Villeneuve C.; Pinson J.; Bernard M. C.; Allongue P.; *J. Phys. Chem. B*; **1997**, *101*, 2415-2420

114. Stewart M. P.; Maya F.; Kosynkin D. V.; Dirk S. M.; Stapleton J. J.; McGuinness C. L.; Allara D. L.; Tour J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**, *126*, 370-378
115. Allongue P.; Henry de Villeneuve C.; Cherouvrier G.; Cortès R.; Bernard M. C.; *J. Electroanal. Chem.*; **2003**, *550-551*, 161-174
116. Ghorbal A.; Grisotto F.; Laudé M.; Charlier J.; Palacin S.; *J. Colloid Interface Sci.*; **2008**, *328*, 308-313
117. Allongue P.; Henry de Villeneuve C.; Pinson J.; Ozanam F.; Chazalviel J. N.; Wallart X.; *Electrochim. Acta*; **1998**, *43*, 2791-2798
118. Schmidt G.; Gallon S.; Esnouf S.; Bourgoïn J.-P.; Chenevier P.; *Chem. Europ. J.*; **2009**, *15*, 2101-2110
119. Allongue P.; Henry de Villeneuve C.; Pinson J.; *Electrochim. Acta*; **2000**, *45*, 3241-3248
120. Lud S. Q.; Steenackers M.; Jordan R.; Bruno P.; Gruen D. M.; Feulner P.; Garrido J. A.; Stutzmann M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**, *128*, 16884-16891
121. Uetsuka H.; Shin D.; Tokuda N.; Saeki K.; Nebel C. E.; *Langmuir*; **2007**, *23*, 3466-3472
122. Wang J.; Firestone M. A.; Auciello O.; Carlisle J. A.; *Langmuir*; **2004**, *20*, 11450-11456
123. Combellas C.; Kanoufi F.; Mazouzi D.; Thiebault A.; Bertrand P.; Medard N.; *Polymer*; **2003**, *44*, 19-24
124. Maldonado S.; Smith T. J.; Williams R. D.; Morin S.; Barton E.; Stevenson K. J.; *Langmuir*; **2006**, *22*, 2884-2891
125. Doyle M. P.; Bryker W. J.; *J. Org. Chem.*; **1979**, *44*, 1572-1574
126. Toupin M.; Belanger D.; *J Phys Chem C*; **2007**, *111*, 5394-5401
127. Jiang D.-e.; Sumpter B. G.; Dai S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**, *128*, 6030-6031
128. Pinson J.; Podvorica F.; *Chem. Soc. Rev.*; **2005**, *34*, 429 - 439
129. Allongue P.; Delamar M.; Desbat B.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, *119*, 201-207
130. Andrieux C. P.; Pinson J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, *125*, 14801-14806
131. Lewis E. S.; The influence of the diazo and diazonium groups; In *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups Part I*; S. Patai, Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1978**; p.499 - 510
132. Gomberg M.; Bachmann W. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1924**, *46*, 2339-2343
133. Kosynkin D.; Bockman T. M.; Kochi J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, *119*, 4846-4855
134. Kryger R. G.; Lorand J. P.; Stevens N. R.; Herron N. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, *99*, 7589-7600
135. Perkins M. J.; Kochi J. K.; *Aromatic Substitution in Free Radicals*; Wiley & Sons ed.: New York, **1973**, Vol. II, p. 231-235
136. McCreery R. L.; *Chem. Rev.*; **2008**, *108*, 2646-2687
137. Combellas C.; Jiang D.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Langmuir*; **2009**, *25*, 286-293
138. Corgier B. P.; Marquette C. A.; Blum L. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2005**, *127*, 18328-18332
139. Fave C.; Leroux Y.; Trippe G.; Randriamahazaka H.; Noel V.; Lacroix J. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2007**, *129*, 1890-1891
140. Masheter A. T.; Wildgoose G. G.; Crossley A.; Jones J. H.; Compton R. G.; *J. Mater. Chem.*; **2007**, *17*, 3008-3014
141. Podvorica F. I.; Kanoufi F.; Pinson J.; Combellas C.; *Electrochim. Acta*; **2009**, *54*, 2164-2170
142. Kornblum N.; Kelley A. E.; Cooper G. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1952**, *74*, 3074-3076

143. Kornblum N.; Cooper G. D.; Taylor J. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1950**, 72, 3013-3020
144. Abiman P.; Wildgoose G. G.; Compton R. G.; *J. Phys. Org. Chem.*; **2008**, 21, 433-439
145. Abiman P.; Wildgoose G. G.; Compton R. G.; *Int. J. Electrochem. Sci.*; **2008**, 3, 104-117
146. Pandurangappa M.; Ramakrishnappa T.; Compton R. G.; *Int. J. Electrochem. Sci.*; **2008**, 3, 1218-1235
147. Wildgoose G. G.; Pandurangappa M.; Lawrence N. S.; Jiang L.; Jones T. G. J.; Compton R. G.; *Talanta*; **2003**, 60, 887-893
148. Pichot C.; Introduction à la polymérisation en milieu hétérogène et à la polymérisation radicalaire; In *Les Latex Synthétiques*; J.-C. Daniel, D. Pichot, Eds.; TEC & DOC: Paris, **2006**; p.183-205
149. Gilbert R. G.; *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach*; Academic Press: London, **1995**
150. Lovell P. A.; Aasser M. S. E.; *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; John Wiley & Sons ed.: Chichester, **1997**
151. Odian G.; *Principles of polymerization*; t. edition, John Wiley & Sons ed.: New York, **1994**
152. Nicolas J.; *Polymérisation Radicalaire en Milieux Aqueux Dispersés. Utilisation d'Alcoxyamines Hydrosolubles à Base SGI*, Thèse de l'Université Pierre & Marie Curie, **2005**
153. Harkins W. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1947**, 69, 1428-1444
154. Roe C. P.; *Ind. Eng. Chem*; **1968**, 60, 20-28
155. Antonietti M.; Landfester K.; *Prog. Polym. Sci.*; **2002**, 27, 689-757
156. Capek I.; Chern C. S.; Radical polymerization in direct mini-emulsion systems; In *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies*, **2001**; Vol. 155; 101-165
157. Landfester K.; *Macromol. Rapid Commun.*; **2001**, 22, 896-936
158. Asua J. M.; *Prog. Polym. Sci.*; **2002**, 27, 1283-1346
159. Landfester K.; Bechthold N.; Tiarks F.; Antonietti M.; *Macromolecules*; **1999**, 32, 2679-2683
160. Ostwald W. Z.; *Phys. Chem.*; **1901**, 37, 385
161. Webster A. J.; Cates M. E.; *Langmuir*; **1998**, 14, 2068-2079
162. Higuchi W. I.; Misra J.; *J. Pharm. Sci.*; **1962**, 51, 459-&
163. Fontenot K.; Schork F. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1993**, 49, 633-655
164. Landfester K.; Bechthold N.; Forster S.; Antonietti M.; *Macromol. Rapid Commun.*; **1999**, 20, 81-84
165. Abismail B.; Canselier J. P.; Wilhelm A. M.; Delmas H.; Gourdon C.; *Ultrason. Sonochem.*; **1999**, 6, 75-83
166. Landfester K.; Bechthold N.; Tiarks F.; Antonietti M.; *Macromolecules*; **1999**, 32, 5222-5228
167. Landfester K.; Barrère M.; Polymérisation en miniémulsion; In *Les Latex Synthétiques*; J.-C. Daniel, D. Pichot, Eds.; TEC & DOC: Paris, **2006**; p.833 - 864
168. Saethre B.; Mork P. C.; Ugelstad J.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*; **1995**, 33, 2951-2959
169. Reimers J.; Schork F. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1996**, 59, 1833-1841
170. Reimers J. L.; Schork F. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1996**, 60, 251-262
171. Tang P. L.; Sudol E. D.; Silebi C. A.; Elaasser M. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1991**, 43, 1059-1066

– CHAPITRE II –
PRESENTATION DE SEEP

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre introductif est destiné à poser les bases du procédé SEEP aussi bien en termes de principe que de résultats. Les spectres, graphes, courbes, valeurs et autres résultats présentés dans ce chapitre serviront ensuite de référence et feront office de valeurs « témoins » pour les résultats à venir dans les prochains chapitres. Après avoir rappelé, dans une première partie, la genèse et le principe du nouveau procédé SEEP, nous présenterons, à partir d'une synthèse SEEP dite classique, les résultats électrochimiques et de spectroscopie IR-ATR, XPS et ToF-SIMS qui en découlent. A l'issue de ces résultats, nous discuterons de la reproductibilité des synthèses SEEP et de la marge d'erreur accordée aux résultats de spectroscopie IR en particulier. Enfin, nous terminerons par une étude par AFM et par spectroscopie XPS des substrats d'or vierges utilisés, notamment pour évaluer l'importance des problèmes de contamination.

Remarque : Dans la suite de ce document, les termes de polyaryle ou polyphénylène seront utilisés indifféremment pour définir les films issus de la réduction et du greffage des espèces aryldiazonium seules (sans ajout de monomère dans le milieu réactionnel). Dans le cas précis du sel de nitrobenzène diazonium (NBD), le film de polyphénylène correspondant sera appelé polynitrophénylène (PNP). De même, nous emploierons le terme dédiazonation pour désigner une réaction dans laquelle le cation aryldiazonium perd son groupement N_2 .

II.2. GENESE ET PRINCIPE DE SEEP

II.2.1. Genèse du procédé SEEP au laboratoire

L'enjeu du nouveau procédé de greffage SEEP, présenté ici, est d'importance car si on sait créer des liaisons chimiques sur des substrats conducteurs ou semi-conducteurs par greffage de différents monomères, ou autres molécules carbonées à partir de solutions organiques¹, il reste difficile d'obtenir, grâce à ces réactions, de tels films à partir de solutions aqueuses car les mécanismes réactionnels sous-jacents (polymérisation de type anionique) ne permettent pas de travailler dans l'eau. Il est en effet bien connu que la polymérisation anionique nécessite de travailler en atmosphère inerte dépourvue de toutes traces d'eau et ne s'applique qu'à un nombre limité de monomères porteurs d'un groupement électroattracteur et porteurs de groupements inertes vis-à-vis des carbanions. Jusqu'à présent, seuls les sels d'aryldiazonium ont permis d'apporter une solution à ce problème puisque ces composés sont de très bons candidats pour obtenir des films minces sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices *via* un mécanisme radicalaire^{2,3} (cf chapitre I, § I.2.2.4). Mais si ce procédé présente l'énorme avantage de pouvoir être réalisé dans l'eau⁴⁻¹², il ne donne lieu qu'à un seul type de

revêtement, les polyphénylènes, limitant ainsi la gamme des nouvelles propriétés apportées par celui-ci à la surface.

En revanche, l'association d'un sel de diazonium et d'un monomère en solution aqueuse peut conduire à la formation d'un film greffé si celui-ci est soluble dans l'eau. Dans ce cas de figure, la polymérisation procède en effet *via* un mécanisme radicalaire n'excluant pas l'utilisation de l'eau comme solvant. Cette méthode de greffage reste cependant limitée aux seuls monomères hydrosolubles comme les dérivés de l'acide acrylique et les (méth)acrylates hydroxylés ou aminés.

D'un autre côté, la polymérisation en milieu aqueux dispersé (émulsion ou miniémulsion), décrite dans le paragraphe I.3 du chapitre I, permet de synthétiser un nombre très important de polymères (sous forme de latex), et ce, quelle que soit la solubilité du monomère dans l'eau¹³⁻¹⁵.

Récemment développé au laboratoire, le nouveau procédé SEEP est une méthode de greffage innovante qui consiste en l'électrogreffage de films organiques par polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé¹⁶. En ajoutant un sel de diazonium dans le milieu réactionnel initial, la polymérisation est électro-amorcée par voie radicalaire, levant ainsi les principaux verrous de l'électrogreffage cathodique, à savoir : l'utilisation de l'eau comme solvant et l'élargissement de la gamme de monomères. A la différence de l'électrogreffage cathodique, l'électro-amorçage indirect repose sur l'activation électrochimique de sels d'aryldiazonium qui génère la formation des radicaux amorceurs^{3,17,18}. En résumé, le principe repose sur l'utilisation combinée de l'électrogreffage et de la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé. Ce nouveau procédé permet ainsi d'obtenir, en quelques minutes et à température ambiante, des films organiques greffés sur des substrats conducteurs ou semi-conducteurs de l'électricité à partir de solutions aqueuses, et ce, sans restrictions de solubilité du monomère¹⁹.

La gamme des revêtements obtenus par SEEP n'est ainsi plus limitée aux seuls poly(méth)acrylates, synthétisés par voie anionique (cas de l'électrogreffage cathodique), ou polyaryles, synthétisés par greffage de sels de diazonium. *Via* ce procédé, tous les monomères polymérisables par voie radicalaire peuvent être utilisés pour la préparation de revêtements greffés, et ce, quelle que soit leur solubilité dans l'eau. La méthode SEEP ne se limite donc pas aux seuls monomères hydrosolubles.

A ce jour, il n'existe que très peu de techniques comparables à SEEP. Quelques travaux similaires existent dans la littérature : ainsi Jérôme et *al.* ont mis au point un monomère pouvant jouer à la fois le rôle de monomère, tensio-actif et amorceur²⁰. La polymérisation peut ainsi être menée en milieu aqueux. Bien que cette méthode permette d'obtenir des films de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur dans l'eau, elle nécessite la synthèse organique du monomère adéquat qui est relativement contraignante (plusieurs jours à température élevée).

Remarque : Bien que l'appellation de SEEP pour Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization ne soit valable que dans le cas de monomères non solubles dans l'eau qui nécessitent de passer par un système dispersé (émulsion ou miniémulsion), dans la suite de ce document, le nom de SEEP sera aussi attribué, par abus de langage, à la synthèse de films polymères en solution aqueuse homogène impliquant des monomères hydrosolubles. Un acronyme comme SEP pour Surface Electroinitiated Polymerization aurait été plus approprié dans ces cas là, mais son emploi aurait généré de la confusion.

II.2.2. Principe de SEEP

Les composés requis pour une synthèse SEEP sont donc de l'eau (acide) comme solvant, un monomère hydrosoluble ou non, un tensioactif comme stabilisant du système et un sel d'aryldiazonium comme source de radicaux, le tout en présence d'une surface métallique traversée par un courant cathodique.

Bien que la technique SEEP soit applicable à un grand nombre de monomères (méth)acrylates, nous nous sommes focalisés sur une composition fixe du mélange initial afin de se concentrer uniquement sur l'influence des différents paramètres intervenant dans le mécanisme de construction et de mieux les apprécier. De ce fait, nos travaux se sont principalement restreints à l'utilisation d'un seul monomère.

Le choix initial des espèces chimiques d'un système SEEP s'est fait de la manière suivante :

- l'acide sulfurique (H_2SO_4) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ comme électrolyte, dont l'utilisation sera justifiée dans le chapitre III (§ III.3.1.) ;
- le dodécylsulfate de sodium (SDS), stabilisant le plus couramment utilisé pour la polymérisation en émulsion ;
- le nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate (NBD), sel de diazonium commercial dont le groupement nitro est un bon marqueur en IR (les bandes d'absorption $\nu^{\text{as}}_{\text{NO}_2}$ et $\nu^{\text{s}}_{\text{NO}_2}$ sont intenses et donc facilement identifiables en spectrométrie IR) ;
- le méthacrylate de *n*-butyle (BMA) comme monomère, en raison de sa faible solubilité dans l'eau (mettant ainsi en avant l'intérêt du procédé qui permet de greffer des films en milieu aqueux dispersé à partir de monomères hydrophobes) et sa capacité à se polymériser facilement par voie radicalaire.

Il n'est pas nécessaire de rajouter un sel support dans la composition du mélange puisque les espèces chargées (NBD, SDS) et principalement l'acide sulfurique tiennent ce rôle.

Bien que ce soit cette composition qui ait été utilisée la majorité du temps, le choix et l'influence des trois dernières espèces seront discutés dans le chapitre IV. Le mélange initial est ainsi représenté sur la Figure 8 dans le cas d'une miniémulsion de BMA non soluble dans l'eau.

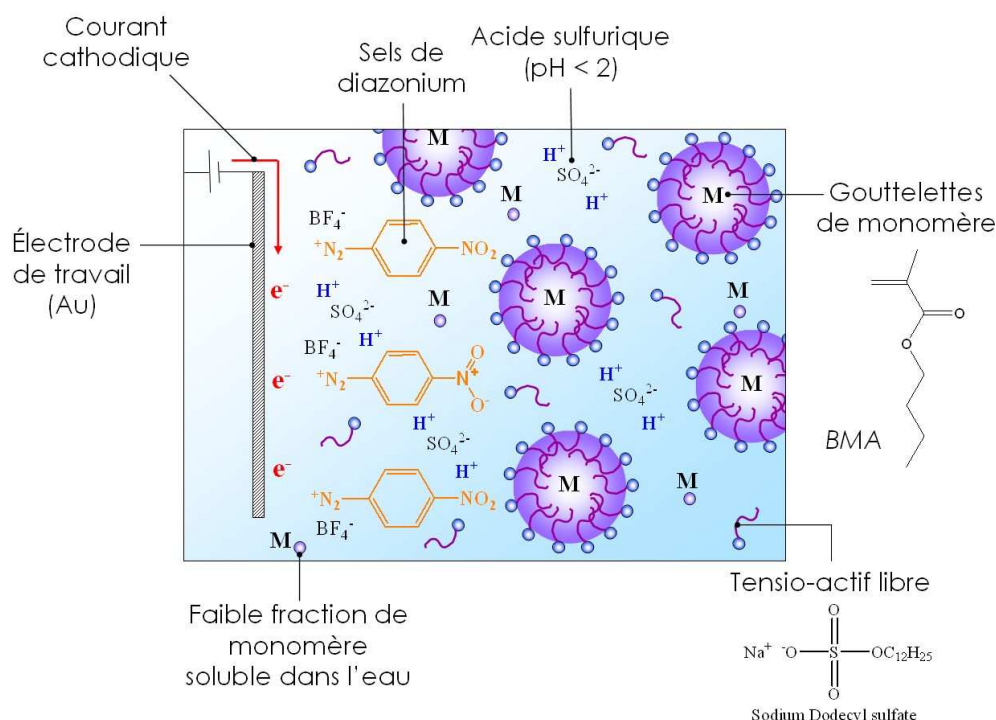


Figure 8 – Représentation du mélange réactionnel initial (miniémulsion de BMA)

Une synthèse SEEP consiste donc à mélanger tous ces ingrédients, à les placer dans une cellule électrochimique et à appliquer un traitement électrochimique en polarisation cathodique (cf Figure 9). Le procédé SEEP se déroule, par conséquent, en « one-pot », en une seule étape à température ambiante, à pression atmosphérique et ne dure que quelques minutes selon l'épaisseur du film souhaité. Nous verrons qu'il induit, en apportant des électrons, des réactions de réduction qui produisent les radicaux impliqués dans la polymérisation radicalaire.

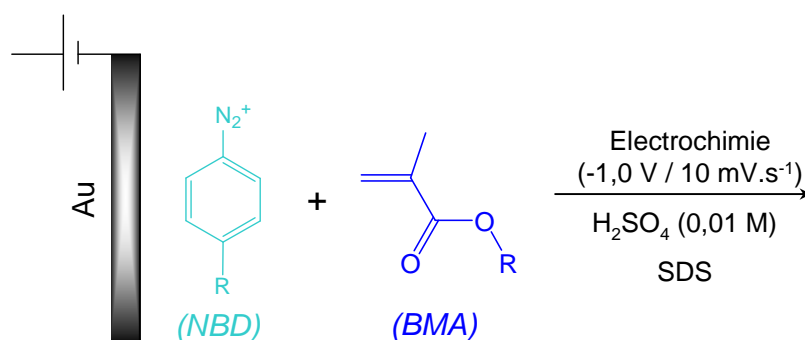


Figure 9 – Principe d'une synthèse SEEP

La partie qui suit est donc consacrée à la définition d'une synthèse SEEP standard et à la caractérisation du film de poly(méthacrylate de butyle) ou PBMA sur or qui en résulte. La synthèse proprement dite et les conditions expérimentales sont décrites dans la partie expérimentale. Dans cette partie, nous nous contenterons de présenter les différents résultats constatés à l'issue d'une synthèse SEEP, à savoir les courbes électrochimiques enregistrées en cours de synthèse, les spectres infrarouge

et XPS d'un film de PBMA et enfin nous recenserons les différentes méthodes pour mesurer l'épaisseur des films greffés.

II.3. RESULTATS DE REFERENCE OBTENUS SUITE A UNE EXPERIENCE SEEP STANDARD

Nous nous contenterons, ici, de présenter les résultats qui seront ensuite interprétés et approfondis au cours des chapitres IV et V.

Dans cette partie, nous regarderons les courbes électrochimiques qui permettent de suivre *in situ* les phénomènes intervenant au cours de la synthèse. Ensuite, nous présenterons la composition chimique des films obtenus *via* des analyses de spectroscopie IR, XPS et ToF-SIMS et enfin, nous terminerons par la description de trois méthodes de mesure des épaisseurs de films ainsi qu'un moyen d'estimer la longueur des chaînes greffées.

Tableau 2 – Conditions expérimentales classiques d'une synthèse de PBMA par SEEP

Volume H ₂ SO ₄ 0,01 M	Masse BMA (g)	[BMA] (mol.L ⁻¹)	[SDS] (mol.L ⁻¹)	[NBD] (mol.L ⁻¹)	Conditions d'émulsification
50 mL	4,98	0,7	9.10 ⁻³	2.10 ⁻³	10 min ultrasons

Sauf précision, la plupart des résultats exposés dans ce manuscrit seront issus de synthèses réalisées dans les conditions de concentrations^a du Tableau 2. Étant dans un milieu non homogène, les concentrations molaires données dans l'ensemble de ce travail seront systématiquement rapportées au volume de H₂SO₄ 0,01 M (50 mL).

Comme nous le verrons dans le chapitre III, l'agitation du milieu de synthèse affecte fortement les résultats. De ce fait, nous ferons attention à préciser systématiquement dans la légende de figure s'il y a eu agitation (AA) ou pas (SA) du mélange réactionnel.

II.3.1. Électrochimie

Dans le procédé SEEP, l'électrochimie, en polarisation cathodique, est uniquement un moyen d'alimenter le milieu réactionnel en électrons nécessaires pour les réactions de réduction. En effet, les électrons servant à la réduction des sels de diazonium peuvent soit provenir d'une source chimique (agent réducteur présent dans le milieu), cas du procédé analogue GraftFast^{®17,21}, soit d'une source électrochimique (courant circulant dans la cathode), cas du procédé SEEP.

^a Les conditions expérimentales et le mode opératoire de la synthèse d'un film par la méthode SEEP sont détaillés dans la partie expérimentale.

Nous avons principalement travaillé en voltampérométrie cyclique (CV) et quelques fois en chronoampérométrie. La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer des cycles de balayage du potentiel à une certaine vitesse. On crée ainsi des conditions douces et progressives de formation de radicaux qui seront par la suite impliqués dans deux processus compétitifs. En effet, une production de radicaux trop brutale favoriserait leur recombinaison et donc une diminution de leur probabilité à réagir avec d'autres espèces, (diminution de l'efficacité des radicaux dans le processus d'amorçage radicalaire de la polymérisation notamment). De plus, le retour au potentiel d'équilibre équivaut à un temps de relaxation (situation comparable à la chronoampérométrie pulsée) qui laisse le temps aux espèces électroactives de diffuser vers la surface de l'électrode. Au contraire, en chronoampérométrie, on travaille à potentiel fixe en choisissant la durée de polarisation. Dans ce cas, le potentiel imposé induit une génération importante, instantanée et mal contrôlée de radicaux. Nous serons néanmoins amenés à utiliser la chronoampérométrie dans des expériences qui nécessitent de produire une quantité importante d'électrons. Dans cette partie, nous commenterons les courbes électrochimiques obtenues dans le cas de la synthèse de films de PBMA par SEEP en voltampérométrie cyclique et en chronoampérométrie.

II.3.1.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

En Figure 10 est représenté le voltampérogramme enregistré après 5 cycles à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ du potentiel d'équilibre ($E_{\text{éq}}$) jusqu'à $-1,0 \text{ V/ECS}^b$ à partir d'une miniémulsion de $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NBD, $9\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de SDS et $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de BMA (conditions du Tableau 2).

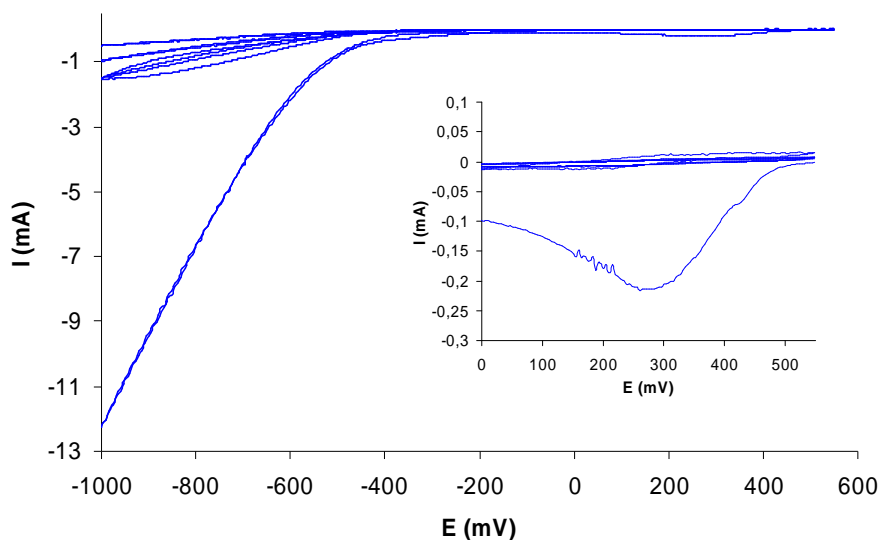


Figure 10 – Voltampérogramme de la synthèse d'un film de PBMA (5 cycles / $-1,0 \text{ V} / 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1} / \text{SA}$). En insert : un zoom sur le début du voltampérogramme (pic de réduction du NBD)

^b Dans le cas des expériences de CV, les potentiels de départ correspondent toujours au potentiel d'équilibre ($E_{\text{éq}}$) du système ou *open circuit potential* (OCP) et seule la valeur du potentiel final varie selon les expériences. Nous utiliserons alors deux notations possibles pour définir les conditions de potentiel de la CV : soit seule la valeur du potentiel final sera indiquée ($-1,0 \text{ V}$), soit nous préciserons de $E_{\text{éq}}$ à $-1,0 \text{ V}$ ($E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$).

Les potentiels cités dans ce rapport (graphes et textes) seront, par la suite, tous donnés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé et le courant indiqué correspondra à une surface électrochimiquement active de 2,5 cm².

Au 1^{er} cycle, le courant atteint une intensité de 12 mA pour 2,5 cm² soit $4,8 \cdot 10^{-3}$ A.cm⁻². Dès le second cycle, le courant chute à 1,4 mA pour finir à 0,5 mA dans le dernier cycle. La chute du courant au cours des cycles témoigne de la passivation de l'électrode métallique, conséquence de la formation d'un film de polymère isolant sur la surface. Un film de PBMA est d'autant plus passivant qu'il n'est pas gonflé par l'eau. En effet, le PBMA présente des groupements latéraux carbonés hydrophobes faisant de l'eau un mauvais solvant pour le PBMA. De ce fait, les chaînes de polymères ont tendance à précipiter sur elles-mêmes afin de minimiser leurs interactions avec le solvant. Le film de PBMA devient alors une barrière compacte, limitant à la fois le passage des électrons et l'accès à la surface des espèces à réduire.

Le voltampérogramme se divise en deux domaines. Tout d'abord, vers 0,2 – 0,3 V, le pic de courant ($I_p = 213 \mu\text{A}$; $E_p = 0,27$ V) traduit la réduction irréversible du sel de diazonium en radical aryle²². Dès le second cycle, ce pic de réduction n'apparaît plus car la couche formée empêche le cation diazonium, trop volumineux, d'atteindre la surface et donc d'être réduit. Puis, à partir de -0,6 V, on atteint une des limites du domaine d'électroactivité de l'eau acide et débute alors le régime de réduction des protons : $\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ ($\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$). La seconde limite de la fenêtre d'électroactivité de l'acide sulfurique 0,01 M correspond à l'oxydation à l'anode de l'eau qui produit de l'oxygène moléculaire ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$) à +1,0 V (cf Figure 11).

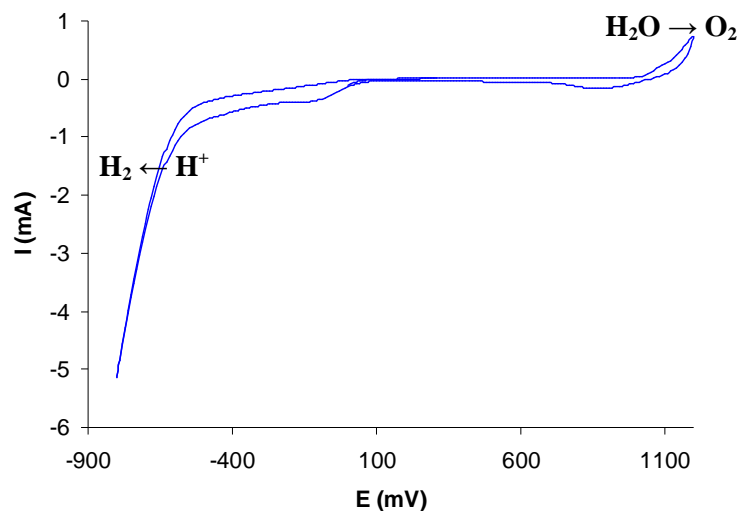


Figure 11 – Domaine d'électroactivité de l'eau acide pH < 2 (H₂SO₄ 0,01 M)

Contrairement à un film de PBMA dont les chaînes de polymère présentent une faible affinité pour le solvant, l'eau est un bon solvant du poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) (PHEMA) et peut donc gonfler le film de polymère. Ce phénomène s'observe par électrochimie. Effectivement, dans le cas du

greffage d'un film de PHEMA par SEEP, le film en construction sur l'électrode de travail n'est pas aussi bloquant pour le passage des électrons qu'un film de PBMA puisqu'il est moins compact et donc moins passivant. De ce fait, et comme nous l'observons sur les courbes de CV, le courant ne diminue pas au cours des cycles et reste constant, le débit des électrons n'étant pas altéré par le film de PHEMA. Les espèces à réduire peu volumineuses, comme le proton, peuvent donc toujours accéder à la surface.

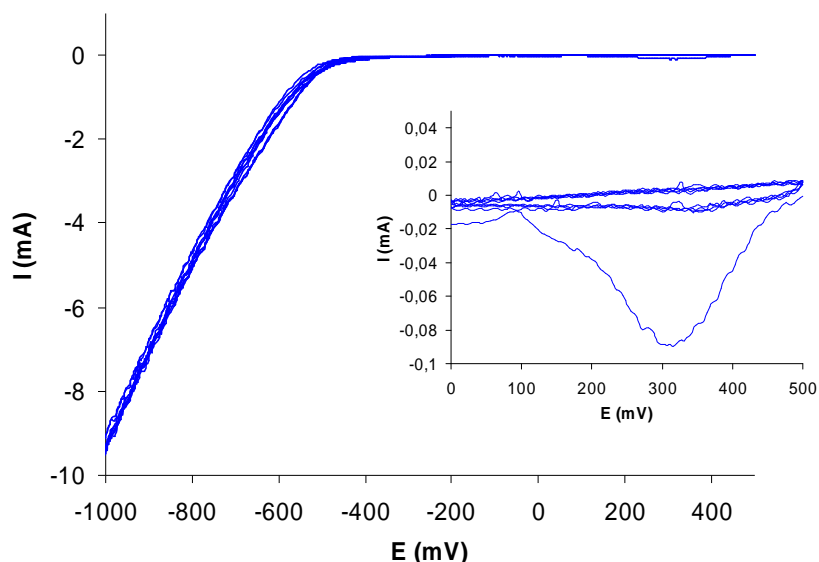


Figure 12 – Voltampérogramme de la synthèse d'un film de PHEMA (5 cycles / -1,0 V / 10 mV.s⁻¹ / SA). En insert : un zoom sur le début du voltampérogramme (pic de réduction du NBD)

Les trois principaux paramètres de la CV sont la vitesse de balayage, le nombre de cycles électrochimiques et la fenêtre de potentiel. L'influence des deux derniers paramètres sera étudiée ultérieurement dans le cadre du chapitre IV. Quant à la vitesse de balayage, des travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré que des vitesses faibles, comprises entre 5 et 20 mV.s⁻¹, favorisent la formation de films épais²³. La vitesse retenue dans la synthèse de film par SEEP est de 10 mV.s⁻¹ et ce, du début à la fin de ce travail.

Les paramètres électrochimiques majoritairement appliqués dans la synthèse SEEP de films de PBMA sont indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Conditions électrochimiques classiques de CV d'une synthèse SEEP

Méthode électrochimique	Nombre de cycles	Potentiel initial	Potentiel final	Vitesse de balayage
Voltampérométrie cyclique	5 (≈ 30 minutes)	potentiel d'équilibre (≈ 0,5 V)	-1,0 V	10 mV.s ⁻¹

Dans la suite du document, ces conditions de CV du Tableau 3 seront dites standard. Ainsi, les conditions électrochimiques et expérimentales d'une expérience SEEP standard combinent les

conditions des Tableau 2 et Tableau 3. Dans la suite de ce manuscrit, ces conditions ne seront plus précisées, excepté en cas de modifications.

II.3.1.2. Chronoampérométrie

A la différence de la voltampérométrie cyclique, en chronoampérométrie, le potentiel est fixé par l'opérateur et reste constant pendant toute la durée de la polarisation choisie. Généralement, dans nos expériences de chronoampérométrie, les surfaces sont polarisées à -1,0 V sur une durée allant de 15 minutes à 15h.

En polarisant directement le système à -1,0 V et non progressivement comme en CV, la quantité de courant est tout de suite très importante et atteint 20 mA. La chute brutale du courant à 0 mA en 3 minutes atteste de la passivation de l'électrode suite à la formation d'un film organique de polymère isolant à sa surface.

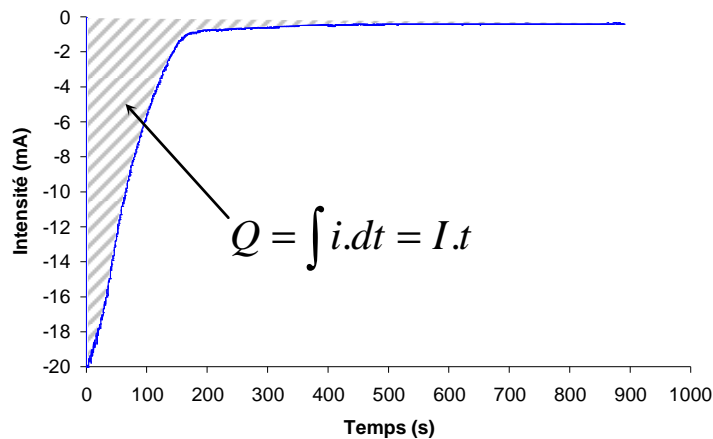


Figure 13 – Courbe électrochimique enregistrée en chronoampérométrie 15 minutes à -1,0 V (SEEP / BMA / AA)

La quantité d'électrons générés au cours de l'expérience peut être calculée à partir de la charge Q délivrée au cours du temps qui équivaut à l'intégrale de la courbe $I(t)$: $dq = i \cdot dt$. Une fois la charge totale Q connue, il est facile de remonter au nombre de moles d'électrons n puisque $Q = n \cdot \mathcal{N}_A \cdot e$ (avec \mathcal{N}_A , le nombre d'Avogadro ; e , la charge élémentaire portée par un électron et $\mathcal{N}_A \cdot e = F$, la constante de Faraday). Pour $Q = 1,831$ C et $F = 96500$ C, le système produit $1,90 \cdot 10^{-5}$ moles d'électrons (soit $3,8 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

De la même façon, la quantité d'électrons générés dans les expériences en voltampérométrie cyclique est calculée à partir de la charge totale Q , somme des charges q délivrées à chaque cycle ($q =$ intégrale de la courbe d'un cycle). Pour une expérience SEEP de 5 cycles à -1,0 V d'environ 30 minutes, l'ordre de grandeur est de $4 \cdot 10^{-6}$ moles d'électrons (soit $8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹).

Ces chiffres sont donnés, ici, à titre indicatif et rendent compte de la faible quantité de moles d'électrons susceptibles de créer un radical primaire par rapport aux concentrations d'amorceurs habituellement utilisées en polymérisation radicalaire conventionnelle. Ces valeurs nous serviront ultérieurement, à la fin du chapitre V.

Dans les paragraphes qui suivent, nous déterminerons, par spectroscopies IR, XPS et ToF-SIMS, la composition chimique de films réalisés dans les conditions expérimentales standards (cf Tableau 2 et Tableau 3), qui correspond pour l'essentiel à du PBMA.

II.3.2. Analyses spectroscopiques

Après la synthèse électrochimique, les films sont rincés à l'eau déionisée (DI), à l'acétone et enfin aux ultrasons pendant 30 secondes dans un bon solvant du polymère (DMF pour les films de PNP et PBMA, et H₂O DI pour les films de PHEMA). Les films sont ensuite systématiquement analysés et caractérisés par mesure de l'angle de contact et par spectroscopie IR. Les plus pertinents sont également analysés par spectroscopie XPS et observés par AFM. Dorénavant, sauf précisions particulières et comme précisé dans le paragraphe II.2.2, la majorité des résultats contenus dans ce document correspondront à des films de PBMA synthétisés par SEEP dans les conditions des Tableau 2 et Tableau 3.

II.3.2.1. Analyse par spectroscopie IR

Les échantillons greffés sont soumis aux ultrasons pour deux raisons : d'une part s'assurer du caractère covalent du greffage^{2,8,22,24-31} et d'autre part, éliminer la matière éventuellement précipitée en surface au cours de la synthèse. Contrairement aux chaînes de polymères greffées, celle-ci ne résiste pas à un rinçage sous ultrasons dans un bon solvant.

La durée de rinçage des échantillons aux ultrasons a été optimisée de façon à rincer suffisamment le film sans pour autant abîmer la couche d'or déposée en dessous. Quelle que soit la durée de rinçage aux ultrasons (30 secondes, 1 minute, 1 minute 30 ou 2 minutes), l'intensité d'absorption IR de la bande du carbonyle, associée à la quantité de matière sur la surface, ne diminue pas de manière significative après le rinçage aux ultrasons. Au delà de 2 minutes, la couche d'or ne résiste pas aux ultrasons et s'enlève avant que le film greffé ne se détache, preuve de la robustesse des films.

Dans la suite, les résultats d'intensité d'absorption IR seront toujours donnés pour des échantillons rincés aux ultrasons pendant 30 secondes.

L'analyse IR couplée à la technique de l'ATR permet de déterminer très rapidement et très facilement l'identité chimique d'un matériau. Cette technique, dont le principe est décrit dans la partie

expérimentale, est notamment particulièrement adaptée à l'étude de revêtements fins et plans. Tous les spectres IR de ce travail ont été enregistrés en transmittance (grandeur sans unité). Il est important de souligner que, à la différence d'un spectre enregistré en absorbance, la valeur de la transmittance diminue lorsqu'il y a absorption (bandes d'absorption vers le bas). Dans ce cas, plus la quantité de matière est importante (épaisseur du film et densité de greffage), plus l'absorption est intense et plus la valeur de la transmittance diminue, et inversement. Une transmittance égale à 0,9 (ou 90 %) correspond à une intensité de 10 %.

Le spectre IR d'un échantillon de PBMA, synthétisé dans les conditions électrochimiques et de concentrations déterminées précédemment, (cf Tableau 3 et Tableau 2 respectivement), est représenté sur la Figure 14 et les attributions respectives des différentes bandes d'absorption³² observées sont indiquées dans le Tableau 4.

Tableau 4 – Attribution des bandes d'absorption IR d'un film de PBMA synthétisé par SEEP

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibrations	Attribution
2958	V ^{as} _{CH3}	Groupements alkyles attribués aux chaînes de PBMA
2932	V ^{as} _{CH2}	
2870	V ^s _{CH2}	
1730	V _{C=O}	Carbonyle de l'ester
1600	V _{C=C}	Cycle aromatique (Φ-NO ₂)
1530	V ^{as} _{NO2}	groupement nitro (Φ-NO ₂)
1465	δ _{CH2}	cisaillement du CH ₂ , bande élargie car O=C-CH ₂ à 1440 cm ⁻¹
1385	δ ^s _{CH3}	méthyle du méthacrylate
1350	V ^s _{NO2}	groupement nitro (Φ-NO ₂)
1240	V _{OCO}	ester aliphatique du PBMA
+1063		
1173		Squelette carboné du PBMA
1155	V _{C-C}	

Les bandes d'absorption trouvées dans le spectre IR du film correspondent bien aux différents groupements fonctionnels présents dans la structure d'un film de PBMA : carbonyle d'un ester, méthyle d'un méthacrylate, CH₂ et liaisons C-C du squelette carboné. D'après la Figure 14, comme attendu, le spectre IR de l'échantillon est analogue à celui d'un échantillon de PBMA commercial en poudre (30 000 g.mol⁻¹). De plus, en comparant ce spectre avec celui du monomère (BMA) nous pouvons affirmer qu'il ne s'agit pas de monomère adsorbé en surface (Figure 14).

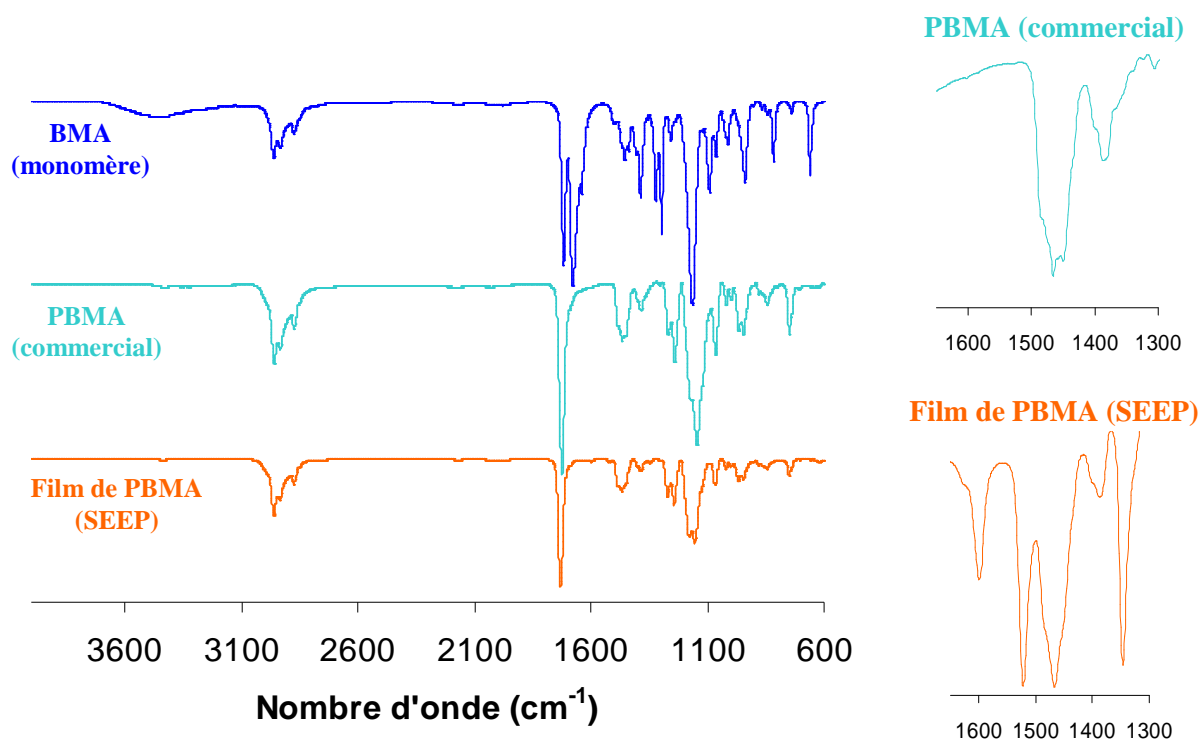


Figure 14 – Spectres IR du monomère BMA (—), de PBMA commercial solide (—) et d'un film de PBMA par SEEP (—). A droite, agrandissement de la zone 1300 – 1600 cm⁻¹ des spectres du PBMA commercial (—) et du film de PBMA (—)

La concordance des bandes d'absorption des spectres IR d'un film de PBMA obtenu par SEEP et d'un échantillon de PBMA commercial en poudre (Figure 14) prouve que le polymère greffé sur l'or est bien du PBMA, comme attendu. De plus, ce résultat est confirmé par la disparition de la bande de la double liaison à 1675 cm⁻¹. Toutefois, si nous nous focalisons sur la zone spectrale 1600 – 1300 cm⁻¹ des spectres IR du PBMA commercial et du film SEEP (Figure 14), nous constatons, en plus des deux bandes communes à 1464 et 1380 cm⁻¹ (déformation hors du plan du méthyle du méthacrylate $\delta^s_{\text{CH}_3}$), la présence de trois bandes supplémentaires à 1600 cm⁻¹, 1530 cm⁻¹ et 1350 cm⁻¹, pour le film de PBMA, correspondant respectivement à $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, ν_{NO_2} symétrique et ν_{NO_2} asymétrique (cf Tableau 4). Ces bandes reflètent la présence de groupements nitrophényles^{33,34} ($\Phi\text{-NO}_2$) dans le film de PBMA obtenu par SEEP. A ce stade, nous pouvons uniquement constater la similitude des groupements nitrophényles contenus dans un film de PBMA greffé par SEEP avec la structure des sels de diazonium utilisés : le nitrobenzène diazonium ($\text{N}_2^+\text{-}\Phi\text{-NO}_2$) et conclure que les films de PBMA obtenus par SEEP ne sont pas purement constitués de chaînes de PBMA mais possèdent également des groupements nitrophényles dont nous discuterons l'origine et la distribution dans les chapitres IV et V.

II.3.2.2. Analyse par spectroscopie XPS

Il est possible d'effectuer une analyse élémentaire d'un échantillon par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), technique d'analyse semi-quantitative, non destructive, sous ultra vide. La spectroscopie XPS permet de définir la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon, leurs pourcentages atomiques respectifs et la nature des liaisons chimiques. Cette technique permet donc de remonter à la composition chimique du film voire même à sa structure.

Après avoir normalisé les aires de chacun des composants *via* le facteur de sensibilité (ou section efficace), le pourcentage atomique d'un élément A dans le film est calculé d'après la formule suivante³⁵ :

$$\% A = \frac{I_A / S_A}{\sum \left(I_n / S_n \right)} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \% A \quad \text{Fraction de A dans le film} \\ I_A \quad \text{Aire normalisée du pic de l'élément A} \\ S_A \quad \text{Facteurs de sensibilité de l'élément A} \\ I_n \quad \text{Aire normalisée d'un autre élément n présent dans le film} \\ S_n \quad \text{Section efficace d'un autre élément n} \end{array}$$

Dans ce paragraphe, nous nous sommes focalisés sur l'étude XPS d'un film de PBMA fin obtenu après 4 cycles à -1,0 V. Le spectre XPS global de cet échantillon de PBMA est présenté dans la Figure 15. Les pics de l'or du substrat (Au4f et Au4d), clairement visibles, attestent de la faible épaisseur du film, probablement inférieure à la profondeur d'analyse en XPS. La profondeur d'analyse en XPS est quelque peu sujette à controverse, en particulier pour les revêtements isolants type polymères mais nous verrons dans le chapitre IV (§ IV.3.1.3) qu'elle équivaut à 10 – 15 nm. Ainsi, lorsque les pics du substrat, situé sous le film de polymère, sont détectés, cela permet d'estimer l'épaisseur maximale à 10 - 15 nm (profondeur d'analyse). Les autres pics du spectre sont O1s et C1s, éléments du PBMA. Alors que les motifs de PBMA ne contiennent pas d'azote, le pic à 400 eV, caractéristique de l'azote, confirme la présence de groupements azotés dans les films de PBMA obtenus par SEEP. Comme démontré par l'analyse IR précédente, le signal XPS N1s est probablement associé à la présence de NO₂ dans les films SEEP. En dehors du N1s, aucun autre signal n'apparaît sur le spectre XPS global. L'absence des signaux de soufre (164 eV) ou de sodium (1072 eV) relatifs au SDS indique que celui-ci, en dehors de son rôle de stabilisant, n'intervient pas chimiquement dans le mécanisme de construction et n'entre pas en compte dans la composition chimique des films. De même, au seuil de sensibilité près de l'appareil ($\approx 1\%$), l'absence de bore (189 eV) ou de fluor (685 eV) démontre que le contre-ion du sel de diazonium (BF₄⁻) ne réagit pas et n'est pas piégé dans la structure du film. La spectroscopie apporte donc la preuve qu'un film à la composition chimique attendue a bien été synthétisé.

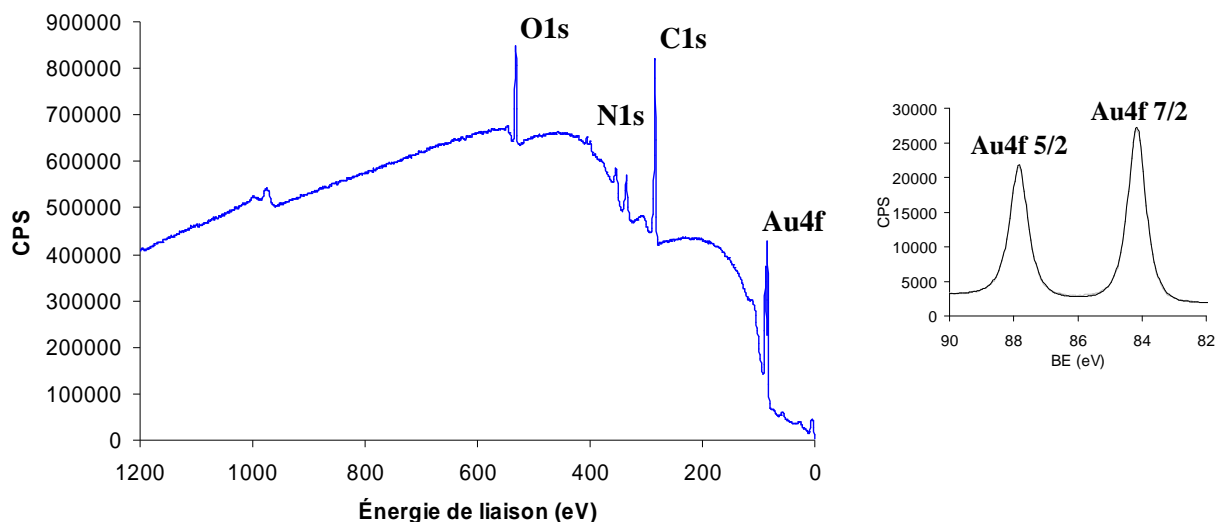


Figure 15 – Spectre global XPS d'un film de PBMA synthétisé par SEEP (5 cycles / -1,0 V / SA) après rinçage US / DMF. En insert, spectre XPS du signal de l'or Au4f

Les spectres détaillés des régions C1s et O1s ont ensuite été enregistrés et sont présentés Figure 16. Les énergies de liaison et les formes de ces deux signaux sont bien conformes aux signaux caractéristiques de PBMA reportés dans les tables³⁶.

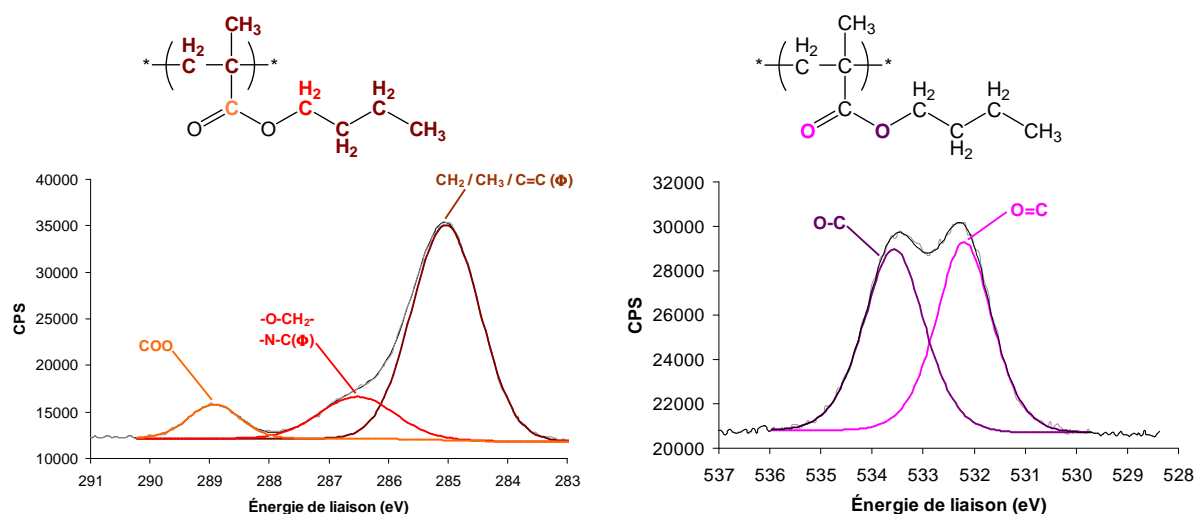


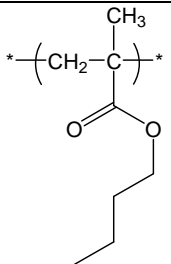
Figure 16 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) d'un film de PBMA synthétisé par SEEP (4 cycles / -1,0 V / SA) après rinçage US / DMF

En revanche, d'après l'analyse élémentaire déterminée par spectroscopie XPS (85 % de carbone pour 15 % d'oxygène), le film SEEP ne respecte pas les proportions théoriques de carbone (80 %) et d'oxygène (20 %) d'un motif PBMA ($C_8H_{14}O_2$).

Cette sur-concentration de carbone confirme la présence de carbones supplémentaires associés aux cycles aromatiques des groupements nitrophényles préalablement identifiés par spectroscopie IR.

De même, les aires de chacun des pics du spectre C1s (Figure 16) ne vérifient pas les proportions théoriques des différents types de carbones contenus dans un motif PBMA³⁶ (cf Tableau 5). Ceci peut provenir du fait que le pic majoritaire à 285 eV englobe les carbones aliphatiques CH₂/CH₃ du PBMA mais également les carbones aromatiques sp² des noyaux nitrophényles, impossibles à distinguer des carbones sp³ car trop proches en énergie de liaison. De même, les énergies de liaison C-N contenues dans les groupements nitrophényles (Φ-NO₂) se confondent avec celles des liaisons -CH₂-O- du PBMA dans le pic centré à 286,5 eV. Nous trouvons donc que le ratio des pics CH₂-O / COO, qui devrait être égal à 1 dans un motif de PBMA est, en réalité, égal à 1,8 dans un revêtement SEEP en raison des C-N contenus dans le pic des CH₂-O.

Tableau 5 – Proportions des différents C dans un film de PBMA fin (4 cycles / -1,0 V / SA)

	Éléments	Valeurs théoriques attendues (calculées)		Valeurs expérimentales* (XPS)
	CH ₂ / CH ₃	5	62,5 %	78 %
	C _{quaternaire}	1	12,5 %	
	-CH ₂ -O-	1	12,5 %	15 %
	-COO	1	12,5 %	7 %
	Total	8	100 %	100 %

Les tables XPS de polymères³⁶ rajoutent un pic supplémentaire à 285,7 eV associé au carbone quaternaire ; nous avons choisi de ne pas le décomposer et nous l'avons inclus dans le signal associé aux alkyles à 285,0 eV.

D'un autre côté, les proportions des deux contributions de l'oxygène O-C (533,6 eV) et O=C (532,2 eV), respectivement égales à 50,6 % et 49,4 % dans un film de PBMA fin, sont en accord avec la stoechiométrie 1 : 1 des atomes d'oxygène d'un motif PBMA. Les proportions théoriques de l'oxygène étant ainsi vérifiées, on en déduit qu'elles ne sont pas affectées par l'oxygène des NO₂ des groupements nitrophényles. Comme nous le verrons dans le chapitre IV (§ IV.3.2.2), ceci s'explique par la réduction des groupements NO₂ en NH₂ (donc perte d'oxygène) au cours de l'analyse XPS.

Concernant le signal N1s, un peu particulier, situé à 400 eV sur le spectre XPS, une interprétation détaillée sera proposée dans le chapitre IV (§ IV.3.2). La seule remarque que nous pouvons faire à ce stade est d'affirmer avec certitude que les deux signaux de l'azote observés à 406 eV et 400 eV en spectroscopie XPS ne correspondent pas au signal d'un groupement diazonium issu du cation diazonium qui n'aurait pas réagi, puisque celui-ci possède une énergie de liaison aux environs de 402-404 eV^{4,7,9,29,30,37-39}.

Après l'analyse IR de routine et en complément de l'analyse par spectroscopie XPS, l'analyse par spectroscopie ToF-SIMS nous a permis de vérifier que la composition chimique du film greffé correspondait bien à celle du PBMA.

II.3.2.3. Analyse par spectroscopie ToF-SIMS

Il existe deux analyses issues de la spectrométrie par ToF-SIMS : la spectroscopie de surface et les profils de concentrations par abrasion ionique. Dans cette partie, nous expliquerons uniquement les résultats obtenus en spectroscopie de surface sur un film de PBMA. Les masses (ratio m/z) des fragments ionisés collectés sont déterminées à 10^{-4} près, limitant ainsi la confusion dans les attributions. Dans les Tableau 6 et Tableau 7, les fragments chargés positivement et négativement sont classés par m/z croissant (1^{ère} colonne) et leur structure est développée dans la dernière colonne.

Tableau 6 – Fragments ionisés chargés \oplus d'un film de PBMA (5 cycles / -1,0 V / SA)

m/z	Fragments	Attribution	Structure
27,0285	C_2H_3	PBMA	
29,0303	C_2H_5	PBMA	
41,0432	C_3H_5	PBMA	
43,0450	C_3H_7	PBMA	
43,0138	C_2H_3O	PBMA	
55,0579	C_4H_7	PBMA	
57,0597	C_4H_9	PBMA	
69,0414	C_4H_5O	PBMA	
87,0285	$C_4H_7O_2$	PBMA	
95,1002	C_7H_{11}	-	
98,0405	$C_5H_6O_2$	PBMA	
122,01913	$C_6H_4NO_2$	Φ -NO ₂	
135,1113	$C_9H_{11}O$	-	
141,0855	$C_8H_{13}O_2$	-	
150,0181	$C_6H_4N_3O_2$	Φ -NO ₂	
196,9544	Au	or (substrat)	

Tableau 7 – Fragments ionisés chargés (-) d'un film de PBMA (5 cycles / -1,0 V / SA)

m/z	Fragments	Attribution	Structure
25,0267	C_2H	PBMA	
41,0120	C_2HO	PBMA	
41,9640	CNO	Φ -NO ₂	
44,9844	CHO_2	PBMA	
45,9917	NO_2	Φ -NO ₂	
55,0267	C_3H_3O	PBMA	
71,0432	C_4H_7O	PBMA	
73,0450	C_4H_9O	PBMA	
85,0268	$C_4H_5O_2$	PBMA	
86,9796	$C_3H_5NO_2$	Φ -NO ₂	
96,9907	$C_4H_3NO_2$	Φ -NO ₂	
107,0819	C_7H_7O	-	
125,0201	$C_6H_7NO_2$	Φ -NO ₂	
136,0321	$C_7H_6NO_2$	Φ -NO ₂	
183,1297	$C_{11}H_{19}O_2$	PBMA	
269,1574	$C_{15}H_{25}O_4$	PBMA	
411,3372	$C_{26}H_{51}O_3$	PBMA	

Il ne fait aucun doute que les fragments $C_{15}H_{25}O_4$, $C_{11}H_{19}O_2$ et $C_8H_{13}O_2$ sont issus de chaînes de PBMA. Comme espéré, les analyses ToF-SIMS sont en accord avec les deux précédentes et confirment une dernière fois la présence de chaînes de PBMA greffées à la surface de l'or.

Quant aux fragments contenant un azote ($C_6H_4NO_2$, $C_6H_4N_3O_2$, CNO, NO_2 , $C_3H_5NO_2$, $C_4H_3NO_2$, $C_6H_7NO_2$ et $C_7H_6NO_2$), ils ne peuvent provenir que des groupements nitrophényles identifiés par spectroscopie IR et XPS. L'analyse ToF-SIMS confirme la présence indiscutable d'azote dans les films SEEP et plus précisément de NO_2 , portés par un cycle aromatique (fragments $C_6H_4NO_2$, $C_6H_4N_3O_2$ et $C_7H_6NO_2$).

Comme attendu, une fois de plus, la composition chimique du film déterminée par ToF-SIMS coïncide avec celle du PBMA et l'analyse spectroscopique révèle, une fois encore, la présence de groupements nitrophényles dans les films synthétisés par le procédé de greffage SEEP.

II.3.2.4. Conclusion

A l'issue de ce paragraphe destiné à la caractérisation de films de PBMA SEEP standard, nous sommes donc en mesure d'affirmer que la composition chimique des revêtements greffés par SEEP à partir d'une miniémulsion de BMA est bien celle d'un film de PBMA comme attendu. Nous pouvons aussi préciser qu'il ne s'agit pas purement de chaînes de PBMA en raison de la présence de groupements azotés identifiés comme des nitrophényles. En complément, une étude plus approfondie de la structure moléculaire exacte des films SEEP sera présentée dans le chapitre IV. En effet, ces constatations soulèvent maintenant la question de l'origine et de la répartition ces groupements nitrophényles même si nous pouvons d'ores et déjà avancer qu'ils proviennent probablement du sel de nitrobenzene diazonium utilisé (le NBD). Les réponses à ces questions seront largement développées dans la partie « structure moléculaire » du chapitre IV ainsi que dans le chapitre V.

II.3.3. Épaisseur des films : mesure, estimation et calcul

Au-delà de la caractérisation chimique du film, l'efficacité du procédé de greffage SEEP est d'abord évaluée par l'épaisseur du revêtement synthétisé. En effet, notre principal critère de qualité d'un film SEEP est son épaisseur, d'où l'importance et la nécessité de maîtriser la technique de mesure des épaisseurs et ce, de manière rapide, efficace, systématique, reproductible et fiable. Parmi les techniques de mesure d'épaisseur de films existantes, l'ellipsométrie est à exclure en raison de la nature mixte (PBMA-nitrophényles) des films SEEP dont l'indice de réfraction est inconnu. Quant à la profilométrie, la préparation délicate des échantillons requise préalablement à la mesure d'épaisseur proprement dite, en fait une méthode peu précise, notamment dans le cas de films fins.

Nous nous sommes donc attelés à mettre au point d'autres méthodes indirectes de détermination des épaisseurs des revêtements.

Au final, en plus des mesures d'épaisseurs réalisées au profilomètre (mesure directe), nous verrons que l'épaisseur des films peut être estimée à partir d'un abaque reliant l'intensité de la bande IR du carbonyle $\nu_{C=O}$ avec l'épaisseur du film (mesure indirecte) et peut également être calculée à partir des résultats XPS (mesure indirecte). Ce sont ces trois techniques qui sont décrites dans cette partie.

II.3.3.1. Mesure directe de l'épaisseur au profilomètre

Le principe de la mesure au profilomètre consiste à rayer manuellement le film à l'aide d'une pointe en bois afin de créer une marche aussi profonde que l'épaisseur du film sans endommager la couche d'or. Le stylet du profilomètre balaye ensuite la surface et mesure la hauteur de marche correspondant à l'épaisseur du film. La précision de la mesure au profilomètre dépend donc fortement de la qualité de cette marche. Si pour des films épais, pour lesquels la marche est facile à réaliser, les résultats de mesure sont fiables (cf Figure 17) ; il en est tout autrement pour des films minces en dessous d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur pour lesquels la technique devient hasardeuse.

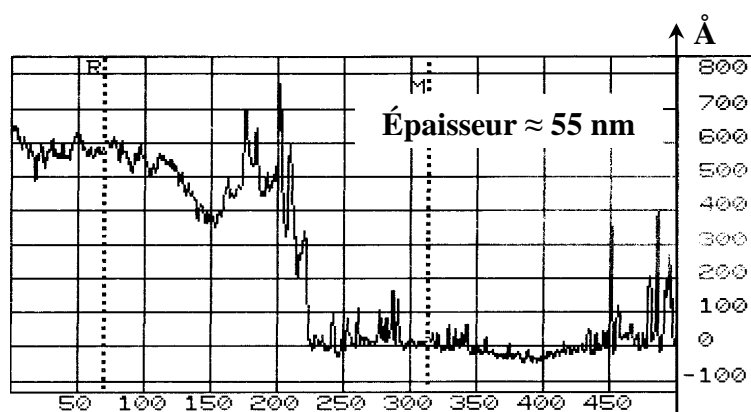


Figure 17 – Mesure au profilomètre de l'épaisseur d'un film de PBMA (15 cycles / -1,0 V / SA)

Afin de remédier à ce problème, il a fallu définir un autre moyen d'évaluer rapidement et automatiquement l'épaisseur des films y compris pour des épaisseurs inférieures à 10 nm.

II.3.3.2. Estimation de l'épaisseur par spectroscopie IR

La technique de l'IR-ATR étant une analyse en réflexion, les intensités des bandes d'absorption ne suivent pas la loi de Beer-Lambert ce qui en fait une méthode non quantitative. Toutefois, l'intensité d'une bande d'absorption du spectre IR, caractéristique du film ($\nu_{C=O}$ à 1730 cm^{-1} dans le cas des polyméthacrylates) peut être corrélée à l'épaisseur des films par l'intermédiaire d'un abaque. Pour établir cet abaque, cinq échantillons de PBMA de différentes épaisseurs sont caractérisés par IR et par profilométrie. Les valeurs de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$, extraites des spectres IR, sont reportées en

ordonnée du graphe Figure 18 et les épaisseurs mesurées précisément au profilomètre^c sont reportées en abscisse.

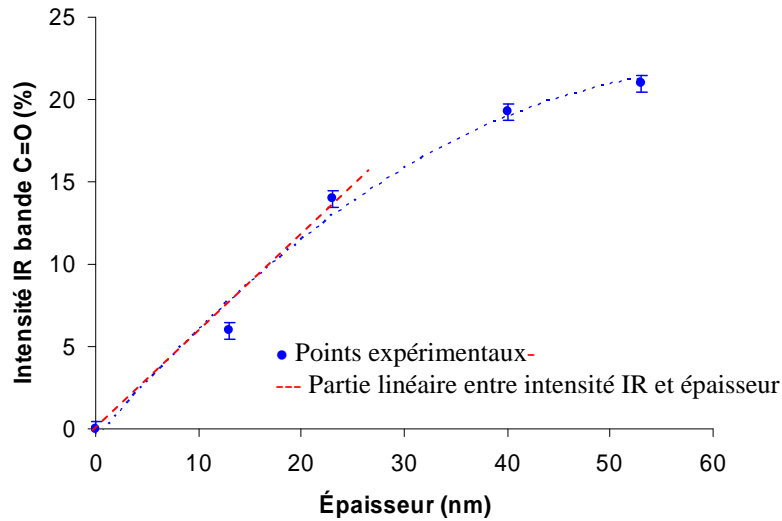


Figure 18 – Intensité de la bande IR $\nu_{\text{C=O}}$ (1730 cm^{-1}) pour différentes épaisseurs de films de PBMA obtenus par SEEP (les barres d'erreurs de l'incertitude de l'appareil IR sur les mesures d'intensité IR sont ajoutées $\approx 0,3 \%$)

D'après la Figure 18, pour des épaisseurs inférieures à 30 nm, il y a bien linéarité entre l'intensité de la bande IR du carbonyle et l'épaisseur du film. A substrat constant, nous pourrions donc désormais raisonner directement sur la valeur de l'intensité de la bande IR du carbonyle à 1730 cm^{-1} pour comparer des épaisseurs de films de PBMA. Ainsi, dans toute la suite de ce manuscrit, l'influence des paramètres sur la croissance des films, donc sur l'épaisseur, sera appréciée en comparant directement les intensités de la bande IR $\nu_{\text{C=O}}$ plutôt que de réaliser la mesure (directe) contraignante des épaisseurs.

Bien que cette technique d'estimation des épaisseurs soit rapide, facile et systématique, elle présente néanmoins deux inconvénients majeurs :

- Il s'agit là d'une méthode idéale pour des mesures d'épaisseur relatives. Par simple comparaison des spectres IR, il est possible de comparer l'épaisseur de deux films mais la technique (graphique) reste très approximative pour obtenir des valeurs absolues d'épaisseur.
- Cette méthode n'est valable que pour des films de polyméthacrylates dont la bande isolée du carbonyle se détache nettement des autres bandes. Dans le cas de films de polyaryles, sans motif carbonyle et extrêmement fins, il faut envisager une autre méthode.

Cette corrélation intensité IR $\nu_{\text{C=O}}$ / épaisseur suppose également qu'il n'y a aucun effet d'orientation privilégiée du carbonyle dans le film.

^c Les épaisseurs utilisées pour constituer cet abaque se situent au-delà de l'épaisseur limite mesurable au profilomètre (10 nm). Toutefois, nous avons accordé un soin tout particulier à la mesure au profilomètre des épaisseurs de ces quatre échantillons afin d'obtenir des valeurs d'épaisseurs fiables pour cet abaque.

II.3.3.3. Calcul de l'épaisseur des films par spectroscopie XPS

L'épaisseur de films très fins peut être calculée par XPS d'après la formule suivante utilisée par Whitesides⁴⁰ :

$$\frac{I}{I_0} = e^{\left(-\frac{d}{\lambda \sin \theta}\right)} \quad \text{où} \quad \begin{cases} I & \text{Intensité du signal du substrat fonctionnalisé (Au4f 7/2)} \\ I_0 & \text{Intensité du signal du substrat vierge (Au4f 7/2)} \\ d & \text{Épaisseur de la couche organique} \\ \lambda & \text{Profondeur d'échappement ou longueur d'atténuation des électrons} \\ \theta & \text{Angle du faisceau XPS avec le plan du substrat (\theta = 90^\circ)} \end{cases}$$

Sauf exception, tous les échantillons sont analysés en incidence normale ($\theta = 90^\circ$) et l'épaisseur d s'écrit alors :

$$d = -\lambda \cdot \text{Ln} \frac{I}{I_0}$$

Dans le cas de monocouches auto-assemblées (SAMs) d'alcanethiols sur Au(111), les valeurs de $\lambda = 34 \pm 1,5 \text{ \AA}$ et $\lambda = 42 \pm 1,4 \text{ \AA}$ ont été déterminées par Whitesides et *al.*⁴⁰ pour des énergies cinétiques de photoélectrons respectives de 1151 eV (Au4d 5/2) et 1402 eV (Au 4f 7/2). Pour des films très fins de polyphénylènes ou de polyméthacrylates, nous prendrons, en première approximation, les mêmes valeurs en les assimilant à des monocouches d'alcanethiols¹⁰.

La valeur de I_0 du signal Au4f 7/2, utilisée dans la formule précédente, correspond à celle d'un substrat d'or vierge dépourvu de toute contamination aux hydrocarbures obtenu après abrasion ionique (cf § II.5.2.2).

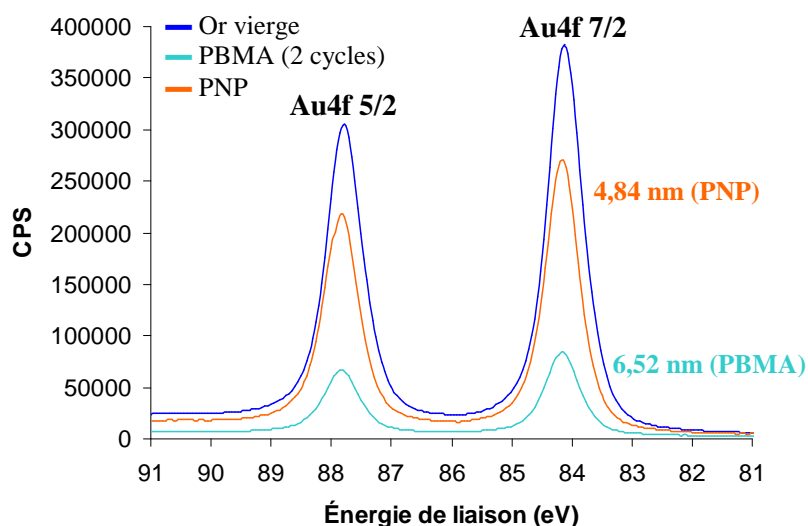


Figure 19 – Spectre XPS de Au4f d'une lame d'or vierge (après abrasion ionique), d'un film fin de PBMA synthétisés par SEEP (2 cycles / -1,0 V / SA) et d'un film de PNP

La Figure 19 permet d'observer l'atténuation du signal de l'or avec l'épaisseur des revêtements et le Tableau 8 donne les résultats de calcul d'épaisseur dans le cas d'un film fin de PBMA (2 cycles) et d'un film de PNP.

Tableau 8 – Exemple de calcul d'épaisseur d'un film de PBMA fin et d'un film de PNP à partir de l'intensité du signal de Au4f 7/2 déterminée par XPS

	Intensité Au4f 7/2 (CPS)	Calcul de l'épaisseur (avec $\lambda = 4,2 \text{ nm}$)
Or vierge	382 567	
PBMA (2 cycles)	80 986	$\Rightarrow d = 6,52 \text{ nm}$
PNP	120 738	$\Rightarrow d = 4,84 \text{ nm}$

Au-delà de dix nanomètres d'épaisseur, le signal Au4f 7/2 commence à disparaître du spectre XPS et le film greffé ne peut plus être considéré comme une monocouche d'alcanethiols auquel cas, la formule ne peut plus s'appliquer pour mesurer l'épaisseur du revêtement. Par conséquent, cette technique est parfaitement adaptée pour déterminer les épaisseurs des films de PNP (couches très minces).

II.3.3.4. Conclusion

L'efficacité du procédé SEEP et la réussite des synthèses sont principalement appréciées *via* les mesures d'épaisseurs de films. Cette grandeur sera quasi-systématiquement déterminée *via* l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ du carbonyle mesurée par spectroscopie IR du fait de la rapidité et de la facilité de mise en œuvre de cette technique. Dans toute la suite, les échantillons seront comparés au moyen de la spectroscopie IR. Dans les cas plus ponctuels de polyaryles, nous avons eu préférentiellement recours à l'analyse XPS adaptés aux échantillons fins et dans des cas exceptionnels, nous avons utilisé la mesure directe au profilomètre.

II.3.4. Calcul approché du degré de polymérisation des chaînes de PBMA

La longueur des chaînes (masses molaires ou degré de polymérisation) est la dernière caractéristique à connaître dans une étude de brosses de polymère. On pourrait considérer que les chaînes greffées sur la surface ont les mêmes caractéristiques (conversion, masses molaires, indice de polymolécularité I_p et degré de polymérisation) que celles formées en solution. Malheureusement, nous verrons plus tard que dans le cas du BMA, la conversion en solution est quasi-nulle et la polymérisation, trop lente en solution, ne donne pas lieu à la formation d'un latex dans le procédé SEEP. La seule façon est d'évaluer la longueur des chaînes greffées, ce que nous avons fait par estimation de la valeur du degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) à partir des résultats de spectroscopie XPS.

En anticipant sur les résultats à venir dans les chapitres IV et V, nous sommes en mesure d'établir une formule du DP_n basée sur quelques approximations que nous comprendrons mieux par la suite. Dans la suite du document (chapitre IV), nous verrons que les radicaux nitrophényles issus de la réduction du sel de nitrobenzène diazonium (NBD) jouent le rôle d'amorceur de polymérisation radicalaire. Les chaînes greffées possèdent alors une extrémité nitrophényle, seule entité à comporter un atome d'azote. La structure d'une chaîne de PBMA issue d'une synthèse SEEP est alors représentée dans la Figure 20.

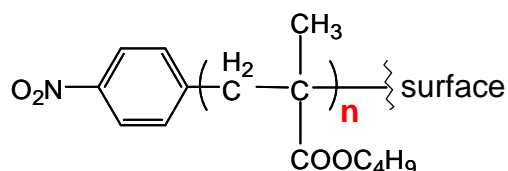


Figure 20 – Représentation d'une chaîne de PBMA amorcée par un radical nitrophényle (avec n = nombre moyen de motifs unité ou encore $n = DP_n$)

Le raisonnement est le suivant : une chaîne radicalaire de PBMA possède une extrémité nitrophényle (six carbones et un azote) et n motifs PBMA ($8n$ carbones et aucun azote), soit un total de $6+8n$ carbones pour un azote. Il est ainsi possible de déduire la valeur de n à partir du rapport C/N déterminé par XPS, exprimé ci-dessous :

$$\frac{C}{N} = \frac{6+8n}{1} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{C/N - 6}{8}$$

Cette formule suppose que toutes les chaînes sont amorcées par un radical nitrophényle (nous verrons plus tard que d'autres amorceurs radicalaires sont générés dans le procédé SEEP) et ne tient pas compte des groupements nitrophényles contenus dans la couche de polynitrophénylène (cf chapitre IV) qui faussent (diminuent) le rapport C/N. La formule sous-estime donc la valeur du DP_n réel et la valeur calculée correspond à une valeur minimale du DP_n .

A partir de cette formule et pour un échantillon de PBMA synthétisé dans les conditions standards de SEEP (avec agitation), le DP_n est compris entre 3 et 6. Les chaînes de PBMA sont donc très courtes. Il est par conséquent plus approprié de parler d'oligomères et d'oligoradicaux plutôt que de chaînes de polymères ou macroradicaux^d dans le cas du procédé SEEP.

De plus, nous verrons ultérieurement que ce degré de polymérisation est augmenté selon les conditions de synthèse (sans agitation) et selon la vitesse de polymérisation du monomère (constante de vitesse de propagation plus élevée pour les monomères acrylates).

Enfin, la longueur des chaînes peut aussi être estimée de façon relative par la spectroscopie IR. Toujours en partant de l'approximation de la Figure 20 (toutes les chaînes sont amorcées par un

^d Par abus de langage, nous continuerons à parler de polymère ou de chaînes de polymère dans toute la suite de ce travail.

radical nitrophényle). On compare les ratios des intensités des bandes IR du carbonyle et du nitro : $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$. En effet, le nombre de motifs PBMA, symbolisé par la quantité de groupements carbonyle, s'exprime au travers de l'intensité de la bande d'absorption IR $\nu_{C=O}$ et la quantité d'extrémités de chaînes nitrophényles s'exprime au travers de l'intensité de la bande d'absorption IR ν_{NO_2} . Ainsi, plus ce ratio est élevé, plus le DP_n des chaînes de PBMA augmente et inversement. Cette estimation sera exclusivement utilisée en relatif (pas de valeur absolue de ce rapport).

II.4. REPRODUCTIBILITE DES SYNTHESSES SEEP

Nous abordons, à présent, la question de la reproductibilité de la synthèse par SEEP, *via* l'étude de la dispersion des intensités IR de la bande $\nu_{C=O}$, sur un ensemble d'échantillons préparés dans des conditions expérimentales identiques.

Nous appréhenderons cette étude au moyen d'outils statistiques : moyennes, écarts types et écarts relatifs, dont les formules sont développées ci dessous.

Moyenne	Écart type (ou incertitude absolue)	Écart relatif (%) (ou incertitude relative)
$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$	$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \bar{x}^2}$	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$

Au cours de ce travail, nous avons, en effet, souvent été confrontés aux problèmes de reproductibilité des résultats issus des synthèses SEEP. Ainsi, pour des expériences identiques en termes de conditions expérimentales et conditions de synthèse, nous avons obtenu des résultats de spectroscopie IR relativement disparates. De ce fait, il paraissait difficile d'attribuer avec exactitude l'origine des écarts observés entre deux expériences : effet réel du paramètre modifié ou simple effet de statistique ? Afin d'éviter ce genre de confusion, nous avons estimé la marge d'erreur des mesures d'intensité IR.

Les intensités de la bande IR $\nu_{C=O}$ de neuf films de PBMA obtenus dans des conditions expérimentales identiques (5 cycles / -1,0 V) sur une période de deux ans sont comparées dans le Tableau 9. Cette comparaison est menée en parallèle pour des échantillons réalisés avec agitation (AA) d'une part et sans agitation (SA) d'autre part (cf « Influence de l'agitation du milieu réactionnel », chapitre III, § III.2.3). Nous rappelons que les échantillons sont tous préparés dans les conditions expérimentales du Tableau 2 et électrochimiques du Tableau 3, que ce soit avec ou sans agitation. Pour les deux séries de comparaison, la moyenne des intensités IR $\nu_{C=O}$ ainsi que les écarts absolu et relatif sont calculés d'après les formules données plus haut.

Tableau 9 – Intensité de la bande IR^e $\nu_{C=O}$ pour des films de PBMA (5 cycles / -1,0 V)

	AA	SA
	10 %	14 %
	14 %	15 %
	10 %	26 %
	11 %	13 %
	6 %	11 %
	10 %	13 %
	9 %	15 %
	3,5 %	15 %
	5 %	9 %
Moyenne	8,7 %	14,56 %
Écart absolu	± 3,3 %	± 4,75 %
Écart relatif	38 %	33 %

Dans les deux cas (AA et SA), force est d'admettre que les intensités IR ne sont pas constantes d'une expérience à l'autre et que les synthèses SEEP sont, hélas, peu reproductibles. Les intensités IR obtenues pour des expériences identiques présentent un écart relatif de 33 % et 38 %. Les valeurs des intensités IR $\nu_{C=O}$ sont donc déterminées à 35 %.

La même étude réalisée sur trois échantillons (espacés dans le temps) obtenus après 10 cycles à -1,0 V sans agitation donne le même écart sur l'intensité IR $\nu_{C=O}$, à savoir, 33 %.

De ce fait, lors des prochaines études, l'influence d'un paramètre (dégazage, agitation, émulsification, concentrations des espèces, etc...) ne sera jugée significative que si les intensités IR de $\nu_{C=O}$ diffèrent d'au moins 35 %.

Il convient maintenant de comprendre l'origine et la cause de ces écarts afin de les limiter. Ces écarts observés entre deux échantillons « identiques » peuvent provenir de :

- La contamination de la lame d'or vierge prise comme référence lors de l'enregistrement des spectres IR. Le spectre IR étant le rapport des signaux échantillon / référence, si les bandes de contamination de la lame d'or vierge sont plus intenses, l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ s'en retrouve obligatoirement affectée ;
- La pureté et la dégradation du sel de diazonium commercial. Bien que celui-ci soit stocké à l'abri de la lumière, à basse température, il est possible que sa réactivité ait été affectée par son âge (même pot utilisé pendant 2 ans ½) ;
- La différence de réactivité des substrats d'or. En effet, selon la contamination, le temps de stockage et la préparation des lames d'or vierge, il peut y avoir des écarts de réactivité du substrat entraînant des répercussions sur la croissance des films et donc sur l'efficacité, la qualité et la reproductibilité du procédé SEEP. Normalement, les lames sont toujours préparées suivant le même

^e Il est important de souligner que les intensités d'absorption IR sont données, ici, en %. L'unité des écarts absolus calculés est donc le %, de même que les écarts relatifs qui sont, eux aussi, donnés en %. Il ne faut donc pas faire de confusion entre écarts absolu et relatif qui ont la même unité mais ne traduisent pas le même écart.

protocole (cf partie expérimentale). Cependant, la qualité de l'or déposé dépend de beaucoup de paramètres (propreté de la chambre d'évaporation, qualité du nettoyage préalable des lames de verre) qui peuvent varier d'une « série » d'évaporation à l'autre (lot de 24 lames). Par exemple, les conditions de l'expérience décrite dans le paragraphe III.3.2 du chapitre III permettent de s'affranchir au mieux du problème de réactivité des substrats. Dans cette expérience, huit films de PBMA sont synthétisés successivement, le même jour, à partir de huit substrats d'or vierge issus du même lot d'évaporation (même temps de stockage, même contamination). Même lorsque les huit surfaces d'or vierge peuvent donc être considérées comme quasi-identiques, en termes de contamination, la variation de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ est de 21 %. Cet écart peut encore être attribué à :

- La mesure IR elle-même qui n'est précise qu'à environ 0,3 % ;
- La détermination de l'intensité qui dépend de la ligne de base du spectre ;
- La pression exercée sur l'échantillon par le diamant ;
- Des zones d'analyse sur la surface de l'échantillon. Bien qu'effectuant une moyenne sur plusieurs points, la non homogénéité de l'échantillon peut entraîner des écarts sur la mesure des transmittances ;
- L'atmosphère du milieu réactionnel. Il est possible que l'atmosphère ne soit pas continûment dépourvue d'oxygène moléculaire, néfaste à la croissance des films, puisque la cellule utilisée n'est pas étanche (cf chapitre III, § III.2.2) ;
- L'instabilité chimique et colloïdale du milieu réactionnel. Nous verrons dans le chapitre III que la miniémulsion dans laquelle nous travaillons souffre cruellement d'instabilité colloïdale engendrant probablement des écarts de mesure IR sur les films formés. Dans le chapitre III, nous reviendrons sur les problèmes de reproductibilité et de stabilité du milieu réactionnel, liés notamment à l'instabilité colloïdale de la miniémulsion et l'instabilité chimique du sel de diazonium.

Autrement dit, les écarts de 35 % mesurés sur deux séries de neuf échantillons espacés sur une durée de deux ans proviennent probablement des différences de réactivité entre les substrats vierges, selon leur taux de contamination lié à la durée et aux conditions de stockage des lames d'or. En effet, l'écart de l'intensité IR de $\nu_{C=O}$ observé sur huit expériences identiques réalisées sur des lames d'or issues d'un même lot d'évaporation est réduit à 20 % (cf chapitre III, § III.3.2). Cet écart relatif résiduel est probablement dû, cette fois-ci, à l'instabilité du système dispersé, à la qualité du sel de NBD utilisé et la non-homogénéité de l'adsorption des contaminants sur la lame d'or, entraînant, de ce fait, la non-homogénéité de la croissance des films sur une lame.

De ce fait, nous avons essayé, dans la mesure du possible, de limiter les effets de ces paramètres en prenant le maximum de précautions lors des synthèses et des mesures IR. Pour cela, dans le cas de l'étude de l'influence de la variation d'un paramètre, nous nous sommes efforcés de travailler le même

jour (même température), avec des substrats issus d'un même lot d'évaporation (contamination analogue), avec des solutions fraîchement préparées et en utilisant la même lame de référence pour les mesures IR.

Toujours dans un souci de mieux contrôler la reproductibilité des synthèses SEEP, principalement associée à la réactivité des substrats de départ, nous avons caractérisé les surfaces d'or vierges et étudié leur contamination. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

II.5. CARACTERISATION DES SUBSTRATS D'OR VIERGES

Au cours de cette partie consacrée à l'étude des substrats vierges, nous justifierons le choix de l'or comme électrode de travail puis nous caractériserons les substrats vierges par AFM. Enfin, nous étudierons la présence de contaminants sur la surface et les conséquences de cette contamination sur le stockage des lames.

Cette étude est importante pour :

- Maîtriser la reproductibilité des surfaces, donc des films issus des synthèses SEEP ;
- Améliorer la précision des analyses effectuées sur des revêtements fins (cas de figure fréquemment rencontré dans le cadre de la mise en œuvre du procédé SEEP).

II.5.1. Choix du substrat

Le choix des substrats utilisés dans le cadre de la mise en œuvre d'un procédé d'électrodeposition est limité à des matériaux conducteurs tels que les métaux ou les semi-conducteurs. En ce qui concerne les surfaces métalliques, deux options sont envisageables : des métaux industriels (acier inoxydable, fer, nickel, cuivre, ...) ou des métaux nobles (or ou platine). Dans le cadre d'une étude fondamentale, les substrats d'or s'avèrent les plus adaptés et ce, pour trois raisons principales :

(i) Les lames de verre métallisées à l'or sont faciles et peu coûteuses à préparer par évaporation (technique largement employée et maîtrisée au laboratoire) ;

(ii) Métal noble, l'or présente l'avantage d'être totalement inerte vis-à-vis de nombreux composés chimiques, l'oxygène moléculaire en particulier. De ce fait, les échantillons sont facilement manipulables puisqu'ils ne s'altèrent pas à l'air libre et théoriquement, la contamination de surface est limitée par rapport à d'autres substrats métalliques, plus sensibles à l'oxydation ou à d'autres phénomènes.

(iii) En raison de la faible rugosité de surface obtenue par évaporation sur verre, les substrats d'or fins sont adaptés aux études de surface par spectroscopies IR-ATR et XPS, AFM et ellipsométrie.

II.5.2. Étude du substrat vierge

II.5.2.1. Observation des lames d'or vierges à l'AFM

Le procédé d'évaporation sous vide utilisé pour préparer les substrats d'or conduit à la formation de substrats d'or polycristallins composés de microcristaux dont la taille moyenne est égale à 20 nm selon les mesures réalisées par AFM⁴¹. Du fait de sa structure cristalline de type CFC, l'or déposé à la surface de l'électrode possède plusieurs orientations cristallographiques. Les principales faces cristallines présentes à la surface des substrats d'or [Au (111), Au (100), Au (110) et Au (311)], ont été mises en évidence par Benedetto et *al.*⁴².

Comme le montrent les deux images obtenues par MEB et AFM et présentées sur la Figure 21, les grains d'or formés par évaporation apparaissent nettement, contrairement à ce que l'on observe sur des surfaces d'or monocristallines Au (111) obtenues par épitaxie sur du mica⁴¹. Cette observation est confirmée par AFM : la rugosité (RMS) d'une surface d'or vierge préparée par évaporation sur lame de verre (verre standard quelconque) est égale à 4,5 nm alors que celle d'une surface d'or préparée par épitaxie sur du mica est égale à 0,1 nm⁴¹.

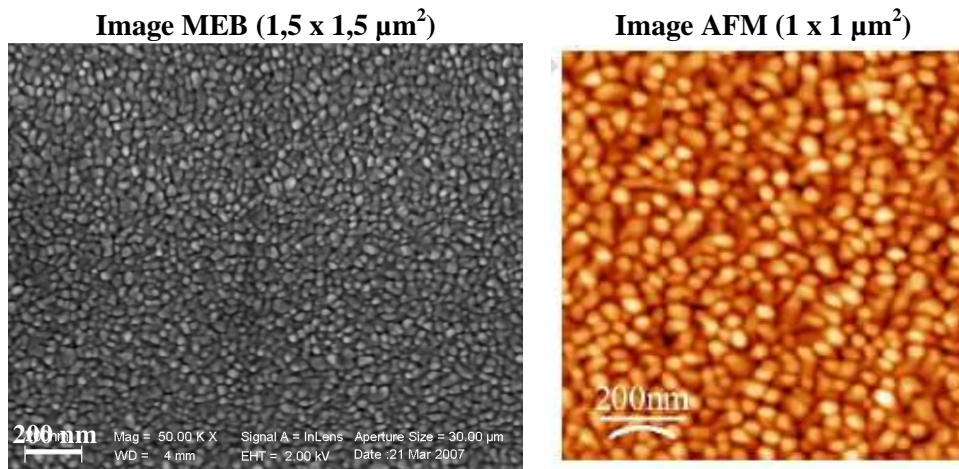


Figure 21 – Images MEB (gauche) et AFM (droite) d'une surface d'or vierge préparée par évaporation sous vide sur lames de verre

II.5.2.2. Étude de la contamination naturelle des substrats d'or par XPS

Nous avons vu précédemment les problèmes de reproductibilité d'une synthèse SEEP et nous les avons attribués, en partie, à la contamination naturelle des substrats de départ. Nous pouvons imaginer que selon la quantité de contaminants déposés sur les lames vierges, l'efficacité du greffage ne sera pas la même, entraînant des disparités dans les résultats d'épaisseurs mesurées *via* l'intensité IR $\nu_{C=O}$. Nous avons donc essayé, dans un premier temps, d'analyser cette contamination et ensuite d'en comprendre les origines.

Pour cela, une lame d'or vierge stockée 48 jours dans des piluliers en plastique à l'atmosphère du laboratoire, est analysée par XPS afin de détecter les éléments contaminants. Le spectre global XPS dévoile, Figure 22, en plus des pics caractéristiques de l'or Au4f (88 et 84 eV) et Au4d (354 et 336 eV), les signaux de C1s à 285 eV et de O1s à 531 eV. En revanche, l'azote est totalement absent du spectre global XPS des substrats vierges qui sont aussi dépourvus de toutes traces de métaux, d'alcalins... La contamination, purement de nature organique, n'est donc pas uniquement composée d'hydrocarbures mais également d'espèces oxydées.

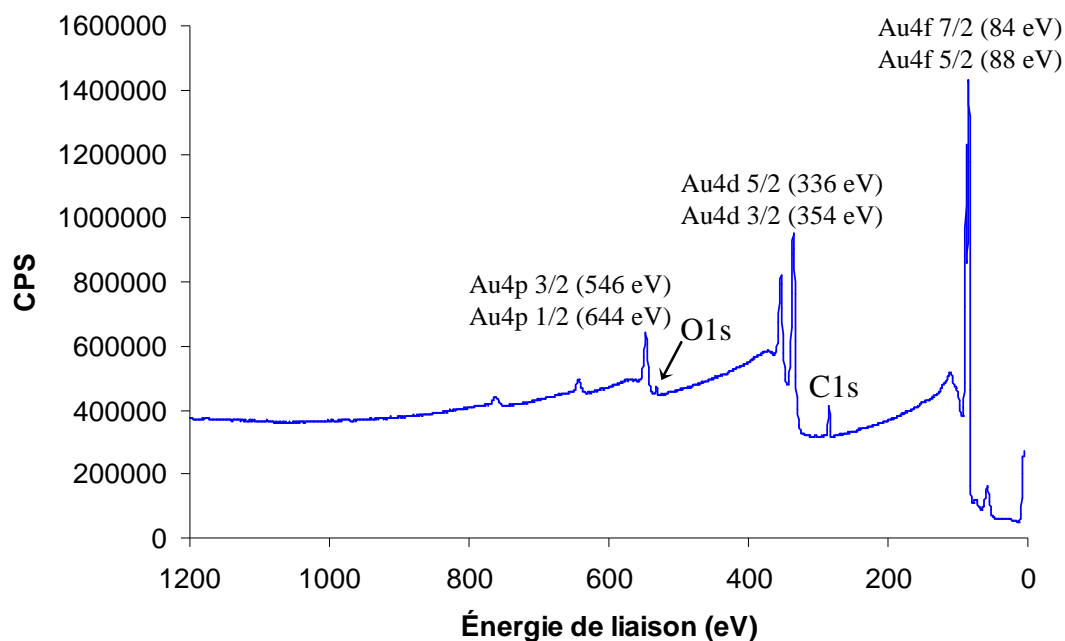


Figure 22 – Spectre XPS global d'une lame d'or vierge

Les spectres XPS de C1s et O1s de la Figure 23 témoignent de la présence d'oxygène et de carbone de contamination en quantité non négligeable^f.

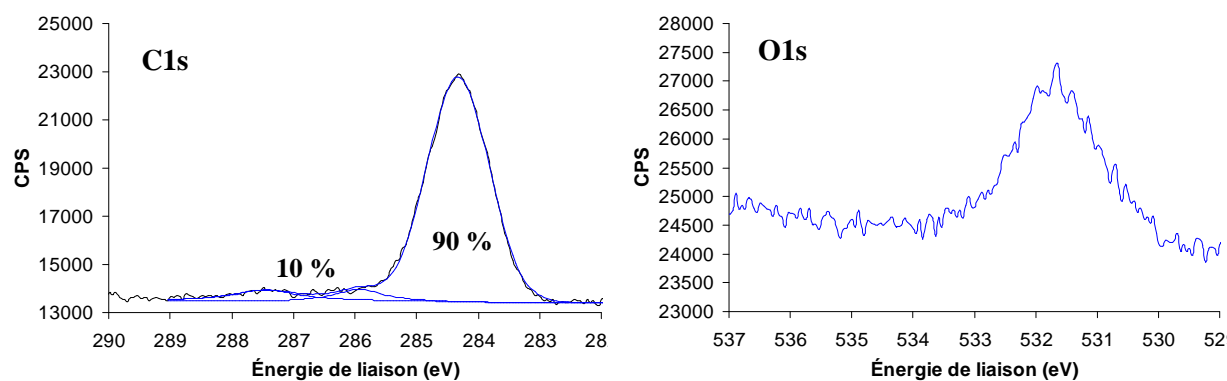


Figure 23 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) d'une lame d'or vierge

^f Intensité (nombre de coups / seconde) équivalente à une monocouche dense de décanethiols C10.

Le carbone de contamination est majoritairement composé de carbones aliphatiques et/ou aromatiques à 284,3 eV (90 %) avec 10 % de carbone oxydé type carbonyle (-COO) à 286 eV et 287,4 eV. Le spectre IR de la contamination d'une lame d'or vierge, Figure 24, confirme la présence d'un carbonyle à 1727 cm^{-1} , caractéristique des acides gras, composés considérés comme les principaux contaminants de surfaces⁴³.

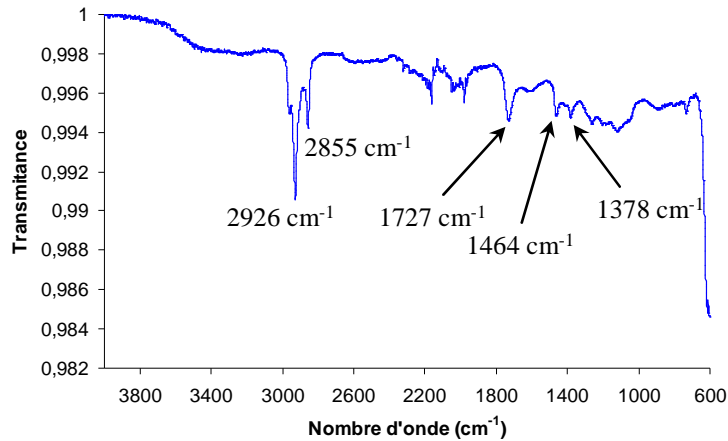


Figure 24 – Spectre IR de la contamination d'une lame d'or vierge

Les substrats d'or sont préparés par série de 24 lames et conditionnés, sous atmosphère du laboratoire (air ambiant) dans des piluliers en plastique composés de polystyrène cristallin ou polyamide, téréphtalates (agent de démoulage) et polyéthylène (bouchon). L'influence de la durée de stockage des lames d'or, dans ces tubes à l'air ambiant, est étudiée par spectroscopie XPS. Les signaux C1s et O1s de deux lames d'or vierges, stockées depuis 8 et 48 jours sont comparés dans la Figure 25.

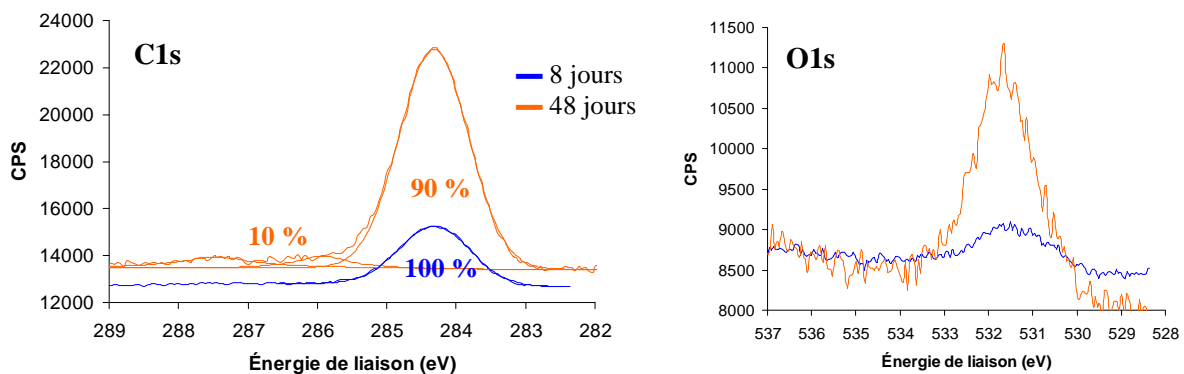


Figure 25 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) de deux lames d'or vierge à différents temps de stockage : 8 jours (—) et 48 jours (—)

La contamination est visiblement plus importante après une longue période de stockage. Les valeurs des aires de pics répertoriées dans le Tableau 10 confirment que, plus le temps de stockage est long, plus la contamination est importante. Les lames d'or préparées et stockées dans des tubes en

plastique depuis 48 jours sont environ quatre fois plus contaminées que celles stockées 8 jours et le ratio C/O est d'environ 90/10 dans les deux cas (cf Tableau 10).

Tableau 10 – Aire normalisée des signaux C1s et O1s de contamination et ratios C/O de lames d'or vierges stockées pendant 8 et 48 jours

	Aire normalisée		Ratio C/O
	C1s	O1s	
8 jours	3 200	330	90/10
48 jours	13 030	1 800	88/12

Pour des échantillons stockés six fois plus longtemps, la quantité de carbone de contamination est multipliée d'un facteur quatre et l'oxygène par cinq. La durée de stockage dans les tubes en plastique sera donc minimisée afin de limiter la contamination des substrats vierges qui seront utilisés dans les plus brefs délais après préparation.

La contamination peut être éliminée dans la chambre d'analyse de l'XPS sous ultra haut vide par abrasion ionique. L'abrasion ionique permet de vérifier la pureté de l'or (déposé par évaporation sur les lames de verre) qui n'est contaminé que superficiellement.

Le substrat est bombardé d'ions Ar^+ dont l'énergie est égale à 4 keV, sur une surface de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (surface analysée de $700 \times 300 \mu\text{m}^2$) pendant deux minutes. Après trois cycles d'abrasion, la surface se retrouve dépourvue de carbone et d'oxygène (Figure 26).

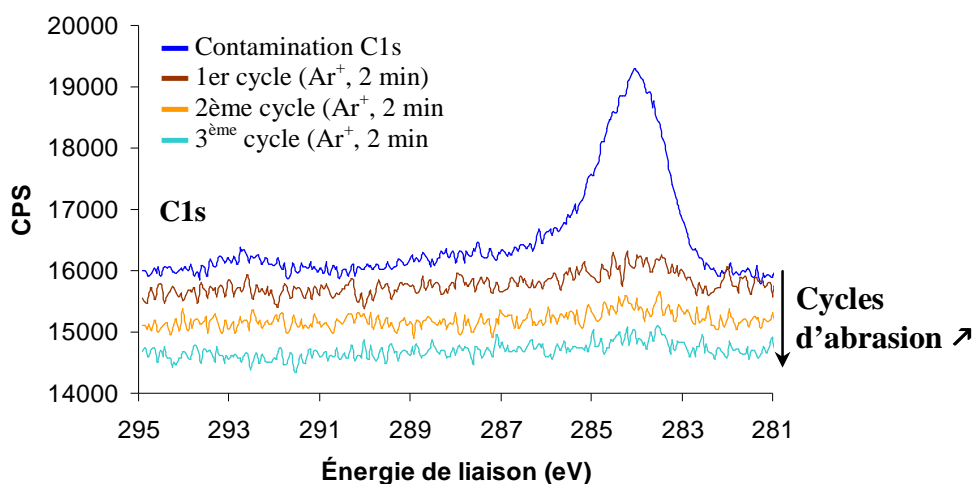


Figure 26 – Spectres XPS de C1s avant et après abrasions ioniques (Ar^+ , 4 keV) successives

Malheureusement, cette méthode ne peut être utilisée pour tous nos échantillons.

Par ailleurs, l'intensité du pic $\text{Au}4f_{7/2}$ mesurée après abrasion (or totalement dépourvu de matière organique) est utilisée comme valeur de I_0 dans la formule de calcul des épaisseurs de films à partir des résultats XPS dans le paragraphe II.3.3.3 ($d = -\lambda \ln(I/I_0)$).

Afin de s'affranchir de la contamination, les lames d'or sont généralement nettoyées par un procédé de décontamination sous UV-ozone. Les molécules de contamination sont excitées et/ou dissociées par absorption d'un rayonnement UV. L'ozone est produite à partir de la dissociation du dioxygène de l'air puis se décompose ensuite en oxygène atomique qui, en réagissant avec les molécules de contamination excitées ou dissociées, forment des composés volatiles tels que CO_2 , H_2O , N_2 , etc...⁴³.

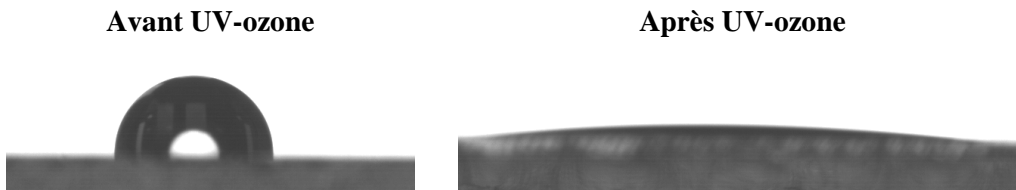


Figure 27 – Angle de contact (H_2O MQ) sur une lame d'or vierge avant (gauche) et après 10 minutes sous UV-ozone (droite)

L'effet de l'UV-ozone est clairement visible sur la valeur de l'angle de contact d'une lame d'or vierge (cf Figure 27). En présence de contamination, l'angle de contact est en moyenne de 88° en raison des contaminants carbonés, de nature hydrophobe, présents en surface de l'or et après décontamination sous UV-ozone, il n'est plus que de 5° . Ceci peut être dû à l'oxydation de l'or pendant le traitement UV-ozone, entraînant la présence d'espèces oxydées, plus hydrophiles. Le débat, encore actuel, sur l'oxydation de l'or en sortie de chambre UV-ozone ne nous permet pas de conclure sur ce point.

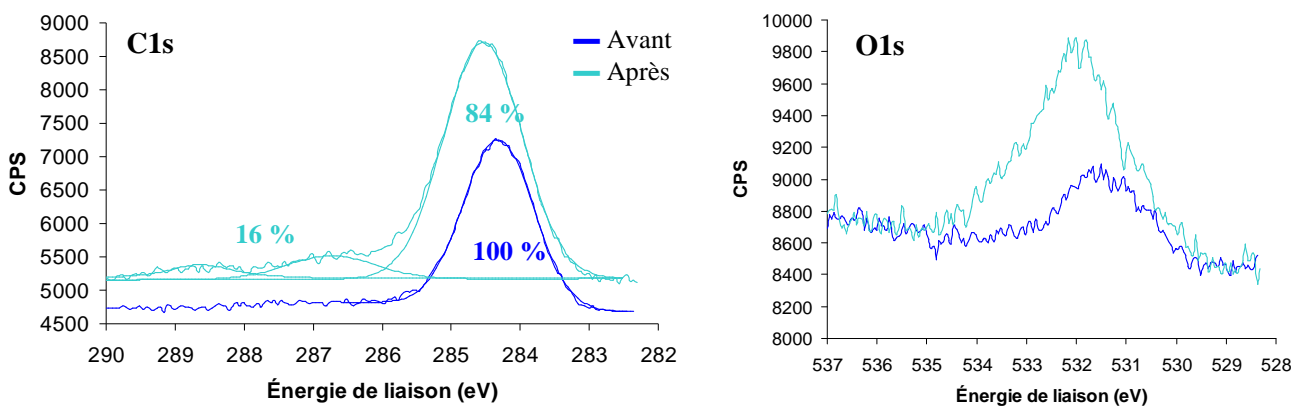


Figure 28 – Spectres XPS de $\text{C}1\text{s}$ (gauche) et $\text{O}1\text{s}$ (droite) d'une lame d'or vierge avant (—) et après (—) nettoyage sous UV-ozone (10 minutes)

Toutefois, l'analyse XPS des lames d'or vierge en sortie d'UV-ozone (10 minutes) montre que la contamination est plus importante qu'avant (cf Figure 28). Après 10 minutes sous UV-ozone, sans rinçage ultérieur, la contamination au carbone est multipliée par un facteur deux et l'oxygène par trois (cf Tableau 11). Non seulement une couche de contamination se redépose immédiatement sur les

lames nettoyées, très réactives, mais la quantité de contaminants est doublée, voire triplée. De plus, les carbones oxydés représentent maintenant 16 % des carbones (cf Figure 28).

Tableau 11 – Aire normalisée des signaux C1s et O1s de contamination d'une lame d'or vierge avant et après 10 minutes à l'UV-ozone

	Aire normalisée		Ratios C/O
	C1s	O1s	
Avant	3 200	330	90 / 10
Après	6 000	1 060	85 / 15

Afin d'expliquer cet effet inverse de celui attendu, nous avançons l'hypothèse suivante : en sortie de traitement UV-ozone, les surfaces « propres » sont extrêmement réactives favorisant ainsi leur (re-)contamination instantanée, d'autant plus que l'atmosphère de l'appareil n'est probablement pas aussi épurée qu'elle devrait l'être. De plus, le décalage d'énergie observé sur le spectre C1s de la Figure 28 peut être attribué à une oxydation des espèces de contamination sous UV-ozone.

Finalement, après avoir essayé différentes méthodes de nettoyage et de stockage des lames d'or vierges (différents solvants, UV-ozone, stockage en boîte à gants), nous estimons que la meilleure solution consiste à utiliser des lames vierges telles qu'obtenues en sortie d'évaporation, le plus tôt possible, sans nettoyage préalable. Cependant, afin de limiter l'influence de la contamination sur les résultats de spectroscopie IR, le spectre IR d'une lame d'or vierge (récente) sera systématiquement utilisé comme référence.

II.5.2.3. Conclusion

Il semble difficile de s'affranchir totalement de la contamination de surface, même d'or, étant donné les échecs des différentes méthodes de nettoyage des lames d'or vierge. Aucun des traitements essayés, hormis l'abrasion ionique, ne s'est révélé efficace contre la contamination.

Par conséquent, dans le cas d'études de l'influence d'un paramètre sur les films SEEP, des intensités IR différant de moins de 35 % seront considérées comme équivalentes et le paramètre évalué sera considéré comme n'ayant aucune influence significative sur le système. Inversement, si l'écart entre l'intensité IR de deux expériences est suffisant, c'est-à-dire au-delà de 30 % (20 % pour des synthèses réalisées le même jour avec des substrats issus d'un même lot de lames), le paramètre étudié sera alors qualifié de paramètre influant sur le système.

II.6. CONCLUSION

Ce premier chapitre introductif de résultats permet de positionner le système SEEP en termes de résultats « témoins », de « référence ».

Le procédé innovant de greffage SEEP, découvert en 2006, permet de synthétiser par électrochimie des films de PBMA de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur à partir de solutions aqueuses acides (H_2SO_4 0,01 M), en présence d'un tensioactif (SDS) et d'un sel d'aryldiazonium (NBD). Le choix des différents composants du milieu réactionnel a été déterminé arbitrairement sur la base de retour d'expérience du laboratoire. Les différentes techniques de caractérisation spectroscopiques (XPS, IR et ToF-SIMS) convergent toutes vers une composition chimique du film identique à celle d'un revêtement de PBMA, comme attendu. Les épaisseurs de films, principal paramètre de comparaison entre deux échantillons, peuvent être mesurées directement par profilométrie, estimées indirectement par spectroscopie IR à partir d'un abaque intensité d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ / épaisseur ou encore, calculées par spectroscopie XPS (dans le cas de films fins). Cette dernière technique permet également d'estimer la longueur des chaînes greffées par un calcul approximatif du DP_n basé sur le ratio C/N déterminé par XPS. Les problèmes de reproductibilité des synthèses SEEP, engendrés par différents paramètres tels que réactivité des substrats d'or vierge, instabilité du milieu réactionnel, ... ont été évalués *via* l'écart relatif observé entre les intensités IR mesurées pour une dizaine d'échantillons réalisés dans des conditions strictement identiques. Ces écarts relatifs sont de l'ordre de 35% lorsque les substrats proviennent de lots différents et sont abaissés à 20 % lorsque les substrats sont tous issus d'une même évaporation.

REFERENCES

1. Palacin S.; Bureau C.; Charlier J.; Deniau G.; Mouanda B.; Viel P.; *ChemPhysChem*; **2004**, *5*, 1468 – 1481
2. Combellas C.; Delamar M.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 3968-3975
3. Fry A. J.; The electrochemistry of the diazo and diazonium groups; In *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups Part I*; S. Patai, Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1978**; p.489 - 498
4. Combellas C.; Delamar M.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 3968-3975
5. Delamar M.; Désarmot G.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Savéant J.-M.; *Carbon*; **1997**, *35*, 801-807
6. Doppelt P.; Hallais G.; Pinson J.; Podvorica F.; Verneyre S.; *Chem. Mater.*; **2007**, *19*, 4570-4575
7. Hurley B. L.; McCreery R. L.; *J. Electrochem. Soc.*; **2004**, *151*, B252-B259
8. Adenier A.; Bernard M. C.; Chehimi M. M.; Cabet-Deliry E.; Desbat B.; Fagebaume O.; Pinson J.; Podvorica F.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, *123*, 4541-4549
9. Breton T.; Belanger D.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 8711-8718
10. Henry de Villeneuve C.; Pinson J.; Bernard M. C.; Allongue P.; *J. Phys. Chem. B*; **1997**, *101*, 2415-2420
11. Schmidt G.; Gallon S.; Esnouf S.; Bourgoin J.-P.; Chenevier P.; *Chem. Europ. J.*; **2009**, *15*, 2101-2110
12. Baranton S.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. B*; **2005**, *109*, 24401-24410
13. Daniel J.-C.; Pichot C.; *Les latex synthétiques*; Tec & Doc Lavoisier ed., **2005**
14. Gilbert R. G.; *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach*; Academic Press: London, **1995**
15. Lovell P. A.; Aasser M. S. E.; *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; John Wiley & Sons ed.: Chichester, **1997**
16. Deniau G.; Azoulay L.; Bougerolles L.; Palacin S.; *Chem. Mater.*; **2006**, *18*, 5421-5428
17. Galli C.; *Chem. Rev.*; **1988**, *88*, 765-792
18. Zollinger H.; *Diazo chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic compounds*; VCH: Weinheim; New York, **1994**
19. Tessier L.; Chancolon J.; Alet P.-J.; Trenggono A.; Mayne-L'Hermite M.; Deniau G.; Jégou P.; Palacin S.; *Phys. Status Solidi A*; **2008**, *205*, 1412-1418
20. Cécius M.; Jérôme R.; Jérôme C.; *Macromol. Rapid Commun.*; **2007**, *28*, 948-954
21. Mevellec V.; Roussel S.; Tessier L.; Chancolon J.; Mayne-L'Hermite M.; Deniau G.; Viel P.; Palacin S.; *Chem. Mater.*; **2007**, *19*, 6323-6330
22. Bernard M.-C.; Chausse A.; Cabet-Deliry E.; Chehimi M. M.; Pinson J.; Podvorica F.; Vautrin-Ul C.; *Chem. Mater.*; **2003**, *15*, 3450-3462
23. Guergah S.; *Résultats non publiés*, Rapport de stage, **2006**

24. Adenier A.; Barre N.; Cabet-Deliry E.; Chausse A.; Griveau S.; Mercier F.; Pinson J.; Vautrin-UI C.; *Surf. Sci.*; **2006**, *600*, 4801-4812
25. Allongue P.; Delamar M.; Desbat B.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, *119*, 201-207
26. Chausse A.; Chehimi M. M.; Karsi N.; Pinson J.; Podvorica F.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2002**, *14*, 392-400
27. Combellas C.; Kanoufi F.; Mazouzi D.; Thiebault A.; Bertrand P.; Medard N.; *Polymer*; **2003**, *44*, 19-24
28. Delamar M.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, *114*, 5883-5884
29. Laforgue A.; Addou T.; Bélanger D.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 6855-6865
30. Lyskawa J.; Bélanger D.; *Chem. Mater.*; **2006**, *18*, 4755-4763
31. Stewart M. P.; Maya F.; Kosynkin D. V.; Dirk S. M.; Stapleton J. J.; McGuinness C. L.; Allara D. L.; Tour J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**, *126*, 370-378
32. Socrates G.; *Infrared Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons ed.; Wiley Interscience: New York, **1980**
33. Shewchuk D. M.; McDermott M. T.; *Langmuir*; **2009**, *25*, 4556-4563
34. Ricci A.; Bonazzola C.; Calvo E. J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2006**, *8*, 4297-4299
35. Briggs D.; Seah M. P.; *Practical Surface Analysis (2nd edition)*; Wiley ed.: New York, **1990**, 1
36. Beamson G.; Briggs D.; *High Resolution XPS of Organic Polymer: the Scienta ESCA300 database*; John Wiley & Sons Ltd ed., **1992**
37. Actis P.; Caulliez G.; Shul G.; Opallo M.; Mermoux M.; Marcus B.; Boukherroub R.; Szunerits S.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 6327-6333
38. Liu Y.-C.; McCreery R. L.; *Anal. Chem.*; **1997**, *69*, 2091-2097
39. Moulder J. F.; Stickle W. F.; Sobol P. E.; Bomben K. D.; *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corp: Eden Prairie, MN, **1992**
40. Bain C. D.; Whitesides G. M.; *J. Phys. Chem.*; **1989**, *93*, 1670-1673
41. Benedetto A.; *Grafting Organic Thin Films for the Lubrication of Electrical Contacts*, Thèse de l'Université d'Orsay Paris-Sud, **2008**
42. Benedetto A.; Balog M.; Viel P.; Le Derf F.; Sallé M.; Palacin S.; *Electrochim. Acta*; **2008**, *53*, 7117-7122
43. Vig J. R.; *J. Vac. Sci. Technol., A*; **1985**, *3*, 1027-1034

– CHAPITRE **III** –

MISE AU POINT DES CONDITIONS
DE SYNTHÈSE

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons de réfléchir sur la mise au point des conditions de synthèse d'un film de PBMA dans le procédé SEEP. Nous jugerons l'influence de différents paramètres intervenant dans la mise en œuvre du procédé SEEP sur l'épaisseur des films obtenus. Notre étude portera, en particulier, sur le choix et l'optimisation des conditions d'émulsification (émulsion ou miniémulsion) ; sur l'intérêt de la présence ou non d'un agent hydrophobe (cas d'une miniémulsion) ; sur l'importance de la désoxygénation du milieu réactionnel et enfin sur l'influence de l'agitation magnétique sur l'épaisseur des films. L'effet de ces paramètres sur la croissance des films sera principalement évalué à l'aide de l'épaisseur du film greffé obtenu, mesurée *via* les variations d'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ du carbonyle des films de PBMA. Enfin, nous nous intéresserons aux problèmes de stabilité et de durée de vie du milieu réactionnel liés à la fragilité des sels de diazonium en milieu aqueux et aux phénomènes de déstabilisation des systèmes dispersés, comme notamment le mûrissement d'Ostwald.

Remarque : Dans la suite de ce travail, on parlera de films de polynitrophénylène « purs » (PNP) par opposition aux films de PBMA synthétisés par SEEP, lorsqu'il s'agira de l'électrogreffage du sel de diazonium (NBD) seul en milieu H_2SO_4 0,01 M (en l'absence de monomère et de SDS). Les conditions expérimentales de la synthèse de ces films sont données dans la partie expérimentale.

III.2. OPTIMISATION DU MILIEU REACTIONNEL

Certains paramètres intervenant dans la préparation du milieu réactionnel et au cours de la synthèse se sont avérés avoir une influence non négligeable sur la croissance des films dans le procédé SEEP. Les paramètres que nous prendrons en considération dans cette partie sont :

- Le mode de dispersion du milieu hétérogène (émulsion ou miniémulsion) ;
- La présence d'oxygène moléculaire dissous dans le milieu réactionnel ;
- L'agitation magnétique du mélange au cours de la synthèse.

L'objectif, ici, est donc d'optimiser les conditions de mise en œuvre du procédé SEEP en jouant sur ces différents paramètres afin d'améliorer les performances du procédé SEEP en termes d'épaisseur de films.

III.2.1. Choix du système aqueux dispersé (émulsion ou miniémulsion)

Le procédé majeur de polymérisation radicalaire en milieu aqueux hétérogène employé dans l'industrie est l'émulsion. Nos investigations sur le procédé SEEP ont donc démarré en utilisant des

systèmes en émulsion. Par la suite, nous verrons que la miniémulsion s'est imposée comme une alternative de choix dans la synthèse de revêtements par SEEP.

III.2.1.1. Procédé en émulsion

Lors d'une polymérisation en émulsion conventionnelle, la présence de tensioactif ne suffit pas à stabiliser le système initial (gouttelettes de monomère micrométriques). Il est alors nécessaire d'agiter le milieu réactionnel essentiellement au début de la synthèse afin d'éviter sa démixtion. Puis, au fur et à mesure de la polymérisation, la formation d'un latex limite ce phénomène. Il en est de même dans le procédé SEEP en émulsion : le mélange réactionnel hétérogène est agité directement dans la cellule électrochimique pendant toute la durée de l'expérience.

Avant de donner les résultats de spectroscopie IR d'une synthèse en émulsion SEEP, nous nous autorisons, dans le paragraphe suivant, une digression afin de déterminer la concentration micellaire critique (CMC) du SDS en présence des espèces contenues dans le mélange initial d'une réaction SEEP. Nous avons en effet supposé que la présence d'un cation diazonium pouvait jouer un rôle sur les propriétés tensioactives du SDS. De plus, la concentration élevée en protons dans le milieu SEEP ($\text{pH} < 2$) affecte aussi probablement cette valeur, dépendante de la force ionique de la solution. Pour ces raisons, nous avons jugé important de réaliser des mesures de conductimétrie, technique parfaitement adaptée à l'étude d'un tensioactif ionique tel que le SDS, dans le but de vérifier ces suppositions.

La CMC d'un tensioactif est la concentration à partir de laquelle les molécules amphiphiles s'auto-organisent en micelles. Lorsque la CMC est atteinte, des modifications brutales de certaines propriétés physiques comme la tension de surface, la turbidité, la conductivité électrique et la pression osmotique de la solution apparaissent¹. La valeur de la CMC est propre à chaque tensioactif, dépend du solvant et, dans le cas de tensioactifs chargés, de la force ionique du milieu.

La technique de la conductimétrie consiste à mesurer la conductivité de la solution κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) en fonction de la concentration en ions (grandeurs proportionnelles). Lorsque le tensioactif est initialement introduit dans la solution à l'état de petites molécules libres, la conductivité induite par sa mobilité dans le milieu est proportionnelle à sa concentration jusqu'à ce que celle-ci atteigne la CMC. À partir de la CMC et au-delà, le SDS s'organise en micelles dont la mobilité est nettement diminuée par rapport à celle du SDS libre et la conductivité de la solution s'en retrouve brusquement modifiée. C'est cette soudaine réduction de mobilité entre SDS libre et SDS en micelles qui est mesurée par conductimétrie.

Dans un premier temps, afin de valider la conductimétrie comme technique adaptée à la mesure de la CMC du SDS, nous avons cherché à retrouver la valeur de la CMC du SDS dans l'eau neutre, égale à $8,0\cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, d'après la littérature¹. La conductivité de 11 solutions de SDS dans l'eau MQ à

18 M Ω (pH 5,5) à différentes concentrations, comprises entre 2.10^{-3} et 15.10^{-3} mol.L $^{-1}$, est ainsi mesurée. La Figure 29 reporte la variation de la conductivité κ en fonction de la concentration en SDS et sa CMC est déterminée au changement brutal de pente de la droite obtenue. Comme attendu, la valeur de la CMC du SDS dans l'eau MQ est de $8,1.10^{-3}$ mol.L $^{-1}$.

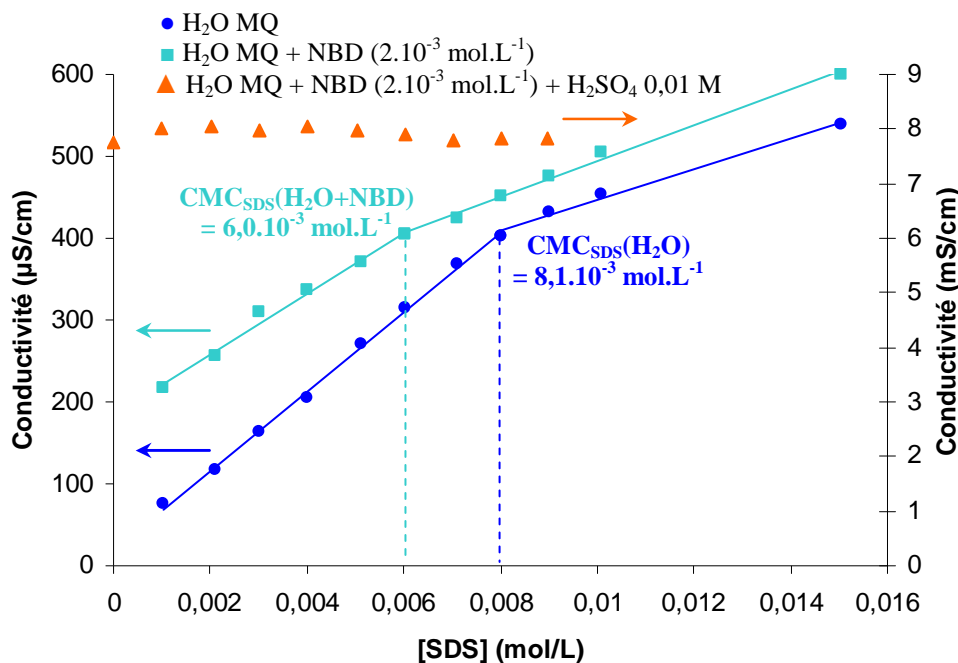


Figure 29 – Détermination de la CMC du SDS différents milieux par conductimétrie

Dans un second temps, nous avons complexifié le système en rajoutant le nitrobenzene diazonium (NBD) à 2.10^{-3} mol.L $^{-1}$. Selon la même procédure que précédemment, nous avons déterminé la valeur de la conductivité de 11 solutions de SDS dans de l'eau MQ à 18 M Ω (pH 5,5), de concentration en NBD fixe (2.10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans la même gamme de concentrations en SDS. Comme attendu, en présence de NBD, la rupture de pente survient à une concentration plus faible et la CMC est abaissée à $6,0.10^{-3}$ mol.L $^{-1}$.

Ce résultat n'est pas surprenant pour deux raisons :

- D'une part, la présence d'un sel augmente la force ionique du milieu, ce qui favorise la micellisation des tensioactifs chargés² (SDS). En effet, pour des raisons d'interactions électrostatiques, plus le taux de sel dans la solution est élevé, plus l'équilibre unimères-micelles tend à être déplacé en faveur des micelles² ;

- D'autre part, de par sa structure amphiphile (tête polaire diazonium (N_2^+) et cycle aromatique hydrophobe), les sels d'aryldiazonium ont une structure comparable à celle d'une molécule amphiphile et viennent probablement se positionner entre les molécules de SDS, limitant ainsi les interactions répulsives entre les têtes sulfates du SDS. L'alternance des charges positive / négative en surface de la micelle favorise probablement la micellisation.

Cette hypothèse est étayée par les résultats publiés par Bravo-Diaz et *al.*^{3,4}. Ils ont étudié le comportement et la localisation du sel de NBD en solution aqueuse (acide) en présence de micelles de SDS. En mesurant la conductivité de différentes solutions de concentrations croissantes en NBD et contenant une concentration fixe de SDS ($> \text{CMC}$), les auteurs ont constaté que la conductivité augmentait linéairement avec la concentration en NBD et ce, quelle que soit la concentration de SDS fixée. Ce résultat les a amenés à conclure que la formation de paires ioniques entre le NBD et le groupement sulfate du SDS (micellisé) est négligeable, voire quasi-inexistante. Les auteurs ont ensuite utilisé la RMN-¹H pour en déduire que le NBD était, préférentiellement, localisé à l'interface des micelles, intercalé entre molécules de SDS (cf Figure 30).

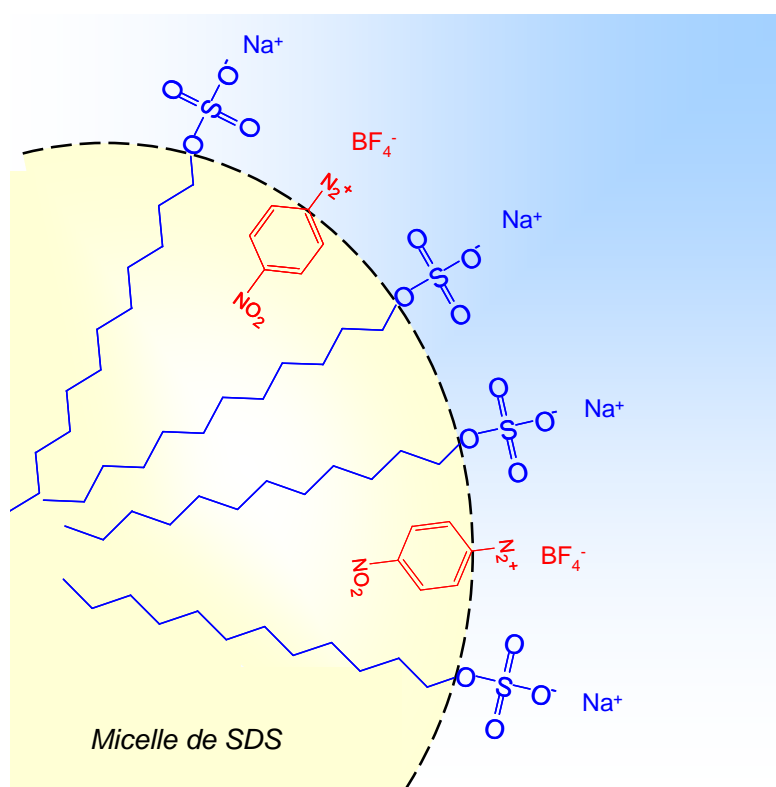


Figure 30 – Localisation du NBD dans une micelle de SDS

Par conséquent, deux facteurs induisent conjointement l'abaissement de la CMC en présence de NBD :

- L'augmentation de la force ionique du milieu² ;
- La localisation du NBD, à l'interface des micelles, entre molécules de SDS^{3,4}.

Mais, dans le cas du procédé SEEP, le monomère et l'acide sulfurique, se rajoutent en plus du NBD dans la composition du mélange, et peuvent, de même que le NBD, en particulier H₂SO₄, entraîner des modifications physico-chimiques du milieu (force ionique) affectant aussi la CMC. Nous avons donc continué nos investigations en complexifiant davantage le milieu.

Toujours selon le même mode opératoire, nous avons, cette fois-ci, travaillé en présence d'acide sulfurique, en préparant dix solutions acides (H_2SO_4 0,01 M) contenant du NBD ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) pour des concentrations de SDS variant entre 0 et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant, les mesures de conductivité obtenues pour une solution SDS (variable) / NBD ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) / H_2SO_4 (0,01 M) sont parfaitement constantes à 8 mS.cm^{-1} (cf Figure 29). Ces résultats de conductimétrie s'expliquent par la grande mobilité des protons devant les molécules de SDS libres et *a fortiori* devant les micelles de SDS. En effet, les protons, présents en forte concentration, dominent la conductivité d'une telle solution masquant ainsi totalement la rupture de pente $\kappa - [\text{SDS}]$ induite par la micellisation.

Par conséquent, la technique de conductimétrie devient inadaptée en milieu acide fort. A $\text{pH} < 2$, les protons, présents en concentration élevée, régissent la conductivité du milieu qui est multipliée par 20 (de $\approx 0,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 8 mS.cm^{-1}) par rapport au pH neutre. Dans ce cas, il aurait fallu se tourner vers d'autres techniques de détermination de la CMC comme la mesure de tension de surface.

Pour terminer, nous avons recommencé une série de mesure de conductivité à partir du système SDS ($0 - 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) / NBD ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) / BMA ($0,7 \text{ mol.L}^{-1}$). En raison de ce que nous venons de conclure, nous n'avons pas ajouté d'acide sulfurique. On peut s'attendre à une augmentation de la CMC en présence de monomère puisque une fraction des molécules de SDS est adsorbée à l'interface eau/monomère, retardant ainsi la formation des micelles. Cette fois-ci, la conductivité est bien croissante mais la rupture de pente n'est pas aussi marquée que dans les cas précédents, interdisant toute détermination graphique.

Toutefois, Chang *et al.*¹ ont démontré que pour un système équivalent à base de styrène (émulsion styrène / SDS / H_2O), la CMC était plus élevée de 11,2 % par rapport à la CMC dans l'eau. Par extrapolation, nous pouvons imaginer qu'en ajoutant le monomère, la CMC de l'émulsion SDS / NBD / H_2O DI ($6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) subit une augmentation comparable.

Suite à cette étude de la CMC, nous pouvons conclure que la concentration en SDS de $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ utilisée dans le procédé SEEP, en émulsion, est suffisante pour stabiliser les interfaces eau/monomère des gouttelettes de monomère⁵ et même former des micelles dans le milieu réactionnel.

Revenons maintenant sur les résultats IR obtenus lors d'une synthèse d'un film de PBMA en émulsion. La Figure 31 représente trois spectres IR de films de PBMA synthétisés en émulsion dans les conditions standard SEEP. L'intensité de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ ne dépasse pas les 4,6 %, soit une épaisseur inférieure à 10 nm d'après l'abaque intensité IR $\nu_{\text{C=O}}$ / épaisseur du paragraphe II.3.3.2.

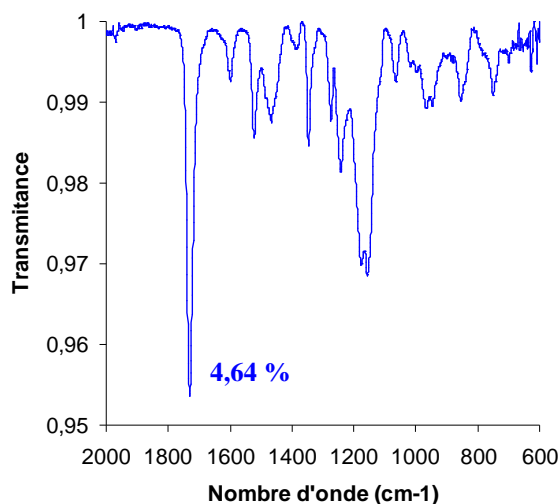


Figure 31 – Spectre IR de films de PBMA (5 cycles/ -1,0 V / AA) obtenu à partir d'émulsion

Peu satisfaits de ces résultats, nous avons cherché à les améliorer en essayant un autre mode de dispersion comme la miniémulsion.

Ce choix a été motivé par la question de l'agitation du milieu réactionnel que nous allons aborder dans le paragraphe III.2.3. Avec le tensioactif, l'agitation magnétique participe à l'émulsification du système biphasique et, en son absence, l'émulsion est soumise à dégradation par divers mécanismes impliquant un retour à l'état biphasique macroscopique initial. Cependant, l'agitation magnétique n'est pas favorable à la croissance des films (cf § III.2.3). C'est pour cette raison que nous avons mis en œuvre des systèmes en miniémulsion, systèmes considérés comme métastables.

III.2.1.2. Procédé en miniémulsion

Nous avons choisi de travailler en miniémulsion, principalement pour des raisons de stabilité du mélange initial (notamment sans agitation).

Les deux principaux processus de dégradation pouvant conduire à la déstabilisation d'une émulsion et à la séparation de phase sont : la coalescence par collision des gouttelettes et le mûrissement d'Ostwald par diffusion des molécules de la phase dispersée dans la phase continue des petites gouttes vers les plus grosses. Pour créer une émulsion stable, ou miniémulsion, les gouttelettes doivent être stables face à ces deux processus de dégradation. Le phénomène de coalescence est atténué en utilisant une quantité suffisante d'un tensioactif approprié. Quant au mûrissement d'Ostwald, celui-ci peut être pallié par l'ajout d'un agent hautement hydrophobe dans le mélange réactionnel⁶⁻⁸ (cf chapitre I, § I.3.3). Malgré les précautions prises pour éviter les phénomènes de déstabilisation induits par une pression effective ($P_{\text{Laplace}} - \Pi_{\text{osm}} > 0$) non nulle à l'intérieur des gouttelettes, une miniémulsion n'est pas à l'équilibre thermodynamique et reste soumise à la déstabilisation, d'autant plus si la distribution

de tailles des gouttelettes est polydisperse. C'est en ce sens que ces systèmes sont qualifiés de métastables.

Le tensioactif le plus couramment étudié, selon la littérature, et utilisé en miniémulsion étant le SDS, nous avons conservé ce tensioactif dans le procédé SEEP ; et parmi les agents hydrophobes les plus classiquement utilisés en miniémulsion, nous avons choisi le *n*-hexadécane^{9,10}.

Pour obtenir une miniémulsion, l'émulsion initiale est soumise à une homogénéisation de forte énergie. Généralement, la technique la plus couramment utilisée pour les petits volumes est la sonde à ultrasons. Les conditions d'obtention de la miniémulsion (puissance et durée du cisaillement sous ultrasons) ont été optimisées pour un volume réactionnel de 50 mL (cf *Annexe II*). Le cisaillement de l'émulsion initiale aux ultrasons, dans les conditions définies en *Annexe II*, crée de fines gouttelettes de monomère, augmentant ainsi considérablement l'interface eau/monomère ce qui requiert donc une quantité plus importante de tensioactif. Il a été montré que pour un système monomère hydrophobe / SDS (10,4 mmol.L⁻¹), le taux de recouvrement superficiel des gouttelettes par le SDS de 30 % est suffisant pour éviter la coalescence des gouttelettes¹¹. Par conséquent, nous avons considéré qu'une concentration en SDS équivalente de 9.10⁻³ mol.L⁻¹ conviendrait pour notre système SEEP.

En résumé, en travaillant avec du *n*-hexadécane à 1,4.10⁻² mol.L⁻¹, comme agent hydrophobe, ajouté à du SDS à une concentration de 9.10⁻³ mol.L⁻¹, les phénomènes de déstabilisation classiquement rencontrés en miniémulsion (mûrissement d'Ostwald et coalescence des gouttelettes) sont supprimés^{8,10}.

Ainsi, en tenant compte de la formulation classique d'une miniémulsion décrite dans la littérature^{8,10} pour le système styrène / SDS / *n*-hexadécane, les conditions expérimentales d'une synthèse SEEP en miniémulsion en présence de *n*-hexadécane comme agent hydrophobe, ont été choisies de la manière suivante, donnée dans le Tableau 12.

Tableau 12 – Conditions expérimentales de concentrations en miniémulsion en présence de *n*-hexadécane

	Monomère <i>BMA</i>	Tensioactif <i>SDS</i>	Agent hydrophobe <i>n-hexadécane</i>	Amorceur <i>NBD</i>
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	142,2	288,38	226,44	236,9
Masse (g)	4,98	0,13	0,18	0,0237
moles (mol)	0,035	4,5.10 ⁻⁴	8,0.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
Concentration (mol.L ⁻¹)	0,70	9.10 ⁻³	1,6.10 ⁻²	2.10 ⁻³
% en poids vs monomère	-	2,7	3,6	0,5

La taille des gouttelettes de monomère ainsi formées a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Après 10 minutes sous ultrasons à environ 80 W, leur diamètre est de 200 nm. L'étude par DDL est détaillée en *Annexe II*.

Les conditions de cisaillement et de concentrations ayant été définies, nous les avons appliquées lors d'une synthèse SEEP classique (5 cycles / -1,0 V). De façon décevante, les résultats de

spectroscopie IR n'ont guère été améliorés dans ces conditions et l'intensité IR de la bande $\nu_{C=O}$ reste aux alentours de 5 %.

Toutefois, nous avons également travaillé en parallèle à partir de systèmes inspirés des miniémulsions dans lesquels nous avons volontairement omis d'ajouter l'agent hydrophobe. Dans ces nouvelles conditions, les résultats que nous allons développer ont été beaucoup plus satisfaisants et font l'objet du paragraphe qui suit. Par abus de langage, nous continuerons de nommer ces systèmes miniémulsions dans la suite du document mais nous les noterons *miniémulsions* (en italique) par opposition aux miniémulsions « vraies ».

En l'absence de *n*-hexadécane, le système perd un des deux agents de stabilisation et subit donc inexorablement le processus de diffusion moléculaire du mécanisme des petites gouttes vers les plus grosses, accentué dans le cas d'une distribution de taille large. Le système initial, habituellement stable quelques semaines, démixe alors en quelques heures.

La stabilité de ces *miniémulsions* dépourvues de *n*-hexadécane, ainsi que leur durée de vie sera développée dans le paragraphe III.3.2. Leurs conditions de préparation et de cisaillement restent identiques à celles définies en *Annexe II* pour les miniémulsions « vraies ». Il est important de souligner que les conclusions données dans le paragraphe concernant l'étude de la concentration en SDS et notamment de sa CMC dans un système en émulsion ne sont pas applicables à la miniémulsion. En effet, comme nous l'avons souligné plus haut, le milieu étant davantage divisé après ultrasons, l'aire monomère/eau est plus élevée réduisant, en conséquence, la probabilité de créer des micelles surtout avec une concentration de SDS aussi faible^{8,12} ($9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Concernant la croissance des films de PBMA obtenue à partir d'une *miniémulsion*, reflétée par les résultats IR de la Figure 32, nous constatons que la bande du carbonyle est maintenant comprise entre 6 % et 14 % d'intensité, soit une meilleure croissance des films que pour des synthèses en émulsion ou en miniémulsions « vraies ».

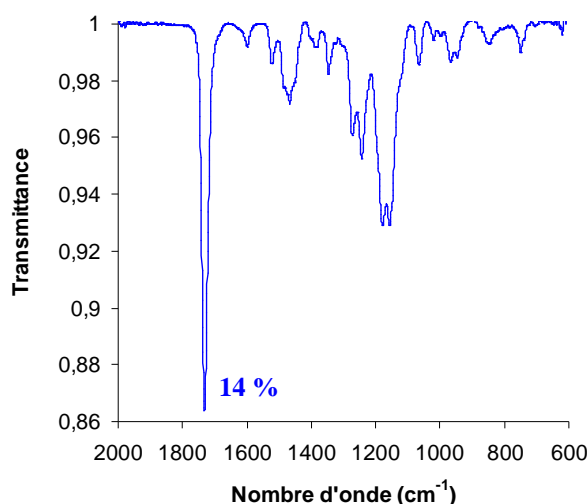


Figure 32 – Spectre IR de PBMA (5 cycles / -1,0 V / AA) obtenu à partir d'une *miniémulsion* sans *n*-hexadécane

Remarque : tous les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus sur des échantillons synthétisés dans les conditions standard de SEEP (5 cycles / -1,0 V) et sous agitation.

III.2.1.3. Conclusion

Des trois systèmes dispersés étudiés précédemment, nous constatons que les meilleurs résultats, en termes d'épaisseur de film greffé, sont obtenus dans le cas d'une *miniémulsion* non stabilisée contre le mûrissement d'Ostwald (cf Tableau 13). La croissance des films semble donc favorisée dans un milieu hétérogène composé de petites gouttelettes de monomère et dépourvu d'agent hydrophobe. Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc choisi d'écarter l'émulsion et de préférer la *miniémulsion* dépourvue de *n*-hexadécane. Dans ces conditions, celle-ci est fortement soumise au mûrissement d'Ostwald qui entraîne inexorablement sa déstabilisation. Ceci fait l'objet du paragraphe III.3.2.

Tableau 13 – Intensité de la bande IR du carbonyle des films de PBMA synthétisés (AA) à partir d'émulsion ou de *miniémulsion* (avec ou sans *n*-hexadécane)

Emulsion	Miniémulsion avec <i>n</i> -hexadécane	Miniémulsion sans <i>n</i> -hexadécane
4,64 %	5 %	14,0 %

Les conditions idéales de dispersion du système hétérogène sont donc en *miniémulsion* (cisaillement aux ultrasons de l'émulsion de départ) mais sans obligation d'ajouter un agent hydrophobe (*n*-hexadécane). A partir de maintenant, les résultats présentés ne concerneront pratiquement que des films préparés dans ces conditions.

L'amélioration des résultats observée dans un tel système (*miniémulsion* non stabilisée), sera discutée dans le chapitre V.

III.2.2. Désoxygénation du milieu réactionnel

L'oxygène moléculaire ou dioxygène (O_2) présente, à l'état fondamental, un état triplet biradicalaire. De par cette structure électronique singulière, l'oxygène est impliqué dans de nombreux processus chimiques ou biochimiques radicalaires tels que la polymérisation radicalaire^{13,14}. En réagissant avec les centres actifs des chaînes en croissance l'oxygène moléculaire inhibe les polymérisations radicalaires. Toujours dans l'optique d'optimiser les conditions de synthèse, le procédé SEEP impliquant un processus radicalaire, l'étude de l'influence de la présence d'oxygène dissout dans le milieu réactionnel sur la croissance des films, proposée dans le paragraphe qui suit, s'est imposée comme une évidence.

III.2.2.1. Influence du dégazage du milieu réactionnel

L'effet de la présence d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel a été évalué en comparant les résultats de spectroscopie IR de trois films de PBMA synthétisés à partir de la même *miniémulsion* dans les conditions suivantes :

- Pour le 1^{er} échantillon, le mélange est dégazé par barbotage d'argon directement dans la cellule électrochimique (fermée par un couvercle), pendant la synthèse SEEP (sans désoxygénation préalable du milieu).
- Le même mélange est ensuite laissé sous barbotage d'argon pendant 1h20 avant de réaliser le 2^{ème} échantillon.
- Le dernier échantillon est obtenu à partir du même mélange laissé pendant 1h à l'air, sans aucun dégazage.

Ces trois synthèses sont réalisées dans les conditions de concentrations déterminées dans le chapitre II, en *miniémulsion* et sous agitation. Les spectres IR des trois échantillons ainsi que les intensités IR des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{NO_2} sont regroupés dans la Figure 33.

En démarrant le dégazage à l'argon en même temps que la synthèse, l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ est mesurée à 1,4 %. Celle-ci est passée à 10,6 % lorsque le mélange réactionnel est dépourvu d'oxygène après 1h30 de désoxygénation et sa valeur chute à 0,3 % après 1h de réoxygénation à l'air. Ces résultats IR démontrent que la croissance des films est défavorisée en présence d'oxygène.

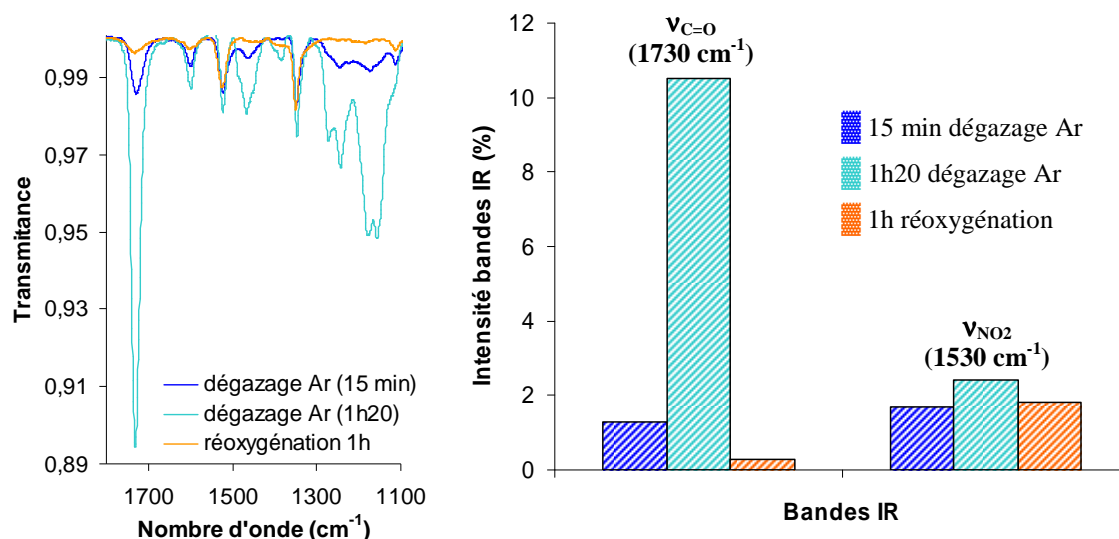


Figure 33 – Spectres IR (gauche) et intensité des bandes IR (droite) $\nu_{C=O}$ (1730 cm^{-1}) et ν_{NO_2} (1530 cm^{-1}) des films de PBMA (5 cycles / -1,0 V / AA /) selon l'atmosphère de la *miniémulsion* (Ar ou O_2)

La croissance des chaînes de PBMA étant incontestablement limitée en présence d'oxygène, ceci confirme la nature radicalaire du mécanisme SEEP.

Comme le montre la Figure 33 (droite), l'intensité de la bande ν_{NO_2} à 1350 cm^{-1} n'est quasiment pas influencée par la présence d'oxygène. Par ailleurs, nous avons vu brièvement dans le chapitre précédent que la longueur des chaînes de PBMA pouvait être estimée à partir du ratio des intensités de bandes IR $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$. Dans le cas présent la diminution du rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ pour le 1^{er} et le dernier échantillons ($\nu_{C=O} \searrow$ et ν_{NO_2} constante d'où $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2} \searrow$) prouve bien que la longueur des chaînes de polymère est réduite en présence d'oxygène et inversement, les chaînes sont plus longues sans oxygène dissous dans la *miniémulsion* ($\nu_{C=O} \nearrow$ et ν_{NO_2} constante d'où $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2} \nearrow$).

A ce stade, il a fallu optimiser le temps de dégazage préalable pour un volume de 50 mL de *miniémulsion*.

III.2.2.2. Optimisation de la durée de désoxygénation

Quatorze synthèses SEEP (2 cycles / -1,0 V) ont été réalisées dans des mélanges réactionnels (identiques) préalablement dégazés (barbotage Ar) plus ou moins longtemps, la durée de dégazage allant de 0 à 2h35. Les quatorze échantillons ont ensuite été analysés par spectroscopie IR et les différentes intensités IR $\nu_{C=O}$, recueillies pour chaque échantillon, sont reportées en fonction du temps dans le graphe de la Figure 34. Pour les faibles durées de dégazage (0 à 15 minutes), l'intensité IR augmente avec le temps de dégazage. À partir de 15 minutes l'intensité croît brusquement et n'évolue plus de façon significative jusqu'à 2h35 de barbotage préalable. Le meilleur compromis intensité IR maximum / temps minimum de dégazage est atteint autour d'une trentaine de minutes pour une *miniémulsion* de 50 mL.

A partir de maintenant, les résultats présentés dans la suite correspondront toujours à des synthèses SEEP systématiquement précédées d'un dégazage de 30 minutes sous argon (barbotage). De plus, le couvercle de la cellule électrochimique n'étant pas hermétique, une couverture d'argon (sans barbotage) est maintenue au dessus du mélange pendant toute la durée de l'utilisation d'une même *miniémulsion* afin de ralentir la réoxygénation du milieu.

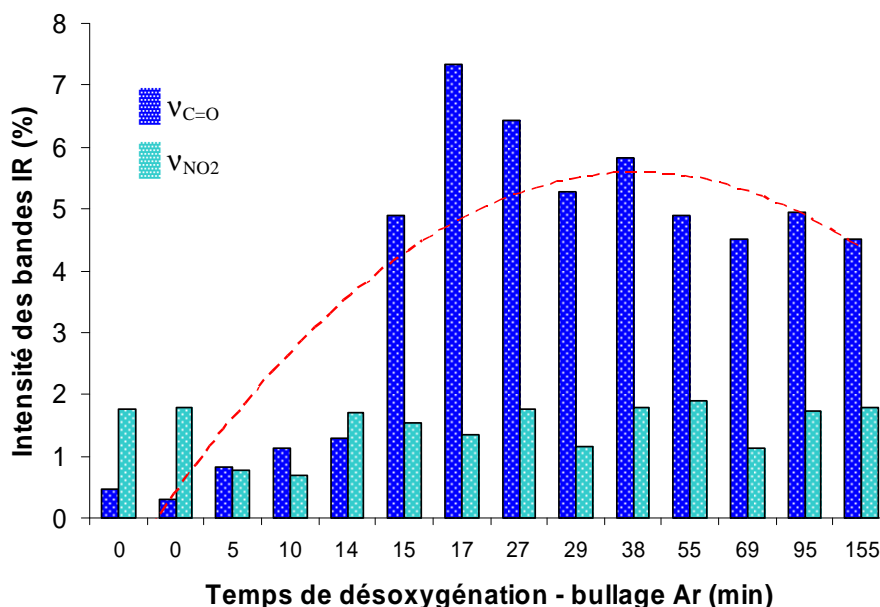


Figure 34 – Intensité des bandes IR du carbonyle et du nitro d'un film de PBMA (2 cycles / -1,0 V / AA) en fonction du temps de désoxygénation préalable de la *miniémulsion* (50 mL)

Par ailleurs, les résultats illustrés dans la Figure 34 indiquent que le dégazage n'a aucune influence sur l'intensité de la bande IR du NO₂ à 1350 cm⁻¹ qui reste constante en moyenne à 1,4 ± 0,4 % alors que l'intensité IR du carbonyle varie entre 0,8 %, sans dégazage, et 7,5 % après 17 minutes sous argon.

De même qu'en électrogreffage cathodique (« *grafting from* »), nous constatons que la présence d'un inhibiteur de polymérisation n'affecte que très peu la construction des films de PNP « purs ». Selon les résultats de la Figure 35, dans le cas de l'électrogreffage d'une couche de PNP, l'espèce active (radical nitrophényle) est formée à proximité immédiate du film en croissance et la présence d'un inhibiteur de polymérisation radicalaire, tel que l'oxygène moléculaire, influence très peu la croissance des films de PNP.

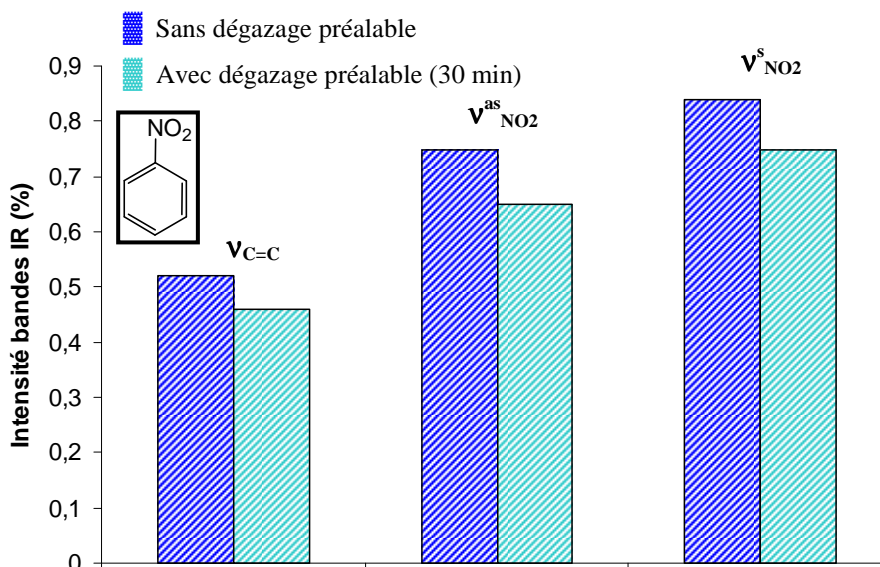


Figure 35 – Influence du dégazage (bullage Ar préalable) sur l'intensité des bandes IR d'un film de PNP « pur » (5 cycles / -1,0 V)

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer le fait que le dégazage n'a aucune influence sur la réactivité du radical aryle :

- Les radicaux aryles sont créés à la surface de l'électrode, c'est-à-dire à proximité immédiate de leur lieu de greffage ;
- Les radicaux aryles sont moins sensibles à la présence d'oxygène moléculaire que les macroradicaux alkyles de PBMA ;
- La concentration en oxygène moléculaire est plus faible en surface qu'en volume ;
- Dans la compétition entre le greffage des radicaux sur la surface et la réaction d'inhibition avec l'oxygène moléculaire, la vitesse de la réaction avec la surface est plus élevée que celle avec O_2 .

III.2.2.3. Conclusion

L'étude de l'influence du dégazage par barbotage d'argon d'un mélange réactionnel préalablement à une synthèse SEEP montre que la présence d'oxygène moléculaire joue un rôle net sur la croissance des films. Nous en déduisons que le mécanisme SEEP implique bien une polymérisation radicalaire du BMA qui est inhibée lorsque de l'oxygène moléculaire est dissous dans le milieu de synthèse. La présence d'oxygène moléculaire dans le milieu réactionnel induit des chaînes de PBMA plus courtes entraînant inéluctablement des films moins épais. En effet, l'intensité IR du carbonyle croît avec la durée de dégazage ($\nu_{C=O} \nearrow$) alors que l'intensité de la bande ν_{NO_2} à 1350 cm^{-1} est inchangée quelle que soit l'atmosphère (oxygène ou argon). Par conséquent, le rapport des intensités $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ augmente en l'absence d'oxygène ce qui correspond aussi à une augmentation de la longueur des chaînes de PBMA.

En conclusion, pour une synthèse SEEP, les *miniémulsions* (50 mL) seront désoxygénées préalablement à l'argon pendant 30 minutes et un flux d'argon sera maintenu au dessus du volume pour éviter une réoxygénation trop rapide du système. Par contre, il est inutile de dégazer le milieu réactionnel d'une synthèse de PNP.

III.2.3. Influence de l'agitation du milieu réactionnel

Le dernier paramètre pris en compte dans l'optimisation des conditions de synthèse est l'agitation magnétique du mélange réactionnel. Comme nous allons le voir, l'absence d'agitation au cours d'une synthèse SEEP entraîne une augmentation de l'épaisseur des films (intensités IR plus élevées).

De façon générale, une forte agitation mécanique du milieu réactionnel est un facteur important, dans le procédé de polymérisation en émulsion. Par analogie, les premières synthèses SEEP en émulsion se sont déroulées sous agitation magnétique. Toutefois, le procédé SEEP mettant également en jeu des phénomènes électrochimiques régis par la diffusion des espèces électroactives, elle-même modifiée par l'agitation du milieu, nous avons réalisé des synthèses SEEP sans agitation à l'issue desquelles nous avons constaté une nette amélioration de tous les résultats (spectroscopiques, électrochimiques, ...).

Dans ce paragraphe, nous comparerons les courbes électrochimiques, les épaisseurs, les spectres IR et les résultats de ToF-SIMS de films de PBMA obtenus avec agitation (AA) et sans agitation (SA), toutes les autres conditions étant identiques, et nous discuterons de l'impact de l'agitation du milieu réactionnel sur la croissance des films et la longueur des chaînes.

III.2.3.1. Électrochimie

L'effet de l'agitation du milieu réactionnel est visible sur les voltampérogrammes (Figure 36) de deux expériences SEEP réalisées dans les conditions standards (5 cycles / -1,0 V / *miniémulsion*).

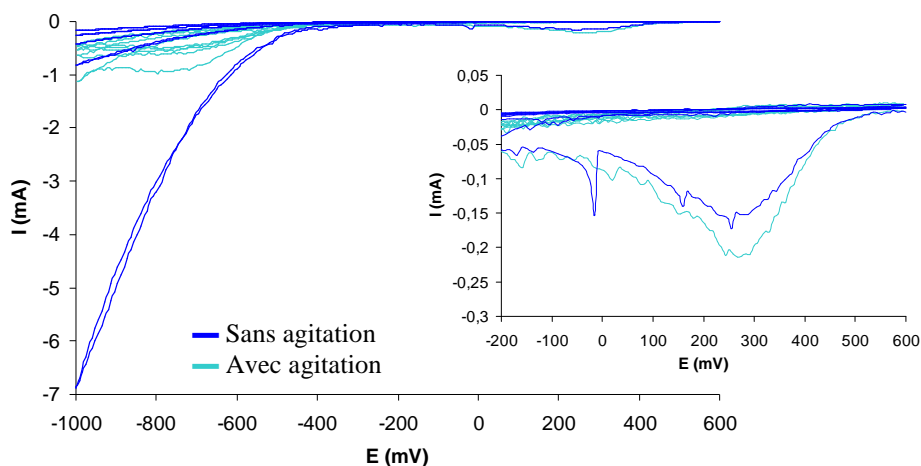


Figure 36 – Voltampérogrammes enregistrés pour la synthèse d'un film de PBMA avec (—) et sans (—) agitation du milieu de synthèse

Le courant mesuré à -1,0 V à l'issue du premier cycle électrochimique est plus élevé sans agitation qu'avec agitation et ce, de manière systématique (Tableau 14).

Tableau 14 – Intensité du courant mesuré à -1,0 V à l'issue du 1^{er} cycle

Nombre de cycles	Intensité (mA)	
	AA	SA
1	-	14
1	-	12
5	2,8	7,0
5	0,7	8,0
5	1,1	9,0
5	1,4	8,5
5	-	12
5	-	9,5
5	-	12
10	1,5	7,0
10	1,0	8,0
10	-	11
10	-	9
15	-	12
Moyenne	1,4 ± 0,7	9,9 ± 2,2

Les résultats présentés dans le Tableau 14 montrent que le courant de réduction des protons à -1,0 V est cinq fois plus élevé sans agitation que lorsque le milieu de synthèse est agité. Cette constatation est surprenante dans la mesure où, en théorie, l'agitation favorise la diffusion des espèces électroactives à proximité de l'électrode entraînant une augmentation du courant. Force est d'admettre que, avec agitation, le film formé sur l'électrode durant le 1^{er} cycle semble plus dense ou plus épais puisque la réduction des protons est considérablement limitée par rapport au courant mesuré sans agitation. On suppose donc qu'avec agitation, il se forme, dans les premières secondes de polarisation, un film plus passivant. A l'heure actuelle, ce phénomène demeure inexpliqué.

III.2.3.2. Épaisseur des films (profilométrie)

Nous avons évalué l'épaisseur des films par profilométrie (mesure directe) et par spectrométrie IR et XPS (mesure indirecte). Les résultats sont présentés ci-dessous.

Deux films de PBMA sont synthétisés dans les mêmes conditions (cf Tableau 15), l'un sous agitation (AA) et l'autre non (SA), puis leur épaisseur est mesurée au profilomètre et reportée dans le tableau suivant :

Tableau 15 – Conditions expérimentales de deux synthèses SEEP avec et sans agitation et épaisseurs (mesurées au profilomètre) des films correspondants

		AA	SA
Conditions expérimentales	Nombre de cycles	10	10
	Potentiel final	-1,0 V	-1,0 V
	[BMA] (mol.L ⁻¹)	7,00.10 ⁻¹	7,02.10 ⁻¹
	[SDS] (mol.L ⁻¹)	9,22.10 ⁻³	1,06.10 ⁻²
	[NBD] (mol.L ⁻¹)	2,06.10 ⁻³	2,06.10 ⁻³
Résultats	Courant de réduction des protons	1,5 mA	8 mA
	Épaisseurs (profilo)	124 nm	208 nm

L'épaisseur des films de PBMA est quasiment doublée dans le cas d'une synthèse sans agitation. Pour l'instant, rien ne nous permet de conclure sur l'origine de cet épaissement. Toutefois, des explications sur ce phénomène seront apportées dans le chapitre V (§ V.3.5) et les résultats qui suivent, issus des analyses de spectroscopie IR, devraient nous apporter un complément sur la nature de l'épaissement des films de PBMA constaté sans agitation.

III.2.3.3. Résultats IR

Nous allons maintenant voir que l'absence d'agitation modifie les intensités des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{NO_2} et surtout le rapport de ces intensités ($\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$). Les spectres IR de deux échantillons, l'un préparé sous agitation et l'autre sans, sont comparés dans la Figure 37.

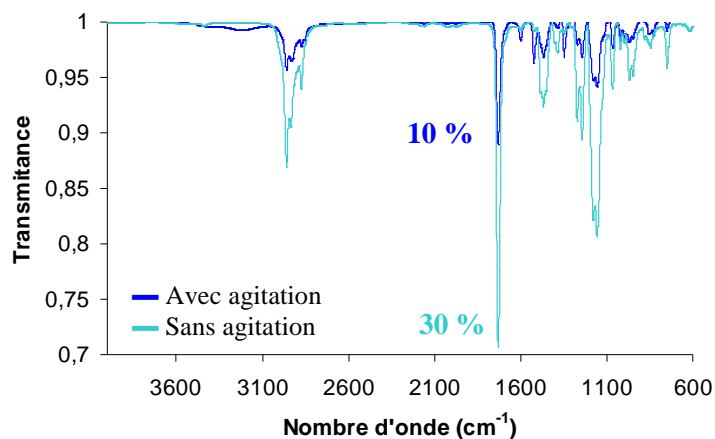


Figure 37 – Spectres IR de films de PBMA AA (—) et SA (—) après 10 cycles (-1,0 V)

Le résultat le plus frappant est que la bande $\nu_{C=O}$ est sans conteste plus intense sans agitation. Afin de mieux apprécier cette variation, les intensités IR des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{NO_2} ainsi que le rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ de cinq échantillons de PBMA (5 cycles) et de trois échantillons de PBMA (10 cycles), synthétisés avec et sans agitation sont reportés sur les graphes de la Figure 38 (5 cycles) et de la Figure 39 (10 cycles).

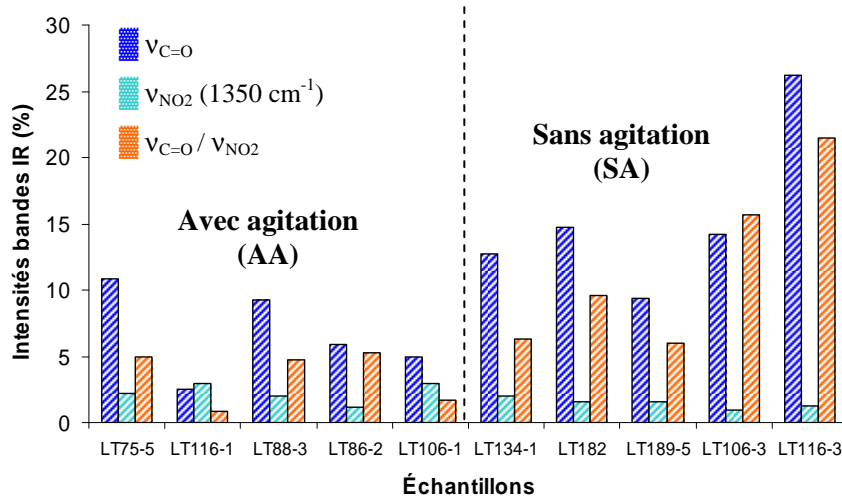


Figure 38 – Intensités des bandes IR et rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ pour des films de PBMA AA et SA (5 cycles / -1,0 V)

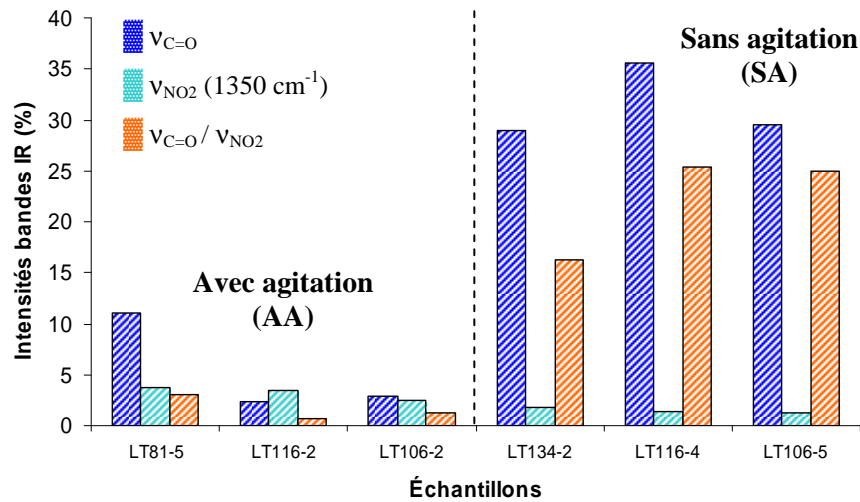


Figure 39 – Intensités des bandes IR et rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ pour des films de PBMA AA et SA (10 cycles / -1,0 V)

Les moyennes des intensités des bandes IR $\nu_{C=O}$, ν_{NO_2} et du rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ des Figure 38 et Figure 39 sont répertoriées dans le Tableau 16.

Tableau 16 – Intensités des bandes IR et rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ pour des films de PBMA AA et SA (10 cycles et 5 cycles / -1,0 V)

			Moyenne	Écart absolu	Écart relatif
5 cycles	$\nu_{C=O}$ (%)	AA	6,7 %	3,3 %	0,50 %
		SA	16 %	7,7 %	0,48 %
	ν_{NO_2} (%)	AA	2,2 %	0,75 %	0,34 %
		SA	1,4 %	0,42 %	0,29 %
	$\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$	AA	2,9	1,99	0,69
		SA	11,8	6,66	0,55
10 cycles	$\nu_{C=O}$ (%)	AA	5,4 %	4,92 %	0,91 %
		SA	31 %	3,69 %	0,12 %
	ν_{NO_2} (%)	AA	3,2 %	0,66 %	0,21 %
		SA	1,4 %	0,30 %	0,21 %
	$\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$	AA	1,5	1,36	0,89
		SA	22,2	5,17	0,23

La tendance observée sur les spectres IR de la Figure 37 est confirmée par les résultats des Figure 38 et Figure 39 et du Tableau 16. L'intensité de la bande du carbonyle $\nu_{C=O}$ des films de PBMA est définitivement plus élevée pour des échantillons dont les synthèses ont été menées sans agitation (16 % en moyenne SA contre 7 % AA [cas des 5 cycles]), ce qui conforte les résultats de profilométrie.

De plus, les résultats IR nous permettent également de comparer les longueurs des chaînes de PBMA greffées pour des revêtements préparés avec et sans agitation, *via* la variation du rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$. Au contraire des carbonyles, l'intensité de la bande ν_{NO_2} diminue de 2,2 % AA à 1,4 % SA (5 cycles) et de 3,2 % à 1,4 % (10 cycles). Il en découle une franche augmentation du rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ sans agitation (11,8 au lieu de 2,9 AA) qui traduit une augmentation des longueurs de chaînes greffées.

Cette analyse de spectroscopie IR est donc cohérente avec les résultats de mesure d'épaisseur et nous renseigne sur deux points :

- L'augmentation de l'épaisseur des films sans agitation ;
- L'origine de la variation d'épaisseur : augmentation de la longueur des chaînes.

L'augmentation, présumée, du nombre de motifs de répétition BMA, liée à l'augmentation du rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ est confirmée par un calcul approché du DP_n selon le raisonnement donné dans le chapitre II (§ II.3.4).

III.2.3.4. Calcul du DP_n par XPS

Selon l'expression du degré de polymérisation, déterminée en II.3.4, à partir des résultats XPS, la longueur des chaînes est (sous-)estimée en faisant l'approximation que toutes les chaînes sont amorcées par un radical nitrophényle.

$$n = \frac{C/N - 6}{8}$$

Nous trouvons que pour des échantillons préparés sans agitation, les chaînes sont composées de onze à douze motifs BMA alors que la longueur approximative, pour des films de PBMA, est d'environ quatre motifs lorsque le milieu réactionnel est agité (cf Tableau 17).

Tableau 17 – Valeurs de C/N obtenus par XPS et des DP_n calculés pour des films de PBMA

Conditions	AA		SA	
	C/N	DP _n	C/N	DP _n
5 cycles / -1,0 V	38,46	4	102,4	12
			93,7	11

Comme attendu, le DP_n des chaînes de PBMA, calculé d'après les résultats XPS, est trois fois plus élevé sans agitation. Ces valeurs confirment donc la tendance observée à travers les résultats de spectroscopie IR et de mesure d'épaisseur : lorsque le milieu réactionnel n'est pas soumis à une agitation magnétique, le nombre d'unités BMA augmente entraînant le greffage de revêtements plus épais.

Au vu des écarts importants obtenus entre les résultats collectés avec agitation (400 rpm) et sans agitation, nous nous sommes interrogés sur l'éventualité de résultats « intermédiaires » à des vitesses d'agitation comprises entre 0 (SA) et 400 rpm (AA). Autrement dit, nous avons suivi la variation de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ sur cinq échantillons réalisés à des vitesses d'agitation du milieu réactionnel différentes : 0 (cas sans agitation), 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm et 400 rpm. Les résultats sont donnés en *Annexe II*. De la même façon que l'étude menée à l'instant, les résultats électrochimiques (courant à -1,0 V), de spectroscopie IR (intensité de la bande $\nu_{C=O}$) et de spectroscopie XPS (calcul du DP) ont été comparés (cf *Annexe II*). Il en ressort que, quelle que soit la vitesse d'agitation, les résultats sont équivalents pour les quatre échantillons réalisés sous agitation. En revanche les valeurs obtenues sur le dernier échantillon (0 rpm) se démarquent.

III.2.3.5. Analyse ToF-SIMS

Nous avons également utilisé la spectroscopie de surface ToF-SIMS pour identifier des différences structurales entre les films PBMA synthétisés avec ou sans agitation. L'interprétation de l'analyse ToF-SIMS ne sera pas développée dans ce paragraphe mais dans le chapitre V, paragraphe V.3.5. On peut cependant conclure à ce stade que les résultats de ToF-SIMS rejoignent les conclusions précédentes et prouvent, une fois de plus, que les chaînes de PBMA sont plus longues sans agitation.

III.2.3.6. Conclusion

Ce paragraphe avait pour but de montrer l'influence de l'agitation magnétique du milieu de synthèse au cours de la préparation de films par SEEP en comparant des résultats électrochimiques, de spectroscopies IR, XPS et ToF-SIMS d'échantillons réalisés avec agitation et d'échantillons réalisés sans agitation du milieu, toutes les autres conditions étant égales (conditions SEEP standard).

De toutes les analyses effectuées, il en ressort que, lorsque le milieu réactionnel n'est pas agité, la croissance des films de PBMA est favorisée et plus précisément, la longueur des chaînes constituant le film de PBMA est multipliée par six à dix. En effet, en l'absence d'agitation, les résultats observés sont les suivants :

- cinq fois plus de courant à -1,0 V à l'issue du 1^{er} cycle électrochimique ;
- des films deux fois plus épais ;
- augmentation de l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ et, parallèlement, baisse de l'intensité ν_{NO_2} ;

d'où augmentation du rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$;

- multiplication par six à dix du DP ;
- aucune influence de la vitesse d'agitation ;
- différence structurale (cf chapitre V).

Tous les résultats, dont l'analyse ToF-SIMS détaillée ultérieurement, concordent et concluent donc que les chaînes de PBMA sont plus longues sans agitation. Nous discuterons de ces phénomènes dans le chapitre V (partie mécanisme) et émettrons une hypothèse permettant d'expliquer l'influence de l'agitation sur la construction des films.

Remarque : Comme la découverte de l'influence de l'agitation est arrivée en cours de thèse, une partie des résultats de ce travail correspond à des échantillons obtenus avec agitation. Mais, bien que la plupart des résultats que nous présenterons par la suite soient issus de synthèses réalisées sans agitation, afin d'éviter toute confusion et erreur d'interprétation, il sera systématiquement précisé dans le texte s'il s'agit d'expériences menées avec (AA) ou sans agitation (SA).

III.3. STABILITE ET DUREE DE VIE DU MILIEU REACTIONNEL

III.3.1. Étude de la stabilité du sel de diazonium en solution aqueuse par spectroscopie UV-visible

III.3.1.1. Généralités

Depuis plus d'un siècle, la chimie des sels de diazonium suscite un grand intérêt en raison de leur grande réactivité¹⁵. Ces acides de Lewis sont de très bons électrophiles puisque le groupement diazonium est considéré comme l'un des substituants les plus électroattracteurs. Ces espèces sont

sujettes à des réactions d'additions nucléophiles sur l'azote en β de l'ion diazonium et à des réactions de substitutions nucléophiles, impliquant le départ d'azote moléculaire (dédiazoniation). Deux voies sont alors envisageables : un mécanisme hétérolytique, avec formation d'un carbocation aryle ou bien un mécanisme homolytique impliquant quant à lui un intermédiaire radicalaire. Cependant, cette grande réactivité s'accompagne naturellement d'une grande instabilité chimique du fait des réactions de dégradation induites par la sensibilité photochimique¹⁶, thermique et à l'hydrolyse du groupement $-N^+\equiv N$. Les sels de diazonium aliphatiques sont ainsi réputés pour leur dangereuse instabilité^{17,18}. Ceci n'est pas le cas des sels d'aryldiazonium dont le groupement N_2^+ est stabilisé par résonance avec le cycle aromatique¹⁷. L'objectif de ce chapitre étant de définir les conditions de synthèse optimales, nous avons donc étudié la stabilité du NBD par spectroscopie UV-visible dans deux milieux différents : l'eau DI (pH 5,5) et l'acide sulfurique H_2SO_4 0,01 M (pH < 2) (= conditions SEEP) afin de justifier l'utilisation d'acide sulfurique dans le cadre de la mise en œuvre du procédé SEEP.

III.3.1.2. Stabilité du NBD commercial en solutions aqueuses

Afin de comparer la stabilité du sel de NBD à pH 5,5 et à pH < 2, nous avons suivi l'évolution de la dégradation du NBD dans l'eau DI (pH 5,5) et dans H_2SO_4 0,01 M (pH < 2) par spectroscopie d'absorption UV-visible pendant 9h.

Pour cela, il a fallu, dans un premier temps, déterminer les coefficients d'extinction molaire du sel de NBD dans ces deux milieux et ceci, grâce à la loi de Beer-Lambert donnée ci-dessous, applicable en spectroscopie UV-visible pour des solutions peu concentrées ($A < 2$). Une courbe d'étalonnage $A = f([NBD])$ est tracée à partir des valeurs d'absorbance mesurées par spectroscopie UV, pour quatre solutions de NBD de différentes concentrations connues comprises entre 10^{-4} mol.L⁻¹ et 10^{-5} mol.L⁻¹, et ce, pour les deux pH.

$$A = \varepsilon.l.C \quad \text{où} \quad \begin{cases} A & \text{Absorbance (ou densité optique)} \\ \varepsilon & \text{Coefficient d'extinction (ou d'absorption) molaire (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}) \\ l & \text{Largeur de la cuve traversée par le faisceau (cm)} \\ C & \text{Concentration (mol.L}^{-1}) \end{cases}$$

Les spectres d'absorption UV-visible du NBD dans l'eau et dans H_2SO_4 0,01 M sont identiques (cf Figure 40). Ils présentent deux maxima d'absorption à $\lambda = 260$ nm (bande majoritaire) et $\lambda = 312$ nm (bande minoritaire). Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les données de la littérature qui indiquent qu'une solution aqueuse de NBD absorbe principalement à une longueur d'onde de 258 nm et plus faiblement à $\lambda = 310$ nm^{3,19-21}. De cette étude préalable, détaillée en *Annexe II*, on obtient les valeurs des coefficients d'extinction molaire pour $\lambda = 260$ nm (cf Tableau 18) en accord avec celles de la littérature^{3,20,21}.

Tableau 18 – Valeurs du coefficient d’extinction molaire (ϵ_{260}) du NBD en solutions aqueuses pour $\lambda = 260$ nm, à température ambiante (20°C) et à différents pH

Milieu	pH	Coefficient d’extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
H ₂ O DI	5,50	17700
H ₂ SO ₄ 0,01 M	1,65	15900

Une fois les coefficients d’extinction molaire du NBD à 260 nm connus, nous avons suivi la décomposition dans le temps, à température ambiante, à la lumière et à l’air du laboratoire, de solutions aqueuses de NBD à 10^{-4} mol.L⁻¹ à pH 5,5 et à pH 1,65 (H₂SO₄ 0,01 M) par spectroscopie UV-visible. L’absorbance des deux solutions a été mesurée toutes les heures pendant 9h (cf Figure 40).

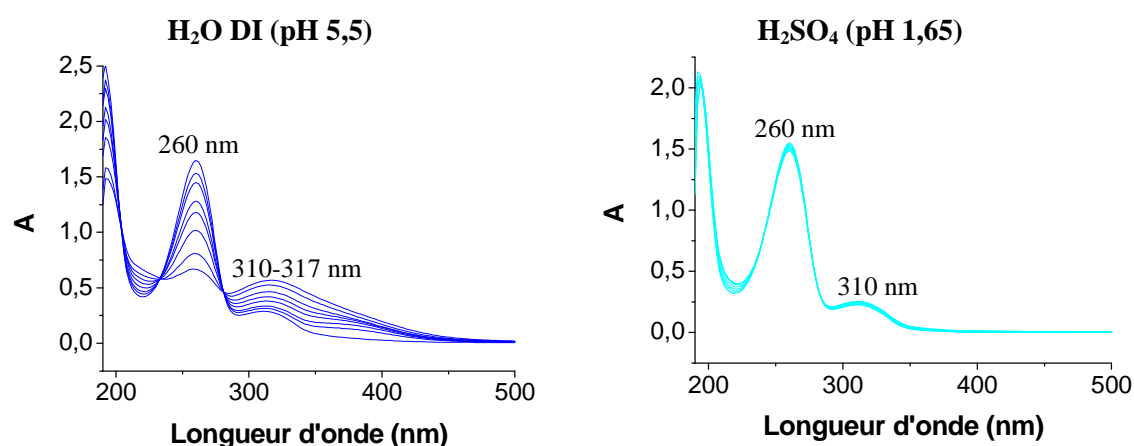


Figure 40 – Cinétique de décomposition du NBD dans H₂O DI à 10^{-4} mol.L⁻¹ (—) (gauche) et dans H₂SO₄ 0,01 M à 10^{-4} mol.L⁻¹ (—) (droite) suivie par spectroscopie UV-visible

L’évolution des spectres UV-visible du sel de NBD dans l’eau DI sur 9h (cf Figure 40 gauche) montre une nette diminution de l’absorbance de la bande à $\lambda = 260$ nm jusqu’à sa quasi-disparition après 9h. Ceci témoigne de la dégradation du NBD dans l’eau à pH 5,5. Parallèlement, une bande d’absorption à $\lambda = 317$ nm, superposée avec la bande minoritaire du NBD à $\lambda = 310$ nm, augmente en intensité, preuve de la production d’un second composé au cours du temps. En revanche, dans l’eau acide, l’intensité de la bande d’absorption à $\lambda = 260$ nm ne diminue quasiment pas et il n’apparaît pas de pic d’absorption à 317 nm (cf Figure 40 droite). Au regard de ces deux comportements du sel de NBD en solution aqueuse, il semble que sa décomposition soit plus rapide à pH 5,5 qu’à pH 1,65 et que celle-ci engendre la production d’un composé absorbant vers 317 nm.

De plus, dans l’eau DI et, dans une moindre mesure, dans H₂SO₄ 0,01 M, les spectres de décomposition du NBD présentent un point isobestique à 280-281 nm. Ceci signifie que la transformation du sel de NBD en produit de décomposition est directe et n’implique pas de produits intermédiaires.

Le produit de dégradation du NBD à 317 nm est très probablement du nitrophénol. En effet, d'après la littérature²², les sels de diazonium se décomposent en solutions aqueuses en phénol selon une réaction de substitution (ou dédiazoniation) de type SN_1 impliquant un carbocation aryle comme état intermédiaire (Schéma 2).

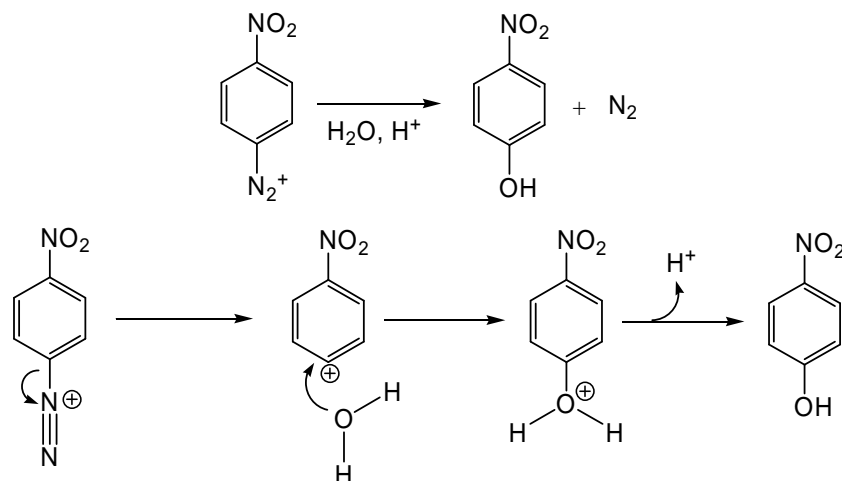
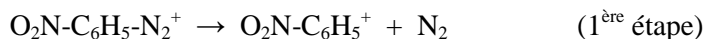


Schéma 2 – Mécanisme de réaction du nitrobenzene diazonium dans l'eau acide en nitrophénol

Crossley et *al.*^{23,24} ont écrit un mécanisme en deux étapes incluant une 1^{ère} étape lente, cinétiquement déterminante, correspondant à la perte d'azote moléculaire pour former le carbocation aryle ; et une 2^{ème} réaction rapide du carbocation avec l'eau pour donner du phénol. Il s'agit donc d'une réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 (SN_1) qui suit le schéma réactionnel suivant :



Le spectre d'absorption UV du nitrophénol dans l'eau et dans H_2SO_4 (Figure 41) présente la bande d'absorption majoritaire à $\lambda = 316$ nm. Sachant que les longueurs d'onde sont données à ± 2 nm, cette bande coïncide avec la bande d'absorption à $\lambda = 317$ nm qui apparaît au cours de la décomposition du NBD à pH 5,5.

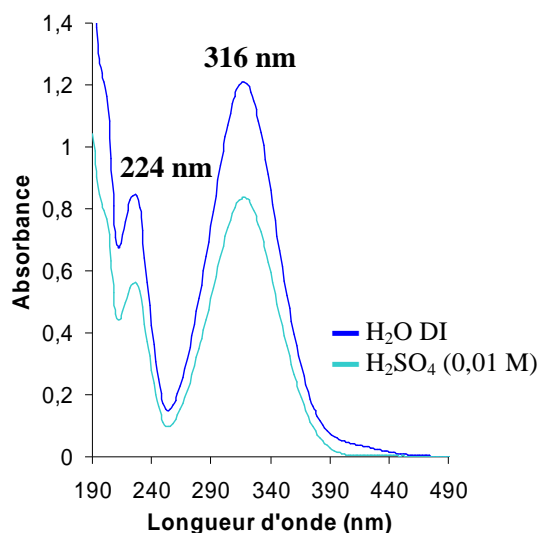


Figure 41 – Spectre d'absorption UV du nitrophénol

Il existe probablement, en plus du nitrophénol, d'autres produits minoritaires résultants de la dégradation du NBD en solution aqueuse qui n'ont pas pu être identifiés dans cette étude UV. Nous pouvons envisager la présence, en très faible quantité, de nitrobenzène, produit de décomposition du NBD par voie homolytique et le 1-fluoro-4-nitrobenzène issu de la réaction thermique de Schiemann dans le cas des diazonium tétrafluoroborate (BF_4^-)²⁵. Au vu du spectre UV-visible de la Figure 40, nous n'écartons pas non plus l'hypothèse de réactions d'addition nucléophile sur l'azote conduisant à la formation de composés azo conjugués. En effet, l'absorption observée vers 400 nm indique la présence de produits colorants fortement conjugués. Il peut également s'agir de la réaction de couplage azoïque entre le nitrophénol produit et le NBD résiduel. Ces réactions de couplage azoïques expliqueraient donc la coloration jaune de la solution aqueuse de NBD, initialement incolore, au cours du temps.

La réaction de dédiazonation conduisant au nitrophénol étant d'ordre 1 par rapport au NBD (SN_1), la vitesse de la réaction, la loi cinétique et le temps de demi-vie s'écrivent alors :

$$v = k [\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+].[\text{H}_2\text{O}] = k_{\text{app}} [\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+]$$

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{NBD}]}{[\text{NBD}]_0}\right) = -k_{\text{app}} t \quad t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k_{\text{app}}}$$

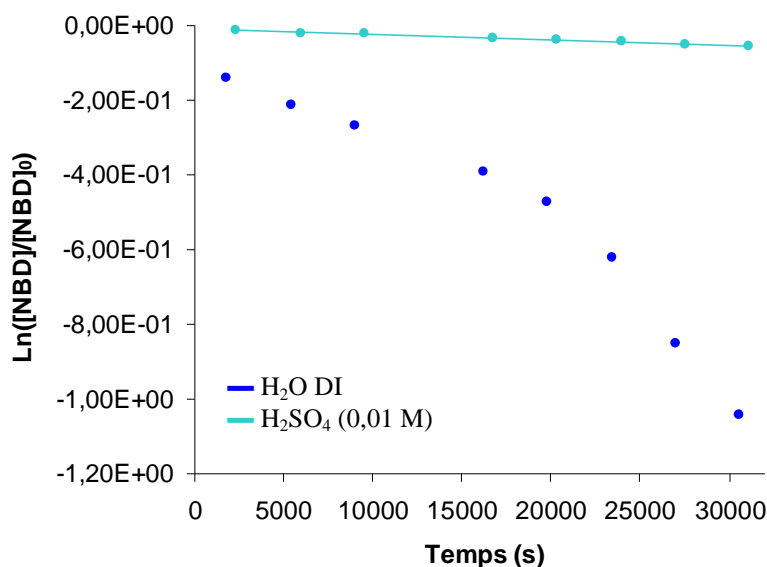


Figure 42 $-\ln ([\text{NBD}]/[\text{NBD}]_0)$ en fonction du temps dans l'eau DI (pH 5,5) avec $[\text{NBD}]_0 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (—) et dans H_2SO_4 0,01 M (pH 1,65) avec $[\text{NBD}]_0 = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (—)

La droite obtenue en traçant le graphe $\ln([\text{NBD}]/[\text{NBD}]_0) = f(t)$ sur la Figure 42, confirme que la décomposition du NBD dans H_2SO_4 0,01 M suit une cinétique d'ordre 1 comme le prévoit le mécanisme réactionnel. La vitesse de la réaction de décomposition est de $1,45 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et le temps de demi-vie du NBD est de 132 h, soit environ 5 jours. En revanche, dans l'eau à pH 5,5, au-delà de 5h, la cinétique de décomposition du NBD ne suit plus une loi d'ordre 1. Ceci suggère que d'autres réactions compétitives à la formation du nitrophénol, suivant des mécanismes de dégradation du NBD plus complexes entrent en jeu, notamment les réactions de couplages azoïques ou d'additions nucléophiles comme mentionnés plus haut.

Comme la littérature l'affirme et d'après les résultats expérimentaux, le sel de NBD est incontestablement plus stable en milieu acide à $\text{pH} < 2$ que dans l'eau DI à pH 5,5. En effet, d'après les résultats du Tableau 19, la concentration en NBD chute de 65 % en 8h dans l'eau DI alors qu'elle ne diminue que de 5 % en milieu acide dans le même temps. La présence d'acide sulfurique ralentit donc la dégradation du NBD en solution aqueuse. D'une manière générale, il est préférable de travailler en milieux acides avec les sels de diazonium afin de limiter les nombreuses réactions de dégradation, addition ou substitution nucléophiles qui se produisent plus facilement en milieu neutre (et alcalin), riche en espèces nucléophiles.

Tableau 19 – Diminution de la concentration en NBD (%) au cours du temps selon le pH de la solution aqueuse

Temps	H ₂ O DI	H ₂ SO ₄
	pH 5,5	pH 1,65
t ₀	1,1.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	9,9.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹
30 min	12,9 %	1,2 %
1h30	19,0 %	2,0 %
2h30	23,5 %	2,3 %
4h30	32,3 %	3,2 %
5h30	37,7 %	3,7 %
6h30	46,2 %	4,2 %
7h30	57,3 %	5,0 %
8h30	64,8 %	5,4 %

Il reste à estimer l'influence de ces mécanismes de dégradation spontanée sur la durée de vie des mélanges réactionnels SEEP. Ces mélanges sont généralement conservés pour quatre à cinq greffages successifs soit une durée moyenne d'utilisation du bain de 2h à 8h maximum. Selon les études précédentes, cela représente une perte négligeable en NBD de 2 % à 5 % de sa concentration initiale dans l'acide sulfurique. Par ailleurs, si on considère que la totalité du NBD dégradée est transformée en nitrophénol, alors, après 8h, le milieu réactionnel contient environ 10⁻⁴ mol.L⁻¹ de nitrophénol dans le milieu, inhibiteur potentiel de polymérisation radicalaire.

Si le sel de NBD est incontestablement plus stable à pH acide, ce qui justifie le fait de travailler en milieu acide, à pH < 2, dans la mise en œuvre du procédé SEEP, aucun des résultats ne préconise particulièrement l'utilisation de l'acide sulfurique. Il a donc fallu approfondir notre étude afin de répondre à la question du choix de l'acide : pourquoi H₂SO₄ plutôt qu'un autre ? La nature du contre-ion a-t-elle un effet sur le comportement du sel de NBD ? Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé une étude du comportement du sel de NBD dans HCl sur quelques jours. Cette étude ne sera pas développée ici mais nous avons observé que sur des temps longs (quelques jours), le NBD était plus stable dans l'acide sulfurique. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, la présence de l'ion Cl⁻ implique, sans doute, des réactions de dégradation supplémentaires comme la formation de 4-chloronitrobenzene, qui tendent à diminuer plus rapidement la concentration en diazonium dans le milieu. Le choix de l'acide sulfurique dans le procédé SEEP s'avère donc judicieux.

En dehors de l'instabilité du sel de diazonium, une autre source d'instabilité du milieu réactionnel est liée à la nature hétérogène et dispersée du système. Il s'agit des phénomènes de déstabilisation rencontrés dans le cas d'une miniémulsion : la coalescence des gouttelettes de monomère et le mûrissement d'Ostwald. Si le problème de la coalescence a été résolu en travaillant à une concentration en SDS suffisamment élevée, assurant ainsi un taux suffisant de recouvrement superficiel des gouttelettes (cf § III.2.1.2), ce n'est pas le cas du mûrissement d'Ostwald qui nécessite l'addition d'un agent hydrophobe pouvant supprimer la diffusion du monomère des petites gouttelettes

vers les plus grosses. En effet, nous avons montré, dans le paragraphe III.2.1.2, que la croissance des films était plus efficace en l'absence de cet agent hydrophobe dans le milieu de synthèse. L'optimisation du greffage conduit donc à l'utilisation de mélanges réactionnels instables. La partie suivante est donc consacrée à l'étude de la durée de vie d'une miniémulsion sans *n*-hexadécane, soumise au mûrissement d'Ostwald, et aux conséquences de cette démixtion sur la croissance des films SEEP.

III.3.2. Stabilité de la miniémulsion sans agent hydrophobe

Après cisaillement aux ultrasons et sans agent hydrophobe, la déstabilisation intervient très rapidement et la dispersion initiale de monomère subit une démixtion en moins de 24h, visible à l'œil nu (cf Figure 43).

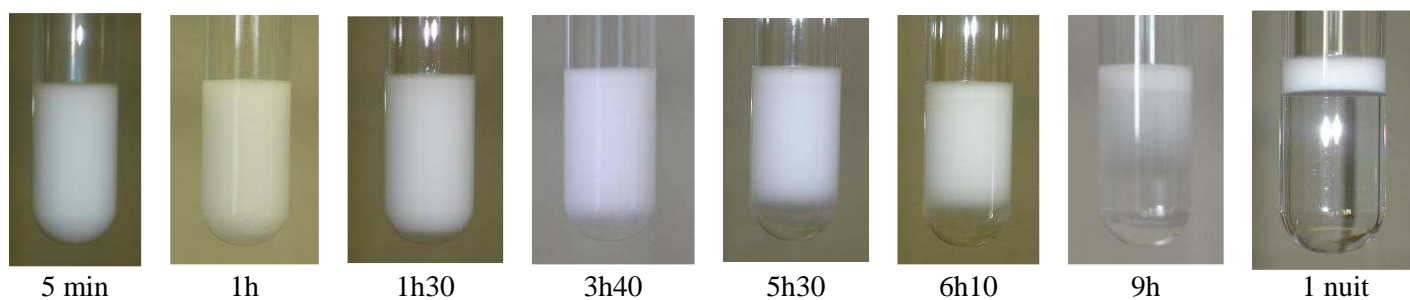


Figure 43 – Évolution de la *miniémulsion* initiale sans agent hydrophobe au cours du temps

Bien que la déstabilisation de la *miniémulsion* soit instantanée, les résultats vus dans le paragraphe III.2.1.2 ont montré que la croissance des films était favorisée dans un système sans agent hydrophobe. Mais ces synthèses avaient été réalisées avec des solutions réactionnelles « fraîches », préparées depuis moins de 2h. Sachant, que pour la plupart des expériences SEEP, une même miniémulsion peut être utilisée pour quatre à cinq greffages successifs, il faut s'assurer que la déstabilisation progressive du système ne pose pas de problème pour ces synthèses successives, notamment pour les dernières expériences. Nous devons donc vérifier que le milieu de synthèse peut être réutilisable pendant 6h à 8h. Huit films de PBMA sont ainsi préparés à partir d'une même *miniémulsion*, dans les conditions expérimentales standard de SEEP, sans agitation. La même synthèse est donc reproduite huit fois sur des lames différentes à partir du même mélange réactionnel, avec enregistrement systématique des voltampérogrammes. Puis, ces huit films de PBMA sont analysés par spectroscopie IR et les intensités des bandes IR sont comparées avec calcul de la moyenne sur la mesure, de l'écart type et de l'écart relatif (comme dans le paragraphe II.4 du chapitre II).

III.3.2.1. Résultats électrochimiques

La superposition des voltampérogrammes enregistrés au cours des huit synthèses SEEP successives montre que les caractéristiques électrochimiques du pic de réduction du sel de diazonium (courant I_p et potentiel E_p) sont inchangées pour les huit échantillons (cf Tableau 20 et Figure 44).

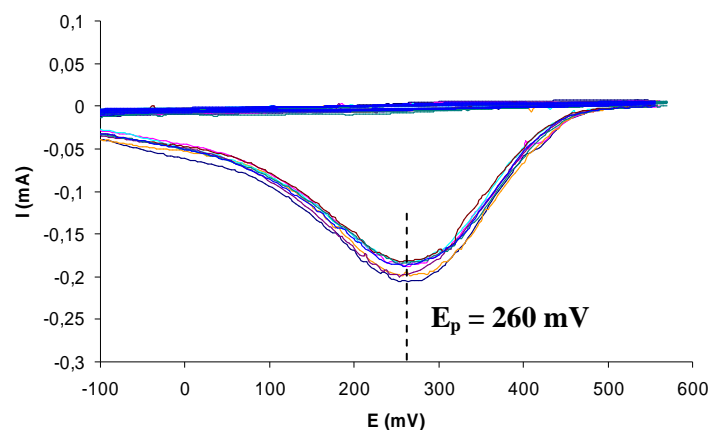


Figure 44 – Pic de réduction du diazonium pour les huit échantillons

Les résultats électrochimiques illustrés dans la Figure 44 et dans le Tableau 20 indiquent que l'aire du pic de réduction du sel de NBD est constante à 5,5 % près sur les huit synthèses pendant 8h. La déstabilisation de la *miniémulsion* n'a donc aucun impact sur la réduction du sel de NBD qui continue de se réduire au même potentiel et avec la même intensité sur les 8h.

Tableau 20 – Valeurs du courant et de l'aire du pic de réduction du diazonium pour les huit échantillons

Temps	I_p (μA)	Aire de pic (mC)
45 min	204	6,1
1h45	188	5,3
2h45	198	5,8
3h54	182	5,2
4h45	201	5,6
5h45	182	5,1
6h45	184	5,4
7h45	186	5,4
Moyenne	191 μA	5,5 mC
Écart absolu	$\pm 9 \mu\text{A}$	$\pm 0,3 \text{ mC}$
Écart relatif	4,7 %	5,5 %

Nous pouvons interpréter cette tendance comme suit : la réduction du diazonium s'opère au voisinage de la surface immédiate de l'électrode (dans la double couche électrochimique), zone qui contient fort peu de gouttelettes soumises à la coalescence, pour des raisons statistiques et de répulsion coulombienne.

III.3.2.2. Résultats de spectroscopie IR

La Figure 45 illustre la variation de l'intensité des bandes IR $\nu_{C=O}$, ν_{NO_2} (1523 cm^{-1}) et ν_{NO_2} (1347 cm^{-1}) relevée sur les spectres IR des huit films de PBMA en fonction du temps d'utilisation du milieu réactionnel. L'ensemble de ces données nous a permis de calculer la moyenne, l'écart type (ou incertitude absolue) et l'écart relatif (ou incertitude relative) de l'intensité de chacune de ces trois bandes (Tableau 21), à partir des formules données dans le chapitre II. Au final, l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ est constante (15 %) à 21 % près et les bandes IR ν_{NO_2} (1523 cm^{-1}) et ν_{NO_2} (1347 cm^{-1}) varient de plus ou moins 20 % autour d'une valeur moyenne égale à 1,5 %.

Tableau 21 – Valeurs moyennes, incertitudes absolue et relative des intensités de chacune des trois bandes IR

	$\nu_{C=O}$	ν_{NO_2} (1523 cm^{-1})	ν_{NO_2} (1350 cm^{-1})
Moyenne	14,70 %	1,46 %	1,54 %
Incertitude absolue (écart type)	3,10 %	0,27 %	0,31 %
Incertitude relative (écart relatif)	21 %	18 %	20 %

L'incertitude relative globale de 20 % entre les huit mesures peut sembler élevée mais reste tout à fait acceptable, lorsque l'on tient compte des écarts relatifs de l'intensité IR entre deux expériences identiques. On se souvient que les résultats du paragraphe II.2 du chapitre II sur la reproductibilité des synthèses SEEP indiquent des écarts relatifs d'intensité IR de $\nu_{C=O}$ de 35 % entre deux synthèses identiques. Par conséquent, les variations d'intensité IR observées ici (20 %), ne sont pas significatives et la démixtion de la *miniémulsion*, n'est pas considérée comme un paramètre affectant la croissance des films, mais contribue malgré tout probablement aux soucis de reproductibilité propres aux expériences SEEP (cf chapitre II, § II.4).

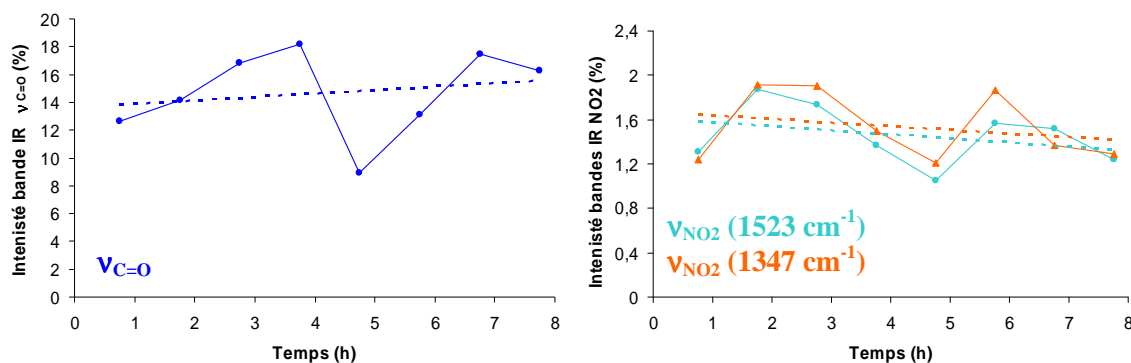


Figure 45 – Variation de l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ et des deux bandes IR ν_{NO_2} au cours du temps sur les huit échantillons de PBMA

Cette étude valide le fait que nous pouvons travailler en *miniémulsion* sans avoir besoin d'ajouter un agent hydrophobe dans le milieu de synthèse.

III.4. CONCLUSION

En combinant l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce chapitre sur la mise au point des conditions de synthèse pour le système BMA / SDS / NBD, les conditions expérimentales optimales à réunir dans le procédé SEEP pour améliorer la formation de films de PBMA épais sont les suivantes :

- Préférer la dispersion du monomère dans l'eau en *miniémulsion* plutôt qu'en émulsion.
- Travailler de préférence en l'absence d'agent hydrophobe. On ne peut pas alors parler de miniémulsion « vraie » en raison des phénomènes de déstabilisation engendrés par l'absence de co-stabilisant qui n'interviennent normalement pas ou peu dans le cas d'une véritable miniémulsion. Dans le cas de SEEP, l'absence de *n*-hexadécane et la démixtion visible à l'œil de la *miniémulsion* n'impacte pas de manière significative la croissance des films tant que le mélange réactionnel est utilisé dans les 8h qui suivent sa préparation.
 - Dégazer préalablement le mélange réactionnel initial pendant 30 minutes à l'argon afin de se débarrasser du dioxygène qui est un inhibiteur de polymérisation radicalaire.
 - Maintenir une couverture d'argon (flux sans barbotage) pendant toute la durée d'utilisation du mélange réactionnel.
 - Éviter d'agiter le mélange réactionnel que ce soit magnétiquement ou par barbotage d'un gaz. La propagation et la croissance des macroradicaux sont favorisées en absence d'agitation, ce qui donne lieu à des longueurs de chaînes plus grandes et donc des films plus épais.
 - Acidifier le mélange à $\text{pH} < 2$. La présence d'un acide est indispensable pour ralentir la dégradation plus lente du diazonium et assurer une durée de vie des bains réactionnels plus élevée.
 - Préférer l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique qui engendre probablement plus de réactions de substitutions nucléophiles en raison du contre-ion chlorure. La décomposition du sel de NBD est plus lente dans H_2SO_4 que dans HCl.

Hormis l'étude sur le dégazage et la stabilité du NBD en solutions aqueuses qui ont été expliqués, les autres résultats (effets de l'agitation et de la stabilité de la *miniémulsion*), restés en suspens, seront pour la plupart interprétés en fin de chapitre V dans la partie dédiée à la description du mécanisme moléculaire de construction des films proprement dite.

REFERENCES

1. Chang H. C.; Lin Y. Y.; Chern C. S.; Lin S. Y.; *Langmuir*; **1998**, *14*, 6632-6638
2. Gunnarsson G.; Jonsson B.; Wennerstrom H.; *J. Phys. Chem.*; **1980**, *84*, 3114-3121
3. Bravo-Diaz C.; Romero-Nieto E. M.; Gonzalez-Romero E.; *Langmuir*; **2000**, *16*, 42-48
4. Bravo-Diaz C.; Soengas-Fernandez M.; Rodriguez-Sarabia M. J.; Gonzalez-Romero E.; *Langmuir*; **1998**, *14*, 5098-5105
5. Daniel J.-C.; Pichot C.; *Les Latex Synthétiques*; Tec & Doc Lavoisier ed., **2006**
6. Higuchi W. I.; Misra J.; *J. Pharm. Sci.*; **1962**, *51*, 459-&
7. Webster A. J.; Cates M. E.; *Langmuir*; **1998**, *14*, 2068-2079
8. Landfester K.; Barrère M.; Polymérisation en miniémulsion; In *Les Latex Synthétiques*; J.-C. Daniel, D. Pichot, Eds.; TEC & DOC: Paris, **2006**; p.833 - 864
9. Fontenot K.; Schork F. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1993**, *49*, 633-655
10. Landfester K.; Bechthold N.; Forster S.; Antonietti M.; *Macromol. Rapid Commun.*; **1999**, *20*, 81-84
11. Landfester K.; Bechthold N.; Tiarks F.; Antonietti M.; *Macromolecules*; **1999**, *32*, 2679-2683
12. Landfester K.; *Macromol. Rapid Commun.*; **2001**, *22*, 896-936
13. Decker C.; Jenkins A. D.; *Macromolecules*; **1985**, *18*, 1241-1244
14. Lee T. Y.; Guymon C. A.; Jönsson E. S.; Hoyle C. E.; *Polymer*; **2004**, *45*, 6155-6162
15. Zollinger H.; *Acc. Chem. Res.*; **1973**, *6*, 335-341
16. Ando W.; Photochemistry of the diazo and diazonium groups; In *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups Part I*; S. Patai, Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1978**; p.340 - 487
17. Moffat J. B.; General and theoretical aspects of the diazonium and diazo groups; In *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups Part I*; S. Patai, Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1978**; p.1 - 70
18. Breton T.; Belanger D.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 8711-8718
19. Baranton S.; Belanger D.; *Electrochim. Acta*; **2008**, *53*, 6961-6967
20. Bravo-Díaz C.; Romsted L. S.; Harbowy M.; Romero-Nieto M. E.; Gonzalez-Romero E.; *J. Phys. Org. Chem.*; **1999**, *12*, 130-140
21. Lewis E. S.; Hinds W. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1952**, *74*, 304-308
22. Zollinger H.; *Diazo chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic compounds*; VCH: Weinheim; New York, **1994**
23. Crossley M. L.; Kienle R. H.; Benbrook C. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1940**, *62*, 1400-1404
24. Crossley M. L.; Kienle R. H.; Benbrook C. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1942**, *62*, 1400-1404
25. Galli C.; *Chem. Rev.*; **1988**, *88*, 765-792

– CHAPITRE **IV** –

MORPHOLOGIE & STRUCTURE DES
FILMS

IV.1. INTRODUCTION

Afin d'établir le mécanisme de construction des films impliqué dans le procédé SEEP, il apparaît important de déterminer la structure précise des revêtements de PBMA issus d'une synthèse SEEP classique menée dans les conditions expérimentales optimales telles que définies dans les deux chapitres précédents. A cet effet, nous avons étudié l'uniformité, l'homogénéité et la morphologie des films SEEP aux échelles micrométrique et nanométrique ainsi que leur structure moléculaire.

IV.2. MORPHOLOGIE DES FILMS DE POLYMERES SYNTHETISES PAR SEEP

Nous avons vu dans le chapitre II que les revêtements greffés par SEEP présentant une épaisseur comprise entre 20 et 80 nm peuvent être qualifiés de films fins de polymère, par opposition aux films d'épaisseurs micrométriques obtenus par polymérisation plasma (cf chapitre I). Afin de s'assurer de l'uniformité du recouvrement du substrat, la résistivité d'un film de PBMA sera mesurée à l'aide d'une sonde électrochimique. Ensuite, nous établirons une cartographie de la surface des films par la technique du *mapping* IR, outil adapté pour juger de l'uniformité du revêtement. Cette étude morphologique des films SEEP sera complétée et achevée par l'observation de la surface des films par microscopie à force atomique (AFM).

IV.2.1. Mesure de la résistance au transfert de charge

Nous avons évalué l'uniformité du revêtement, la densité de greffage et la compacité des films de PBMA synthétisés par SEEP en mesurant la résistance au transfert de charge à l'aide d'une sonde électrochimique. Il s'agit d'un système redox réversible (réduction \rightleftharpoons oxydation) dont les vagues de courant de réduction et d'oxydation peuvent être modifiées en intensité I_p et/ou en potentiel E_p (aux pics de réduction et d'oxydation) par la présence d'un film polymère isolant greffé sur l'électrode. Les changements observés par voltampérométrie cyclique (CV), autrement dit l'allure du voltampérogramme de la sonde redox, peuvent nous renseigner sur plusieurs points :

- La densité et/ou l'épaisseur du film et l'uniformité du greffage. Si le taux d'occupation ou de recouvrement de la surface est faible ou bien si le greffage n'est pas uniformément réparti sur toute la surface, il subsiste alors des zones d'or vierges découvertes susceptibles de laisser passer les électrons. Dans les cas (a) et (b) de la Figure 46, seule l'intensité (I_p) des courants aux pics de réduction et d'oxydation est atténuée par rapport aux intensités de courant mesurées sur l'or vierge. En effet, dans ces cas de figures, seule l'aire de la surface électroactive diminue par rapport à l'électrode d'or vierge ($I_p \searrow$) mais la sonde redox n'a aucune difficulté à accéder à l'électrode (E_p inchangés).

- La compacité du film. Plus les films sont épais et/ou compacts, plus la résistance au transfert de charge (électrons) est importante en raison de la faible pénétration de la sonde à travers le film. De ce fait, l'intensité I_p diminue et les potentiels E_p varient : les pics d'oxydation et de réduction s'écartent respectivement vers des potentiels plus anodiques et plus cathodiques ($\Delta E_p \nearrow$).

L'allure du voltampérogramme de la sonde redox traduit la résistivité et donc la densité du film greffé sur l'électrode (cf Figure 46).

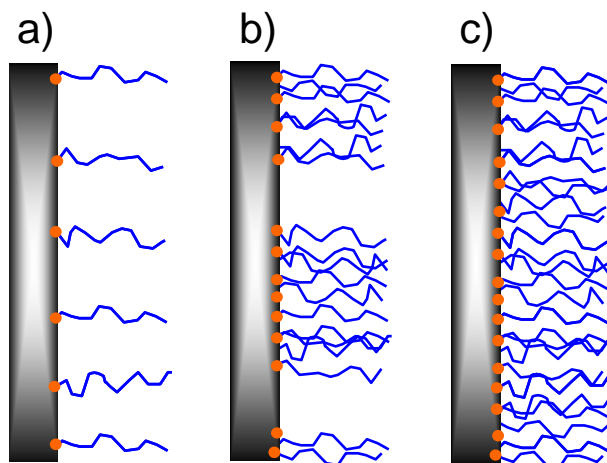


Figure 46 – Représentation d'une faible densité de greffage (a), d'un greffage non uniforme (b) et d'un film densément et uniformément greffé (c)

La compacité des films de PBMA greffés étant directement liée au gonflement des chaînes de polymère dans le solvant, nous nous sommes intéressés au comportement d'une sonde électrochimique vis-à-vis d'un film de PBMA dans l'eau (un mauvais solvant du PBMA) et en milieu organique.

IV.2.1.1. Sonde redox électrochimique (ferricyanure / ferrocyanure) dans l'eau

Parmi les espèces susceptibles de se réduire et s'oxyder réversiblement dans l'eau, on utilise couramment le ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ qui, en présence d'un électron, se réduit en ferrocyanure de potassium $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Une solution aqueuse de ferricyanure de potassium à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée à partir d'une solution électrolyte de KCl ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et versée dans la cellule électrochimique dans laquelle les trois électrodes sont rajoutées. Le système est soumis à une voltampérométrie cyclique (CV) de 800 mV à -500 mV à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Dans un premier temps, une CV de référence est enregistrée sur une surface d'or vierge. Dans une seconde expérience, l'électrode de travail est remplacée par une lame d'or fonctionnalisée par un film de PBMA synthétisé selon le procédé SEEP dans les conditions électrochimiques suivantes : 5 cycles / $E_{eq} \rightarrow -1,0 \text{ V}$. Enfin, dans la dernière CV, nous avons utilisé un film plus fin de PBMA préparé par SEEP dans les conditions électrochimiques suivantes : 1 cycle / $E_{eq} \rightarrow -1,0 \text{ V}$. Les trois CV enregistrées (or vierge / or fonctionnalisé PBMA 1 et 5 cycles) sont représentées dans la Figure 47.

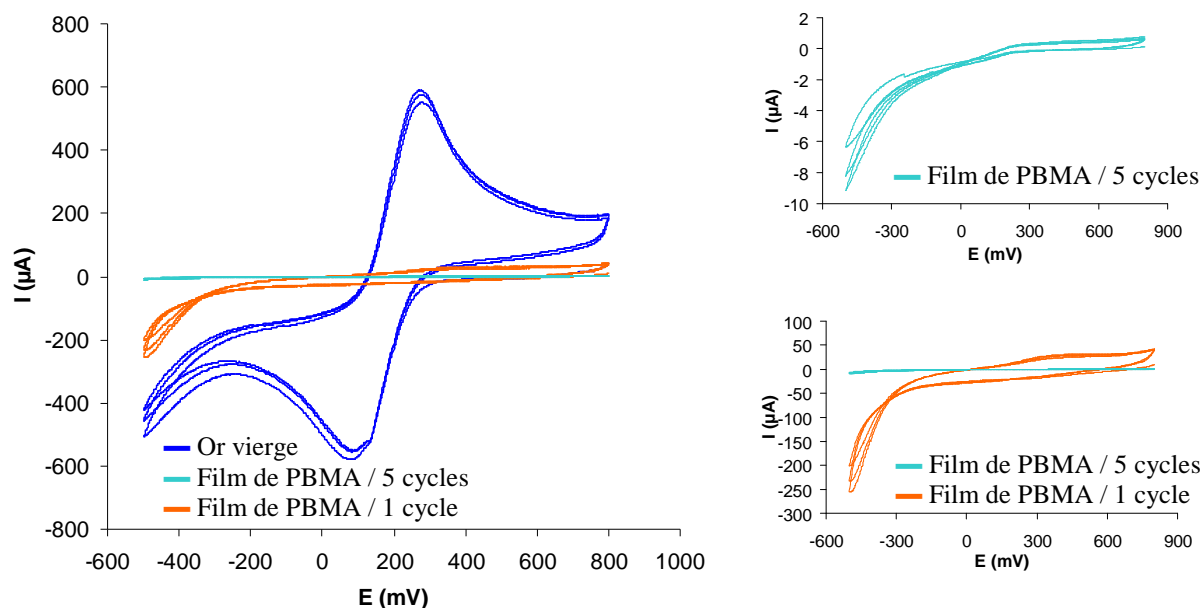


Figure 47 – CV de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans KCl $0,1 \text{ M}$ / H_2O / $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A droite: zoom des CV obtenues sur le film de PBMA / 5 cycles (—) et sur le film de PBMA / 1 cycle (—)

En l'absence de film polymère greffé sur l'électrode (cas de la lame d'or vierge), les intensités du courant de réduction et d'oxydation du système ferri/ferro sont approximativement égales à $600 \mu\text{A}$ (I_p) pour une surface électroactive de $2,4 \text{ cm}^2$ soit $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et les potentiels (E_p) sont respectivement de 78 et 278 mV . En revanche, l'intensité du courant est négligeable, voire nulle lorsque l'électrode est recouverte d'un film de PBMA / 5 cycles. L'atténuation totale des vagues de réduction et d'oxydation de la sonde traduit alors une forte résistivité de ce film de PBMA (5 cycles) qui possède donc une densité de greffage et/ou une compacité suffisantes pour empêcher la sonde de pénétrer à l'intérieur du film. La Figure 48 montre que ce film de PBMA / 5 cycles est aussi couvrant et bloquant qu'une monocouche auto-assemblée (SAM) de chaînes d'alcanethiols composées de seize carbones (C_{16}SH).

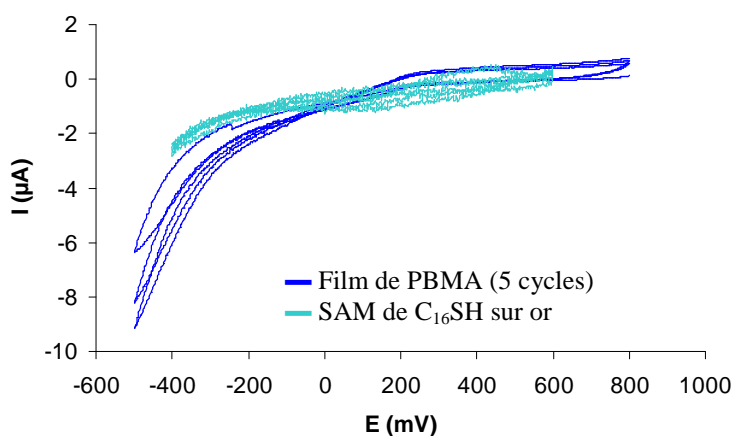


Figure 48 – CV de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans KCl $0,1 \text{ M}$ / H_2O / $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Toutefois, les résultats obtenus suite à la seule étude réalisée dans l'eau sont insuffisants pour déterminer si cette importante résistance au transfert de charge est due à une densité de greffage des chaînes élevée et uniforme, à une compacité élevée des chaînes ou bien aux deux à la fois.

Dans le cas d'un film de PBMA / 1 cycle, l'intensité du courant n'est, en revanche, plus négligeable (cf Figure 47). Étant synthétisé par SEEP avec seulement 1 cycle, le second film de PBMA étudié est probablement plus fin et/ou moins dense que le premier (5 cycles). De ce fait, la sonde parvient à accéder jusqu'à la surface où elle peut être réduite et oxydée réversiblement. Nous constatons néanmoins une augmentation de ΔE_p signifiant ainsi que le transfert de charge est ralenti par la présence d'un film fin et/ou peu dense. Le comportement schématisé d'une sonde électrochimique vis-à-vis d'électrodes recouvertes d'un film de PBMA épais et/ou dense et fin et/ou peu dense est illustré dans la Figure 49.

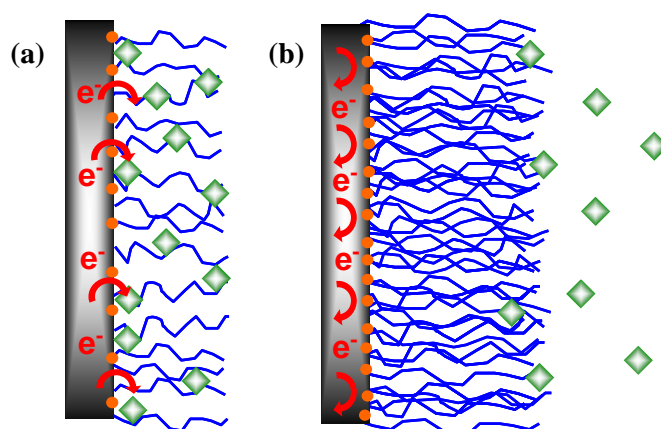


Figure 49 – Représentation de la pénétration d'une sonde redox (◆) pour un film de polymère (—) fin et/ou peu dense (a) ; épais et/ou dense (b)

En plus de la densité de greffage et/ou l'épaisseur du film, la résistance au transfert de charge nous permet d'évaluer la compacité du film liée à sa mouillabilité. En effet, dans l'eau, un mauvais solvant du PBMA, les chaînes d'un film fin et/ou peu dense de PBMA auront tendance à précipiter sur la surface, couvrant ainsi les d'éventuelles zones d'or vierges non greffées. Ainsi, comme l'illustre la Figure 50, la résistance au transfert de charge dépend de la mouillabilité du film.

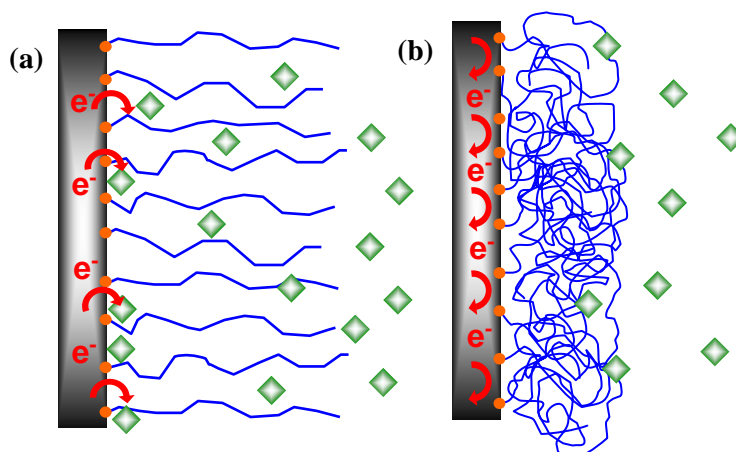


Figure 50 – Représentation de la pénétration d'une sonde redox (◆) pour deux films de polymère (—) à densité de greffage égale (●) dans un bon solvant (a) et dans un non solvant (b) des chaînes

Afin de confirmer cette hypothèse et d'étudier l'influence de la nature du solvant, il convient d'observer, au moyen d'une sonde redox, la dynamique et le comportement des chaînes de ces deux mêmes films de PBMA synthétisés dans différentes conditions électrochimiques (1 cycle et 5 cycles) en milieu organique.

IV.2.1.2. Sonde redox électrochimique (ferrocène/ferricinium) en milieu organique

En milieu organique, il est d'usage d'utiliser une sonde électrochimique ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dans l'acétonitrile (ACN) qui s'oxyde en cation ferricinium $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ (oxydation à un électron) vers 0,5 V /ECS.

Une solution de ferrocène à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée dans de l'acétonitrile en présence de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ (TBA HFP) comme sel support. Le système est soumis à une voltampérométrie cyclique (CV) de 500 mV à -300 mV à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Les trois CV enregistrées (or vierge / or fonctionnalisé PBMA épais et fin) sont représentées Figure 51.

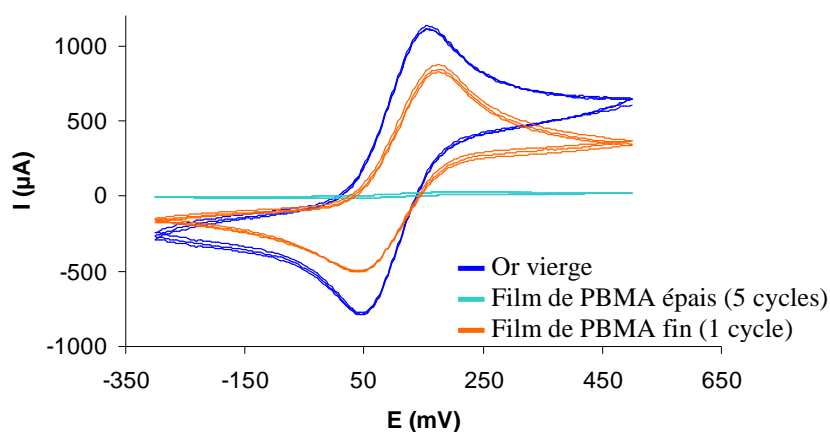


Figure 51 – CV du ferrocène $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans ACN / TBA HFP 0,1 M / 100 mV.s^{-1}

La sonde ferrocène/ferrocenium se réduit à 40 mV et s'oxyde à 160 mV avec des intensités de courants respectives de 800 μA et 1100 μA . En milieu organique, nous constatons que la CV du ferrocène obtenue dans le cas du film de PBMA / 1 cycle n'est que légèrement modifiée par rapport à celle obtenue sur l'or vierge, preuve que la sonde redox pénètre plus facilement à l'intérieur des chaînes gonflées en milieu organique et, contrairement à l'expérience dans l'eau, accède à l'électrode. En revanche, même gonflé de solvant, le film de PBMA / 5 cycles reste totalement bloquant au passage du courant ce qui témoigne d'une densité de greffage élevée.

IV.2.1.3. Cas des films de PNP « purs »

Comme pour les films de PBMA, le comportement bloquant des films de PNP « purs » est étudié par voltampérométrie cyclique en présence de sondes électrochimiques (couple redox ferri/ferro dans l'eau et couple redox ferrocène/ferrocenium dans l'acétonitrile). Le film de PNP sur or est obtenu en cyclant 10 fois de $E_{\text{éq}}$ à -1,0 V. Nous avons utilisé les mêmes solutions que celles préparées pour l'étude sur les films de PBMA en travaillant à 10^{-3} mol.L⁻¹ en ferricyanure de potassium / ferrocène et à 10^{-1} mol.L⁻¹ en sel support (KCl ou NBu₄PF₆). Les voltampérogrammes sont représentés dans la Figure 52.

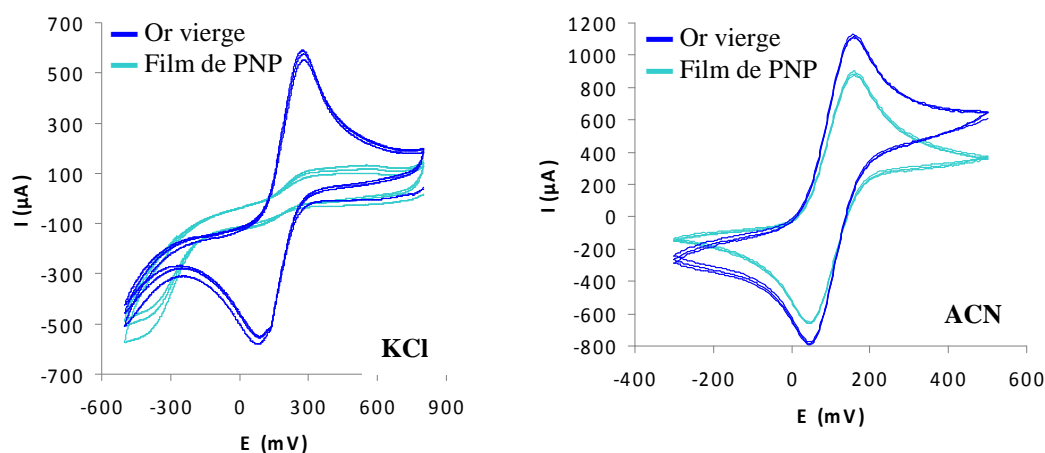


Figure 52 – CV de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 10^{-3} mol.L⁻¹ dans KCl 0,1 M / H₂O / 10 mv.s^{-1} (gauche) et CV du ferrocène 10^{-3} mol.L⁻¹ dans ACN / TBA HFP 0,1 M / 100 mV.s^{-1} (droite) sur un film de PNP « pur » (—) et sur or vierge (—)

Les voltampérogrammes indiquent que dans l'eau, le caractère bloquant des films est accentué. Pour les mêmes raisons que celles données pour l'interprétation des CV obtenues avec les films de PBMA, les films de PNP sont gonflés de solvant en milieu organique (acétonitrile) ce qui diminue le caractère résistif des films. Au contraire, en milieu aqueux, les films sont davantage compacts ce qui entraîne une diminution de I_p et une augmentation de ΔE_p .

Bélangier et al.¹ ont également étudié l'influence du solvant / électrolyte sur l'effet bloquant des films de PNP et polycarboxyphénylène (PCP). Les auteurs confirment le caractère faiblement bloquant

de ces revêtements² comparés aux *SAMs* de thiols sur or. Ils expliquent que la densité de greffage des couches de polyaryles n'est pas aussi élevée que pour les *SAMs*, réputées pour être des monocouches sans aucun défaut³.

IV.2.1.4. Conclusion

En résumé, pour un film de PBMA / 1 cycle, le caractère résistif des films est accentué dans un mauvais solvant du polymère (eau). En effet, dans ces conditions, les chaînes repliées sur elles-mêmes ont tendance à augmenter la compacité du film. De ce fait, un film hydrophobe comme le PBMA est plus compact et donc davantage bloquant au passage du courant dans l'eau.

Concernant le film de PBMA / 5 cycles, les résultats montrent que même en milieu organique, sa densité de greffage est suffisamment élevée pour empêcher la sonde de se réduire et s'oxyder réversiblement.

Les différents résultats de CV observés selon le film de PBMA greffé sur l'électrode (1 cycle ou 5 cycles) et selon le milieu (eau ou solvant organique) sont schématisés dans la Figure 53.

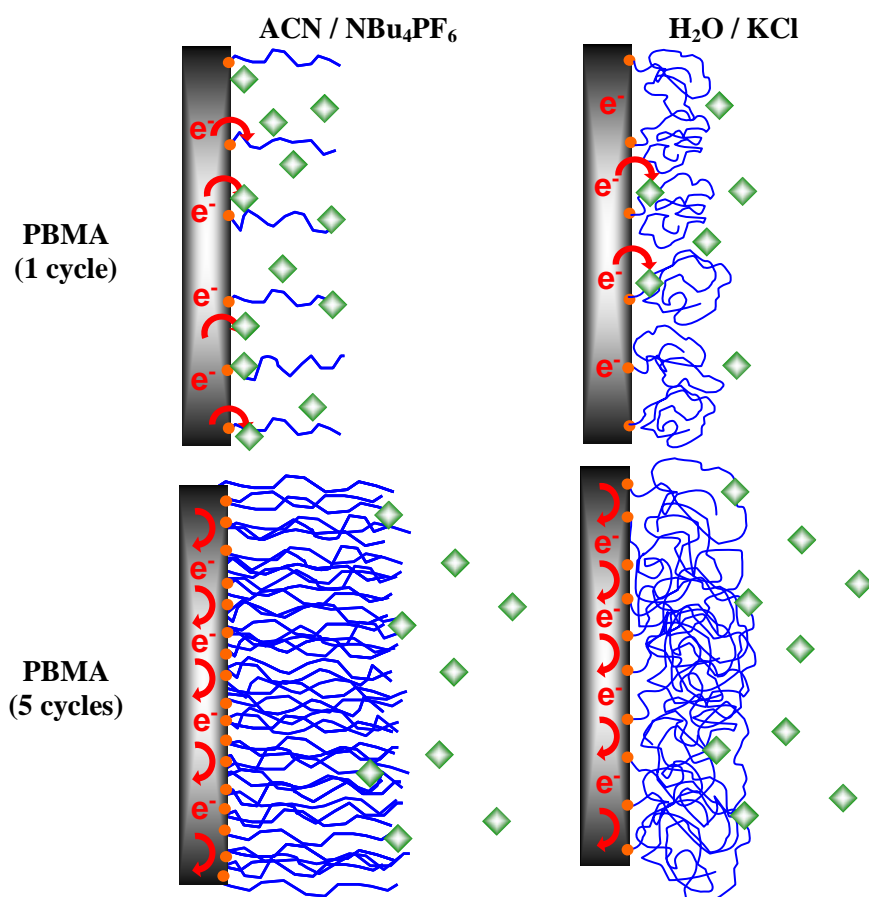


Figure 53 – Schéma récapitulatif du comportement des sondes électrochimiques (◆) vis-à-vis des deux films de PBMA (—) (1 cycle et 5 cycles) selon le milieu (eau ou solvant organique)

En milieu organique, les chaînes de polymères étant dépliées dans l'électrolyte on peut alors parler de brosses de polymère. Dans cette configuration, seuls les résultats de CV obtenus dans l'acétonitrile

permettent d'évaluer réellement la densité de greffage et l'épaisseur des films préparés par SEEP. Ils démontrent que plus le nombre de cycles électrochimiques lors de la synthèse des films est élevé (1 à 5), plus la densité de greffage et l'épaisseur des films résultants sont élevées.

Dans l'eau, un mauvais solvant du PBMA, la précipitation des chaînes accentue la compacité des films qui deviennent parfaitement couvrants et donc beaucoup plus résistifs. C'est pour cette raison que des films de PBMA peu densément greffés sont malgré cela couvrants.

En conclusion, la compacité des films dépend du milieu d'analyse (aqueux ou organique) et la densité de greffage des films obtenus par SEEP dépend du nombre de cycles fixé dans les paramètres électrochimiques de la synthèse.

Cette dernière conclusion est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie IR sur l'étude de l'influence du nombre de cycles électrochimiques sur l'épaisseur des films. En effet, l'épaisseur des films mesurée *via* l'intensité d'absorption de la bande IR $\nu_{C=O}$ (cf chapitre II, § II.3.3.2), augmente proportionnellement avec le nombre de cycles jusqu'à atteindre une asymptote au-delà de 6 cycles.

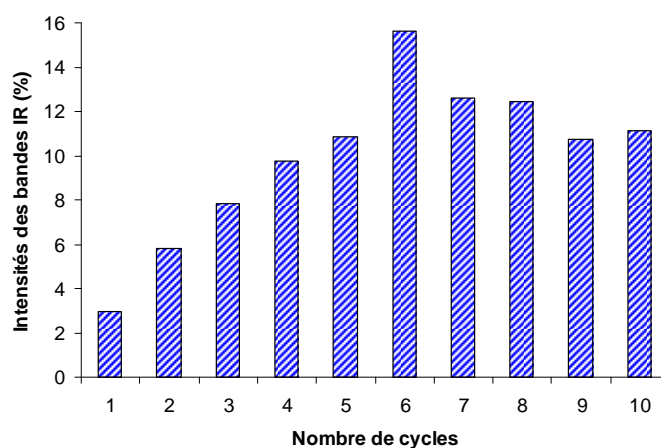


Figure 54 – Influence du nombre de cycles électrochimiques sur l'intensité d'absorption IR du carbonyle de films de PBMA synthétisés par SEEP ($E_{eq} \rightarrow -1,0$ V) avec agitation

L'épaisseur (et la densité de greffage) des films de PBMA est donc directement reliée au nombre de cycles électrochimiques.

En complément, la technique du *mapping* de la surface d'un film SEEP par spectroscopie IR (IRRAS) va nous permettre de visualiser directement l'uniformité des revêtements *via* le suivi de l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ sur toute la surface du film (représentation 3D).

IV.2.2. Cartographie de la surface des films SEEP par mapping IR

L'équipement de spectroscopie IR au laboratoire permet de réaliser des cartographies (ou *mapping*), par spectroscopie IR en angle rasant (10°), de la surface des films à l'aide d'un microscope.

Une aire de $1,3 \times 1,9 \text{ cm}^2$ est délimitée et analysée afin d'être la plus représentative possible de la totalité du film de $2,5 \text{ cm}^2$ environ de superficie. Après l'acquisition des spectres IR sur un certain nombre de points, la totalité des spectres est intégrée sur la bande la plus représentative d'un film de PBMA, c'est-à-dire le groupement carbonyle à 1730 cm^{-1} . Il en résulte une distribution de l'absorption (en transmittance) des groupements carbonyles contenus dans un film de PBMA issu du procédé SEEP. Les paramètres d'acquisition sont donnés dans la partie expérimentale.

Les résultats d'un *mapping* IRRAS sont ainsi donnés sur trois dimensions : deux dimensions pour la surface de l'aire analysée (X et Z) et une troisième dimension pour l'axe de l'absorption en transmittance, comprise entre 0 et 1 (ou 0 et 100 %). Il est important de préciser que d'après la précision de l'appareil, les intensités d'absorption sont données à $\pm 0,5 \%$.

Deux représentations en 3D du *mapping* d'un film de PBMA, intégré sur la bande du carbonyle $\nu_{\text{C=O}}$ à 1730 cm^{-1} sont montrées dans la Figure 55.

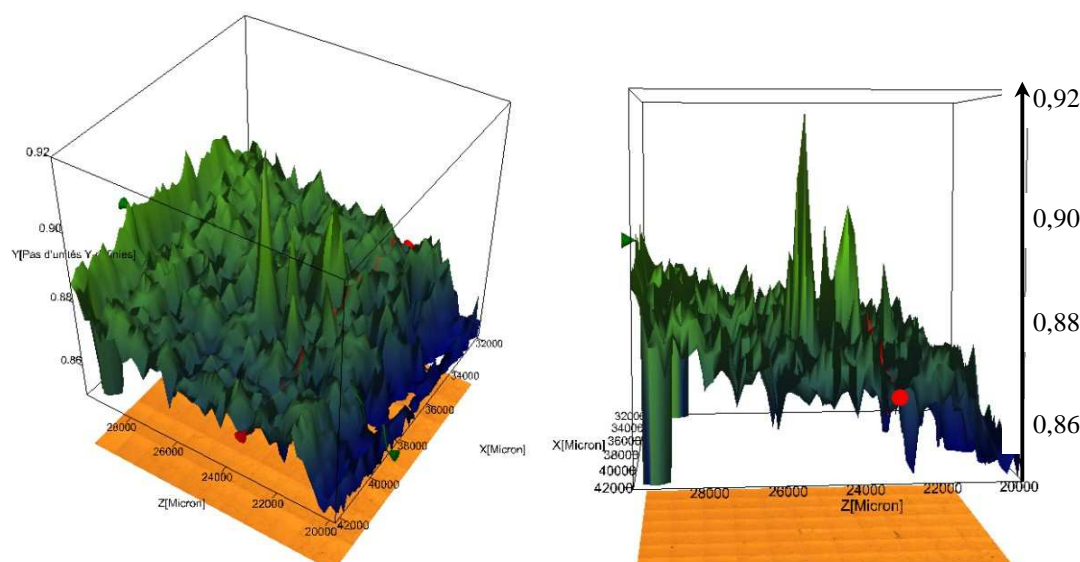


Figure 55 – *Mapping* IRRAS de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ (1730 cm^{-1}) d'un film de PBMA synthétisé par SEEP (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,5 \text{ V} / \text{AA}$) sur $2,5 \text{ cm}^2$

Le *mapping* nous permet de confirmer les observations issues des expériences du paragraphe précédent : la totalité de la surface étudiée ($\approx 2,5 \text{ cm}^2$) est recouverte de PBMA. En effet, l'intensité d'absorption de la bande du carbonyle associée aux chaînes de PBMA n'est jamais nulle (à aucun endroit la transmittance n'est égale à 1).

La représentation de droite du *mapping* sur la Figure 55 affiche des disparités de l'épaisseur du revêtement puisque la transmittance est comprise entre 0,92 et 0,85 soit des intensités d'absorption de la bande $\nu_{\text{C=O}}$, variant de 8 % à 15 %. Cette dérive de l'intensité d'absorption de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ sur l'axe Z du *mapping* témoigne d'une inhomogénéité d'épaisseur dans un même échantillon. Par conséquent, si la présence d'un film de polymère sur tout le substrat est incontestable, il semble que l'épaisseur de ce film ne soit pas homogène sur toute la surface. Si pour cet échantillon, le gradient

d'épaisseur est observé sur l'axe Z correspondant à l'axe vertical de la lame dans la cellule électrochimique (dérive de bas en haut), cette tendance n'est pas systématique sur tous les échantillons. En effet, d'autres mesures de spectroscopie IR-ATR classiques réalisées en différents points d'un même film confirment des écarts répartis de façon aléatoire, plus ou moins linéairement sur l'échantillon pouvant aller jusqu'à 50 % entre les intensités d'absorption de la bande $\nu_{C=O}$. Dans ce cas de figure, afin de limiter les erreurs lors des mesures de spectroscopie IR, deux précautions sont à envisager :

- Soit plusieurs spectres IR (cinq en général) sont enregistrés en différents points de la lame et la valeur de l'intensité d'absorption de la bande $\nu_{C=O}$ correspondant à l'échantillon est moyennée sur les cinq mesures ;

- Soit, dans le cas où un seul spectre IR est enregistré, il est préférable d'effectuer la mesure au milieu de l'échantillon, endroit généralement le plus représentatif (valeur proche de la valeur moyenne du fait d'un gradient d'intensité à peu près linéaire).

Ces inhomogénéités d'épaisseur au sein d'un même échantillon peuvent être liés à la surface d'or ou elles peuvent être attribuées au dégagement de dihydrogène moléculaire sur l'électrode entraînant la formation de bulles gazeuses sur la surface qui peuvent engendrer des écarts d'épaisseur. Nous reviendrons sur un éventuel effet du dégagement gazeux de H_2 à la cathode dans le paragraphe suivant (§ IV.2.3).

Les *mappings* IRRAS permettent d'apprécier la distribution de la transmittance (ou de l'intensité) associée à n'importe quelle bande IR du spectre : $\nu_{C=O}$ du PBMA ou ν_{NO_2} . Nous avons ainsi pu constater que les films obtenus par SEEP sont totalement couvrants et que les chaînes de PBMA sont présentes en tout point de la surface d'or ce qui est cohérent avec les résultats précédents de CV (§ IV.2.1). Par ailleurs, l'écart observé sur l'intensité d'absorption de la bande $\nu_{C=O}$ pour un même échantillon révèle l'existence d'inhomogénéités de l'épaisseur au sein d'un film de PBMA obtenu par SEEP.

A la différence de la mesure au transfert de charge qui permet uniquement d'évaluer la densité de greffage d'un film et comparativement au *mapping* IRRAS qui donne une cartographie de la composition chimique des revêtements, notamment des groupements carbonyles, la caractérisation suivante, microscopie à force atomique (AFM), permet une observation directe de la morphologie des films, en termes de topographie.

IV.2.3. Observation des films SEEP par microscopie à force atomique (AFM)

L'étude morphologique des substrats d'or vierges présentée dans le chapitre II (§ II.5.2.1) montre la présence de grains d'or. Nous sommes alors en mesure de nous demander si la présence de grains d'or entraîne des disparités et des répercussions sur la morphologie des films de polymère.

IV.2.3.1. Observation d'un film de PNP « pur »

Les films de PNP synthétisés dans l'eau (H_2SO_4 0,01 M) sur l'or sont généralement très minces et ne dépassent pas les 10 nm d'épaisseur. Par ailleurs, le profil d'une lame d'or vierge observée par AFM montre que la hauteur maximale des grains d'or est comprise entre 20 et 30 nm. L'épaisseur des films de PNP est donc largement inférieure à celle des grains d'or.

La Figure 56 présente les images AFM d'une lame d'or vierge et d'un film de PNP.

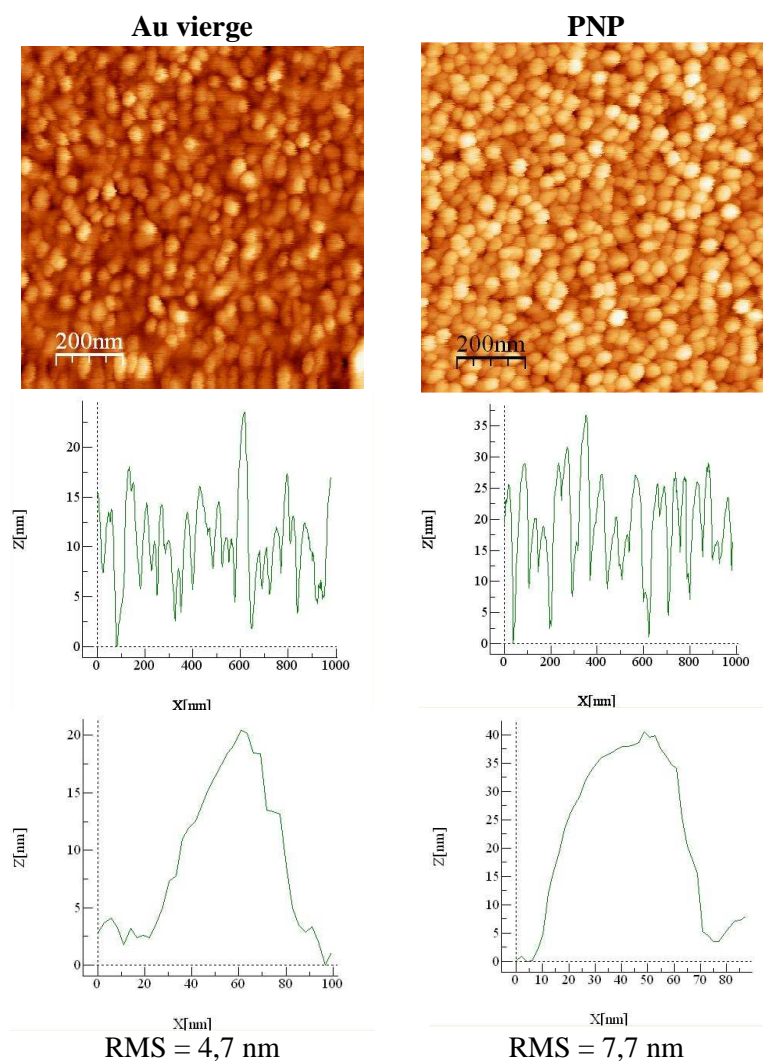


Figure 56 – Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (topographie) en mode tapping (haut), profils sur toute la longueur (milieu) et profil zoomé sur un grain (bas) d'une lame d'or vierge (gauche) et d'un film de PNP « pur » (droite) synthétisé par électroréduction du NBD ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ / H_2SO_4 0,01 M / 10 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$).

Comme nous pouvons le constater, la morphologie et le profil d'un film de PNP sont comparables à ceux d'une surface d'or vierge. Les films de PNP sont donc conformes au substrat d'origine et leur croissance est uniforme. Puisque la taille d'un grain d'or coïncide avec celle des grains observés sur le film de PNP et puisque la rugosité d'un film de PNP augmente par rapport à celle de l'or vierge, alors, des deux types de croissance envisageables représentés Figure 57, la représentation de gauche semble la plus appropriée au cas des films de PNP.

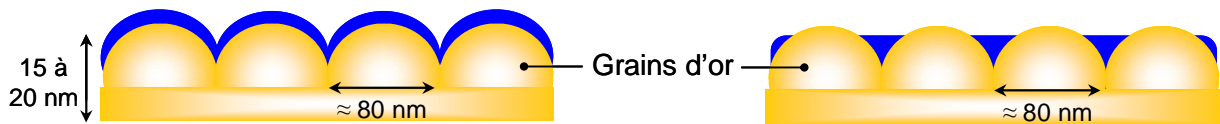


Figure 57 – Représentation des deux possibilités de croissance des films de PNP sur les grains d'or du substrat

Le logiciel de traitement d'images AFM (WSxM 4.0) permet de calculer une valeur de la rugosité de la surface (RMS) dont la formule est donnée ci-dessous accompagnée d'un schéma explicatif, Figure 58.

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad \text{où} \quad \begin{cases} y_i & \text{Amplitude des déviations verticales de la surface réelle par rapport à sa forme idéale (plane)} \\ n & \text{Nombre de points} \end{cases}$$

Au regard de la formule de la rugosité RMS ci-dessus et du schéma de la Figure 58, la rugosité équivaut à l'écart type de la distribution des hauteurs autour de la valeur moyenne.

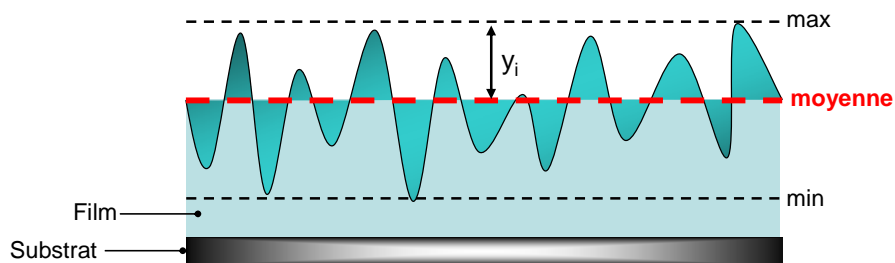


Figure 58 – Représentation de la rugosité (RMS) d'un revêtement

Les changements de valeur de la RMS, la hauteur moyenne et la hauteur maximale entre un échantillon d'or vierge et un échantillon de PNP d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur sont indiqués dans le Tableau 22.

Tableau 22 – Rugosité (RMS), hauteur moyenne et hauteur maximale mesurées pour une surface d'or vierge et un film de PNP

(nm)	Rugosité RMS	Hauteur moyenne	Hauteur maximale
Au vierge	4,71	14,28	29,25
PNP	7,71	29,61	56,40

D'après la définition proposée sur la rugosité RMS, nous pouvons dire que le film de PNP observé a une distribution des hauteurs (RMS) plus large que dans le cas de l'or vierge ($7,7 \text{ nm} > 4,7 \text{ nm}$) et une hauteur moyenne de $29,6 \text{ nm}$. En comparant cette valeur avec celle de l'or vierge ($14,3 \text{ nm}$), nous retrouvons bien que l'épaisseur du film de PNP est d'environ 10 à 15 nm . De plus, l'augmentation de la rugosité entre l'échantillon d'or vierge et de PNP confirme une croissance des films de PNP selon la représentation de gauche de la Figure 57 (pas d'effet nivelant).

IV.2.3.2. Observation d'un film de PBMA

Les images AFM d'un film de PBMA d'environ 30 nm d'épaisseur synthétisé par SEEP dans les conditions électrochimiques suivantes : $5 \text{ cycles} / E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ rendent compte de la morphologie « granuleuse » des revêtements de PBMA (Figure 59).

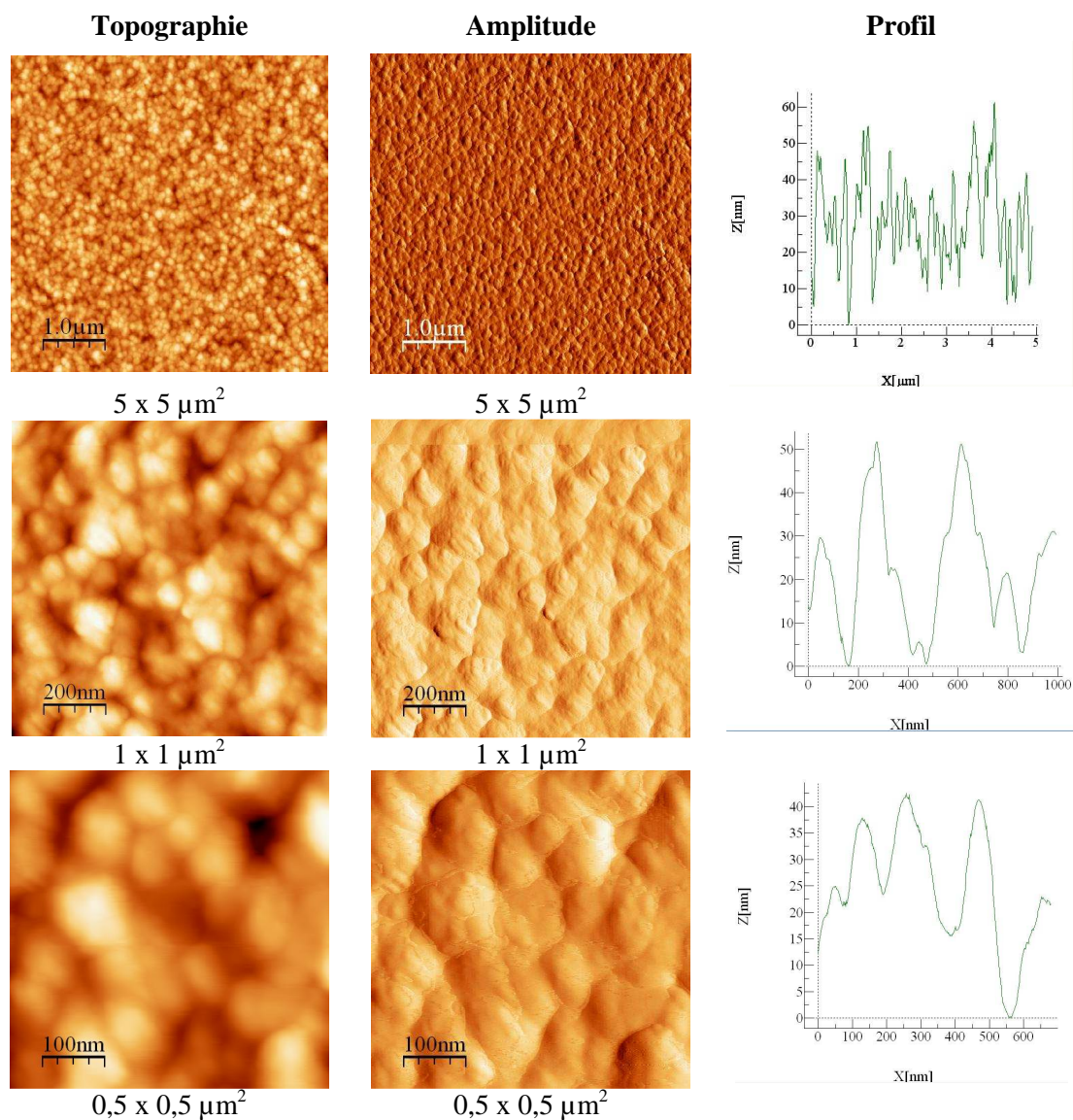


Figure 59 – Images AFM en mode tapping (topographie à gauche et amplitude au milieu) et profils (droite) d'un film de PBMA d'épaisseur $\approx 30 \text{ nm}$ ($5 \text{ cycles} / E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$)

Dans le Tableau 23 sont regroupées la rugosité (RMS), les hauteurs moyenne et maximale d'un film de PBMA mesurées sur des images de taille différente de la Figure 59. Les hauteurs moyennes relevées sur les images $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ ainsi que les profils sont en accord avec l'épaisseur moyenne du film estimée à l'aide de l'abaque intensité IR / épaisseur ($\approx 30 \text{ nm}$).

Tableau 23 – Rugosité (nm), hauteurs moyenne (nm) et maximale (nm) d'un film de PBMA de $\approx 30 \text{ nm}$ d'épaisseur

Échelle	Rugosité RMS	Hauteur moyenne	Hauteur maximale
$5 \times 5 \mu\text{m}^2$	11,58	51,33	102,44
$1 \times 1 \mu\text{m}^2$	10,37	37,41	69,95
$0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$	9,82	31,21	64,34

Ces images AFM affichent l'existence d'inhomogénéités et d'irrégularités (globules / trous) dans la morphologie des revêtements SEEP. D'après les profils présentés Figure 60, les « trous » observés font environ 50 à 100 nm de largeur et les « globules » mesurent de 100 à 200 nm de diamètre et 50 nm de hauteur.

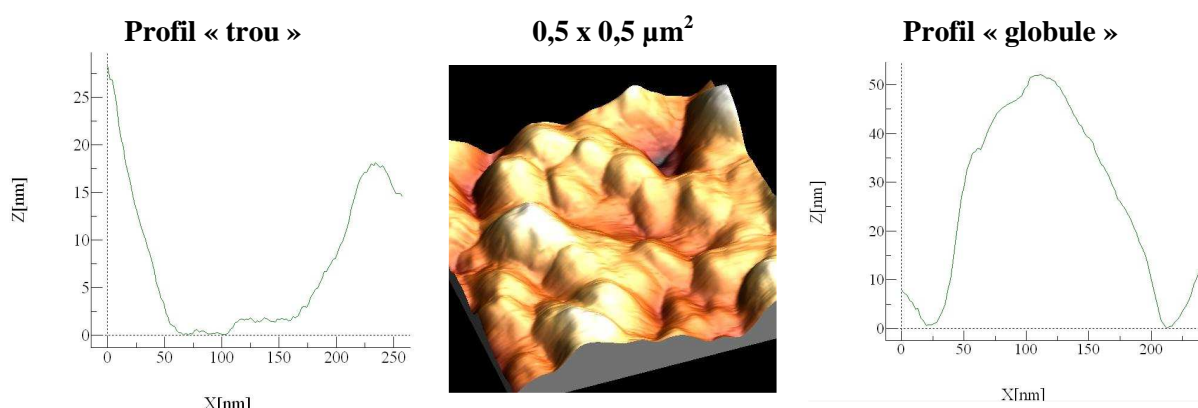


Figure 60 – Profils réalisés sur l'image AFM de « trou » (gauche) et de « globule » (droite) observé pour les films de PBMA de 30 nm et représentation 3D de l'image $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ d'un film de PBMA (centre)

Nous ne pouvons plus assimiler les globules observés sur les films de PBMA aux grains d'or du substrat car les tailles globules (200 nm) / grains d'or (80 nm) ne coïncident plus. De plus, la hauteur moyenne des grains d'or étant de 15 nm, nous pouvons imaginer qu'à des épaisseurs de revêtements supérieures à 15 nm, la morphologie des grains d'or est en partie gommée. Deux interprétations peuvent expliquer la morphologie globulaire du film de PBMA observé par AFM :

(i) La non-affinité des chaînes de PBMA avec le solvant de synthèse, l'eau. En effet, l'eau est un mauvais solvant du PBMA et les chaînes de polymère ont alors tendance à précipiter sur elles-mêmes et à s'agréger afin de limiter les interactions avec l'eau. Il en résulterait une structure « globulaire », en « champignons » de la morphologie des films de PBMA.

(ii) La production de dihydrogène moléculaire, et donc le dégagement gazeux engendré à la surface de l'électrode sur laquelle le film croit, peut être à l'origine de la morphologie rugueuse. Cette

hypothèse a déjà été évoquée par J.P Bell⁴ et d'autres équipes travaillant sur l'électropolymérisation cathodique de (méth)acrylates en milieu aqueux acide impliquant la production d'hydrogène moléculaire^{5,6}. Cette idée a été reprise plus récemment par Bünsow et *al.*⁷ pour expliquer la morphologie globulaire de ces films de PNIPAM obtenus par électropolymérisation dans l'eau en cyclant de 0 à -1,0 V/ECS.

L'hypothèse (i) semble la moins probable étant donné que les films observés sont secs. Il n'y a donc plus d'influence du solvant de synthèse sur les films secs. Toutefois, afin de déterminer les causes de cette morphologie globulaire des films de PBMA, nous avons observé par AFM un revêtement de poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) (PHEMA) synthétisé par SEEP dans l'eau, un bon solvant du polymère, en milieu homogène.

IV.2.3.3. Morphologie d'un film de PHEMA

En raison de la solubilité dans l'eau élevée du monomère (HEMA) et contrairement aux films de PBMA, la synthèse des films de PHEMA se fait en milieu aqueux homogène sans ajout de SDS dans le mélange réactionnel. En raison des groupements hydroxylés des chaînes latérales, les films de PHEMA sont plus hydrophiles que ceux de PBMA ce qui se traduit par des angles de contact de 50° à 60° pour le PHEMA contre 90° environ pour les films de PBMA. Dans ce cas, les chaînes greffées de PHEMA se retrouvent gonflées de solvant et se déplient pour maximiser les interactions favorables avec l'eau lors de la synthèse. Nous sommes donc en mesure de nous demander si la morphologie d'un film de PHEMA n'est pas différente de celle d'un film de PBMA.

Nous avons donc étudié par AFM la morphologie d'un film de PHEMA d'environ 35 nm d'épaisseur synthétisé par SEEP (HEMA 0,4 mol.L⁻¹ / NBD 2.10⁻³ mol.L⁻¹ / H₂SO₄ 0,01 M / 2 cycles / E_{éq} → -1,0 V).

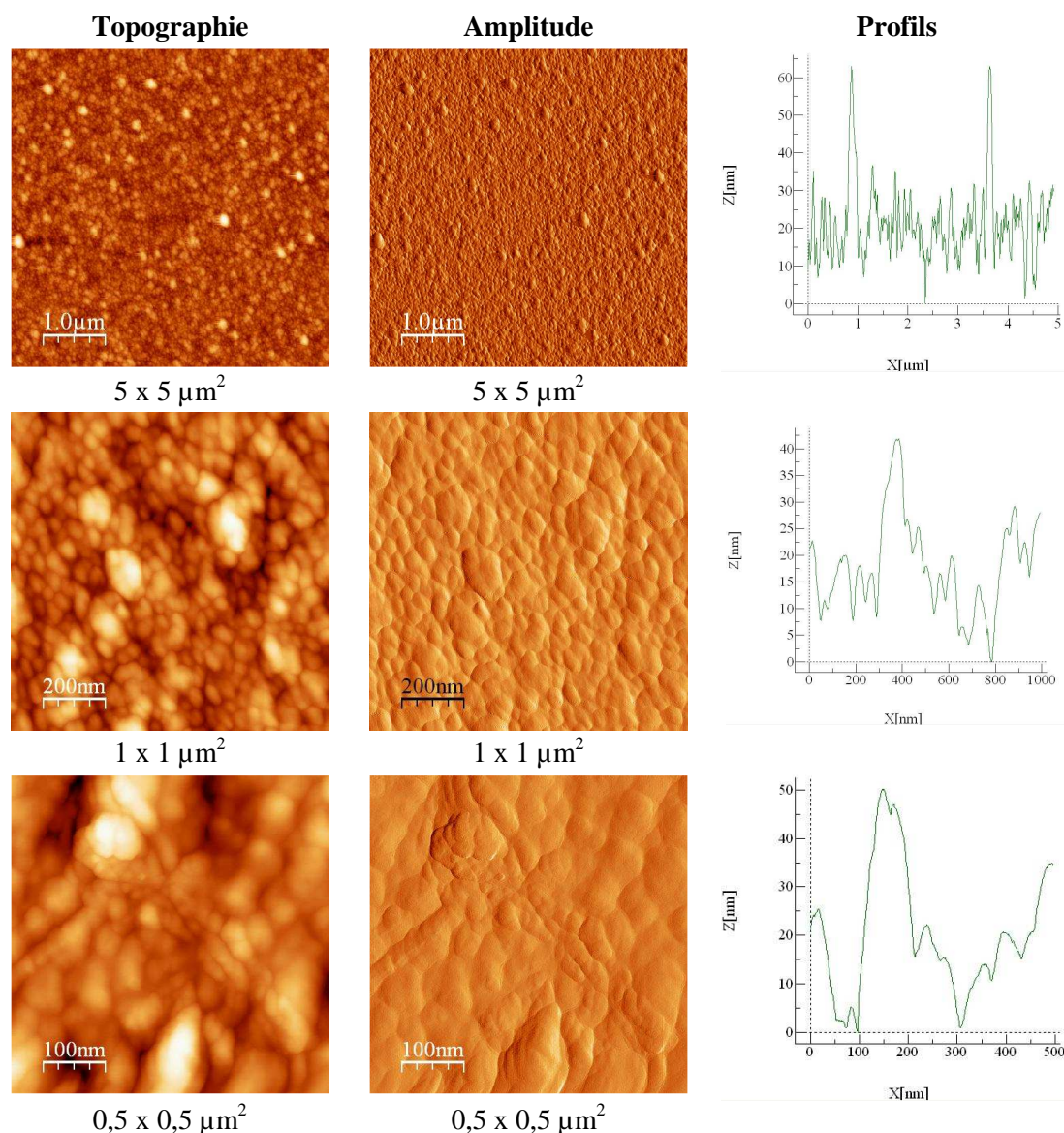


Figure 61 – Images AFM en mode tapping (topographie à gauche et amplitude au milieu) et profils (droite) d'un film de PHEMA (2 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V) d'environ 35 nm d'épaisseur

Contrairement à ce que nous attendions, les films de PHEMA, synthétisés dans un bon solvant du polymère (H_2O), ne sont pas moins rugueux que ceux de PBMA. Toutefois, cette observation ne remet pas en question l'interprétation (i) du paragraphe IV.2.3.2 puisque les images AFM montrées ici ont toutes été enregistrées sur des films secs. On peut donc imaginer que quelle que soit l'affinité du polymère pour le solvant, les morphologies des films (PBMA ou PHEMA) à l'état sec sont analogues. Pour valider cette hypothèse, il aurait fallu travailler en phase liquide dans l'eau afin d'apprécier le comportement des chaînes greffées en fonction du solvant.

IV.2.3.4. Morphologie d'un film de poly(acrylate de n-butyle) PBA

Pour terminer cette étude par AFM, nous avons observé la morphologie d'un film de PBA beaucoup plus épais que les deux précédents (environ 80 nm). Comme le BMA, l'acrylate de butyle

(BA) est un monomère hydrophobe mais dont la constante de vitesse de polymérisation est quarante fois plus élevée que celle du BMA⁸. De ce fait, nous verrons dans le chapitre V que l'utilisation du BA conduit à des revêtements beaucoup plus épais que ceux obtenus avec le BMA dans les mêmes conditions de synthèse (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$) en *miniémulsion*.

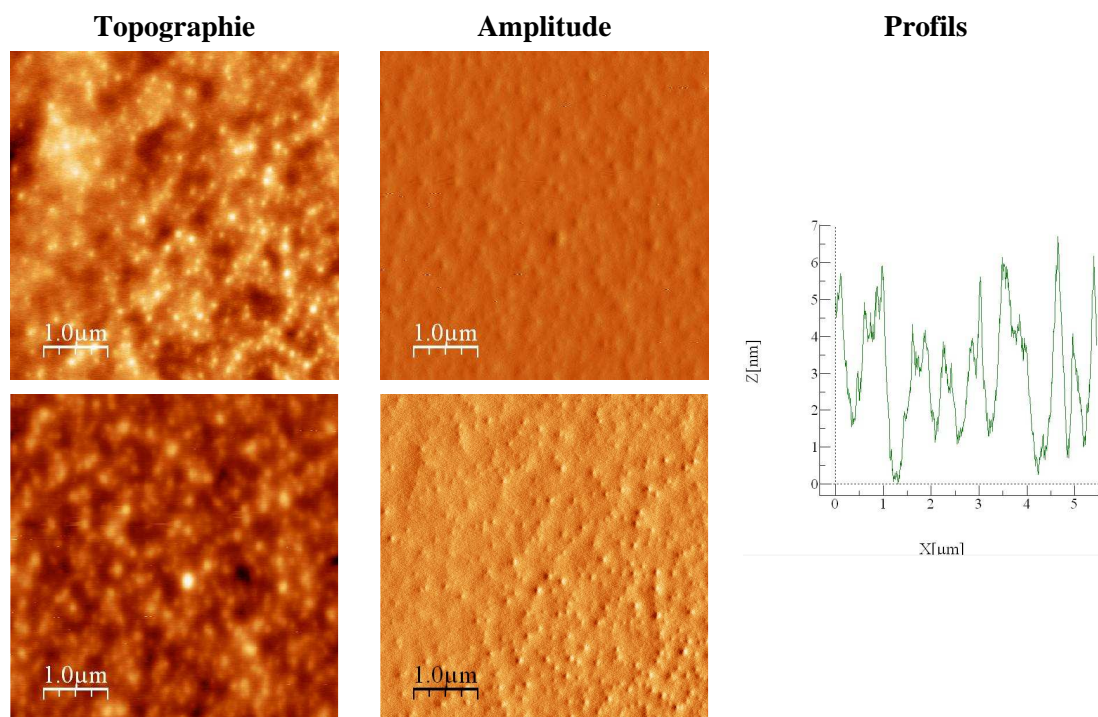


Figure 62 – Images AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) en mode tapping (topographie à gauche et amplitude au milieu) et profil (droite) d'un film de PBA $\approx 80 \text{ nm}$ d'épaisseur

Les images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (Figure 62) et $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (Figure 63) montrent des morphologies bien plus homogènes dans le cas d'un film de PBMA.

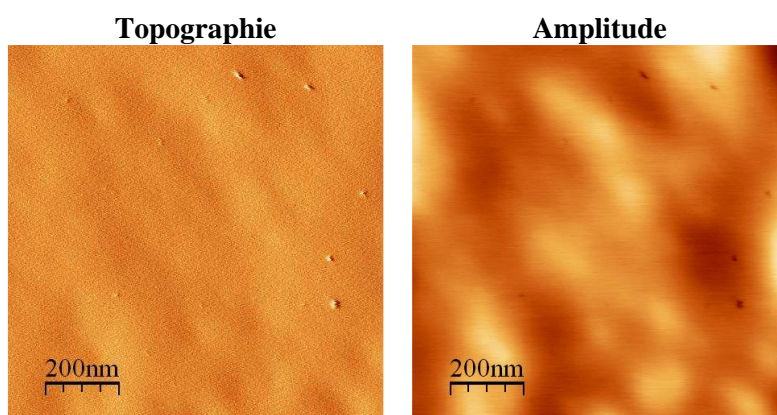


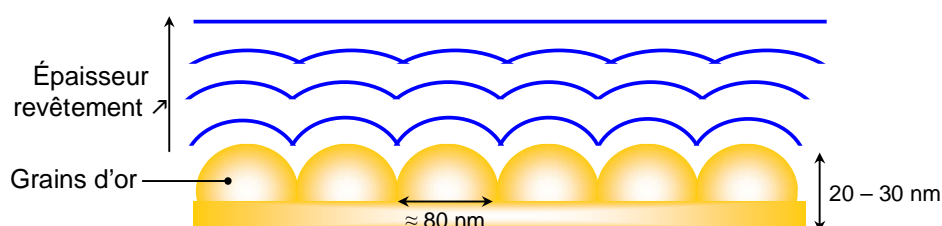
Figure 63 – Images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) en mode tapping d'un film de PBMA d'une centaine de nanomètres d'épaisseur ($\nu_{\text{C=O}}$ 30,75%)

Les valeurs de rugosité (RMS) présentées dans le Tableau 24 confirme la tendance observée sur les images : le revêtement de PBA (Tableau 24) est en moyenne 2 fois moins rugueux que celui de PBMA (Tableau 23).

Tableau 24 – Rugosité (nm), hauteur moyenne (nm) et maximale (nm) d'un film de PBA de ≈ 80 nm d'épaisseur

Échelle	Rugosité RMS	Hauteur moyenne	Hauteur maximale
$5 \times 5 \mu\text{m}^2$	5,07	15,87	53,97
$1 \times 1 \mu\text{m}^2$	4,58	16,82	30,46
$0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$	2,70	10,87	23,42

Cette fois-ci, la morphologie du film de PBA est totalement différente des deux précédentes observées pour le film de PBMA (30 nm) et le film de PHEMA (35 nm). Pourtant, s'agissant de trois films secs, les trois morphologies devraient donc être identiques puisqu'on ne considère pas l'influence du solvant de synthèse et de l'hydrophilicité des chaînes. Dans ce cas, le seul facteur qui diffère est l'épaisseur du film de PBA, deux à trois fois plus épais que ceux de PBMA et PHEMA. Cette constatation suggère fortement que ce paramètre joue un rôle important sur la morphologie et produit notamment un effet lissant. Ainsi, comme illustré sur la Figure 64, plus le film est épais, plus la morphologie initiale du substrat (grains d'or) est gommée, conduisant à un aspect plus filmogène des revêtements de PBA épais. Ces résultats montrent que la morphologie des films semble être liée à l'épaisseur de la couche greffée.

**Figure 64** – Représentation schématique de l'effet nivelant de l'épaisseur sur la morphologie des films

Nous pourrions également considérer l'effet de la température de transition vitreuse (T_g) des deux polymères (PBMA et PBA) sur la morphologie des films. La T_g du PBMA est environ égale à 20°C - 30°C alors que celle du PBA est égale à -54°C . Ceci signifie qu'à température ambiante, les chaînes de PBMA présente une plus faible mobilité relative. Les films de PBMA sont donc plus rigides que les films de PBA, qui, au contraire, sont plus souples puisque les chaînes sont capables de se déformer élastiquement sous l'action de l'agitation thermique. A température ambiante (20°C), les deux polymères présentent donc des comportements différents pouvant expliquer la morphologie des films de PBMA (rugueux) et de PBA (lisse). Cependant, comme nous l'avons constaté dans le chapitre II, les chaînes de polymère greffées par SEEP sont en réalité des oligomères de quelques unités et les principes physico-chimiques (température de transition vitreuse) généralement associés aux polymères ne peuvent être appliqués sans précautions.

IV.2.3.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons comparé *via* des images AFM, les morphologies de trois types de revêtements de nature (hydrophile / hydrophobe) et d'épaisseurs variables : PBMA (30 nm), PHEMA (35 nm) et PBA (80 nm) tous trois greffés par SEEP (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$). Les analyses (images $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et profils AFM) des trois revêtements (PBMA, PHEMA et PBA) sont récapitulées dans la Figure 65.

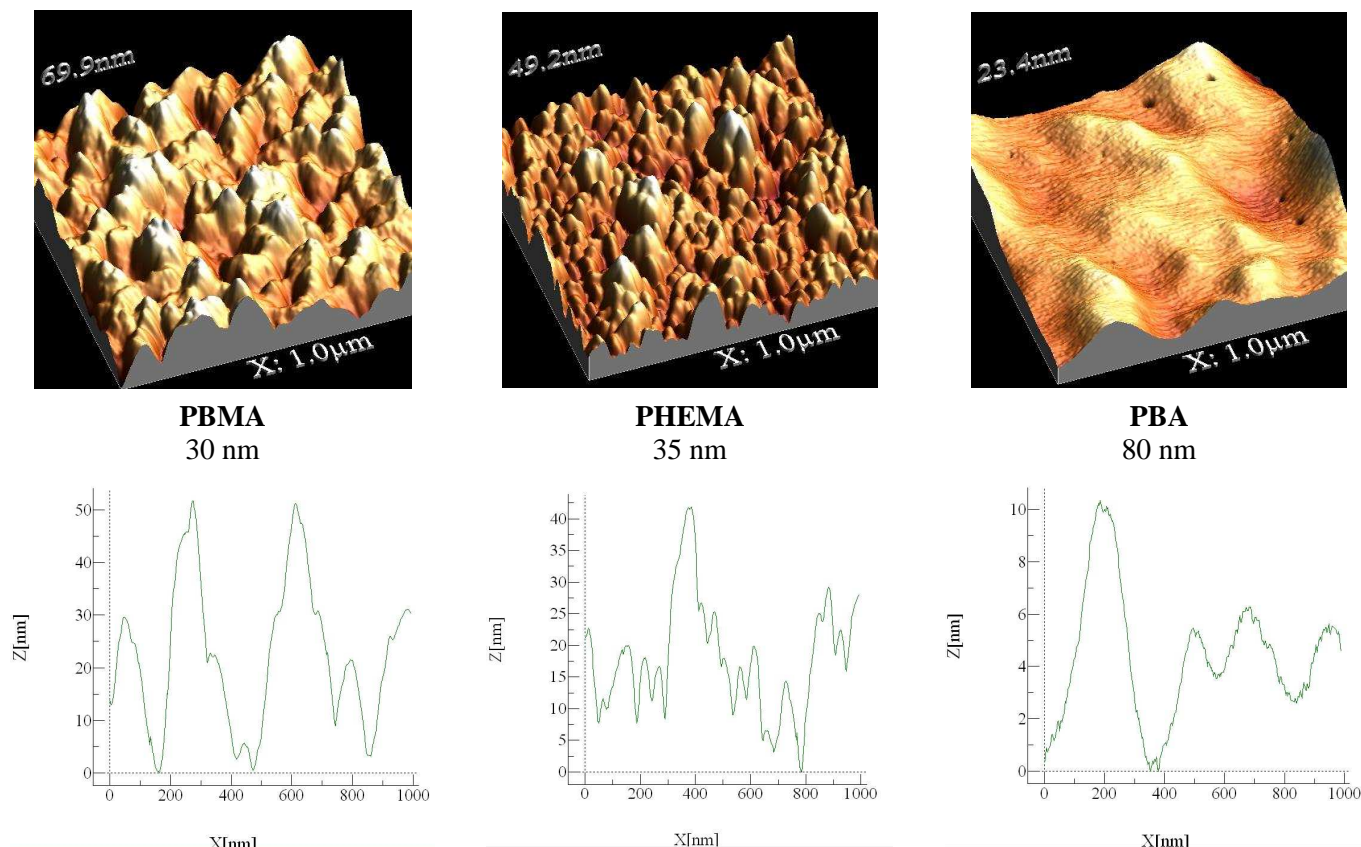


Figure 65 – Comparaison des morphologies d'un film de PBMA (gauche), de PBA (milieu) et de PHEMA (droite) synthétisés par SEEP à partir des images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) en représentation 3D et des profils

Nous avons constaté que les films de PBMA et PHEMA, d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur, présentent des morphologies analogues alors que le film de PBA, beaucoup plus épais, est bien plus homogène. Cette observation est confirmée par les valeurs de la rugosité (cf Tableau 25).

Tableau 25 – Comparaison de la rugosité (nm), hauteurs moyenne (nm) et maximale (nm) d'un échantillon d'or vierge, de PNP, de PBMA, de PHEMA et de PBA

$1 \times 1 \mu\text{m}^2$	Rugosité RMS	Hauteur moyenne	Hauteur maximale
Au vierge	4,71	14,28	29,25
PNP	7,71	29,61	56,40
PBMA	10,37	37,41	69,95
PHEMA	6,98	20,05	49,24
PBA	4,58	16,82	30,46

De la comparaison des morphologies des trois revêtements, aucune tendance ne se dégage clairement. Il est probable la morphologie des films greffés par SEEP résulte d'un ensemble de plusieurs facteurs :

- Affinité des chaînes de polymères greffées pour le solvant de synthèse (l'eau). Pour mieux apprécier l'influence de l'affinité des chaînes de polymère greffées avec le solvant, il aurait fallu recommencer ces observations AFM en milieu liquide (dans l'eau) ;
- Epaisseur des revêtements. Tant que celle-ci est du même ordre de grandeur que la hauteur des grains d'or (20 à 30 nm), elle reste insuffisante pour masquer la morphologie initiale du substrat. Au delà d'une certaine épaisseur limite (30 nm), il se produit un effet nivelant et lissant de la couche de polymère sur les grains d'or qui fait chuter la rugosité ;
- Température de transition vitreuse des polymères greffés. Les T_g des trois polymères greffés sont égales à -54°C pour le PBA, 20°C - 30°C pour le PBMA et 85°C pour le PHEMA. A température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$), les chaînes de PBA et de PHEMA sont respectivement dans des états mou et rigide. Toutefois, l'effet de la T_g doit être relativisé puisqu'il s'agit de chaînes d'oligomères ;
- Dégagement gazeux de dihydrogène produit à la cathode.

L'interprétation des morphologies observées par AFM nécessite donc des analyses plus approfondies à commencer par une étude comparative des revêtements hydrophile (PHEMA) / hydrophobe (PBMA) dans l'eau. Il serait, de plus, nécessaire de comparer des revêtements identiques (PBMA) mais d'épaisseur différente afin de mesurer réellement l'effet de ce paramètre sur la morphologie.

Après une vision microscopique de la structure des films *via* le *mapping* IRRAS et les images AFM, nous consacrons la partie à venir, à la mise en place détaillée d'une structure moléculaire plus fine des films obtenus par SEEP.

IV.3. STRUCTURE MOLECULAIRE

La compréhension du mécanisme de construction des films SEEP, objectif final de ce travail, ne pouvait être menée à bien sans déterminer la structure moléculaire des films de PBMA. Les résultats préliminaires des analyses spectroscopiques présentées dans le chapitre II reposent uniquement sur des constatations sans aucune interprétation, notamment en ce qui concerne la présence des groupements nitrophényles observés par spectroscopie IR, XPS et ToF-SIMS. Nous nous proposons, ici, d'approfondir ces résultats en déterminant une structure moléculaire détaillée des films de PBMA à l'aide d'outils spectroscopiques comme l'IR, l'XPS et au travers d'un profil de concentration ToF-SIMS. Cette première partie sera, notamment consacrée à l'identification et à la localisation de

groupements nitrophényles à l'intérieur d'un film de PBMA. A l'issue de cette partie, nous serons en mesure de présenter une structure précise des films obtenus par le procédé SEEP.

Dans une seconde partie, nous nous attarderons plus précisément sur l'analyse du signal XPS de l'azote, plus complexe que celui attendu en théorie. Cette étude sera ainsi achevée par la détermination précise de la nature des groupements azotés présents dans un film de PBMA.

IV.3.1. Structure moléculaire des films de PBMA

Les résultats préliminaires de spectroscopie IR du chapitre II révèlent la présence de bandes d'absorption ν_{NO_2} attribués à des groupements nitrophényles, très probablement issus de la réduction des sels de NBD. De même, en plus des signaux C1s et O1s du PBMA, le spectre XPS présente un signal à 400 eV correspondant à des atomes d'azote. Les films obtenus par SEEP n'étant pas purement composés de chaînes de PBMA, nous nous proposons maintenant de localiser la position de ces groupements nitrophényles et de déterminer l'enchaînement de ces groupements par rapport aux chaînes de PBMA *via* des analyses d'IR-ATR, d'XPS et un profil de concentrations par spectroscopie ToF-SIMS.

IV.3.1.1. Analyse par spectrométrie ToF-SIMS

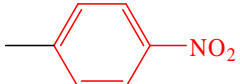
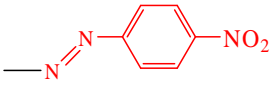
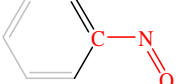
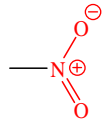

Il existe deux modes d'utilisation de la spectrométrie de masse d'émission d'ions secondaires par temps de vol : la spectroscopie de surface et les profils de concentration. Dans le premier cas, seuls les trois à quatre premiers nanomètres de profondeur du revêtement sont analysés alors qu'un profil de concentrations consiste à, simultanément, abraser et analyser toute la profondeur de l'épaisseur du film greffé. Dans cette dernière technique, simultanément à la spectroscopie de surface, un cratère aussi profond que l'épaisseur du film est creusé par abrasion ionique (conditions douces adaptées aux revêtements polymères). Ce sont ces deux techniques de ToF-SIMS appliquées à nos revêtements SEEP que nous détaillons maintenant.

a) Spectroscopie de surface

Si nous reprenons les résultats de la spectroscopie de surface ToF-SIMS du chapitre II (§ II.3.2.3), l'analyse a révélé la présence de fragments azotés récapitulés dans le Tableau 26. Les chaînes de PBMA ne possédant pas d'atome d'azote dans leur motif de répétition (uniquement C, O et H), ces fragments, dont la composition chimique a également été constatée en spectroscopie IR et XPS (cf chapitre II, § II.3.2), ont tous été attribués à des groupements nitrophényles, issus du sel de NBD. Il faut toutefois noter que la profondeur d'analyse de cette technique n'est que de quelques angströms⁹

(0,3 à 1 nm) et, sachant que l'épaisseur du film analysé ici est environ égale à 75 nm, seules les couches les plus superficielles de l'échantillon ont été analysées.

Tableau 26 – Fragments azotés collectés en ToF-SIMS pour des films de PBMA (5cycles / -1,0 V / SA)

m/z	Formule	Structure
122,0193	$C_6H_4NO_2$	
150,0181	$C_6H_4N_3O_2$	
41,9982	-CNO	
45,9917	-NO ₂	
136,0321	$C_7H_6NO_2$	

Cette spectroscopie nous renseigne donc sur la localisation de ces groupements nitrophényles (Φ -NO₂) à l'extrême surface du film. La première information recueillie ici est donc que les noyaux nitrophényles, contenus dans un revêtement de PBMA obtenu par SEEP, sont, au moins, présents en surface du revêtement.

De plus, cette analyse nous apprend l'existence de groupement azo ($C_6H_4N_3O_2$) dont nous reparlerons plus longuement dans le paragraphe IV.3.2.

b) Profil de concentrations par spectroscopie ToF-SIMS

Un profil de concentrations a permis de déterminer la composition chimique d'un film SEEP dans toute son épaisseur, couche par couche et non plus uniquement à l'extrême surface du revêtement. Pour cela, une abrasion ionique douce (ions Cs⁺, 500 V, 60 nA), permet de creuser progressivement un cratère de 500 x 500 μm². Simultanément, l'extrême surface de l'échantillon ainsi creusée est analysée sur une surface de 150 x 150 μm² par bombardement d'ions primaires ions Au₃⁺ (25 keV) afin de collecter les fragments ionisés issus du cratère. On peut ainsi suivre l'évolution de l'intensité d'un fragment ionisé en particulier, et donc de sa concentration dans le film, tout au long de l'épaisseur du revêtement.

Sur le graphe de la Figure 66, l'intensité normalisée des fragments ionisés, issus du film greffé de PBMA, est tracée en fonction du temps d'abrasion, paramètre directement relié à l'épaisseur du film. En effet, plus le film est épais, plus le temps d'abrasion est élevé. Ainsi, connaissant la vitesse (0,095 nm.s⁻¹) et le temps d'abrasion (≈ 800 secondes), il est possible de remonter à l'épaisseur du

revêtement. Dans le cas de la Figure 66, le film de PBMA (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$) mesure 75 nm d'épaisseur. Le temps zéro correspond à l'extrême surface du revêtement et l'abrasion est terminée lorsque les signaux des fragments organiques tendent vers zéro et lorsque le signal du substrat (Au) est maximal.

Dans le Tableau 27, les groupements contenant un atome d'azote sont attribués aux groupements nitrophényles, comme vus dans le paragraphe précédent ; quant aux autres fragments composés uniquement d'atomes C, H et O, ils se rapportent aux chaînes de PBMA (unité de répétition $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$). La courbe grise retrace le profil du substrat d'or ($m/z = 196,9544$).

Tableau 27 – Attribution des fragments ionisés suivis dans le profil de concentration en ToF-SIMS

	Fragments	m/z	Attribution
—	C_2H	25,01	PBMA
—	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$	85,04	PBMA
—	CNO	42,00	nitrophényle
—	Au	196,95	Substrat

Pour des raisons de clarté, seul le suivi d'un fragment azoté des groupements nitrophényles (CNO; $m/z = 42,00$) et de deux fragments issus du PBMA (C_2H , $m/z = 25,01$; $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$, $m/z = 85,04$) sont représentés sur la Figure 66.

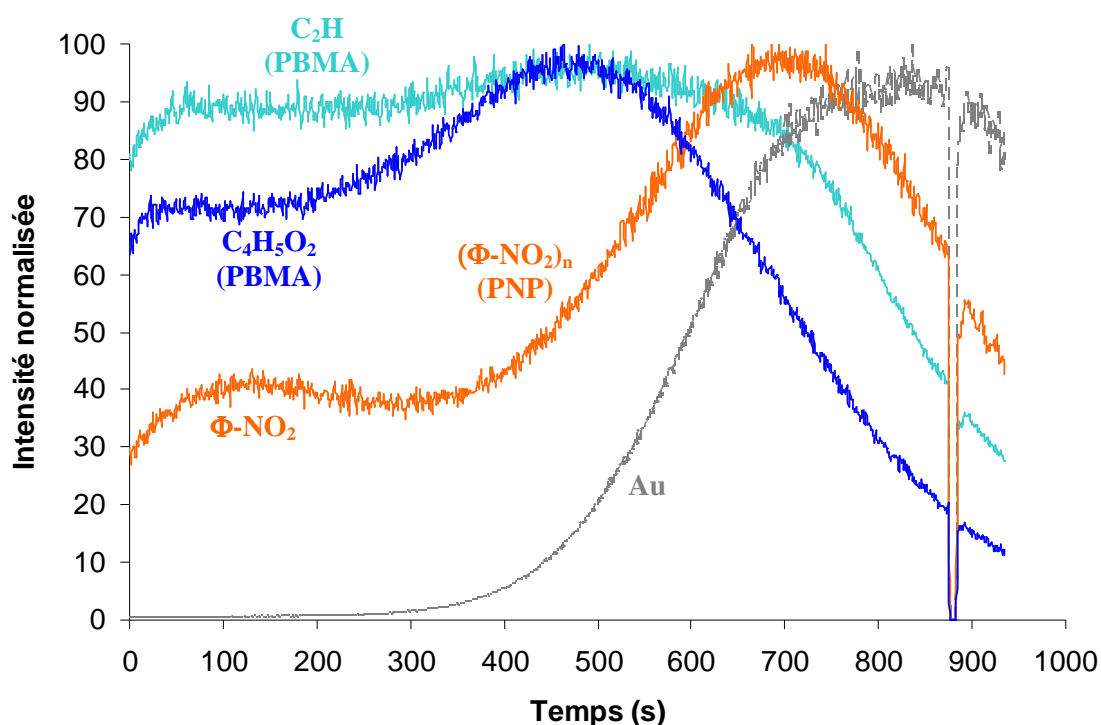


Figure 66 – Profil de concentrations ToF-SIMS de trois fragments négatifs d'un échantillon de PBMA (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$) de 75 nm

D'après le profil des concentrations, Figure 66, nous constatons que les courbes bleues des deux fragments de PBMA conservent une intensité élevée (70 – 90 %) pendant quasiment toute la durée de

l'abrasion exceptée à la fin où le signal tend à diminuer lorsque le substrat est atteint. Nous sommes donc bien dans la situation d'un film greffé composé majoritairement de chaînes de PBMA.

A l'inverse, les profils des groupements nitrophényles (courbe orange) démarre avec une intensité relativement faible (quelques %) pour augmenter progressivement suivant une pente quasi-identique à celle du profil de l'or (courbe grise). Si les groupements nitrophényles étaient uniquement localisés dans les couches superficielles des revêtements, comme observés en spectroscopie de surface, leur intensité devrait être maximale au début, puis diminuer brusquement au cours de l'abrasion pour disparaître et ne laisser que les signaux des fragments issus du PBMA. Leur profil ayant une allure totalement différente, cela signifie que les groupements nitrophényles ne sont pas uniquement localisés à la surface du revêtement. L'extraction des fragments azotés dès le début de l'abrasion conduit à une intensité de 30 % qui reste à peu près constante entre 0 et 400 s. Après ce palier d'intensité des groupements nitrophényles, l'élévation progressive de l'intensité des fragments azotés jusqu'à 90 % témoigne d'une concentration plus élevée en groupements nitrophényles dans la seconde moitié du film (400 à 800 s). A la fin de l'abrasion, lorsque les signaux des chaînes de PBMA décroissent dramatiquement et avant que le signal de l'or ne soit maximal, l'intensité du fragment CNO culmine.

Cette analyse en profil atteste que la présence de groupements nitrophényles ne se restreint pas à l'extrême surface du film et continue au-delà. L'interprétation du profil des concentrations démontre une répartition uniforme des groupements nitrophényles dans les chaînes de PBMA puis une concentration élevée à l'interface or / polymère.

Du fait de la présence de noyaux nitrophényles en quantité élevée à proximité de la surface métallique, nous sommes en mesure de supposer que les groupements nitrophényles forment un empilement compact à la surface du substrat, de la même façon que la réduction des sels de diazonium conduit à la construction de films de polyphénylène en milieu aqueux.

Par ailleurs, d'après le chapitre II, nous constatons que les conditions expérimentales requises pour une synthèse SEEP respectent les conditions de formation d'un film de polyaryle (sel de diazonium, milieu aqueux acide et courant cathodique) sur un substrat conducteur tel que l'or. En combinant cette constatation avec les résultats du profil de concentration ToF-SIMS, nous pouvons en déduire que les films de PBMA obtenus par SEEP possèdent, très vraisemblablement une sous-couche de polynitrophénylène (PNP) quasi pure issue de l'électroréduction du sel de nitrobenzène diazonium (NBD). La présence du monomère et du tensioactif n'est donc pas un obstacle à la construction des films de polyaryles qui se forment malgré la présence de ces espèces dans le procédé SEEP.

Par conséquent, à ce stade de l'étude, nous pouvons affirmer que les films de PBMA synthétisés par SEEP possèdent, dans la partie inférieure du film, une sous-couche de PNP (empilement de noyaux nitrophényles), a priori analogue à celle obtenue en l'absence de monomère et de tensioactif ;

puis, dans les deux tiers de l'épaisseur, des groupements nitrophényles dispersés dans les chaînes de PBMA. Nous reprendrons l'étude détaillée de cette sous-couche de PNP à l'aide de la spectroscopie XPS dans le paragraphe IV.3.2.

Les deux analyses de spectroscopie suivantes (IR et XPS) vont nous apporter une confirmation de la structure observée *via* le profil ToF-SIMS.

IV.3.1.2. Analyse par spectroscopie IR-ATR

Les spectres IR de deux échantillons sont comparés dans la Figure 67. Le premier échantillon est un film de PNP « pur » obtenu par électroréduction (5 cycles / -1.0 V / 10 mV.s⁻¹) à partir d'une solution acide (pH < 2) de NBD (0,0237 g; 2.10⁻³ mol.L⁻¹) seul, sans monomère, ni tensioactif. Le second échantillon est un film de PBMA synthétisé par SEEP, dans les conditions classiques définies dans les chapitres II et III (*miniémulsion* BMA et SDS contenant du NBD en présence d'acide sulfurique). La concentration en aryldiazonium est identique dans les deux cas (2.10⁻³ mol.L⁻¹).

Si nous focalisons notre attention sur les bandes d'absorption ν_{NO_2} (1530 et 1350 cm⁻¹) caractéristiques des groupements nitrophényles, de la Figure 67, la principale différence observée entre ces deux spectres IR, en dehors de l'apparition de la bande du carbonyle à 1729 cm⁻¹ dans le second échantillon (PBMA), est l'augmentation des intensités d'absorption des bandes ν_{NO_2} de l'espèce nitrophényle.

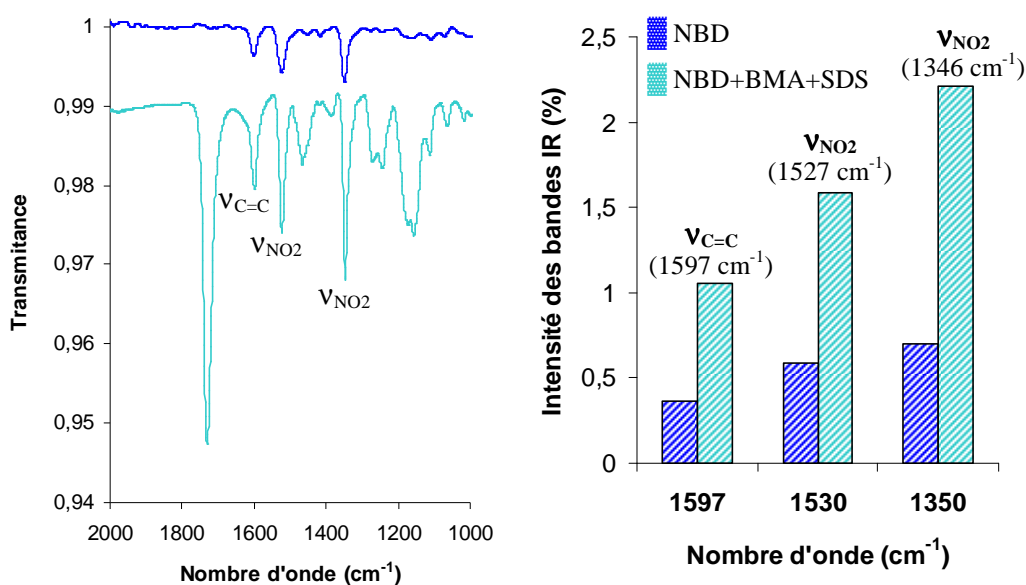


Figure 67 – Spectres IR (gauche) et intensité des trois bandes IR du nitrophényle (droite) selon la composition du mélange initial et donc selon le film résultant

D'après le Tableau 28, les intensités de la bande $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ et des deux bandes ν_{NO_2} attribuées aux groupements nitrophényles, sont multipliées par trois dans le second échantillon, réalisé en présence

de BMA. Par extrapolation, sachant qu'il y a quasi-linéarité entre l'intensité IR et la quantité de matière ou épaisseur (cf chapitre II, § II.3.3.2), nous en déduisons que la quantité de nitrophényles augmente d'un facteur trois en présence des chaînes de PBMA.

Tableau 28 – Intensité des bandes IR des groupements nitrophényles selon le film synthétisé : PNP ou PBMA (+ PNP)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité des bandes IR (%)	
		NBD	NBD, BMA, SDS
		H ₂ SO ₄ 0,01 M	H ₂ SO ₄ 0,01 M
1597	$\nu_{C=C}$	0,36	1,05
1522	$\nu_{NO_2}^{asym}$	0,59	1,59
1346	$\nu_{NO_2}^{sym}$	0,70	2,21

Deux hypothèses, illustrées dans la Figure 68, sont émises afin de comprendre l'effet de la présence de BMA (donc des chaînes de PBMA) sur l'intensité des bandes IR des groupements nitrophényles.

(i) La sous-couche de PNP est trois fois plus épaisse en présence de BMA et la concentration en groupements nitrophényles est donc multipliée par trois. Cette hypothèse suppose alors que la croissance des couches de PNP est favorisée par la présence de BMA ce qui signifierait que le mécanisme de construction des films de polyaryles serait influencé par les macroradicaux de PBMA, présents dans la synthèse du second échantillon.

Cependant, au regard des résultats issus du profil de concentrations ToF-SIMS, nous savons que dans un film de PBMA synthétisé par SEEP, les groupements nitrophényles sont présents dans les couches superficielles du revêtement, en plus de la sous-couche de PNP ce qui nous amène à privilégier alors la seconde hypothèse :

(ii) Les noyaux nitrophényles ne contribuent pas uniquement à former la sous-couche de PNP mais interviennent aussi dans les couches supérieures du film.

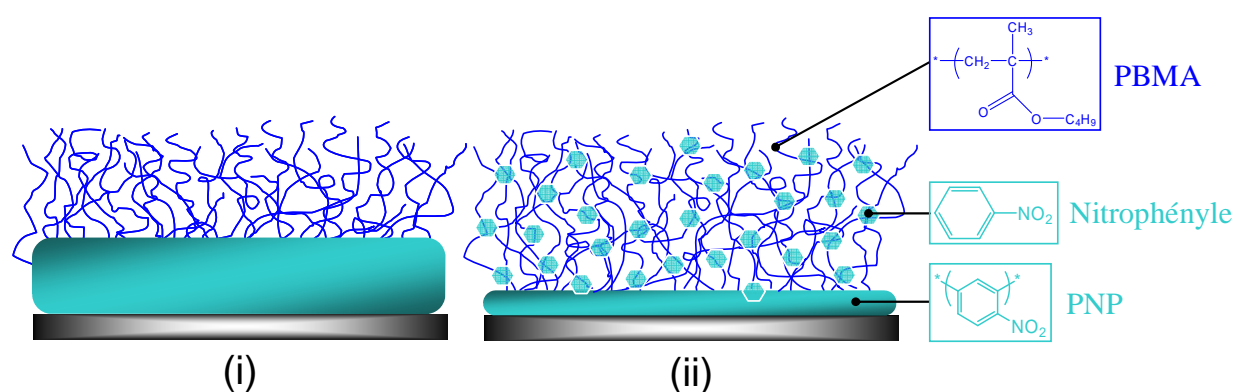


Figure 68 – Représentation schématique des deux hypothèses (i) Sous-couche de PNP (■) trois fois plus épaisse et (ii) présence de groupements nitrophényles (●) dans les chaînes de PBMA

La première hypothèse semble la moins probable car l'électroréduction du NBD et le greffage du film de PNP ne devraient pas être influencés par quelques espèces neutres dans la solution. En effet, le mécanisme de greffage des sels de diazonium et de formation des films de polyphénylène ne laisse

aucunement sous-entendre une telle éventualité. Par conséquent, l'hypothèse la plus probable, confortée par les résultats de ToF-SIMS, est de supposer que les groupements nitrophényles, en plus d'être concentrés à l'interface dans la couche de PNP, sont incorporés et dispersés ponctuellement tout au long du film, au milieu des chaînes de PBMA comme le montre la Figure 68 (ii).

Si la réalité est telle que la seconde hypothèse la décrit, autrement dit, si les groupements nitrophényles sont connectés aux chaînes de PBMA, il devrait donc y avoir une corrélation entre la quantité de groupements nitro (des nitrophényles) et la quantité de groupement carbonyle (des chaînes de PBMA). Comme il a été évoqué en début de ce chapitre (§ IV.2.1), l'épaisseur des films dépend du nombre de cycles électrochimiques appliqués lors d'une synthèse SEEP (entre 1 et 5).

Prenons cinq échantillons de PBMA d'épaisseur croissante (nombre de cycles électrochimiques croissant, 1 à 5) et reportons l'intensité de la bande ν_{NO_2} à 1347 cm^{-1} des spectres IR de ces cinq échantillons dans la Figure 69. Non seulement nous retrouvons l'écart des intensités de la bande ν_{NO_2} entre un échantillon de PNP « pur » et un échantillon de PBMA ; mais en plus, nous constatons que l'intensité de la bande ν_{NO_2} augmente régulièrement avec l'épaisseur des films de PBMA (qui elle-même augmente avec le nombre de cycles). Ceci signifie que plus la quantité de PBMA est importante, plus le nombre de groupements nitrophényles dans la structure augmente.

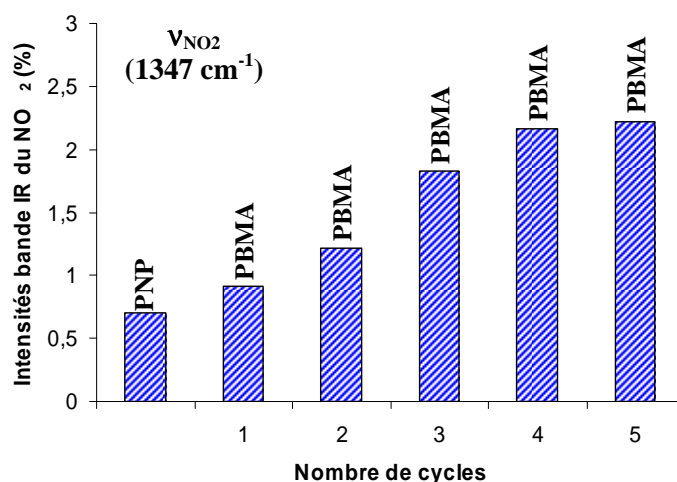


Figure 69 – Intensité de la bande IR ν_{NO_2} (1347 cm^{-1}) dans un film de PNP « pur » et dans des films de PBMA d'épaisseur croissante en fonction du nombre de cycles électrochimiques lors de la synthèse

Cette tendance est confirmée par la Figure 70, complément de la Figure 69. En plus de l'intensité de la bande ν_{NO_2} , le graphe reporte les variations de l'intensité de la bande $\nu_{\text{C=O}}$, caractéristique des chaînes de PBMA ainsi que le rapport des intensités des bandes $\nu_{\text{C=O}}$ et ν_{NO_2} , noté $\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{NO}_2}$, en fonction du nombre de cycles électrochimiques (1 à 10). L'information supplémentaire apportée par la figure est l'évolution du rapport $\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{NO}_2}$, qui reste quasi-constant quelle que soit l'épaisseur du revêtement. La constance du rapport $\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{NO}_2}$ ($4,0 \pm 0,9$) indique que les quantités des deux espèces (chaînes de PBMA et groupements nitrophényles) augmentent de façon concomitante.

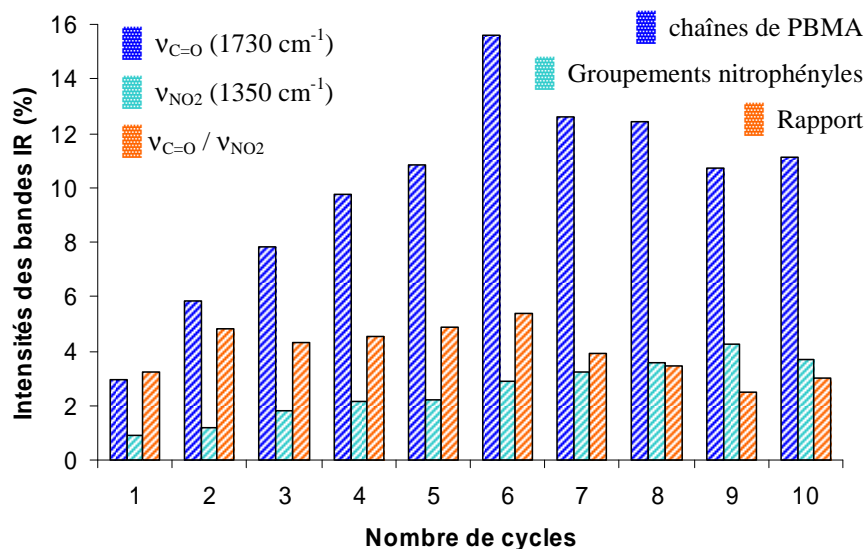


Figure 70 – Intensité des bandes IR de $\nu_{C=O}$ à 1730 cm^{-1} , ν_{NO_2} à 1350 cm^{-1} et du rapport des intensités $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ dans un film de PBMA en fonction du nombre de cycles électrochimiques

Cette observation rejoint bien l'interprétation précédente selon laquelle les groupements nitrophényles sont dispersés dans les chaînes de PBMA. Nous pouvons également en déduire qu'ils sont étroitement liés aux chaînes de PBMA puisque leur quantité augmente avec celle des chaînes de PBMA comme illustré sur la Figure 71 d'où un rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ constant quelle que soit l'épaisseur (Figure 70).

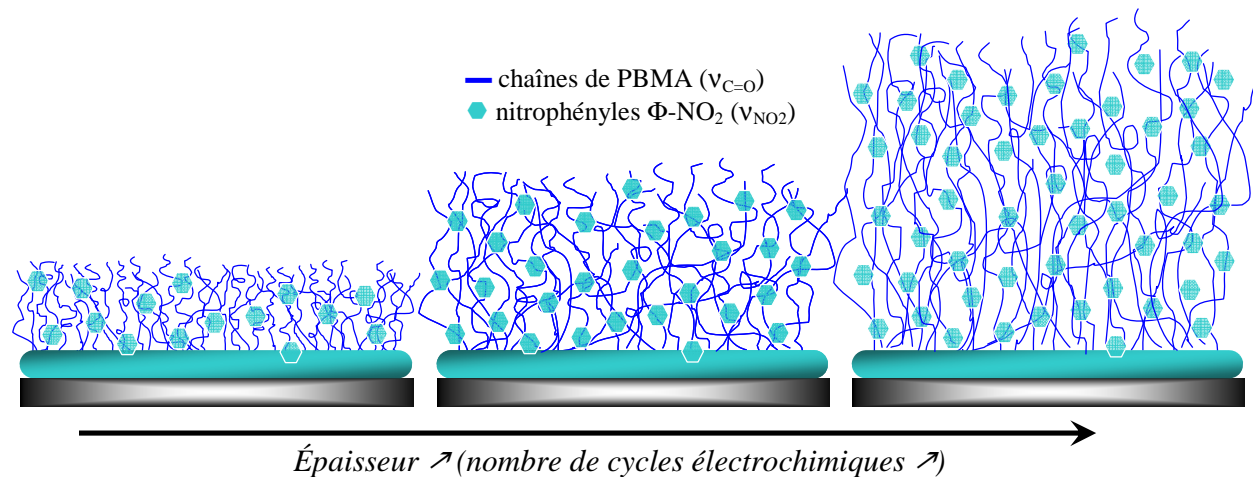


Figure 71 – Représentation de films de PBMA de plus en plus épais (selon le nombre de cycles électrochimiques) avec un rapport PBMA / $\Phi\text{-NO}_2$ constant

IV.3.1.3. Analyse par spectroscopie XPS

La profondeur d'analyse en spectroscopie XPS dans un échantillon organique isolant (film de polymère) est égale à trois fois le libre parcours moyen des électrons émis (λ)¹⁰. Le libre parcours moyen des électrons étant la distance parcourue par un électron émis du film avant de subir un choc inélastique et de voir son énergie cinétique modifiée. Whitesides et *al.*¹¹ l'ont définie comme étant

égale à 4,2 nm dans une monocouche de carbone. En considérant que λ est du même ordre de grandeur dans un échantillon polymère, les électrons émis au-delà de 10 à 15 nm subissent des collisions qui modifient leur énergie cinétique avant de rencontrer le détecteur. La profondeur d'analyse en XPS pour un échantillon isolant est donc limitée à 15 nm maximum. Par conséquent, un film d'épaisseur supérieure à 15 nm n'est pas analysé dans toute sa profondeur (Figure 72) et les pics de l'or, sont théoriquement absents du spectre XPS global de ces films puisque le substrat se situe à une profondeur supérieure à 15 nm. Dans ces cas là, les signaux correspondants à la sous-couche de PNP, trop profonde, ne sont également pas observés. Contrairement à l'analyse XPS du chapitre II qui concernait un film fin de PBMA (< 15 nm), nous étudions ici, un film de 50 nm d'épaisseur environ afin d'exclure toute contribution de l'azote contenu dans la sous-couche de PNP.

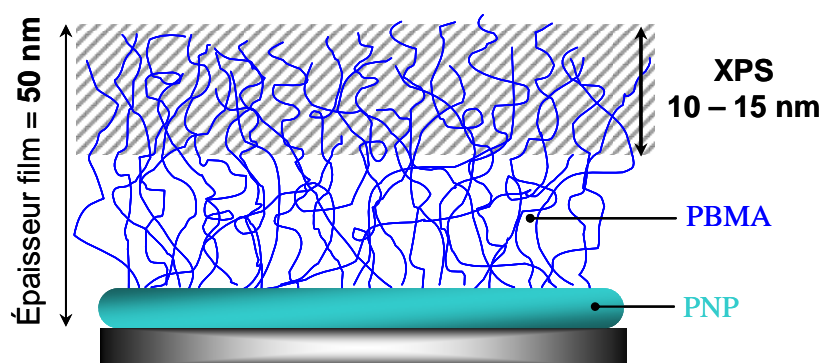


Figure 72 – Zone analysée en XPS (profondeur d'échappement des photoélectrons 10 – 15 nm) pour un film de PBMA de 50 nm d'épaisseur

Le spectre global de la Figure 73 confirme la disparition des pics de l'or, Au4f 5/2 et Au4f 7/2.

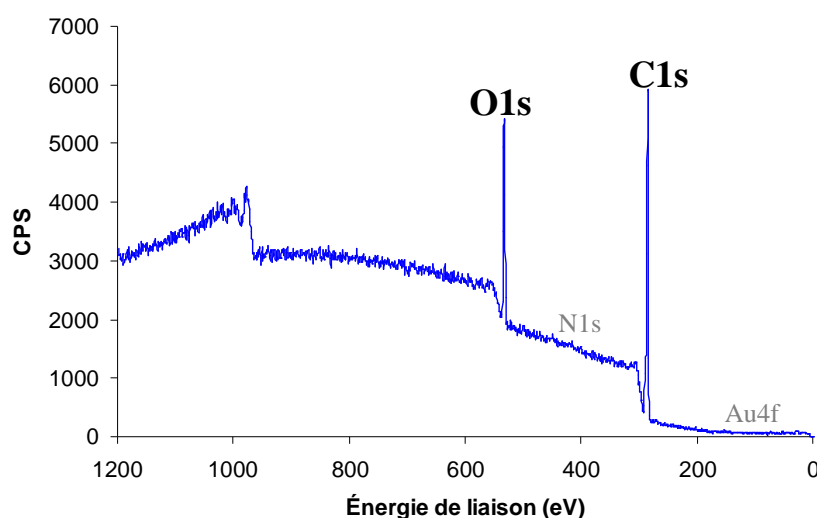


Figure 73 – Spectre XPS global d'un film de PBMA de 50 nm

A première vue, le spectre global de la Figure 73 ne révèle aucune trace d'azote. Cependant, l'accumulation de 50 scans, dans la région de N1s, dévoile la présence d'un faible signal à 400 eV et

406 eV (Figure 74). Comme la détection des groupements azotés de la sous-couche de PNP, trop profonde, est exclue, il ne peut s'agir alors que de l'azote contenu dans les groupements nitrophényles répartis ponctuellement entre les chaînes de PBMA dans les couches supérieures du film.

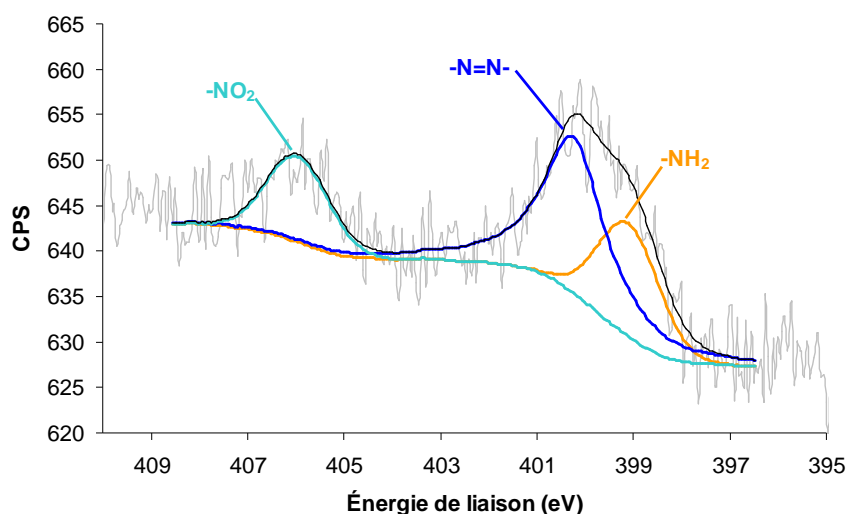


Figure 74 – Spectre XPS de N1s d'un film de PBMA de 50 nm

Cette analyse XPS est donc en parfait accord avec les conclusions précédentes, tirées de la spectroscopie IR et ToF-SIMS. Une analyse détaillée du signal XPS de N1s, plus compliqué que celui attendu (NO_2 seul) est prévue dans le paragraphe IV.3.2.1.

Afin de quantifier les contributions respectives de la sous-couche de PNP et des groupements nitrophényles indépendants, nous comparons dans la Figure 75, les spectres XPS N1s de trois films :

- Un film de PNP obtenu par électroréduction du sel de NBD en milieu acide (en supposant que la sous-couche contenue dans les films de PBMA est comparable, en épaisseur et en composition, aux films « purs » de PNP) ;
- Un film fin de PBMA obtenu par SEEP, d'épaisseur inférieure à 15 nm < profondeur d'analyse XPS (idem chapitre II)
- Un film épais de PBMA obtenu par SEEP, d'épaisseur environ égale à 50 nm > profondeur d'analyse XPS (idem Figure 74)

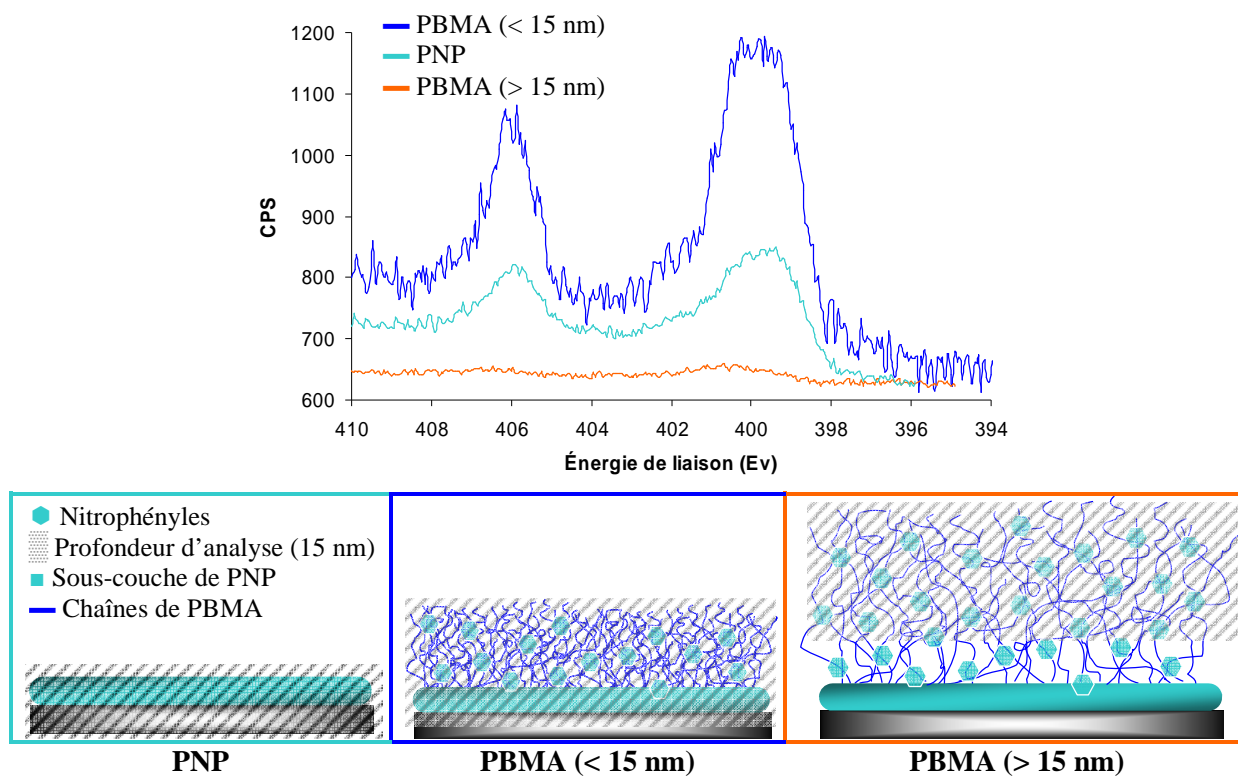


Figure 75 – Spectres XPS de N1s (haut) dans trois cas de figure (films de PNP, de PBMA fin et de PBMA épais) schématisés ci-dessus (bas)

La Figure 75 montre bien que lorsque la totalité de l'épaisseur du film est analysée, sous-couche de PNP plus groupements nitrophényles « libres », l'intensité du signal d'azote est maximale. En revanche, si on n'analyse qu'une des deux contributions au signal d'azote (couche de PNP ou groupements nitrophényles dans les couches superficielles), son intensité est plus faible. Une partie des groupements nitrophényles est concentrée dans la sous-couche de PNP et le reste est distribué aléatoirement entre les chaînes de PBMA.

IV.3.1.4. Conclusion

En conclusion de cette partie, les trois analyses convergent vers une même structure des films de PBMA synthétisés par SEEP. La répartition des groupements $\Phi\text{-NO}_2$ peut être interprétée de la manière suivante : une concentration élevée en nitrophényles, dans la zone interfaciale substrat/revêtement, liée à l'empilement de quelques motifs nitrophényles les uns sur les autres conduisant à la formation d'une sous-couche de PNP ; et une distribution éparse des groupements nitrophényles « libres » entremêlés ponctuellement au milieu des chaînes de polymère PBMA. La structure des films telle que décrite est représentée sur la Figure 76.

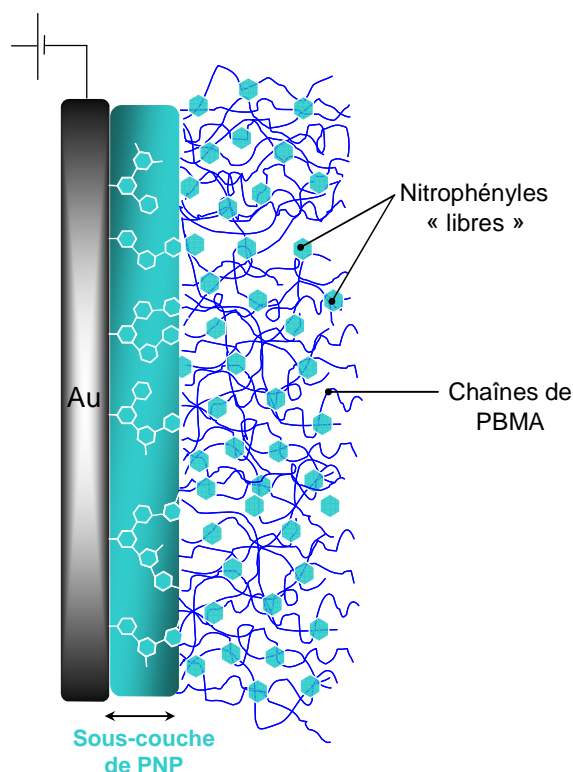


Figure 76 – Structure d'un film de PBMA déduite des analyses IR, XPS et ToF-SIMS avec la sous-couche d'accroche de PNP (■), les chaînes de PBMA (—) reliées par des nitrophényles (●)

Nous reviendrons plus en détail sur cette structure dans le dernier paragraphe du chapitre V consacré à la mise au point du mécanisme SEEP.

IV.3.2. Structure de la sous-couche de polynitrophénylène (PNP)

Nous venons de prouver la présence d'une sous-couche de PNP greffée à l'interface or/polymère dans les films obtenus par SEEP. Nous souhaitons maintenant étudier plus finement la structure moléculaire de cette sous-couche de PNP et plus particulièrement les groupements azotés qui la constituent à l'aide de la spectroscopie XPS. Suite aux analyses XPS du chapitre II et du paragraphe IV.3.1.3, nous avons remarqué que le signal XPS de l'azote était plus complexe que celui attendu dans le cas d'un sel de NBD comportant, initialement, uniquement un substituant NO_2 . Dans la partie qui suit, nous nous proposons donc de définir les groupements associés aux pics supplémentaires dans le signal XPS N1s et d'en déterminer l'origine.

Dans un souci de simplification, nous considérerons que la structure d'un film de PNP « pur » est comparable à celle d'une sous-couche de PNP contenue dans un film de PBMA synthétisé par SEEP.

IV.3.2.1. Attribution des pics du signal XPS de N1s

Notre étude se portera donc indifféremment sur le signal XPS N1s d'un film fin de PBMA ou sur celui d'un film de PNP « pur ». Cette approximation est soutenue par le fait que dans l'un ou l'autre des cas, les spectres XPS de l'azote sont quasi-identiques (Figure 77).

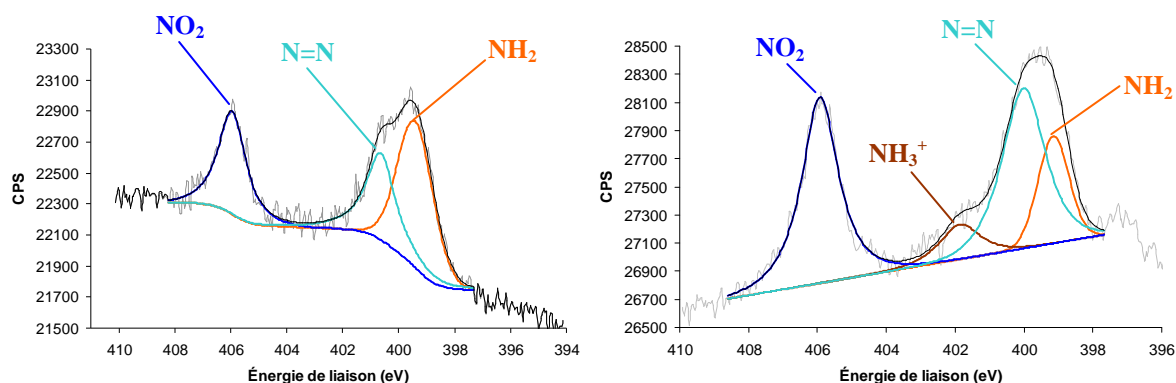


Figure 77 – Spectres XPS de N1s d'un film de PBMA synthétisé par SEEP (4 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$) (gauche) et d'un film de PNP (NBD / H_2SO_4 / 10 cycles / $-1,0 \text{ V}$) (droite)

En effet, que ce soit pour un film de PBMA synthétisé par SEEP ou pour un film de PNP « pur », les signaux XPS sont similaires et présentent un massif vers 400 eV, décomposable en deux pics, et un signal à 406 eV (cf Figure 77). Au vu des spectres XPS de la Figure 77 et compte tenu des largeurs à mi-hauteur de chacun des pics (cf Tableau 29), il ne fait aucun doute que le pic à 400 eV contient, en réalité deux composantes, l'une d'énergie supérieure à 400 eV et l'autre d'énergie inférieure à 400 eV. Les énergies de liaison associées aux spectres XPS N1s de la Figure 77 sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 29 – Énergie de liaison (BE) et largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics du spectre XPS N1s d'un film de PBMA et d'un film de PNP « pur »

PBMA		PNP	
BE (eV)	FWHM (eV)	BE (eV)	FWHM (eV)
399,41	1,55	399,15	1,09
400,64	1,25	400,01	1,51
-	-	401,86	1,41
405,95	1,19	405,92	1,27

Les différences énergétiques observées pour un même pic sont :

- (1) dues à la décomposition des pics *via* le logiciel de traitement Advantage^a ;
- (2) proches de la précision attendues sur les énergies de liaison en spectroscopie XPS (0,35 eV).

^a Dans le cas des revêtements isolants épais le neutraliseur de charges est activé pendant les acquisitions de spectres conduisant à un décalage des énergies. Il est alors nécessaire d'effectuer une calibration des énergies par rapport aux pics de l'or vierge.

a) Rappel bibliographique

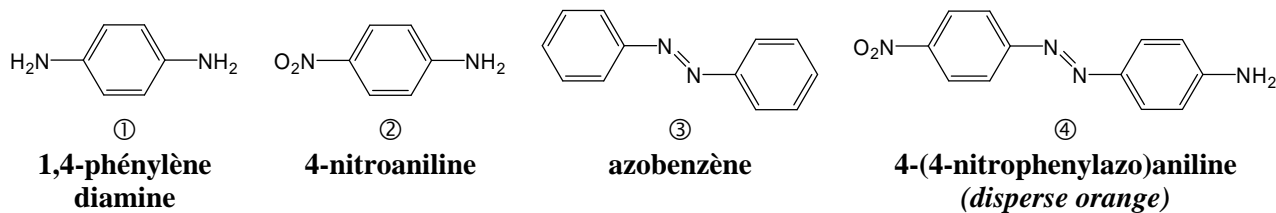
L'engouement mondial autour du greffage de sels de diazonium ayant débuté il y a plus de 15 ans¹², le mécanisme de formation et la structure moléculaire des films de polyaryles ont largement été décrits et étudiés dans la littérature par plusieurs équipes¹³⁻¹⁸. Dans la plupart des cas, les spectres XPS des polyaryles nitrés (issus de l'électroréduction des sels de NBD) reportés dans la littérature sont analogues aux spectres expérimentaux présentés Figure 77.

En 1992, Delamar, Savéant et *al.*¹² furent les premiers à entreprendre des travaux de recherche sur le greffage de sels de diazonium et plus particulièrement de groupements nitrophényles (à partir de NBD) sur du carbone vitreux mais ils ne précisent pas avoir observé, en spectroscopie XPS, de pic supplémentaire autre que celui à 406 eV qu'ils attribuèrent au groupement NO₂. Plus tard, Henry de Villeneuve, Pinson et Allongue associèrent également le pic à 406 eV au nitro et constatèrent l'existence d'un second pic XPS à 400,3 eV qu'ils attribuèrent à de la contamination de surface¹⁹. Par la suite, cette explication fut rapidement écartée et aujourd'hui encore, si l'interprétation du signal à 406 eV ne fait plus aucun doute (groupement nitro NO₂)^{1,18,20-26}, l'origine du signal XPS N1s vers 400 eV reste obscure^{2,22,27}. Contrairement à nos résultats expérimentaux, dans la plupart des articles cités précédemment, les auteurs ne détectent qu'un seul pic à 400 eV²⁸ dont l'attribution est partagée entre des groupements amines -NH₂, des ponts azo (-N=N-), ou encore à un mélange des deux sans décomposition²⁹. Toutefois la valeur de largeur à mi-hauteur (> 2 eV) mesurée pour le pic à 400 eV impose la décomposition du signal en deux pics de 1 à 1,5 eV de largeur (cf Tableau 29). Récemment, Downard³⁰ a consacré un article entier à l'étude XPS de la réduction électrochimique d'un film de nitrophényle greffé sur carbone. Elle reprend le débat autour de l'attribution du pic à 400 eV en récapitulant les différentes hypothèses (ponts azo et/ou amines).

Dans le cadre de notre étude, afin de lever l'ambiguïté sur le pic à 400 eV entre groupements azo et amines, notre souci a donc été d'attribuer et de déterminer l'origine de ces deux pics aux environs de 399 eV et 400 eV. Pour cela, nous avons étudié quatre molécules azotées commerciales, appelées par la suite molécules de référence, dans lesquelles l'azote est présent sous trois formes différentes suspectées d'être celles présentes dans les films de PNP : nitro, amine et azo.

b) Étude par spectroscopie XPS des molécules de référence

Après solubilisation des molécules de référence (Tableau 30) dans l'acétonitrile (solutions de 0,02 - 0,04 mol.L⁻¹), quelques gouttes de solution sont déposées sur quatre substrats d'or vierges. Après évaporation du solvant, les échantillons de films physisorbés sont analysés par XPS afin de déterminer exactement l'énergie de liaison de l'azote impliqué dans les groupements suivants : nitro (-NO₂), amine (-NH₂) et azo (-N=N-).

Tableau 30 – Molécules commerciales de référence aromatiques azotées étudiées par XPS (signal N1s)

Une rapide analyse de spectroscopie IR préalable permet de vérifier la composition chimique des films adsorbés. Les spectres IR des quatre films sont en accord avec les spectres IR des composés de départ à l'état solide (poudre). Les spectres IR des dépôts des composés ①, ② et ④ possèdent les deux bandes caractéristiques d'une amine primaire à 3494 et 3396 cm^{-1} et les bandes d'absorption du groupement nitro à 1530 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} sont présentes sur les spectres IR³¹ des composés ② et ④.

Dans un premier temps, la spectroscopie XPS^{10,32} permet d'accéder à une analyse élémentaire du revêtement c'est-à-dire aux proportions de chaque élément C, O, N,... présents dans l'échantillon *via* les aires des photopics, proportionnelles à leur fraction molaire. Dans un second temps, l'analyse XPS permet également de déterminer plus finement la nature des liaisons d'un élément avec un autre grâce aux déplacements chimiques. Lorsque plusieurs pics apparaissent pour un même élément, ceci signifie que l'atome est impliqué dans différentes liaisons avec d'autres atomes plus ou moins électronégatifs. Ainsi, si l'atome considéré est relié à un élément plus électronégatif que lui, son énergie de liaison est plus élevée. Les pics déplacés vers les hautes énergies correspondent à des formes « oxydées » de l'atome.

Les spectres XPS N1s des quatre molécules de référence sont comparés dans la Figure 78 et les énergies de liaison de l'azote déterminées par XPS sont collectées dans le Tableau 31. Ces données expérimentales sont complétées par le Tableau 32 qui rassemble les énergies de liaison de molécules azotées aromatiques trouvées dans la littérature.

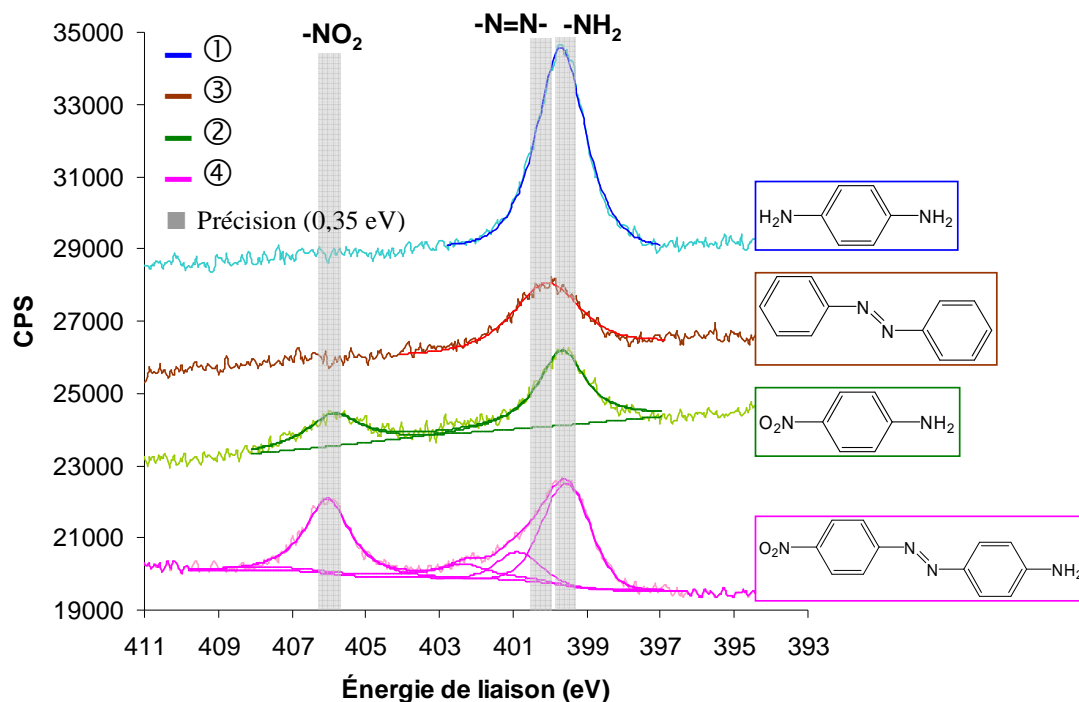


Figure 78 – Spectres XPS de N1s des 4 molécules de référence : — ① ; — ③ ; — ② ; — ④
 (■ précision sur les énergies de liaison 0,35 eV)

Il est important de rappeler que les valeurs des énergies de liaison mesurées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD, sont données avec une précision de 0,35 eV.

Tableau 31 – Analyse du spectre XPS de N1s des molécules de référence (données expérimentales)

Nom	Groupement	BE (eV)	FWHM (eV)	Aire normalisée	% atomique		
					exp.	théo.	
①	1,4-phénylène diamine	-NH ₂	399,70	1,59	5528	100	100
②	4-nitroaniline	-NH ₂	399,68	1,56	2584	66,6	50
		-NO ₂	405,85	1,80	1294	33,3	50
③	azobenzène	-N=N-	400,08	2,16	2265	100	100
④	Disperse orange	-NH ₂	399,55	1,59	2597	44	25
		-N=N-	400,85	1,42	642	11	50
		NIs	402,23	1,42	557	9,5	-
		-NO ₂	406,03	1,46	2076	35,5	25

Tableau 32 – Analyse du spectre XPS de N1s de molécules aromatiques azotées (données de la littérature)

Groupement	Nom	BE (eV)	Réf.
-NH ₂	4-nitroaniline	② 399,5	26
		399,7	33
-NO ₂	4-nitroaniline	② 405 – 406,7	26
		nitrobenzène	⑤ 405,9
-N=N-	azobenzène	③ 399,8	25
		400,3	33

D'après ces résultats XPS, nous pouvons affirmer que l'azote d'une amine primaire aromatique possède une énergie inférieure à 400 eV comprise entre 399,5 et 399,8 eV et que l'azote contenu dans un groupement azo possède une énergie légèrement supérieure à 400 eV autour de 400,05 eV. Les signaux d'un azote $-N=N-$ et d'un azote $-NH_2$ sont donc différenciables par XPS et séparés en énergie de liaison d'environ 0,3 eV à 0,6 eV. L'azote du NO_2 , quant à lui, est bien identifié à une énergie entre 405,8 et 406 eV.

Pour ce qui est du pic supplémentaire observé à 402 eV dans le spectre XPS du disperse orange, il peut s'agir d'une impureté contenue dans le produit commercial, pur à 99 %, sachant que la limite de détection en XPS est inférieure à 1 % atomique¹⁰.

La Figure 79 compile ces résultats et rassemble les valeurs des énergies, expérimentales et de la littérature, des pics contenus dans un signal XPS N1s des différentes molécules azotées de référence. Ce graphe illustre parfaitement la tendance des groupements amines et des groupements azo à présenter des énergies respectivement inférieure et supérieure à 400 eV. Concernant la référence bibliographique n°19 qui définit une énergie de liaison de 399,8 eV pour le signal de la liaison azo, il faut préciser que la largeur à mi-hauteur associée à ce pic est relativement élevée (1,9 eV). De même, la largeur expérimentale issue de notre analyse XPS sur l'azobenzène est de 2,2 eV.

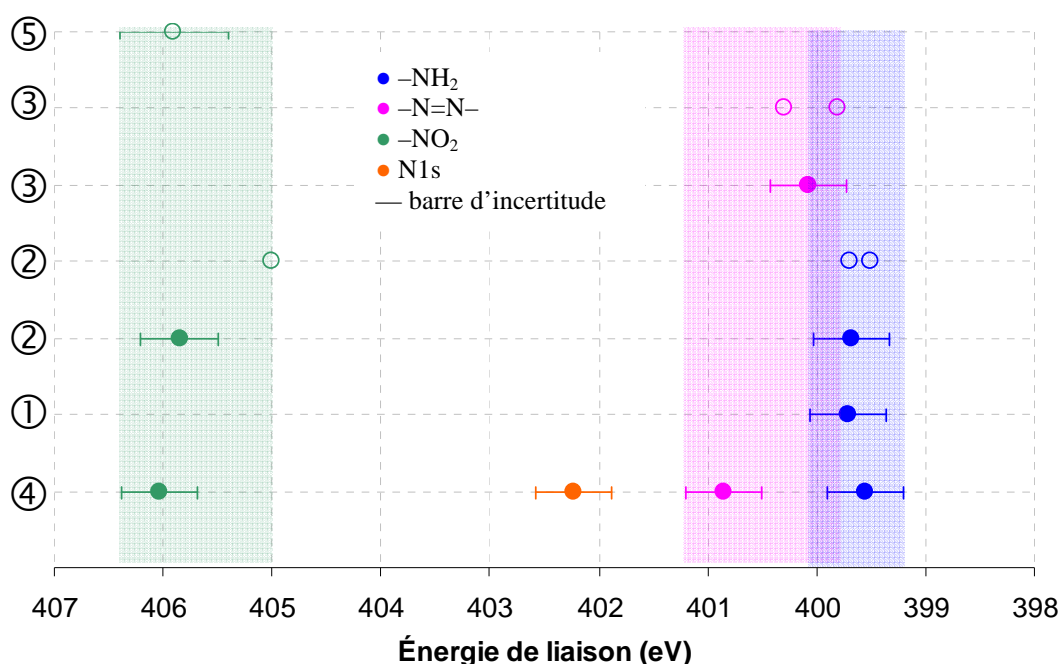


Figure 79 – Énergies de liaison et attributions des différents pics N1s des molécules de référence (valeurs expérimentales ● et de la littérature ○, précision de l'appareil XPS *Kratos Axis Ultra DLD* $\pm 0,35$ eV)

c) Conclusion : attribution des pics N1s observés expérimentalement

Si nous revenons sur les spectres XPS N1s expérimentaux de la Figure 77, les pics peuvent maintenant être attribués de la façon suivante :

- Groupement nitro $-\text{NO}_2$ à 405,9 eV (pour le PBMA) et 405,9 eV (pour le PNP)
- Groupement azo $-\text{N}=\text{N}-$ à 400,6 eV (PBMA) et 400,0 eV (PNP)
- Groupement amine primaire $-\text{NH}_2$ à 399,4 eV (PBMA) et 399,1 eV (PNP)

Nous reviendrons sur l'attribution du pic minoritaire à 401,8 eV de l'échantillon de PNP (Figure 77) dans la conclusion de cette partie (§ IV.3.2.3).

Ainsi, les films de PNP « purs » et la sous-couche de PNP des films SEEP possèdent des groupements $-\text{NO}_2$ ($\approx 405,9$ eV), des groupements $-\text{NH}_2$ (≈ 399 eV) et des groupements azo (≈ 400 eV). Contrairement à la littérature qui relate le plus souvent un seul pic à 400 eV, nous avons distingué deux pics à l'intérieur de celui-ci et déterminé leurs attributions respectives. Curieusement, bien que la sous-couche de PNP soit issue de la réduction des sels de nitrobenzene diazonium, comportant uniquement un groupement nitro et dépourvu de groupements amines et azo, le signal N1s ne se limite pas à un seul pic à 406 eV mais à un signal plus complexe, preuve de la présence de groupements amines $-\text{NH}_2$ et azo $-\text{N}=\text{N}-$ dans le revêtement. Ce constat surprenant est également valable pour les films de PNP « purs ».

Reste donc à comprendre la cause de la présence de ces groupements supplémentaires.

IV.3.2.2. Origine des groupements $-\text{NH}_2$ et $-\text{N}=\text{N}-$ dans une couche de PNP

a) Groupement amine $-\text{NH}_2$

- **Réduction électrochimique des NO_2 en NH_2 sous courant cathodique en milieu acide.**

De nombreux articles, portant sur l'électrogreffage de sels d'aryldiazonium nitrés, relatent la présence d'un pic XPS de NH_2 dans un film de PNP^{1,17,21,28,34,35}. Les auteurs expliquent la présence de $-\text{NH}_2$ par la réduction électrochimique des groupements nitro $-\text{NO}_2$ dans l'eau³⁶ en milieu protique. En effet, les groupements nitro sont connus pour se réduire en présence de protons et d'électrons selon le schéma réactionnel suivant (Schéma 3) :

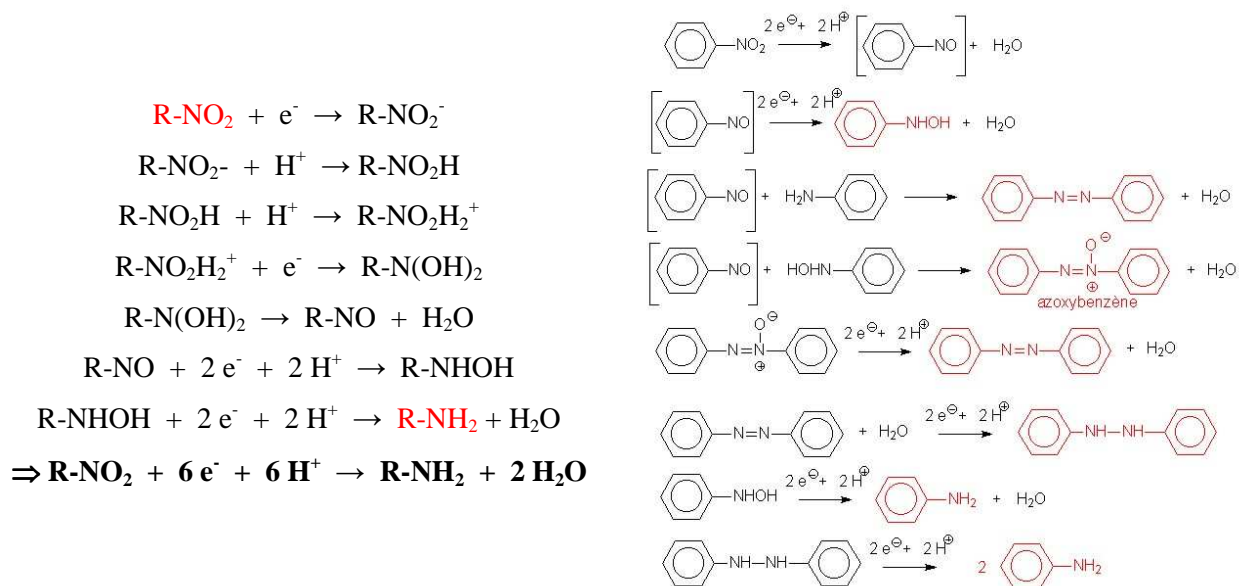


Schéma 3 – Réaction de réduction des groupements nitro $-\text{NO}_2$ en amines $-\text{NH}_2$ en milieu acide

Les conditions expérimentales rencontrées dans le procédé SEEP, milieu acide (H_2SO_4 0,01 M) et courant cathodique, autorisent donc cette réaction. La réduction d'une partie des NO_2 (du NBD ou du PNP) conduirait ainsi à la formation d'espèces amines entraînant l'apparition d'un signal XPS à 399,5 eV. La coexistence des signaux NO_2 et NH_2 en XPS serait due au fait que seuls les groupements nitro situés à proximité de la surface, et donc des électrons, subiraient cette réduction puisque seules des molécules au contact, de la cathode peuvent être réduites.

Avant de valider cette hypothèse dans le cas de SEEP, une étude bibliographique plus approfondie des conditions requises pour observer ce phénomène s'impose. Dans un second temps nous vérifierons si ces conditions sont remplies dans le procédé SEEP.

La réduction électrochimique des NO_2 en NH_2 a été observée par Delamar et *al.*³⁷ en 1997 dans deux situations :

(1) Après l'électrogreffage du sel de NBD dans $\text{ACN}/\text{NBu}_4\text{BF}_4$ sur fibres de carbone, les NO_2 sont réduits par voie électrochimique en milieu protique (10 % vol $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$). Les auteurs observent, sur les voltampérogrammes, une vague de réduction à $-0,75 \text{ V} / \text{ECS}$ ³⁷ et à $-1,0 \text{ V} / \text{ECS}$ correspondant à la réduction (à six électrons) des nitro en amines³⁸.

(2) Dans un second temps, l'électrogreffage est directement réalisé dans un milieu acide³⁷ (H_2SO_4 0,1 M). Dans ces conditions, le potentiel de réduction des NO_2 est mesuré à $-0,5 \text{ V} / \text{ECS}$ ³⁷.

Dernièrement, Alison Downard³⁰ a retrouvé un résultat similaire. De même que Delamar, dans un premier temps, l'électroréduction des sels de NBD sur carbone vitreux en milieu organique ($\text{ACN}/\text{NBu}_4\text{BF}_4$) conduit au greffage de groupements nitrophényles qui sont ensuite réduits par électrochimie dans H_2SO_4 0,25 M. La vague de réduction à six électrons apparaît à $-0,6 \text{ eV} / \text{ECS}$. Elle précise également que le potentiel du pic de réduction des NO_2 dépend du milieu et se déplace vers des potentiels plus positifs lorsque la concentration en H^+ augmente, signifiant que plus le milieu est acide,

plus cette réaction est facilitée (la valeur du potentiel redox d'une espèce est étroitement liée au pH de la solution).

Bien que les conditions expérimentales du procédé SEEP (H_2SO_4 0,01 M et $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V) soient proches de celles étudiées par Delamar et Downard, aucun des voltampérogrammes enregistrés lors des synthèses SEEP en milieu acide ne présente cette vague de réduction vers -0,5 V – -0,6 V. Contrairement à Delamar et Downard, seul le pic de réduction du sel de NBD à 0,2 V apparaît sur les courbes. Comme l'a précisé Downard, il se peut que la concentration en acide sulfurique, plus faible dans SEEP, soit à l'origine de cette différence et deux hypothèses sont envisageables pour expliquer l'absence de vague de réduction des NO_2 dans les voltampérogrammes SEEP :

(i) En milieu moins acide, dans les conditions SEEP (H_2SO_4 0,01 M), le potentiel de réduction des NO_2 est probablement plus cathodique que celui observé chez Downard et Delamar qui travaillent à des concentrations en H_2SO_4 10 à 25 fois plus élevées. Dans ce cas, la réduction des NO_2 a probablement lieu en deçà de -0,6 V mais la fenêtre électrolytique, trop étroite, de l'acide sulfurique 0,01 M ne permet alors pas d'observer la vague de réduction associée au NO_2 ;

(ii) Dans les conditions de concentration en acide sulfurique de SEEP (H_2SO_4 0,01 M), il se peut que le potentiel de réduction des NO_2 devienne inférieur à -1,0 V, auquel cas nos conditions de synthèses par SEEP ne conduisent pas à la formation de NH_2 par réduction électrochimique des groupements NO_2 du NBD et une autre hypothèse est alors nécessaire pour expliquer la présence des groupements NH_2 sur les spectres XPS.

En supposant que le premier cas de figure (i) est exact, la réduction des NO_2 par NH_2 a bien lieu électrochimiquement au cours de la synthèse SEEP mais elle n'est pas visible sur le voltampérogramme dans nos conditions. De plus, le spectre IR ne témoigne pas non plus de la présence de groupements NH_2 . En effet, le problème majeur rencontré pour la détection des groupements NH_2 par spectroscopie IR est la position des deux bandes ν_{NH_2} et δ_{CNH} dans des zones « riches » du spectre: la bande ν_{NH_2} entre 3300 et 3500 cm^{-1} est masquée par la présence d'eau liquide dans le détecteur MCT (phénomène de condensation à basse température) et l'énergie d'absorption de δ_{CNH} correspond exactement à la gamme de longueur d'ondes de l'absorption $\nu_{\text{C=C}}$ du cycle aromatique (1580 – 1650 cm^{-1}). De ce fait, seuls les résultats de spectroscopie XPS prouvent la présence des groupements NH_2 .

Afin d'obtenir une deuxième caractérisation de ces groupements NH_2 , nous avons tenté de les mettre en évidence par voie chimique. Pour éviter des réactions chimiques secondaires sur les chaînes de PBMA lors de la mise en évidence des groupements NH_2 par voie chimique, nous avons mené ces réactions sur des films de PNP « purs » et non à partir de films de PBMA obtenus par SEEP et nous supposons que les résultats obtenus sont transposables aux films de PBMA (sous-couche de PNP et groupements nitrophényles « libres »).

Nous avons ainsi cherché à faire réagir les groupements NH_2 suivant deux réactions :

- Soit par une réaction d'amidation par action de l'anhydride trifluoroacétique³⁰, afin de créer une liaison amide dont la bande d'absorption est facilement identifiable en spectroscopie IR vers $1690 - 1650 \text{ cm}^{-1}$;
- Soit par une réaction de diazotisation en faisant réagir les groupements NH_2 en présence de nitrosonium tétrafluoroborate (NOBF_4) dans le but de reformer des groupements diazonium greffés sur le substrat³⁹. Comme dans le cas précédent, la vibration d'élongation du groupement diazonium absorbe vers 2250 cm^{-1} et est donc facilement observable.

Mise en évidence des groupements NH_2 avec l'anhydride trifluoroacétique. La première réaction consiste à additionner l'azote nucléophile des groupements NH_2 sur le carbonyle de l'anhydride trifluoroacétique. Le protocole expérimental est le suivant : la lame de PNP, obtenue après électroréduction du NBD ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$ / H_2SO_4 0,01 M), est plongée dans une solution d'anhydride trifluoroacétique à $0,36 \text{ mol.L}^{-1}$ dans du THF. Après quelques minutes de réaction, l'échantillon est rincé et analysé par spectroscopie IR. Le spectre IR de l'échantillon, après rinçage aux ultrasons, ne révèle aucune trace de bande d'absorption à 1690 cm^{-1} d'une liaison amide.

Mise en évidence des groupements NH_2 avec NOBF_4 . La deuxième réaction consiste à réoxyder les groupements NH_2 en groupements diazonium (N_2^+) en présence de nitrosonium tétrafluoroborate (NOBF_4) dans l'acétonitrile. Viel et *al.*³⁹ ont récemment décrit une voie de conversion des groupements NH_2 d'un film de polyaminophenylene greffé en groupements diazonium, conduisant à un film de polydiazoniumphenylene sans endommager la liaison métal-carbone. Nous avons tenté de reproduire cette réaction à partir de nos films de PNP et de vérifier par spectroscopie IR la présence ou non d'une bande d'absorption du diazonium bien distincte vers 2230 cm^{-1} . Dans une première étape, trois films de PNP ont été préparés à partir du NBD dans H_2SO_4 0,01 M à différentes valeurs du potentiel final : $-1,0 \text{ V}$ (conditions habituelles) ; $-1,5 \text{ V}$ et $-2,0 \text{ V}$ afin d'observer, éventuellement, une influence du potentiel final sur la réduction des NO_2 . Après 15 secondes dans la solution de NOBF_4 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acétonitrile, les films de PNP sont rincés à l'acétone. Quel que soit le potentiel final fixé dans la 1^{ère} étape, les spectres IR des trois échantillons sont inchangés par rapport à celui du film de PNP initial avant réaction, aucune bande supplémentaire à 2230 cm^{-1} n'apparaît.

Nos deux tentatives de mise en évidence de la présence de groupements NH_2 , par amidation ou diazotisation, dans les films de PNP ont échoué. Par conséquent, l'hypothèse (ii) avancée précédemment stipulant que la réduction des NO_2 en NH_2 par voie électrochimique dans H_2SO_4 0,01 M se produit en deçà de $-1,0 \text{ V}$, semble la plus plausible. Toutefois, nos résultats peuvent aussi être dus au fait que les groupements NH_2 , probablement localisés à l'interface avec le substrat, sont

inaccessibles aux réactifs (acide trifluoroacétique ou NOBF_4) qui ne diffusent pas à l'intérieur du film trop compact et ne pénètrent pas suffisamment en profondeur.

Au vu des échecs de mise en évidence des groupements NH_2 par amidation ou diazotisation, il est difficile d'admettre que la seule raison valable pour justifier la présence d'un pic NH_2 sur le spectre XPS dans des proportions allant de 15 % à 45 % est la réduction électrochimique des fonctions nitro de l'échantillon.

• Réduction des NO_2 en NH_2 sous irradiation du faisceau de l'XPS

La seconde hypothèse, évoquée plus récemment dans la littérature et plus tardivement admise par la communauté scientifique est la réduction des groupements nitro de l'échantillon sous l'action du faisceau de rayons X lors de l'analyse XPS.

Depuis peu, certains auteurs évoquent l'idée d'une réduction des groupements NO_2 sous le faisceau de rayons X dans la chambre d'analyse de l'XPS²⁴. Les travaux de Eck⁴⁰ en 2000 portent sur l'étude du comportement d'une monocouche de nitrophényles (4'-nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol) sous irradiation par un faisceau d'électrons de faible énergie. Les auteurs observent l'apparition d'un pic XPS à 399,3 eV propre aux amines et la disparition totale du pic à 405,6 eV relatif au nitro. Ce phénomène est attribué à la réduction des NO_2 initialement présents dans la SAM en NH_2 sous le faisceau d'électrons. Ils suggèrent que l'atome d'hydrogène nécessaire pour la réaction de réduction est généré par la dissociation des liaisons C-H du cycle aromatique induite sous irradiation. Plus tard, Mendes et *al.*⁴¹ ont entrepris des recherches concernant la réduction chimique induite par rayons X d'un film fin de dérivés nitrobenzeniques en fonctions amines : une monocouche de 3-(4-nitrophenoxy)-propyltriméthoxysilane greffée sur silicium est analysée par XPS pendant 447 minutes. Alors que le pic des NO_2 , initialement à 405,6 eV, s'atténue jusqu'à disparition totale, un pic à 399,6 eV attribué aux groupements NH_2 est progressivement apparu. La faible diminution du signal global de l'azote indique malgré tout une désorption partielle des groupements azotés. Déjà en 1993, Rieke et *al.*⁴² et Frydman et *al.*⁴³ avaient observé les effets « destructeurs » de l'XPS sur des groupements terminaux Br et CH_3 de SAMs d'alkylsilanes. Dernièrement, Iqbal et *al.*⁴⁴ ont repris ces résultats et ont comparé le comportement sous le faisceau de l'XPS de groupements nitro en extrémité d'une chaîne alkyle et porté par un cycle aromatique. Là encore, le pic du NO_2 à 406 eV disparaît au fur et à mesure de l'irradiation (258 minutes), au profit de celui des NH_2 à 399 eV, qui apparaît dès 97 minutes, et la quantité totale d'azote reste, cette fois, constante. De plus, leurs résultats suggèrent que les fonctions NO_2 sont réduites en NH_2 uniquement lorsqu'ils sont portés par un cycle aromatique ; si les NO_2 se situent en bout de chaînes alkyles, ils sont directement éliminés sous irradiation.

Bien que ce phénomène soit aujourd'hui fréquemment observé, peu d'auteurs se risquent à proposer un mécanisme pour la réduction chimique sous rayons X des NO_2 en NH_2 dans laquelle électrons et protons sont requis. Dans son premier article de 2003, Mendes⁴¹ reprend le mécanisme

proposé par Eck⁴⁰ en 2000 dans lequel les électrons sont fournis par le faisceau et les hydrogènes proviennent de la dissociation des liaisons Ar-H induite sous le faisceau d'électrons. Plus tard, elle opte finalement pour un mécanisme établi par Han, Lee et Kim⁴⁵ dans lequel la source de protons nécessaires à la réduction provient des molécules d'eau ou de solvant piégées dans la monocouche. Quant aux électrons, il s'agit des photoélectrons émis au cours de l'analyse XPS.

Depuis la découverte du greffage spontané (sans électrochimie) des sels d'aryldiazonium sur des surfaces de carbone, cuivre, fer et zinc, le pic de NH₂ présent sur les spectres XPS de films de nitrophényles ne peut plus être expliqué par la réduction électrochimique des NO₂ en NH₂. Par conséquent, l'hypothèse d'une réduction induite par les rayons X est de plus en plus souvent envisagée dans les articles traitant du greffage de groupements nitrophényles pour expliquer la présence d'un signal XPS N1s à 399 eV. En 2005, Pinson *et al.*²² ont vérifié la transformation quasi-complète du pic des NO₂ (à 406 eV), d'un film de PNP, en un pic à 400 eV attribué aux groupements NH₂ sous le faisceau de rayons au cours de l'analyse XPS. En 2006, Lud *et al.*⁴⁶ ont constaté le même phénomène sur des groupements nitro contenus dans un film greffé sur diamant monocristallin à partir du 4'-nitro-1,1-biphényl-4-diazonium. Aujourd'hui, plusieurs équipes acceptent l'hypothèse d'une réduction des groupements NO₂ sous irradiation^{17,22,27,47}.

Les résultats expérimentaux observés sur le spectre XPS de la nitroaniline réalisé à l'occasion de l'étude des molécules commerciales dans le paragraphe IV.3.2.1 précédent ont attiré notre attention et nous ont poussés à chercher dans cette direction. A l'origine, les deux substituants azotés du cycle aromatique, NH₂ et NO₂, sont en proportions égales (1 : 1). Contrairement à ce qui est attendu, les aires des deux pics du spectre XPS de l'azote (Figure 80) ne sont pas équivalentes et la concentration en NH₂ est égale à deux fois celle du NO₂, soit 66 % de NH₂ et 33 % de NO₂. Sans écarter l'hypothèse de groupements NH₂ contenus dans les impuretés du produit commercial, le ratio théorique (1 : 1) de la nitroaniline, pure à plus de 99 %, a pu être été transformé sous irradiation dans la chambre d'analyse de l'XPS.

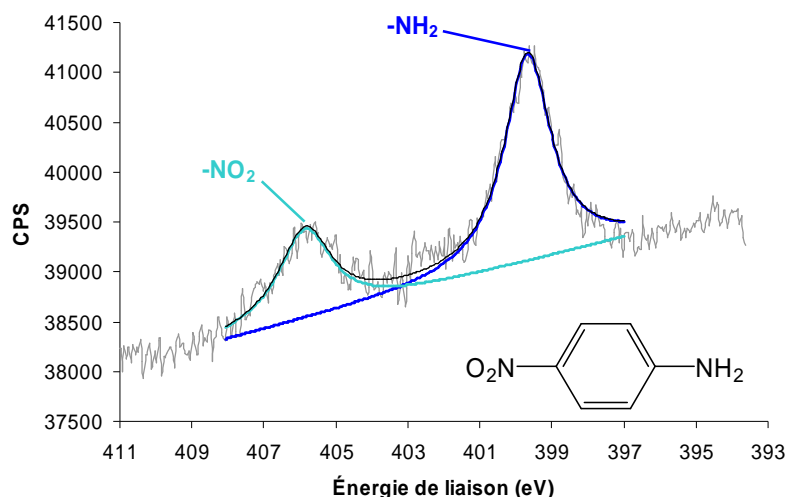


Figure 80 – Spectre XPS N1s de la nitroaniline (②) (conditions irradiation : 26 minutes à 150 W)

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons reproduit l'expérience des articles de Mendes⁴¹, Lud⁴⁶, Iqbal⁴⁴ et Pinson²² qui consiste à enregistrer un spectre XPS de l'azote d'un échantillon sous irradiation, à intervalles de temps réguliers et de suivre l'évolution de l'aire des pics de NO₂, NH₂ et de la quantité totale d'azote au cours du temps.

Un échantillon de PBMA synthétisé par SEEP (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$) est placé dans la chambre d'analyse de l'appareil XPS et soumis aux rayons X. Un premier spectre de N1s est enregistré au temps zéro (15 scans en 14 minutes). Les quinze spectres XPS de N1s enregistrés toutes les quinze minutes pendant 3h30 sont tracés dans la Figure 81 et la Figure 82 reporte l'évolution de l'aire des pics de -NO₂ (406 eV) et de -NH₂ (399,8 eV) ainsi que l'aire totale de N1s (somme des aires de toutes les contributions de N1s) en fonction du temps.

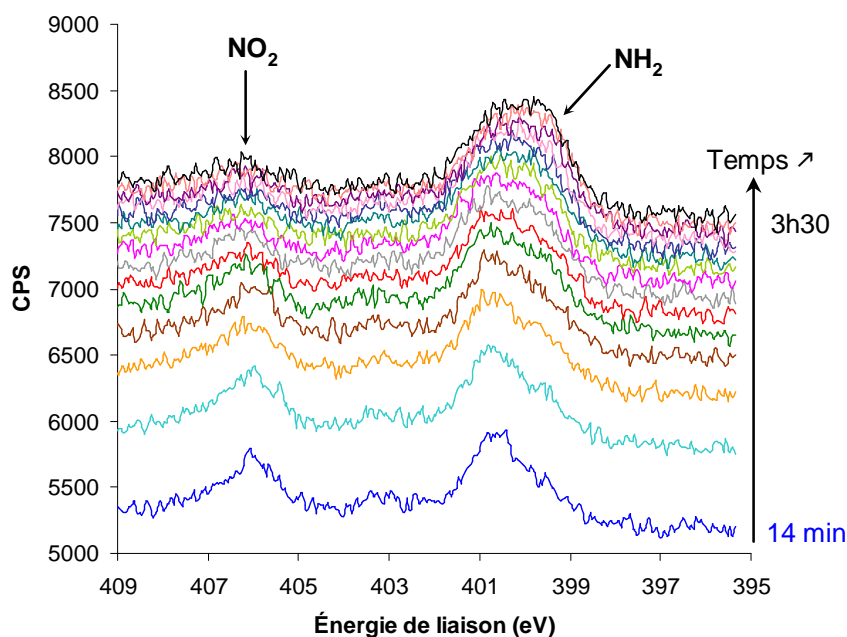


Figure 81 – Spectres XPS de N1s au cours du temps d'exposition aux rayons X (puissance de source de 150 W)

La Figure 81 illustre clairement la diminution progressive du pic de NO₂ à 406 eV au cours du temps et, parallèlement, l'augmentation du pic de NH₂ à 399,8 eV, initialement, simple épaulement du massif à 400 eV.

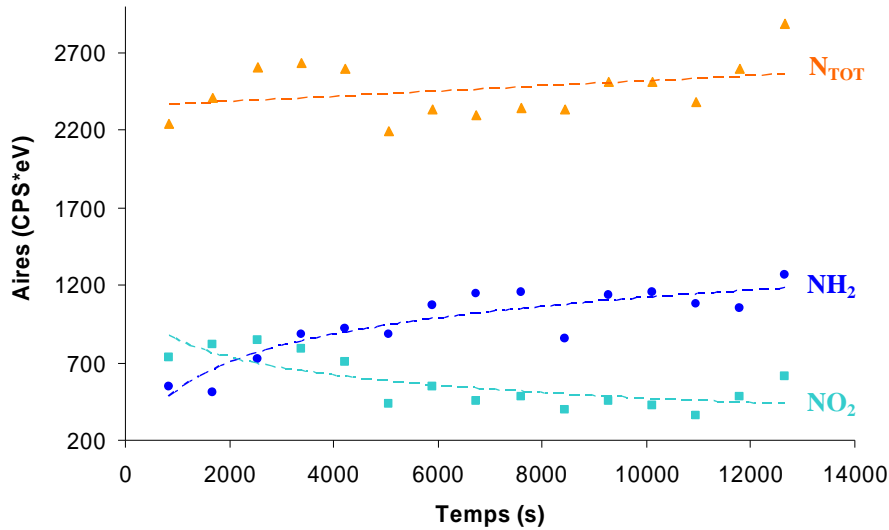


Figure 82 – Évolution de l'aire des pics N1s de -NH₂ (●), -NO₂ (■) et de l'aire totale N1s (▲) en fonction du temps

La Figure 82 permet de vérifier que l'aire totale de l'azote reste, globalement constante au cours du temps. Il s'agit donc bien d'une transformation chimique des NO₂ en NH₂ (réduction) induite par le faisceau de rayons X et non la perte des NO₂ par rupture des liaisons C-N sous irradiation. A partir de 33 minutes, il se produit une inversion du ratio NO₂ / NH₂ et les NO₂ qui étaient majoritaires deviennent minoritaires devant les NH₂.

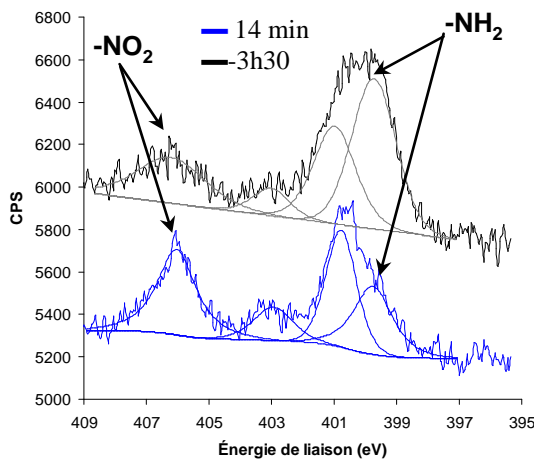


Figure 83 – Spectres XPS de N1s à t₀ (— 14 minutes) et à t_{final} (— 3h30) d'exposition aux rayons X

Tableau 33 – Données XPS

	BE (eV)	Aire	
		14 min	3h30
NO ₂	406	732	611
NH ₂	399,8	550	1268
NO ₂ +NH ₂	-	1282	1879
N1s total	-	2243	2885

Après décomposition, les chiffres du Tableau 33, correspondant aux spectres de la Figure 83, démontrent sans ambiguïté une augmentation de 57 % de l'aire du pic des NH₂ en 3h30 et une diminution de 16 % de l'aire du pic des NO₂ alors que l'aire totale est constante à 20 % près.

Grâce à cette étude cinétique par spectroscopie XPS, nous pouvons affirmer que l'analyse XPS, pourtant réputée pour être une analyse non-destructive, peut modifier chimiquement la structure des échantillons et plus particulièrement, la nature des groupements nitro portés par un cycle aromatique, réduits en fonctions amines. Le mécanisme de réduction des NO₂ par XPS proposé par Eck⁴⁰ et Han⁴⁸ fait intervenir un photoélectron (électron secondaire) éjecté du film au cours de l'analyse XPS et d'éventuels protons du solvant piégés dans la structure du revêtement.

Toutefois, plusieurs précautions sont à prendre avant de tirer des conclusions. D'une part, l'évolution observée dans les Figure 81 et Figure 82 correspond à des temps d'analyse élevés, ce qui n'est pas le cas des analyses habituelles qui se déroulent sur des temps d'irradiation beaucoup plus courts, généralement compris entre 20 minutes et 2h30. De plus, comme le précise Downard³⁰, la vitesse de conversion des NO₂ en NH₂ sous rayonnement XPS dépend du substrat (Zn²², diamant⁴⁶, silicium⁴¹) et de la façon avec laquelle se font les acquisitions (10s/scan ou 3min30s/scan). Elle en conclut que l'influence du faisceau de l'XPS dans la conversion des NO₂ en NH₂ n'est que minoritaire, voire négligeable pour des temps d'analyse inférieurs à 2h.

D'autre part, très récemment, McDermott et *al.*¹⁸ ont comparé le signal XPS N1s d'un film de nitrophényles greffé par électrochimie sur un substrat d'or et d'une monocouche de thiols dérivés du nitrobenzene et ont exclu l'hypothèse d'une réduction des NO₂ sous irradiation lors de l'analyse XPS. Hormis le pic à 406 eV associé au groupement nitro, commun aux deux spectres XPS N1s, seul le film issu du NBD possède une forme réduite de l'azote à 400 eV. Si la réduction des NO₂ était induite par le faisceau de rayons X, alors, le pic à 400 eV devrait se retrouver aussi bien dans le spectre XPS N1s de la SAM. Ce résultat rejoint la conclusion de Downard³⁰ qui suppose que la réduction des NO₂ en NH₂ par XPS dépend des conditions d'acquisitions. Par ailleurs, certains auteurs comme Lud expliquent la présence des NH₂ comme résultant d'un effet concomitant d'une réduction des NO₂ induite par électrochimie et par le faisceau de rayons X⁴⁶.

En conclusion, les groupements amines observés dans les spectres XPS des films de PNP « purs » synthétisés par électrochimie en milieu acide ou contenus dans les films de PBMA issus du procédé SEEP, sont probablement dus à l'action des deux phénomènes conjointement : la réduction électrochimique en milieu aqueux acide des fonctions nitro localisées à l'interface, en fonction amines ; et la réduction chimique des groupements NO₂ induite sous irradiation du faisceau de l'XPS.

b) Groupement azo -N=N- :

Suite à l'étude des molécules de référence (cf § IV.3.2.1.b), le troisième pic du signal N1s identifié à 400,1 eV a été attribué à la présence de groupements azo dans la structure des films de PNP « purs » ou de PBMA par SEEP (avec sous-couche de PNP). Déjà dans la littérature, l'hypothèse de l'existence de ces ponts azo se base sur des considérations spectroscopiques (XPS)^{1,2,22}. Comme pour les

groupements NH_2 , son origine est aujourd'hui encore très discutée dans la littérature et les résultats ne s'accordent pas. Voici les trois principales hypothèses énoncées dans la littérature :

(i) La première explication, donnée par Bélanger et *al.*^{1,49} depuis 1997 et reprise par Combellas et *al.*⁵⁰ en 2005, repose sur les propriétés électrophiles des sels de diazonium et les propriétés nucléophiles de certains substrats comme le graphite ou le carbone vitreux (GCE). Les auteurs supposent une réaction d'addition nucléophile entre le groupement diazonium (N_2^+) et les phénols issus de l'oxydation des benzènes de la surface du carbone. Hurley et McCreery ont observé ce même phénomène sur des surfaces de cuivre oxydé¹⁶. Deux raisons nous font douter de la validité de cette hypothèse. Tout d'abord, cette suggestion sous-entend que les surfaces dépourvues de groupements oxydés nucléophiles ne conduiraient pas à la formation de ponts azo dans le film. Or, même en utilisant des substrats d'or, nous constatons par XPS et par ToF-SIMS la présence de ponts azo dans la structure de nos films. De plus, cela suggère aussi que les ponts azo sont uniquement localisés entre le substrat et le revêtement. Nos résultats, collectés au cours de ce chapitre, sont donc contraires à cette hypothèse puisque notre analyse de surface ToF-SIMS (§ IV.3.1.1) révèle la présence de groupements $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2$ ($-\text{N}=\text{N}-\Phi-\text{NO}_2$) ($m/z = 150,0181$), preuve de l'existence de ponts azo dans toute la structure des revêtements et non uniquement à l'interface. Par conséquent, cette hypothèse n'est pas en accord avec nos observations.

(ii) La seconde hypothèse implique la formation d'un intermédiaire radicalaire diazényle lors de la réaction de réduction du cation diazonium. Galli⁵¹ en 1988 et Zollinger⁵² en 1994 expliquent que lorsque un sel de diazonium gagne un électron, il forme une espèce labile, un radical diazényle $\text{O}_2\text{N}-\Phi-\text{N}=\text{N}\cdot$ qui, après perte d'azote moléculaire forme un radical aryle $\text{O}_2\text{N}-\Phi\cdot$ (cf Figure 84). Ils justifient ainsi que les substituants électroattracteurs accentuent la facilité de réduction du diazonium en stabilisant ce radical diazényle. La Figure 84 résume les schémas réactionnels des deux voies de réduction. La réduction impliquant un départ d'azote concerté avec le transfert d'électron étant thermodynamiquement favorable, les radicaux aryles restent majoritaires.

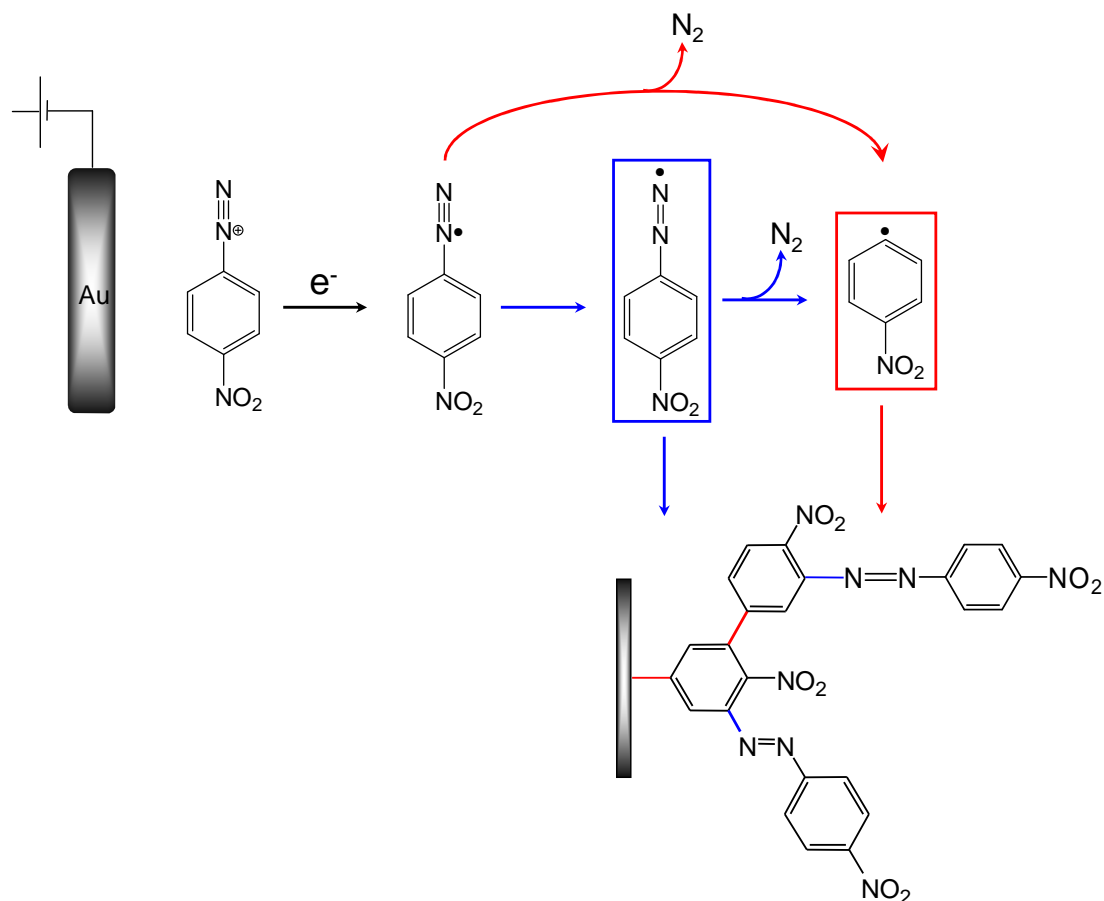


Figure 84 – Voies de réduction d'un sel de diazonium en radical aryle : concertée (—) avec perte directe de N_2 ou avec passage par un intermédiaire radicalaire diazényle (—)

En 2005, Laforgue et Bélanger² reprennent l'hypothèse d'un radical intermédiaire diazényle ou azophényle capable de réagir avec la surface (monocouche) ou sur des noyaux aromatiques déjà greffés (multicouches) pour expliquer la présence de ponts azo. Dans ce cas, la présence de ponts azo dans le film de polyphénylène est indépendante du substrat utilisé et s'explique même sur or. De plus, cette version justifie la répartition des ponts azo dans toute l'épaisseur du film et non uniquement sur le substrat.

(iii) Cependant, Pinson et Andrieux⁵³ ont récemment désapprouvé cette hypothèse et la possibilité d'un état radicalaire diazényle $N=N\cdot$ soulignant le fait que le couple $Ar-N_2^+ / ArN_2\cdot$ n'existe pas dans la gamme de potentiel utilisé pour l'électrogreffage de sels de diazonium. Selon les auteurs, par électrochimie, dans le mécanisme de réduction des sels de diazonium, le transfert de l'électron sur le cation diazonium est concerté avec le départ de N_2 . De ce fait, Pinson a proposé dernièrement un mécanisme plus complexe faisant intervenir un intermédiaire radical cyclohexadiényle pour justifier la formation des ponts azo⁴⁷ (cf Figure 85).

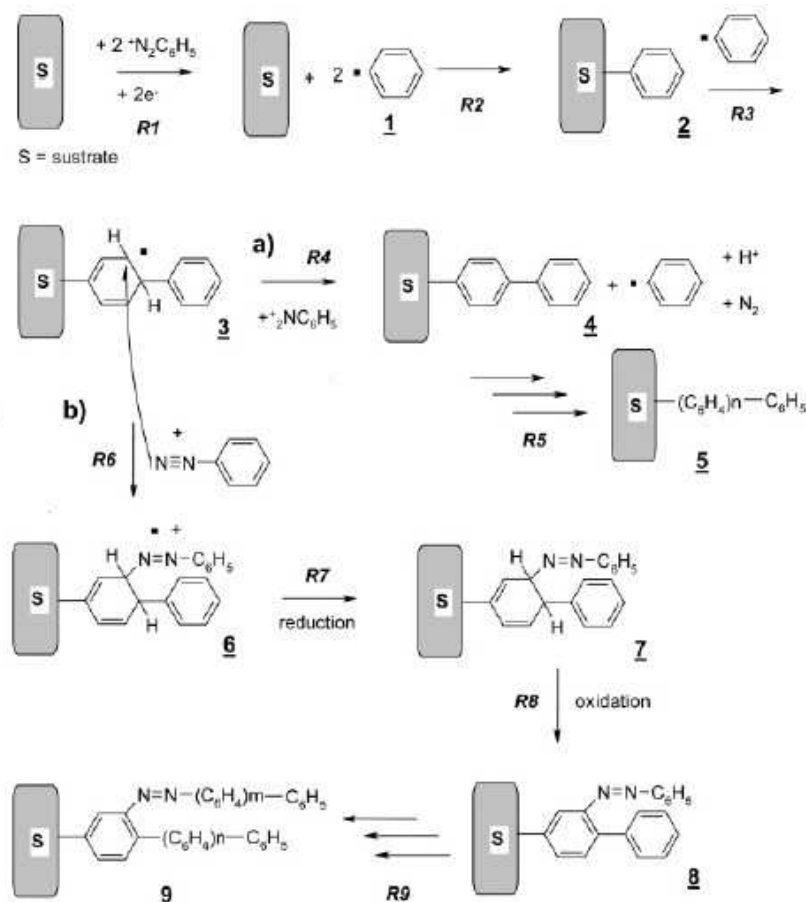


Figure 85 – Mécanisme de greffage des sels de diazonium illustrant la formation de ponts azo décrit par Pinson et al. (d'après la référence⁴⁷)

IV.3.2.3. Conclusion

Qu'il s'agisse de la sous-couche de PNP et des groupements « libres » de nitrophényles contenus dans les films de PBMA synthétisés par SEEP ou d'un film de PNP « pur » issu de la réduction du sel de NBD seul, les structures moléculaires sont comparables puisque les résultats d'analyses XPS sont identiques dans l'un ou l'autre des cas. Le signal XPS de N1s révèle la présence des groupements nitro ($-NO_2$) à 406 eV, portés initialement par le sel de NBD, mais aussi des groupements amines ($-NH_2$) à ≈ 399 eV et azo ($-N=N-$) à ≈ 400 eV dont l'origine reste aujourd'hui encore controversée (Figure 86). Suite aux études bibliographiques et expérimentales, nous pouvons conclure que :

- Les groupements amines sont dus à des réactions de réduction des groupements nitro initialement présents. Ces réductions peuvent avoir été induites par électrochimie en milieu aqueux et/ou provoquées par l'action du faisceau de rayon X dans la chambre d'analyse de spectroscopie XPS. Bien que nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence la réduction électrochimique des NO_2 , il semble que l'action concomitante de l'électrochimie et des rayons X soit à l'origine de la formation des NH_2 dans le film ;

• La présence de groupements azo est indépendante du substituant sur le cycle aromatique (NO_2 , Br, H). Leur mécanisme de formation est débattu et diffère selon le substrat utilisé. Ainsi, sur carbone ou cuivre, les spécialistes s'accordent pour dire qu'il s'agit d'une réaction de couplage diazoïque entre les phénols de la surface et le cation diazonium. Sur or, en accord avec nos résultats expérimentaux, deux hypothèses pourraient être retenues. La première suppose l'intervention d'un radical diazényle dont l'existence est remise en cause⁵³ depuis 2003. De ce fait, la seconde hypothèse impliquant un intermédiaire radicalaire cyclohexadiényle semble la plus probable.

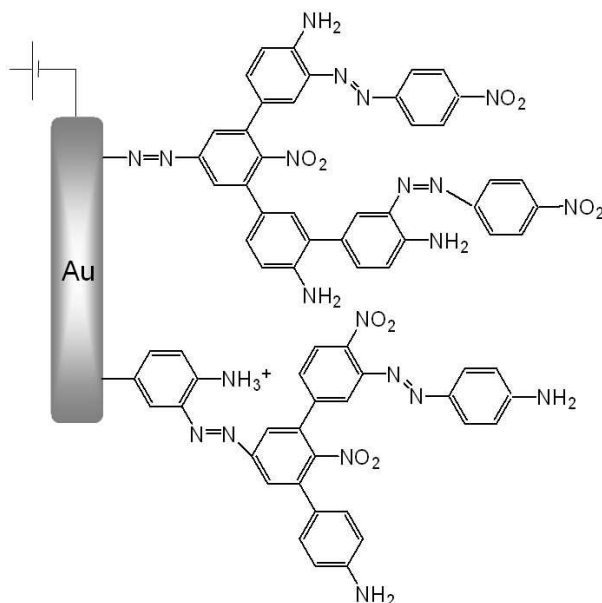


Figure 86 – Structure détaillée d'une sous-couche (ou d'un film) de PNP

Les spectres XPS N1s, notamment celui du PNP, Figure 77, indiquent également la présence d'un pic minoritaire à 401,9 eV (cf Tableau 29). A. Downard³⁰ constate également par spectroscopie XPS la présence d'un pic à 401,9 eV suite à l'électrogreffage du sel de NBD ($0,6 \cdot 10^{-3}$ M) sur électrode de carbone dans l'acétonitrile (2 cycles de 0,3 à -0,4 V). Elle associe ce pic à la fois à des groupements -NHOH et/ou nitrosophényles^{38,54,55} ($-\text{N}=\text{O}$), produits intermédiaires de la réduction des NO_2 en NH_2 par voie électrochimique (cf Schéma 3), et aussi à la protonation des fonctions amines ($\text{p}K_a < 2$) en ions ammonium⁵⁶⁻⁵⁸ à $\text{pH} < 2$. De plus, bien que son énergie de liaison soit proche de celle des groupements diazonium^{1,2,24,59-61} à 402 – 404 eV, ce pic ne peut pas être attribué au diazonium car aucun des spectres IR des films de PNP « purs » et des films SEEP ne présente la bande d'absorption caractéristique du diazonium à 2250 cm^{-1} .

Maintenant que la structure moléculaire des films greffés par SEEP est clairement établie, il nous faut comprendre les phénomènes mis en jeu et les réactions impliquées dans le mécanisme de SEEP qui mènent à cette construction particulière. En effet, les analyses précédentes n'apportent aucun élément sur la nature chimique du lien entre les nœuds nitrophényles et les chaînes de polymère ni sur

l'origine de ces nœuds dans les chaînes de polymères. C'est ce dont nous traiterons dans le chapitre suivant dans lequel nous interpréterons l'influence de la composition du mélange réactionnel sur la croissance des films afin d'en déduire un mécanisme plausible.

IV.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons pu appréhender l'homogénéité, la morphologie et la structure moléculaire des revêtements synthétisés par SEEP.

Grâce aux études électrochimiques, de *mapping* IR et d'AFM, nous en avons déduit que les films étaient parfaitement et que leur densité de greffage et/ou épaisseur augmentaient avec le nombre de cycles électrochimiques lors de la synthèse. Toutefois, nous avons également observé des inhomogénéités d'épaisseur (ou d'intensité IR) au sein d'un même échantillon ainsi qu'une morphologie « granuleuse » des revêtements de PBMA inférieurs à 30 nm dont les origines exactes restent inexplicables. En effet, il semble que la morphologie des revêtements greffés par SEEP (PBMA, PBA, PHEMA) résultent d'un ensemble de plusieurs facteurs comme l'épaisseur, le solvant de synthèse, la température de transition vitreuse, ou encore le dégagement de dihydrogène moléculaire produit à la cathode.

Les analyses de spectroscopie IR, XPS et ToF-SIMS nous ont permis de caractériser la structure particulière et originale des films synthétisés par SEEP. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les analyses présentées ici confirment la présence de groupements nitrophényles en plus des chaînes de PBMA. Le profil de concentration par ToF-SIMS a également permis de localiser ces groupements aromatiques qui se trouvent concentrés et reliés entre eux dans une sous-couche de PNP, de structure analogue aux films de PNP « purs », à l'interface or / polymère mais aussi imbriqués et répartis de manière isolée dans les chaînes de PBMA.

Enfin, suite à une étude XPS approfondie du signal N1s, nous avons constaté que les films contenaient, en plus des groupements nitro, des amines et des groupements azo qui proviennent respectivement de la réduction des NO₂ initiaux du sel de NBD (par électrochimie ou induite par les rayons X de l'XPS) et d'un mécanisme complexe de réaction du sel de diazonium faisant intervenir un intermédiaire cyclohexadiényle.

REFERENCES

1. Saby C.; Ortiz B.; Champagne G. Y.; Belanger D.; *Langmuir*; **1997**, *13*, 6805-6813
2. Laforgue A.; Addou T.; Bélanger D.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 6855-6865
3. Ulman A.; *Chem. Rev.*; **1996**, *96*, 1533-1554
4. Zhang X.; Bell J. P.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1999**, *73*, 2265-2272
5. Teng F. S.; Mahalingam R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1979**, *23*, 101-113
6. Teng F. S.; Mahalingam R.; Subramanian R. V.; Raff R. A. V.; *J. Electrochem. Soc.*; **1977**, *124*, 995-1006
7. Bünsow J.; Johannsmann D.; *J. Colloid Interface Sci.*; **2008**, *326*, 61-65
8. Beuermann S.; Buback M.; *Prog. Polym. Sci.*; **2002**, *27*, 191-254
9. Darque-Ceretti E.; Migeon H.-N.; Aucouturier M.; *Émission ionique et secondaire SIMS, principe et appareillage; Techniques de l'Ingénieur*; **1990**, P 2 618
10. *La surface*; <http://www.lasurface.com/>
11. Bain C. D.; Whitesides G. M.; *J. Phys. Chem.*; **1989**, *93*, 1670-1673
12. Delamar M.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, *114*, 5883-5884
13. Baranton S.; Belanger D.; *Electrochim. Acta*; **2008**, *53*, 6961-6967
14. Downard A. J.; *Electroanalysis*; **2000**, *12*, 1085-1096
15. Gooding J. J.; *Electroanalysis*; **2008**, *20*, 573-582
16. Hurley B. L.; McCreery R. L.; *J. Electrochem. Soc.*; **2004**, *151*, B252-B259
17. Adenier A.; Chehimi M. M.; Gallardo I.; Pinson J.; Vila N.; *Langmuir*; **2004**, *20*, 8243-8253
18. Shewchuk D. M.; McDermott M. T.; *Langmuir*; **2009**, *25*, 4556-4563
19. Henry de Villeneuve C.; Pinson J.; Bernard M. C.; Allongue P.; *J. Phys. Chem. B*; **1997**, *101*, 2415-2420
20. Liu Y.-C.; McCreery R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**, *117*, 11254-11259
21. Ortiz B.; Saby C.; Champagne G. Y.; Bélanger D.; *J. Electroanal. Chem.*; **1998**, *455*, 75-81
22. Adenier A.; Cabet-Deliry E.; Chaussé A.; Griveau S.; Mercier F.; Pinson J.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 491-501
23. Moulder J. F.; Stickle W. F.; Sobol P. E.; Bomben K. D.; *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corp: Eden Prarie, MN, **1992**
24. Elliott C. M.; Murray R. W.; *Anal. Chem.*; **1976**, *48*, 1247-1254
25. Brant P.; Feltham R. D.; *J. Organomet. Chem.*; **1976**, *120*, C53 - C57
26. Nakagaki R.; Frost D. C.; McDowell C. A.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*; **1981**, *22*, 289 - 296
27. Combellas C.; Delamar M.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 3968-3975

28. Bernard M.-C.; Chausse A.; Cabet-Deliry E.; Chehimi M. M.; Pinson J.; Podvorica F.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2003**, *15*, 3450-3462
29. Ghorbal A.; Grisotto F.; Laudé M.; Charlier J.; Palacin S.; *J. Colloid Interface Sci.*; **2008**, *328*, 308-313
30. Yu S. S. C.; Tan E. S. Q.; Jane R. T.; Downard A. J.; *Langmuir*; **2007**, *23*, 11074-11082
31. Socrates G.; *Infrared Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons ed.; Wiley Interscience: New York, **1980**
32. Duc T. M.; *Analyse de Surface par ESCA, principe et instrumentation; Techniques de l'Ingénieur*; **1998**, P 2 627
33. Lindberg B. J.; Hedman J.; *Chem. Scripta*; **1975**, *7*, 155-166
34. Itoh T.; McCreery R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, *124*, 10894-10902
35. Allongue P.; Delamar M.; Desbat B.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, *119*, 201-207
36. Baizer M. M.; *Organic Electrochemistry*; Baizer ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1973**
37. Delamar M.; Désarmot G.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Savéant J.-M.; *Carbon*; **1997**, *35*, 801-807
38. Actis P.; Caulliez G.; Shul G.; Opallo M.; Mermoux M.; Marcus B.; Boukherroub R.; Szunerits S.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 6327-6333
39. Viel P.; Le X. T.; Huc V.; Bar J.; Benedetto A.; Goff A. L.; Filoramo A.; alamarguy D.; Noel S.; Baraton L.; Palacin S.; *J. Mater. Chem.*; **2008**, *18*, 5913 - 5920
40. Eck W.; Stadler V.; Geyer W.; Zharnikov M.; Gölzhäuser A.; Grunze M.; *Adv. Mater.*; **2000**, *12*, 805-808
41. Mendes P.; Belloni M.; Ashworth M.; Hardy C.; Nikitin K.; Fitzmaurice D.; Critchley K.; Evans S.; Preece J.; *ChemPhysChem*; **2003**, *4*, 884-889
42. Rieke P. C.; Baer D. R.; Fryxell G. E.; Engelhard M. H.; Porter M. S.; *J. Vac. Sci. Technol., A*; **1993**, *11*, 2292-2297
43. Frydman E.; Cohen H.; Maoz R.; Sagiv J.; *Langmuir*; **1997**, *13*, 5089-5106
44. Iqbal P.; Critchley K.; Attwood D.; Tunnicliffe D.; Evans S. D.; Preece J. A.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 13969-13976
45. Kim K.; Lee I.; Lee S. J.; *Chem. Phys. Lett.*; **2003**, *377*, 201-204
46. Lud S. Q.; Steenackers M.; Jordan R.; Bruno P.; Gruen D. M.; Feulner P.; Garrido J. A.; Stutzmann M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**, *128*, 16884-16891
47. Doppelt P.; Hallais G.; Pinson J.; Podvorica F.; Verneyre S.; *Chem. Mater.*; **2007**, *19*, 4570-4575
48. Han S. W.; Lee I.; Kim K.; *Langmuir*; **2002**, *18*, 182-187
49. Toupin M.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. C*; **2007**, *111*, 5394-5401
50. Combellas C.; Delamar M.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 3968-3975
51. Galli C.; *Chem. Rev.*; **1988**, *88*, 765-792
52. Zollinger H.; *Diazo chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic compounds*; VCH: Weinheim; New York, **1994**
53. Andrieux C. P.; Pinson J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, *125*, 14801-14806
54. Saito N.; Maeda N.; Sugimura H.; Takai O.; *Langmuir*; **2004**, *20*, 5182-5184

55. D'Amours M.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. B*; **2003**, *107*, 4811-4817
56. Lukkari J.; Kleemola K.; Meretoja M.; Ollonqvist T.; Kankare J.; *Langmuir*; **1998**, *14*, 1705-1715
57. Liu S.; Tang Z.; Shi Z.; Niu L.; Wang E.; Dong S.; *Langmuir*; **1999**, *15*, 7268-7275
58. Rosario-Castro B. I.; Fachini E. R.; Hernandez J.; Perez-Davis M. E.; Cabrera C. R.; *Langmuir*; **2006**, *22*, 6102-6108
59. Liu Y.-C.; McCreery R. L.; *Anal. Chem.*; **1997**, *69*, 2091-2097
60. Nakayama Y.; Takahagi T.; Soeda F.; Ishitani A.; Shimomura M.; Okuyama K.; Kunitake T.; *Appl. Surf. Sci.*; **1988**, *33-34*, 1307-1316
61. Wagner C. D.; Riggs M. W.; Davis L. E.; Moulder J. F.; Muilenberg G. E.; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin Elmer Corporation, **1979**

– CHAPITRE V –
MECANISME DE SEEP

V.1. INTRODUCTION

Ce chapitre constitue le cœur de cet ouvrage puisqu'il a pour but d'établir le mécanisme réactionnel de SEEP le plus plausible pour la construction des films de polymère. Après avoir déterminé avec précision, dans le chapitre IV, la structure des films obtenus par SEEP, nous abordons, ici, l'objectif final de ce travail.

L'objectif de la première partie est d'observer et d'interpréter l'influence de la composition du milieu réactionnel afin d'en tirer des éléments conduisant à l'élaboration du mécanisme.

Dans une seconde partie, grâce aux résultats décrits dans les chapitres précédents et dans la première partie de ce chapitre, nous serons en mesure de dresser un mécanisme de construction des films de PBMA en *miniémulsion* en accord avec les résultats et avec la structure particulière des films SEEP déterminée dans le chapitre III. Nous présenterons les mécanismes réactionnels mis en jeu et nous insisterons également sur la localisation de la polymérisation dans ce système biphasique. Nous n'oublierons pas non plus d'interpréter les résultats des chapitres II, III et IV restés en suspens.

Afin de pouvoir interpréter un certain nombre de résultats présentés dans cette partie, nous sommes obligés d'avancer, dès à présent, l'hypothèse que les sels de diazonium sont des amorceurs de la polymérisation radicalaire dans le procédé SEEP. Cette hypothèse se base sur des considérations bibliographiques puisque les sels d'aryldiazonium sont connus pour être des sources de radicaux¹ impliqués dans de nombreuses réactions radicalaires²⁻⁴, dont la polymérisation radicalaire⁵. Nous reviendrons, bien évidemment, plus en détail sur cette hypothèse dans la partie V.3 en fin de chapitre.

V.2. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MILIEU REACTIONNEL

Les quatre principaux acteurs intervenant dans le procédé SEEP sont le monomère, le tensioactif, le sel d'aryldiazonium et les protons (milieu acide sulfurique). A la différence du chapitre III qui avait pour but d'optimiser les conditions de mise en œuvre du procédé et d'étudier l'influence des paramètres extérieurs sur la croissance des films (agitation, dégazage, milieu acide), nous nous intéressons ici à la composition du mélange réactionnel proprement dit et aux espèces mises en jeu afin d'en déduire, à partir de l'ensemble des résultats des chapitres II, III et IV, un mécanisme de polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé qui explique la construction des films synthétisés par le procédé SEEP.

Cette partie se découpe donc en quatre sous-parties consacrées à chaque espèce. Nous étudierons, entre autres, pour chacune d'entre elles, l'influence de leur concentration. Nous essaierons également d'autres compositions des systèmes SEEP en remplaçant un à un les composés habituellement utilisés

par d'autres. Concernant l'étude des protons, en raison de la vive remise en cause de la capacité de l'espèce radicalaire hydrogène H^\bullet à amorcer une polymérisation radicalaire, dans la communauté des électrochimistes, nous mettrons en évidence l'importance de balayer en potentiel jusque dans le régime de réduction des protons et insisterons sur le rôle des « protons réduits » dans le mécanisme SEEP.

Remarque : Pour toutes les expériences décrites dans cette partie, le volume d'eau (H_2SO_4 0,01 M) est de 50 mL. Les concentrations molaires sont calculées par rapport au seul volume d'eau (50 mL). La totalité des expériences décrites dans cette partie concerne des systèmes réactionnels en miniémulsion (comme décrits dans le chapitre III) sauf mention contraire.

V.2.1. Le tensioactif (SDS)

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre III, que ce soit en émulsion ou en miniémulsion, le tensioactif joue un rôle essentiel de stabilisant puisqu'il limite les phénomènes de déstabilisation, comme la coalescence de l'émulsion, en s'adsorbant aux interfaces des gouttelettes de monomère. Afin d'étudier l'importance de l'utilisation d'un tensioactif dans le procédé SEEP, nous avons essayé d'autres techniques d'émulsification. Puis, nous avons substitué le SDS par d'autres tensioactifs comme le Brij 35 (neutre) et le HEA16Cl (cationique)^a. Enfin nous avons étudié l'influence de la concentration en SDS sur la croissance des films, et plus précisément leur épaisseur.

V.2.1.1. Sans tensioactif

Asami *et al.* ont étudié l'électropolymérisation d'un monomère non miscible dans l'eau (EDOT) en milieu aqueux en émulsifiant le mélange biphasique aux ultrasons en l'absence de tensioactifs^{6,7}. Les auteurs observent qu'après ultrasons pendant 1 minute, l'émulsion (obtenue par « *acoustic emulsification* ») persiste pendant 1h alors que la démixtion intervient instantanément après une diffusion dynamique de la lumière simple agitation du système. Ils sont également parvenus à mesurer une taille de gouttelettes de 211 nm. Afin de réduire le nombre de composés présents dans le milieu réactionnel complexe, nous avons essayé de nous affranchir de l'utilisation de SDS dans une synthèse SEEP en s'inspirant de ces recherches.

^a Le HEA16Cl ou chlorure de N,N-diméthyl-N-hydroxyethyl-N-hexadécylammonium a été synthétisé au laboratoire (la synthèse est décrite dans la partie expérimentale).

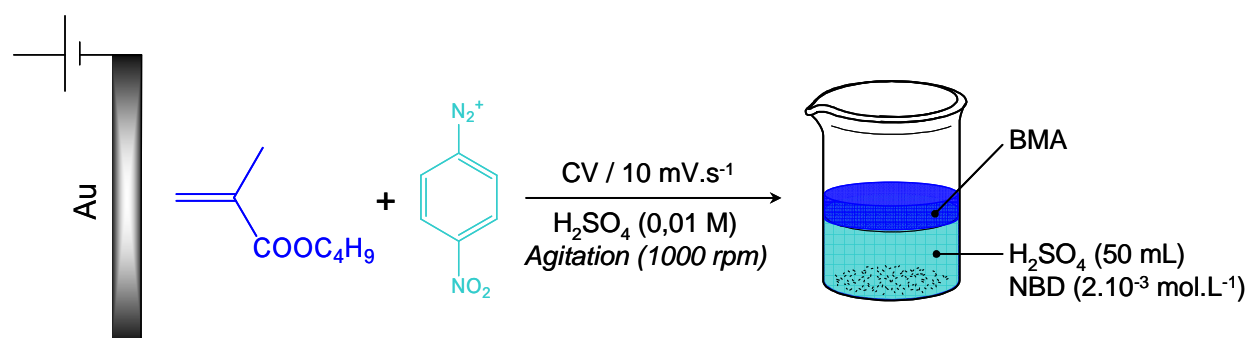


Figure 87 – Conditions d'une synthèse SEEP sans tensioactif

Expérimentalement, deux conditions d'émulsification du mélange réactionnel dépourvu de SDS ont été envisagées : au bain à ultrasons et à la sonde à ultrasons^b. Dans une troisième expérience, aucune émulsification préalable du milieu n'est effectuée (cf Figure 87 et Tableau 34). Afin de ralentir le retour à un état biphasique, ces trois synthèses SEEP se sont déroulées sous forte agitation (environ 1000 rpm).

Tableau 34 – Conditions expérimentales de trois expériences SEEP (AA) sans tensioactif

[BMA] (mol.L ⁻¹)	[NBD] (mol.L ⁻¹)	Conditions émulsification	Électrochimie
0,77	1,77.10 ⁻³	Bain à US (15 – 20 min)	5 cycles / -0,8 V
0,59	2,14.10 ⁻³	Rien	5 cycles / -1,0 V
0,78	2,38.10 ⁻³	Sonde à US (10 min 60 %)	5 cycles / -1,0 V

Contrairement à Asami et *al.*, les émulsions de BMA aux US ont rapidement démixé en cours de synthèse, quel que soit le mode d'ultrasons (bain ou sonde) ramenant ainsi les trois expériences à des systèmes équivalents (mélanges biphasiques).

Alors que l'intensité IR $\nu_{C=O}$ dans une synthèse SEEP standard est d'environ 10 % selon les résultats présentés dans le chapitre II, ici, quel que soit le mode d'émulsification, les intensités de $\nu_{C=O}$ ne dépassent pas 1% en l'absence de SDS (cf Figure 88).

^b Dans les deux cas d'émulsification aux ultrasons (bain et sonde), le NBD est ajouté dans le mélange après les ultrasons, en fin de préparation afin d'éviter toute dédiazonation du cation diazonium induite par les ultrasons⁸.

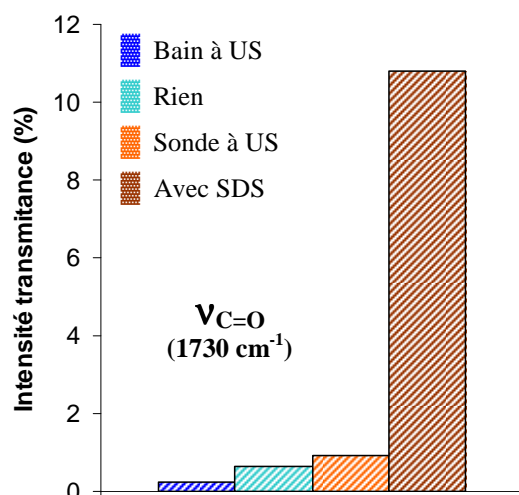


Figure 88 – Intensités des bandes IR $\nu_{C=O}$ pour différentes conditions d'émulsification sans tensioactif. Comparaison avec une expérience « classique » réalisée avec SDS (■)

Nous constatons donc que, à concentration égale en monomère ($0,7 \text{ mol.L}^{-1}$), la croissance des films est favorisée lorsque le monomère est dispersé dans la phase continue sous forme de gouttelettes stabilisées par du SDS. Inversement, lorsque le système est instable et devient biphasique (malgré l'émulsification aux ultrasons), les intensités IR $\nu_{C=O}$ sont négligeables.

En présence de gouttelettes de BMA stabilisées par le SDS, l'interface monomère/eau est bien plus importante que dans le cas d'une interface linéaire simple d'un système démixé. Dans ce cas, le monomère diffuse plus facilement à travers la phase aqueuse. La conséquence directe de la dispersion du monomère sous forme de gouttelettes sur les résultats du procédé SEEP étant des films plus épais (intensité $\nu_{C=O}$ \nearrow), nous en déduisons alors que la diffusion du monomère dans la phase aqueuse est un point clé dans le mécanisme SEEP et favorise la croissance des films.

Afin de confirmer cette conclusion, nous avons travaillé à une concentration en monomère égale à sa concentration de saturation dans l'eau, soit $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter de SDS puisqu'à cette concentration, le BMA est soluble dans l'eau. Dans cette configuration il n'y a pas de diffusion du monomère d'une phase organique vers une phase aqueuse et seule la quantité de monomère initialement introduite (c'est-à-dire $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) est consommée sans réapprovisionnement. Les conditions expérimentales de cette expérience sont regroupées dans le Tableau 35 et schématisées dans la Figure 89.

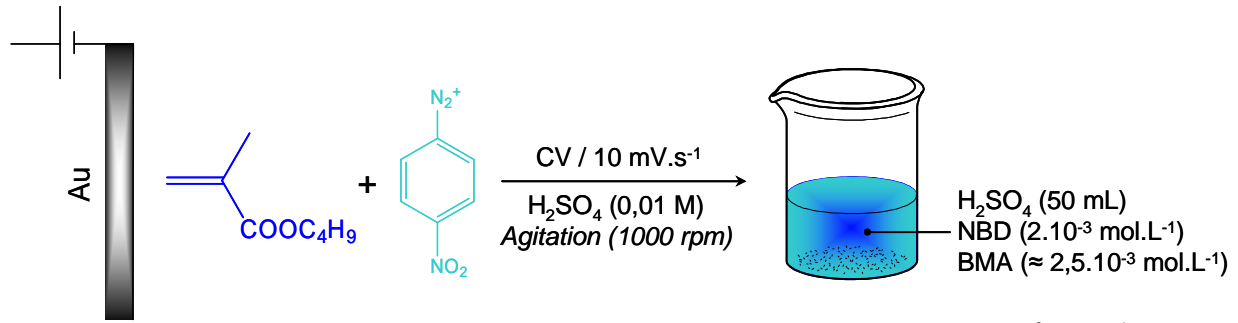


Figure 89 – Conditions expérimentales de SEEP sans tensioactif avec $[BMA] \leq 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

A cette concentration, le mélange est effectivement homogène et ne présente pas de gouttes huileuses de BMA en surface de la solution.

Tableau 35 – Conditions expérimentales et résultats IR à $[BMA] \leq 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
(5 cycles / $E_{eq} \rightarrow -1,0 \text{ V} / SA$)

$[BMA]^*$ (mol.L^{-1})	$[SDS]^*$ (mol.L^{-1})	Électrochimie	Intensité bande $\nu_{C=O}$ (%)
$1,90 \cdot 10^{-3}$	-	5 cycles / -1,0 V	0,34

Comme dans le cas précédent en l'absence de SDS (et $[BMA] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$), les résultats du Tableau 35 indiquent que l'intensité IR $\nu_{C=O}$ est inférieure à 1 %. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus précédemment sans SDS à une concentration en BMA de $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ pour lesquels l'intensité IR $\nu_{C=O}$ est comprise entre 0,2 % et 1,0 %.

Pour expliquer la très faible épaisseur des films dans ces conditions, il est probable que plusieurs facteurs entrent en jeu :

- L'absence de « réservoirs » de monomère (gouttelettes). Les gouttelettes de monomère qui contiennent la quasi-totalité du monomère jouent le rôle de « réservoirs » de monomère et lorsqu'une fraction des $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de BMA contenus dans la phase aqueuse est consommée par la polymérisation, celle-ci est réapprovisionnée en monomère grâce aux gouttelettes « réservoirs » depuis lesquelles le monomère diffuse plus facilement que dans un système non dispersé sans tensioactif. Ceci nous amène donc à penser que l'amorçage de la polymérisation a lieu dans la phase aqueuse. Cependant, ce facteur seul n'est pas suffisant pour expliquer ce résultat car un rapide calcul^c montre que pour un taux de conversion de 50 % par exemple, le film pourrait atteindre une épaisseur de quelques microns.

- Un déséquilibre en monomère dans la formation probable d'une couche riche en monomère sur la surface de l'électrode (hypothèse développée dans le paragraphe V.3.4).

- Le rôle important joué par le couple NBD/SDS. Nous avons effectivement constaté que pour des expériences à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en BMA, réalisées en présence de SDS, le résultat était meilleur, en

^c $[BMA]_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow 0,0135 \text{ g de BMA} \rightarrow 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ g de PBMA (50 \% de conversion)} \rightarrow 6,14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ de PBMA sur une surface de $\approx 2,5 \text{ cm}^2 \rightarrow$ film d'épaisseur égale à $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ soit $24,5 \mu\text{m}$.

termes d'épaisseur. De même, pour des expériences réalisées avec un monomère hydrosoluble (HEMA) qui ne nécessitent pas de tensioactif, la présence de SDS augmente les épaisseurs des films de PHEMA (résultats non présentés ici). Cette interaction spécifique entre le NBD et le SDS a également été étudiée par Bravo-Diaz et *al.*⁹⁻¹² et sera développée dans le paragraphe V.2.1.3.

V.2.1.2. Nature du tensioactif

Comme il vient d'être observé, la présence d'un tensioactif est favorable à la construction des films épais dans le procédé SEEP. Il convient aussi de s'interroger sur l'influence de la nature (anionique, neutre ou cationique) de ce tensioactif sur la croissance des films. En effet, la construction des films ayant lieu en surface d'une électrode polarisée négativement, il est envisageable qu'un tensioactif anionique comme le SDS puisse déstabiliser le système (répulsion des charges), à l'inverse d'un stabilisant cationique. Nous avons donc essayé le Brij[®]35 (de la famille des polyoxydes d'éthylène) comme tensioactif neutre^d et le chlorure de N,N-diméthyl-N-hydroxyethyl-N-hexadécylammonium (HEA16Cl), tensioactif cationique synthétisé au laboratoire.

Trois échantillons de PBMA ont été synthétisés en utilisant, dans des conditions comparables, les trois tensioactifs cités précédemment. Cependant, en modifiant la nature du tensioactif, ce sont toutes les propriétés colloïdales de la miniémulsion qui sont altérées. De ce fait, afin de reproduire des conditions expérimentales de miniémulsion les plus proches possibles, nous avons conservé un taux de tensioactif constant pour les trois expériences : $\approx 2,75\%$ en masse par rapport au BMA. Les films de PBMA ainsi obtenus sont rincés et analysés par spectroscopie IR. Le Tableau 36 rassemble les conditions expérimentales de synthèse ainsi que les valeurs d'intensité d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$ et les trois spectres IR correspondants sont représentés sur la Figure 90.

^d Dans l'eau neutre : $CMC_{SDS} = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $CMC_{Brij35} = 0,09.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

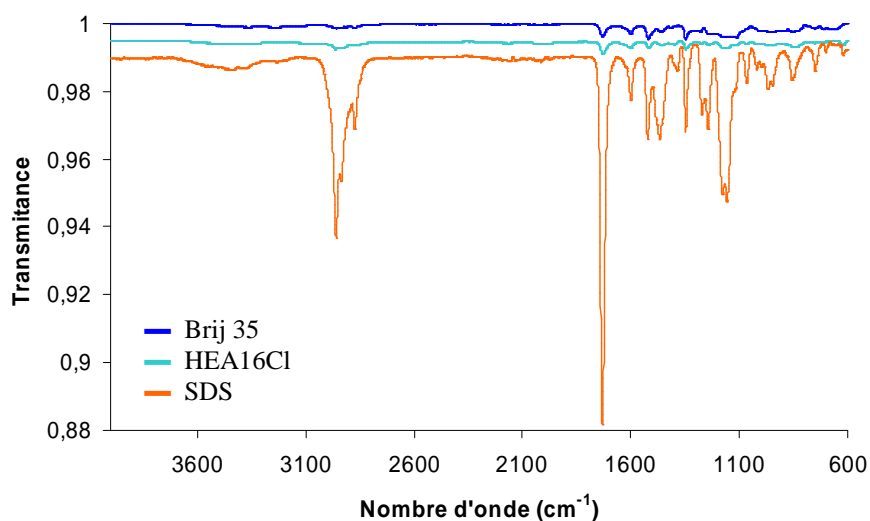
Tableau 36 – Conditions expérimentales d'expériences SEEP (5 cycles / $E_{\text{eq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{AA}$) avec différents tensioactifs

Tensioactif	Structure	Nature	[BMA] (mol.L ⁻¹)	[TA] (mol.L ⁻¹)	% TA*	Intensité $\nu_{\text{C=O}}$ (%)
SDS		anionique	0,70	$9,40 \cdot 10^{-3}$	2,75 %	10,8
Brij [®] 35 (n = 23)		neutre	0,80	$2,16 \cdot 10^{-3}$	2,33 %	0,56
HEA16Cl		cationique	0,69	$7,55 \cdot 10^{-3}$	2,67 %	0,40

* % en masse de tensioactif par rapport au monomère

TA = tensioactif
[NBD] = $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

A l'inverse de ce qui avait été envisagé, les résultats de spectroscopie IR présentés dans le Tableau 36 et la Figure 90 montrent que l'intensité IR $\nu_{\text{C=O}}$ des films de PBMA est largement plus élevée dans le cas du SDS (épaisseur $\approx 20 \text{ nm}$) alors que dans les deux autres cas de figure (Brij[®]35 et HEA16Cl), les intensités IR $\nu_{\text{C=O}}$ ne dépassent pas 1 % (soit des films d'épaisseur $< 3 \text{ nm}$). Par conséquent, seul le tensioactif anionique donne des résultats satisfaisants en termes d'épaisseur de film.

**Figure 90** – Spectres IR de films de PBMA synthétisés en présence de différents tensioactifs

Deux possibilités sont alors envisagées pour tenter d'expliquer ce résultat surprenant :

- Il se peut que le taux de tensioactif appliqué pour le SDS (2,75 %) ne soit pas adapté dans les cas du Brij[®]35 et du HEA16Cl dont les propriétés physico-chimiques et tensioactives diffèrent de celles du SDS.

- Il existe une interaction spécifique entre le SDS anionique et le cation diazonium qui améliore la réactivité du sel de diazonium dans l'amorçage de la polymérisation conduisant ainsi à des films plus épais.

Cette dernière hypothèse peut être corroborée par les résultats issus de la littérature. En effet, certains articles concernant l'effet des micelles de tensioactifs sur les cinétiques de couplage azoïque des sels de diazonium indiquent qu'il existe des interactions spécifiques entre diazonium et micelles de tensioactifs. En 1985, Tentorio et *al.*¹³ ont étudié l'effet catalytique de trois tensioactifs (anionique SDS, neutre Triton X-100 et cationique CTAB) sur la cinétique de couplage entre un sel de diazonium (*para*-méthoxybenzene diazonium) et la naphthylamine. Les auteurs constatent que la présence de micelles de SDS multiplie la vitesse de réaction de substitution électrophile aromatique d'un facteur 500 à 1400 ($[SDS] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[SDS] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivement) par rapport à celle mesurée dans l'eau pure. En revanche, les micelles de Triton X-100 et de CTAB n'ont qu'une faible influence sur la vitesse de la réaction de couplage. Au contraire, Poindexter et McKay¹⁴ ont montré que la présence de SDS (libre ou sous forme de micelles) diminuait la vitesse des réactions de substitutions électrophiles aromatiques entre le NBD et un dérivé du naphthol. Ces expériences montrent que, dans un système micellaire, la réactivité des sels de diazonium est étroitement liée à la nature du tensioactif utilisé.

Par extrapolation, nous pouvons imaginer qu'il existe, dans le milieu réactionnel du procédé SEEP, une interaction (de nature électrostatique) particulière entre le SDS anionique et le NBD ayant pour conséquence d'accroître l'efficacité du sel de NBD dans la réaction d'amorçage de la polymérisation radicalaire. Toutefois, nous ne savons pas si cette interaction bénéfique à la croissance des films est uniquement due au caractère anionique du SDS ou bien à une propriété spécifique au couple SDS/NBD. Pour s'en assurer, il aurait fallu essayer un autre tensioactif anionique. Au final, il ressort de cette étude que l'utilisation d'autres tensioactifs dans la mise en œuvre du procédé SEEP ne sera pas envisagée.

V.2.1.3. Influence de la concentration en SDS

Pour les raisons expliquées dans le chapitre III, la concentration en SDS choisie pour une synthèse SEEP classique en *miniémulsion* est égale à $9.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Toutefois, cette concentration ayant été déterminée sur des considérations purement théoriques, nous avons souhaité vérifier expérimentalement la pertinence du choix de cette concentration en faisant varier la concentration en SDS entre 0 et $50.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous avons travaillé à concentration fixe en monomère ($0,7 \text{ mol.L}^{-1}$) et taux de SDS (% en masse par rapport au BMA) variable. Les conditions expérimentales de cette expérience sont résumées dans le Tableau 37.

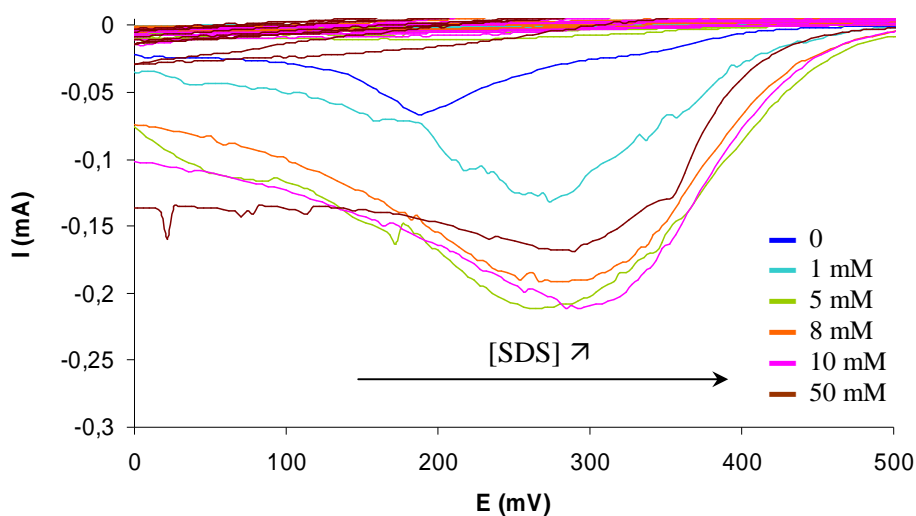
Tableau 37 – Conditions expérimentales d'une synthèse SEEP (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V) à différentes concentrations de SDS

[SDS] (mmol.L ⁻¹)	% SDS vs BMA*	[BMA] (mol.L ⁻¹)
0	0	0,70
1,23	0,4	0,67
5,07	1,5	0,70
8,01	2,3	0,70
10,1	2,9	0,70
49,2	14,5	0,69

* % en masse de SDS par rapport au monomère
[NBD] = $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

a) Electrochimie

Les courbes électrochimiques de la Figure 91 montrent que le potentiel au pic de réduction du NBD E_p est moins cathodique en présence de SDS, quelle que soit sa concentration (cf Tableau 38). La présence de SDS a donc tendance à faciliter la réduction du NBD en radical nitrophényle. La valeur de la concentration en SDS, entre 10^{-3} mol.L⁻¹ et $50 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, n'a, en revanche, que très peu d'influence sur E_p .

**Figure 91** – Pics de réduction du sel de diazonium (NBD) observés pendant la synthèse SEEP de films de PBMA à différentes concentrations de SDS**Tableau 38** – Valeurs du ratio [SDS]/[NBD], de E_p , I_p et de l'aire du pic de réduction du sel de diazonium pour différentes concentrations de SDS

[SDS] (mmol.L ⁻¹)	[SDS]/[NBD]	I_p (μ A)	E_p (mV)	Aire du pic (mC)
0	0	66	185	1,52
1,23	0,6	132	273	3,41
5,07	2,5	211	264	7,03
8,01	4,0	190	290	6,27
10,1	5,0	210	296	7,33
49,2	24,6	168	290	7,06

[NBD]₀ = $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

D'après les résultats donnés dans la dernière colonne du Tableau 38, nous constatons que l'aire du pic de réduction du sel de NBD, et donc la quantité de radicaux nitrophényles électrogénérés, augmente avec la concentration de SDS et devient constante dès lors que $[SDS] \geq [NBD]$. Autrement dit, lorsque le SDS est en sous-stœchiométrie par rapport au NBD, la quantité d'espèces réduites est moins élevée et dès que $[SDS] \geq [NBD]$, l'aire du pic est maximale.

Ces résultats rejoignent la conclusion précédente qui envisage une interaction spécifique entre le NBD et le SDS facilitant la réduction du NBD et améliorant la réactivité du sel de NBD vis-à-vis de l'amorçage, voire de la propagation, de la polymérisation radicalaire des chaînes de PBMA.

Bravo-Diaz et *al.*⁹⁻¹² ont publié plusieurs articles sur le comportement de sels de diazonium, dont le NBD, en milieu micellaire, en présence de SDS. Ces articles relatent l'existence d'une interaction entre le SDS et le NBD à l'origine de modifications réactionnelles du NBD. Dans un de leurs articles, les auteurs se sont intéressés à l'influence de la présence de micelles de SDS sur le mécanisme de décomposition du NBD en solution aqueuse⁹, notamment à la compétition entre les deux voies de dégradation possibles du NBD : la voie hétérolytique faisant intervenir un carbocation aryle et conduisant au nitrophénol et une voie homolytique impliquant un radical nitrophényle menant à la formation de nitrobenzene. Les auteurs constatent que, en milieu acide (H_2SO_4 0,05 M), la présence de micelles de SDS favorise la production de nitrobenzene et donc la formation d'intermédiaires radicalaires nitrophényles. Ils observent que plus la concentration en SDS augmente, plus la voie homolytique (formation de radicaux nitrophényles) est favorisée au détriment de la voie hétérolytique (production de nitrophénol). D'autres études identiques ont montré que ce comportement n'était pas observé avec des cations diazonium substitués par d'autres groupements, que le nitro, en positions *para* ou *méta*¹⁰⁻¹².

En 2002, les mêmes auteurs ont étudié l'effet du SDS (libre ou sous forme de micelles) sur le comportement électrochimique du NBD¹⁵. Ils ont ainsi remarqué que la présence de SDS libre ($[SDS] < CMC$) et sous forme de micelles ($[SDS] > CMC$) modifiait le potentiel du pic de réduction du NBD. Il a été constaté que les milieux micellaires modifiaient les potentiels d'oxydo-réduction et stabilisaient le radical anion ou radical cation électrogénéré. De cette façon, en étudiant le transfert d'un électron sur le nitrobenzene, McIntire et *al.*¹⁶ ont observé la stabilisation du radical anion résultant par les micelles de SDS. Par une étude similaire sur le methylviologène, Kaifer et Bard¹⁷ en ont conclu que l'influence des systèmes micellaires sur l'électrochimie d'un composé en particulier ne peut pas être prédite sur la base de simples considérations électrostatiques et que les effets micellaires sont fortement dépendants du composé et de la structure du tensioactif. Cette conclusion pourrait alors expliquer les différences observées dans le paragraphe précédent avec le Brij[®]35 et le HEA16Cl.

Il est à noter que ces publications relatent le comportement du NBD en présence de micelles de SDS ; or nous avons bien précisé qu'en *miniémulsion*, à la concentration en SDS que nous utilisons, la

présence de micelles était très peu probable dans notre système (cf chapitre III, § III.2.1.2) puisque le SDS est totalement adsorbé aux interfaces des gouttelettes de monomère. Toutefois, nous venons d'observer que la présence de SDS, dans une configuration autre que micellaire, c'est-à-dire localisé aux interfaces des gouttelettes de monomère, exerçait une influence non négligeable sur le comportement (électrochimique) du NBD. Il semble donc que le SDS adsorbé aux interfaces monomère/eau ait un effet similaire aux micelles de SDS sur la réactivité du NBD.

b) Spectroscopie IR

Concernant les résultats de spectroscopie IR montrés sur la Figure 92, la bande IR du carbonyle des films de PBMA obtenus présente un maximum d'intensité autour de 15 % lorsque la concentration en SDS est comprise entre 5.10^{-3} et $10.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En deçà et au delà, les intensités IR $\nu_{\text{C=O}}$, inférieures à 6 %, témoignent de la formation d'un film fin d'épaisseur inférieure à 10 nm (selon l'abaque intensité IR / épaisseur établi au chapitre II). En revanche, la variation de la concentration en SDS n'a quasiment aucune influence sur la quantité de groupements nitrophényles présents dans le film (intensité ν_{NO_2} globalement constante à 1 %) ce qui signifie que la longueur des chaînes de PBMA (rapport $\nu_{\text{C=O}} / \nu_{\text{NO}_2}$) dépend de la concentration en SDS.

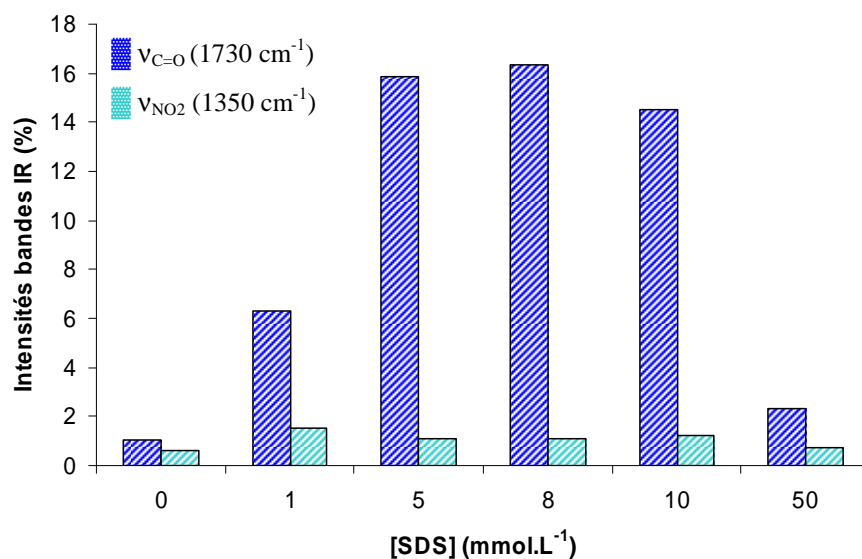


Figure 92 – Intensité des bandes IR $\nu_{\text{C=O}}$ et ν_{NO_2} des films de PBMA synthétisés par SEEP (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V / SA}$) à différentes concentrations de SDS

Les résultats, montrés sur la Figure 92, obtenus à concentration nulle en SDS sont en accord avec ceux présentés dans le paragraphe V.2.1.1 et sont probablement dus au ralentissement de la diffusion du monomère à travers la phase aqueuse en l'absence de SDS.

La même expérience a été réalisée à taux constant de SDS et la même tendance se retrouve.

Tableau 39 - Intensité IR de la bande $\nu_{C=O}$ et ratio [SDS]/[NBD]

[SDS]/[NBD]	Intensité IR $\nu_{C=O}$ (%)
0	1,07
0,6	6,30
2,5	15,88
4,0	16,34
5,0	14,54
24,6	2,31

Plus que le taux de SDS par rapport au BMA, les résultats du Tableau 39 suggèrent fortement que l'un des paramètres principaux influant sur l'épaisseur des films est la valeur du rapport [SDS]/[NBD]. En effet, nous constatons que lorsque celui-ci est inférieur à 1, la croissance des films n'est pas favorisée (intensité de la bande $\nu_{C=O}$ faible). Ensuite, lorsque ce rapport est supérieur à 1, nous observons un plateau des intensités IR jusqu'à ce qu'en présence d'un excès de SDS par rapport au NBD ([SDS]/[NBD] \gg 1), de nouveau, la croissance des films soit affectée. Cette dernière constatation n'est, aujourd'hui, pas expliquée. Il apparaît donc difficile de tirer des conclusions de cette expérience, et la réalité est probablement rendue plus complexe par des interactions spécifiques entre NBD et SDS.

V.2.1.4. Conclusion

De l'expérience sans SDS, nous avons déduit que, dans le procédé SEEP, la polymérisation radicalaire était probablement amorcée dans la phase aqueuse à partir de la faible fraction de monomère soluble dans l'eau. Ensuite, la présence de tensioactif permet de stabiliser les petites gouttelettes de monomère qui servent de « réservoirs » et à partir desquelles le monomère peut diffuser plus rapidement à travers la phase aqueuse que dans un système démixé (sans SDS).

Les deux autres expériences ont permis de mettre en évidence des propriétés de réactivité du sel de NBD très particulières en présence du SDS. D'après la littérature, il existe un effet des systèmes micellaires sur le comportement électrochimique d'un composé. De plus, cet effet est spécifique à un couple composé / tensioactif. Nous avons ainsi constaté que les intensités d'absorption IR $\nu_{C=O}$ des films de PBMA étaient considérablement affectées lorsque le SDS est remplacé par un autre tensioactif. Non seulement les effets induits dépendent du couple TA/NBD mais aussi de la concentration en SDS selon qu'elle est supérieure ou inférieure à la concentration en NBD. C'est pourquoi nous observons des variations importantes de l'intensité d'absorption IR $\nu_{C=O}$ selon la concentration de SDS utilisée. Nous en avons conclu que la concentration en SDS ainsi que le ratio [SDS]/[NBD] étaient des paramètres importants.

V.2.2. Le sel d'aryldiazonium

L'élément nouveau dans le procédé SEEP, par rapport à l'électrogreffage cathodique, est le sel de diazonium qui induit une voie radicalaire et non anionique de la polymérisation, permettant ainsi de travailler en milieu aqueux. Le sel de diazonium joue alors un rôle crucial dans le mécanisme de SEEP. Dans cette partie, nous attirerons l'attention sur l'importance de la présence du sel de diazonium (NBD) dans une synthèse SEEP, sur l'influence de la concentration en NBD et sur l'influence des effets électroniques et stériques engendrés par les substituants sur le cycle aromatique.

V.2.2.1. Sans sel d'aryldiazonium

Afin de démontrer l'importance du sel de diazonium dans une synthèse SEEP, nous avons réalisé une expérience SEEP dont la *miniémulsion* initiale est dépourvue de sel de NBD. Les autres conditions de concentrations (BMA, SDS, H₂SO₄ 0,01 M) sont inchangées. Après 5 cycles de E_{eq} à -1,0 V, le spectre IR de l'échantillon, Figure 93^e, est comparé à celui d'une lame d'or vierge.

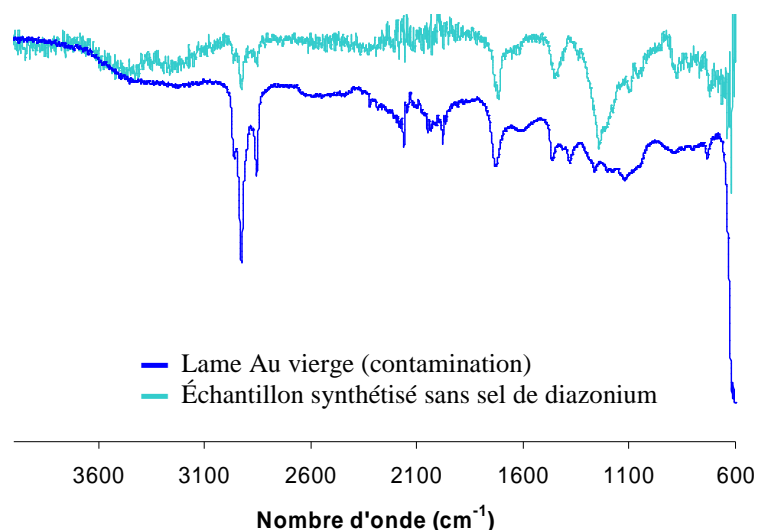


Figure 93 – Spectres IR d'un échantillon préparé par SEEP sans sel de NBD (—) et d'une lame d'or vierge (—)

Le spectre IR résultant de l'expérience sans sel de diazonium est analogue à celui d'une lame d'or vierge (contamination). Ce résultat démontre l'absence d'un film de PBMA greffé sur la surface d'or. Cette conclusion est confirmée par le voltampérogramme de l'expérience qui ne montre aucune passivation de l'électrode.

Ainsi, en l'absence de sel de diazonium et à un potentiel moins cathodique que le potentiel de réduction direct du monomère (BMA) en radical-anion (-2,5 V/Ag/Ag⁺), nous n'observons pas de greffage d'un film de PBMA sur l'or. Cette expérience met donc en évidence l'importance et la nécessité de la présence du cation diazonium dans la mise en œuvre du procédé SEEP pour obtenir des

^e Résultats identiques AA et SA (spectres IR analogues).

films greffés. Nous reviendrons plus en détail sur ce résultat dans le paragraphe V.2.3 concernant le rôle des radicaux hydrogènes dans la réaction d'amorçage. Nous verrons notamment que l'absence de film greffé ne signifie pas pour autant absence de polymérisation dans le milieu.

V.2.2.2. Influence de la concentration en sel de diazonium

Suite à des études antérieures réalisées au laboratoire et en accord avec les concentrations utilisées dans la littérature pour l'électrogreffage de sels de diazonium en milieu organique (comprises entre $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), nous avons choisi de travailler à une concentration en NBD de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Toutefois, étant dans un milieu différent (H_2SO_4 0,01 M) de celui majoritairement rencontré dans la littérature (acétonitrile), nous avons étudié l'impact de la variation de la concentration en NBD sur la construction des films de PNP « purs » (NBD seul, sans monomère) et des films de PBMA synthétisés par SEEP.

• Sans monomère (étude des films de PNP « purs »)

Nous avons tendance à penser intuitivement que des solutions plus concentrées en NBD pourraient conduire à des films de PNP plus épais. Pour commencer, nous avons donc travaillé dans une gamme de concentrations supérieures à celle utilisée habituellement, c'est-à-dire comprises entre $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (valeur habituelle) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela, nous avons regardé l'évolution de l'intensité IR de la bande du NO_2 à 1350 cm^{-1} (ν_{NO_2}) selon les différentes concentrations du NBD.

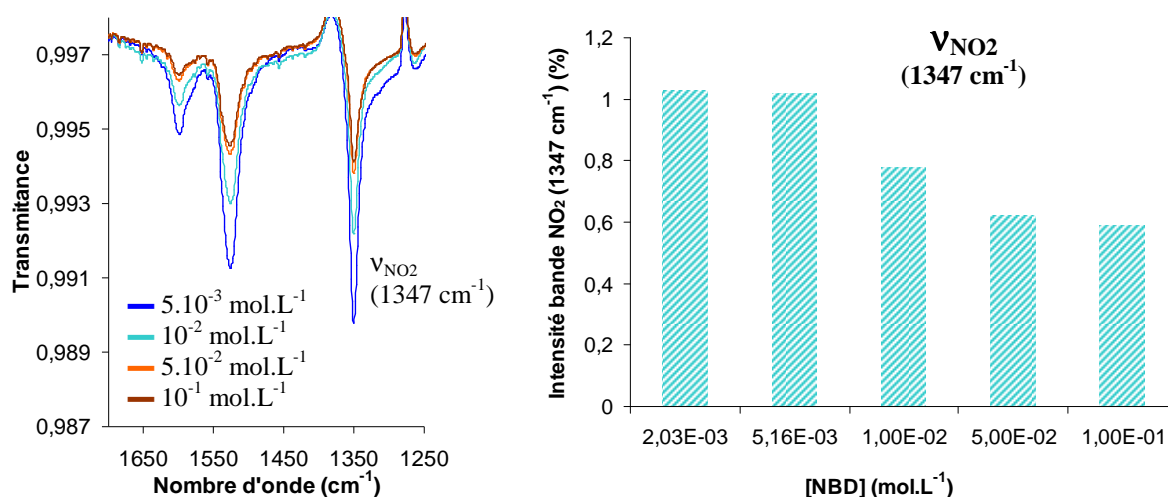


Figure 94 – Spectres IR (gauche) et intensité de la bande IR ν_{NO_2} (droite) de films de PNP « purs » pour différentes concentrations de NBD (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$)

D'après la Figure 94, l'intensité de la bande ν_{NO_2} à 1347 cm^{-1} a tendance à décroître lorsque la concentration en NBD augmente. Ainsi, contrairement à ce que l'on pourrait prévoir intuitivement, plus la concentration en NBD est élevée, plus la croissance des films de PNP est difficile.

Ce résultat peut provenir du fait qu'une concentration trop élevée en NBD entraîne une surconcentration de radicaux nitrophényles sur la surface qui vont avoir tendance à se recombinaison entre eux et former des dimères et oligomères de nitrophényles. Ces oligomères vont alors précipiter et s'accumuler sur la surface limitant ainsi le transfert électronique (phénomène de passivation de l'électrode) et donc la croissance de la couche greffée. En effet, de nombreux travaux portant sur l'étude de l'électrogreffage de sels de diazonium en milieu organique reportent la présence d'une couche superficielle d'oligophénylène physisorbée sur la couche greffée. Ce phénomène a notamment été mis en évidence par AFM¹⁸ et expliqué par D'Amours et Bélanger¹⁹. Selon les auteurs, les espèces adsorbées sont issues de la recombinaison en dimères et oligomères des radicaux aryles électrogénérés²⁰ ou bien d'un arrachement d'atome d'hydrogène du solvant par les radicaux²¹. Si ce phénomène existe en milieu organique, on peut envisager qu'en milieu aqueux, dans lequel les oligomères de nitrophényles sont moins solubles, ce phénomène d'adsorption est accentué à forte concentration de NBD.

Nous avons donc dans un second temps, essayé de travailler à plus faible concentration en NBD : $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les voltampérogrammes issus des expériences à $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration habituelle) et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ sont comparés Figure 95.

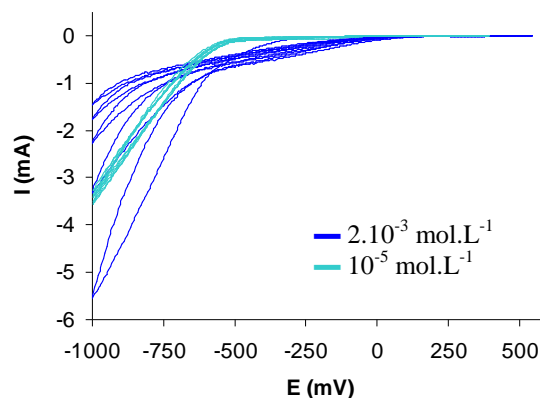


Figure 95 – Voltampérogrammes d'une solution de NBD à $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans H_2SO_4 0,01 M

Nous constatons qu'à une concentration en NBD de $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ la passivation de l'électrode par la précipitation des dimères de nitrophényles entraîne une chute du courant à -1,0 V à chaque balayage pour finir à moins de 1 mA en fin de CV. En revanche, lorsque la concentration en NBD est 200 fois plus faible, le courant à -1,0 V reste constant tout au long des 5 balayages (cf Figure 95). Parallèlement à ces résultats de CV, on vérifie que les spectres IR des films correspondant à ces deux concentrations en NBD sont analogues. Après rinçage aux US dans du DMF, les intensités des bandes d'absorption IR sont équivalentes ce qui signifie que la passivation observée en CV est principalement due aux espèces physisorbées, plus nombreuses lorsque la concentration en NBD est importante.

Ces résultats confirment donc que dans l'eau à des concentrations en NBD trop élevées ($> 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), la recombinaison des radicaux est plus importante et la précipitation des dimères de nitrophényles, non solubles dans l'eau, sur l'électrode limite la croissance des films de PNP. Toutefois, il semble que limiter la précipitation des dimères de nitrophényles (en travaillant à plus faible concentration) ne favorise pas plus la croissance des films de PNP.

Par ailleurs, les résultats électrochimiques obtenus sur la gamme de concentrations 2.10^{-3} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ indiquent que les caractéristiques du pic de réduction du NBD (le potentiel E_p , le courant I_p et l'aire du pic A_p) changent avec la concentration en NBD (cf Tableau 40 et Figure 96).

Tableau 40 – Valeurs de E_p , I_p et aire du pic de réduction de NBD pour différentes concentrations en NBD

[NBD] (mol.L^{-1})	E_p (V)	I_p (μA)	A_p (mC)
$5,16.10^{-3}$	0,368	24,2	0,89
$1,00.10^{-2}$	0,394	26,6	0,98
$2,00.10^{-2}$	0,462	40,9	1,00
$1,00.10^{-1}$	0,461	40,6	0,93

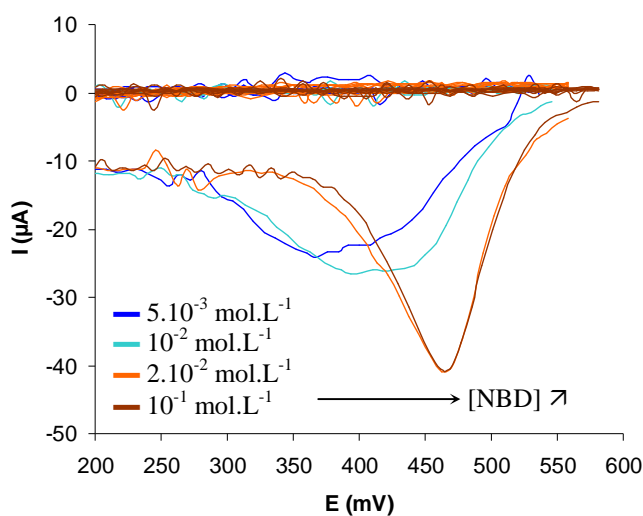


Figure 96 – Pic de réduction du NBD dans l'électrodeposition d'un film de PNP à différentes concentrations en NBD

Généralement, les pics de réduction observés en électrochimie sont interprétés par les phénomènes de diffusion de l'espèce électroactive. Dans des conditions de diffusion classique, c'est-à-dire lorsque la réduction électrochimique (E) est la seule réaction impliquée, le potentiel de pic (E_p) est indépendant de la concentration en espèce électroactive, contrairement à l'intensité du courant au sommet du pic (I_p) qui lui, augmente avec la concentration.

Ici, les sels de diazonium ne sont pas uniquement soumis à la réduction électrochimique (E). Ils subissent également un ensemble de réactions chimiques (C) en surface (greffage sur l'électrode) et en solution (couplages radicalaires). De ce fait, le pic de réduction du sel d'aryldiazonium ne peut être

assimilé à un pic de diffusion en raison de la formation concomitante du film de PNP sur l'électrode et des oligomères nitrés en solution. En effet, d'après les résultats de la Figure 96, le potentiel E_p n'est pas indépendant de la concentration en NBD ; il augmente avec elle. Les règles généralement applicables dans des cas réels de diffusion (E) ne sont pas en accord avec les résultats observés dans le cas de l'électrodeposition d'un film de PNP (EC). Nous en déduisons donc qu'il ne s'agit pas d'un pic de diffusion classique.

• **Avec monomère (BMA)**

Dans les expériences SEEP, en présence de monomère, le radical aryle est, en plus d'être consommé par la réaction de greffage, impliqué dans la réaction d'amorçage de la polymérisation limitant, peut-être, les phénomènes de physisorption.

La même expérience est, cette fois-ci réalisée en présence de monomère (BMA) et de SDS en *miniémulsion*, dans les conditions SEEP. Des échantillons de PBMA sont synthétisés en ne faisant varier que la concentration en NBD entre 5.10^{-3} et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau 41 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ de films de PBMA obtenus pour différentes concentrations en NBD (5 cycles / $E_{\text{ég}} \rightarrow -1,0 \text{ V / SA}$)

Concentration (mol.L^{-1}) [NBD]	Intensité de la bande $\nu_{C=O}$ (1730 cm^{-1}) (%)	Intensité de la bande ν_{NO_2} (1347 cm^{-1}) (%)
$4,97.10^{-3}$	11,80	0,52
$1,0.10^{-2}$	11,22	0,70
$5,0.10^{-2}$	10,97	0,85
$9,96.10^{-2}$	5,26	0,97

A l'inverse des films de PNP « purs », seul le dernier cas de concentration ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) affecte significativement la valeur de l'intensité $\nu_{C=O}$ des chaînes de PBMA qui est divisée par deux par rapport aux trois autres cas. Pour des concentrations en NBD comprises entre $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, les intensités $\nu_{C=O}$ ne varient pas de façon significative (cf Tableau 41) et sont équivalentes à celles obtenues habituellement pour $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de NBD.

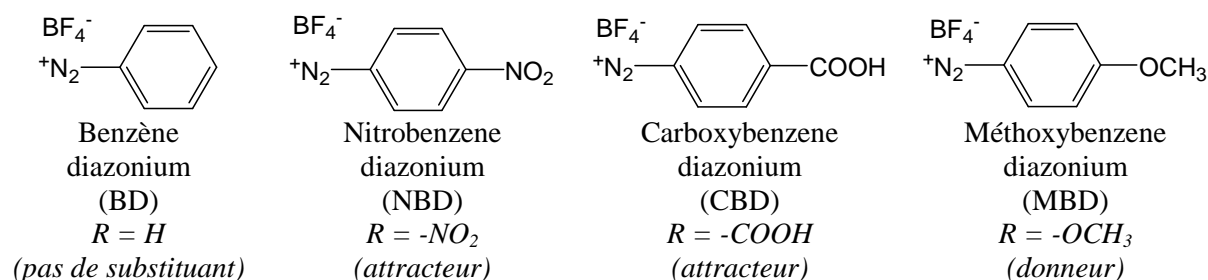
Pour des raisons identiques à celles évoquées dans le cas précédent (sans monomère), la réduction du NBD présent en concentration trop élevée génère des radicaux nitrophényles en quantité trop importante. Ce phénomène favorise ainsi les réactions de recombinaisons au détriment des autres réactions dans lesquelles est impliqué le radical nitrophényle (greffage et amorçage). En effet, on peut considérer que la diminution de l'intensité $\nu_{C=O}$ (à forte concentration en NBD) est liée aux réactions de recombinaison des radicaux aryles conduisant, d'une part, à la formation d'une couche de polyaryles non greffée ($\nu_{NO_2} \nearrow$) et d'autre part, abaissant l'efficacité d'amorçage de la polymérisation par les radicaux nitrophényles ($\nu_{C=O} \searrow$). Ce résultat est en accord avec notre postulat de départ selon lequel les sels de NBD jouent le rôle d'amorceur de polymérisation.

V.2.2.3. Différents sels de diazonium

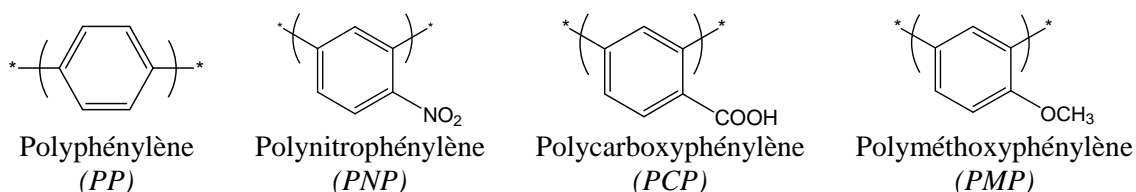
Initialement, parmi les différents sels de diazonium accessibles (commerciallement ou à partir des anilines correspondantes), nous avons choisi le sel de nitrobenzene diazonium (NBD) en raison des bandes d'absorption IR intenses du groupement NO_2 qui en font un bon marqueur en spectroscopie IR. Toutefois, nous avons testé d'autres cations diazonium en nous intéressant aux effets électroniques et stériques des substituants sur le cycle aromatique. Nous avons donc étudié, d'une part, l'influence du caractère donneur / accepteur du substituant en *para* du diazonium ($R = -\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{COOH}$) et d'autre part, nous avons observé l'effet de l'encombrement stérique d'une des positions en α du NO_2 par un groupement méthyle sur l'épaisseur des films. De même que précédemment, nous avons conduit ces études sur des films de polyaryles « purs » et sur des films de PBMA dans le cadre d'une synthèse SEEP.

a) Influence de la nature du groupement en *para* du $-\text{N}_2^+$

Nous commençons donc par étudier l'effet du caractère donneur et accepteur des substituants en *para* du diazonium sur des films de polyaryles (en l'absence de monomère). Pour cela, nous avons étudié les sels d'aryldiazonium suivants :

• **Sans monomère (étude des films de polyphénylènes « purs »)**

En l'absence de monomère, les films obtenus sont des polyphénylènes (ou polyaryles) dont les noms exacts selon le sel de diazonium utilisé sont donnés ci-dessous :



Les films de polyaryles ont tous les quatre été synthétisés dans les mêmes conditions électrochimiques et de concentrations, données dans le Tableau 42.

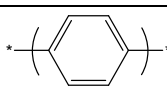

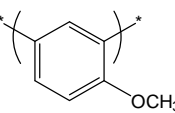
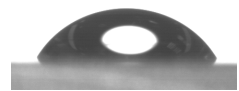
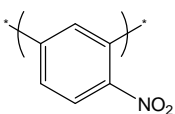
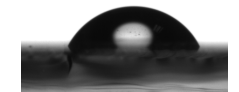
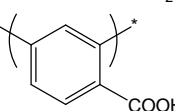

Tableau 42 – Conditions expérimentales de l'électrogreffage des films de polyaryles (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V)

Sel de diazonium	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse (g)	Concentration (mol.L ⁻¹)
BD	191,81	0,019	$2,02 \cdot 10^{-3}$
NBD	236,9	0,0237	$2,00 \cdot 10^{-3}$
CBD	235,81	0,0236	$2,02 \cdot 10^{-3}$
MBD	221,95	0,222	$2,00 \cdot 10^{-3}$

Après rinçage aux ultrasons (dans du DMF), les films, invisibles à l'œil, sont caractérisés par mesure de l'angle de contact et par spectroscope IR.

Les angles de contact mesurés pour les quatre échantillons (cf Tableau 43) diffèrent de celui mesuré pour une lame d'or vierge (contaminée) qui est égal à 88° (cf chapitre II). Ce résultat permet de confirmer le greffage d'un film de polyaryle. Comme le montre le Tableau 43, les substituants -OCH₃ ou NO₂ influent peu sur la valeur de l'angle de contact. Dans tous les cas de figure, celle-ci reste proche de celle mesurée pour R = H et corrobore les valeurs obtenues pour un film de polyméthylphénylène²². De même, l'angle de contact du PNP est en parfait accord avec les valeurs de la littérature ($\theta = 58^\circ$)²³. En revanche, la présence du groupe carboxyle très hydrophile abaisse la valeur de l'angle de contact du PCP à 39°, valeur conforme à celle de la littérature²².

Tableau 43 – Angles de contact des différents films de polyphénylènes

Films de polyphénylène	Formule	Angles de contact (°)	
Polyphénylène <i>PP</i>		68,9	
Polyméthoxyphénylène <i>PMP</i>		57,2	
Polynitrophénylène <i>PNP</i>		62,3	
Polycarboxyphénylène <i>PCP</i>		39,2	

En spectroscopie IR, les bandes d'absorption ($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$, $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}}$, $\nu_{\text{C=O}}$, ν_{OCH_3} et $\nu_{\text{C=C}}$) des spectres IR des films de polyphénylènes obtenus sont très faibles en intensité et ne dépassent pas les 0,5 % d'intensité. Les films de polyaryles sont donc extrêmement fins. Quand cela est possible, les intensités des bandes caractéristiques des films respectifs sont relevées et données dans le Tableau 44.

Tableau 44 – Attribution des bandes d'absorption des spectres IR des films de polyaryles

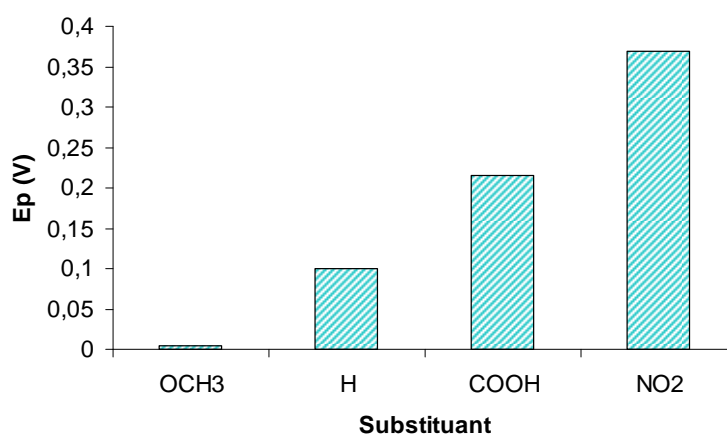
Films polyaryles	Bandes IR	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité (%)
PP	$\nu_{C=C}$	1600	$\nu_{C=C}$	-
	$\nu_{C=C}$	1599	$\nu_{C=C}$	0,5
PNP	$\nu_{NO_2}^{as}$	1525	NO ₂ (asym.)	0,82
	$\nu_{NO_2}^s$	1347	NO ₂ (sym.)	0,96
PCP	$\nu_{C=O}$	1701	-COOH	0,42
	$\nu_{C=C}$	1609	$\nu_{C=C}$	0,22
PMP	$\nu_{C=C}$	1600	$\nu_{C=C}$	-
		1249		0,35
	ν_{C-O}	1064	Ar-O-CH ₃	0,41

D'un point de vue électrochimique, nous avons constaté, en toute logique, une évolution du potentiel de réduction (E_p) des différents sels de diazonium selon la nature électrodonneur / électroattracteur du substituant en *para* (cf Tableau 45).

Tableau 45 – Valeurs de E_p et du coefficient de Hammett (constante σ) selon le substituant en *para* des sels de diazonium

Sels de diazonium	Substituant	E_p (mV)	Constante σ
MBD	-OCH ₃	4,6	-0,268
BD	-H	100	0
CBD	-COOH	215	0,430
NBD	-NO ₂	370	0,778

Ainsi, plus le groupement est donneur (-OCH₃), plus le potentiel de réduction est cathodique et plus il est difficile de réduire le sel de diazonium. Inversement, plus le groupement est électroattracteur (-NO₂), plus le sel de diazonium se réduit facilement (E_p élevé) (cf Figure 97).

**Figure 97** – Valeurs de E_p (potentiel au sommet du pic de réduction du sel de diazonium) en fonction du substituant en position *para* du cation diazonium

A partir des valeurs expérimentales du potentiel au pic de réduction du sel de diazonium E_p mesurées dans H₂SO₄ 0,01 M pour différents sels de diazonium, nous retrouvons la relation linéaire

établie entre E_p et les coefficients de Hammett²⁴ (ou constante σ) des substituants en *para* du cation diazonium en milieu organique²⁵.

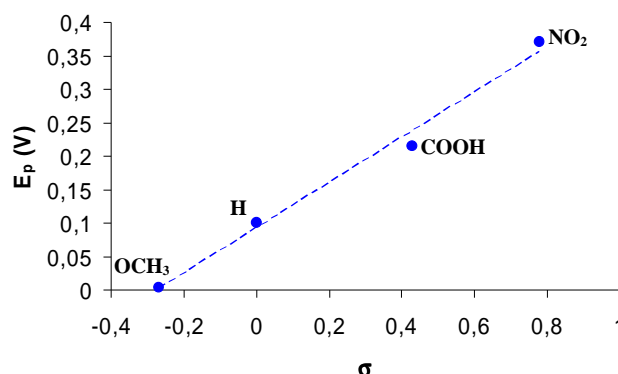


Figure 98 – Valeurs expérimentales de E_p (potentiel au sommet du pic de réduction du sel de diazonium) en fonction des coefficients de Hammett σ des substituants en *para*

Des études antérieures²⁶⁻²⁸, réalisées en milieu organique (acétonitrile) à partir de différents sels de diazonium, ont démontré pareillement que le potentiel de réduction des sels de diazonium est directement corrélé à la constante de Hammett correspondant au groupement situé en position *para* par rapport au N_2^+ . La présence d'un substituant électroattracteur en position *para* appauvrit le cation diazonium en électrons et facilite sa réduction. Inversement, les cations diazonium enrichis en électrons par des substituants électrodonneurs sont plus difficiles à réduire.

• Avec le monomère (BMA)

Ces différents sels de diazonium ont aussi été utilisés successivement pour la synthèse de films de PBMA dans le cadre d'une synthèse SEEP. Les conditions SEEP habituelles sont conservées avec une concentration en sel de diazonium égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Après 5 cycles de E_{eq} à -1,0 V pour les quatre synthèses (SA), les échantillons de PBMA sont caractérisés par IR. Les spectres IR sont rassemblés dans la Figure 99.

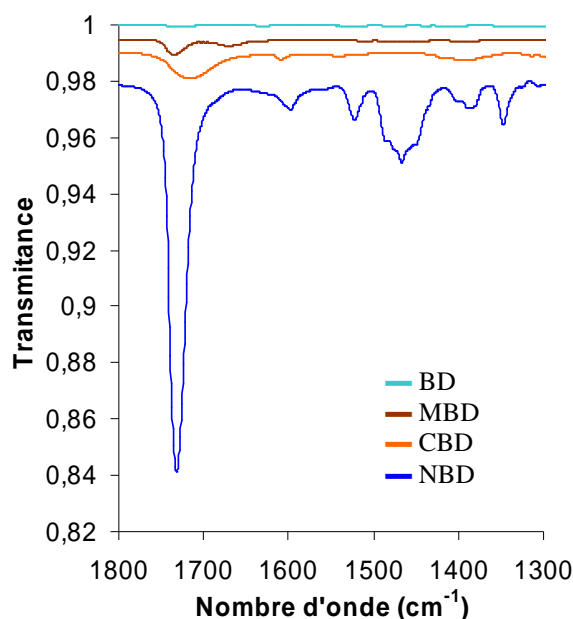


Figure 99 – Spectres IR des films de PBMA (5 cycles / -1,0 V / SA) obtenus à partir de différents sels de diazonium

Les intensités de la bande d'absorption IR $\nu_{C=O}$ relevées sur les spectres IR de la Figure 99 sont rassemblées dans le Tableau 46.

Tableau 46 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ des films de PBMA (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$) obtenus à partir de différents sels de diazonium

Sel de diazonium	Intensité de la bande $\nu_{C=O}$ (1730 cm^{-1}) (%)
BD	0
MBD	0,5
CBD	0,9
NBD	13,9

$[\text{BMA}] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{diazonium}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Seul le film de PBMA synthétisé à partir du NBD (conditions habituelles) donne une intensité $\nu_{C=O}$ supérieure à 1 %, de l'ordre de grandeur de celle obtenue classiquement dans ces conditions. Dans les trois autres cas, sels de diazonium substitués ou non ($R = H$) par des groupements attracteurs ($R = \text{COOH}$) ou donneurs ($R = \text{OCH}_3$) indifféremment, les épaisseurs des films de PBMA sont loin des 20 – 25 nm habituellement obtenus.

Ce résultat ne peut, pour deux raisons, être attribué à la seule nature donneur / accepteur du substituant en *para* :

- Pour toutes les synthèses, le potentiel est balayé jusqu'à -1,0 V atteignant et dépassant largement les potentiels de réduction des sels de diazonium utilisés, même celui du MBD.
- Des intensités d'absorption IR analogues sont observées pour le substituant -COOH (accepteur) et -OCH₃ (donneur).

Par conséquent, nous en revenons à la conclusion du paragraphe V.2.1.4. En changeant le sel de diazonium, c'est toute la réactivité du couple SDS/sel de diazonium qui est modifiée. De même que le changement de tensioactif induit de fortes modifications des résultats d'intensités IR (ou d'épaisseur de films), le remplacement du NBD par un autre sel de diazonium entraîne les mêmes conséquences sur la croissance des films de PBMA.

b) Influence de l'encombrement stérique en α du $-\text{NO}_2$

Le mécanisme d'électrogreffage des sels de diazonium décrit dans la littérature suppose que les couches de polyaryles se forment par substitutions (addition – élimination) successives des radicaux aryles sur un cycle aromatique déjà greffé²⁹⁻³⁵. L'attaque d'un radical aryle sur un cycle aromatique déjà greffé peut se faire indifféremment en position *ortho*, *méta* ou *para* (sauf dans le cas de sels de diazonium *para*-substitués) puisqu'à la différence des substitutions électrophiles aromatiques, les substitutions radicalaires aromatiques sont peu sensibles aux effets électroniques directeurs¹⁷. Nous pouvons donc imaginer que les radicaux nitrophényles, substitués en position *para* par NO_2 , réagissent indifféremment sur les positions *ortho* ou *méta* (cf Figure 100)^f.

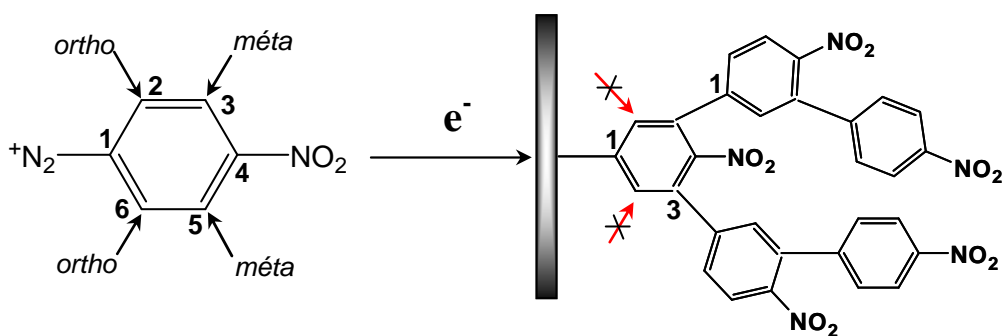


Figure 100 – Structure du sel de nitrobenzene diazonium *para*-substitué (NBD) et du film de polynitrophénylène associé (PNP)

Bien que la plupart des articles traitant du mécanisme de construction de ces couches organiques préconisent une attaque en position *méta*^{29,30,32,33,36-38}, Adenier et *al.*³⁹ ont, dans le cas d'un film de PP, identifié par spectroscopie IR, les bandes de vibrations de déformation hors du plan δ_{CH} correspondant à des dérivés monosubstitués, 1,3-, 1,4-disubstitués et 1,2,3-trisubstitués. Plus récemment, Combellas^{40,41} a étudié les effets de l'encombrement stérique sur le greffage et la croissance des couches de polyaryles sur les épaisseurs des couches organiques greffées à partir d'une série de sels de diazonium mono-, di- ou tri-substitués et *ortho*-, *méta*- ou *para*-substitués, en milieu organique sur or, cuivre et silicium. Elle a ainsi montré que la présence de deux groupements méthyles en position *ortho* empêche totalement le radical de se greffer sur la surface et l'épaisseur du revêtement résultant n'est

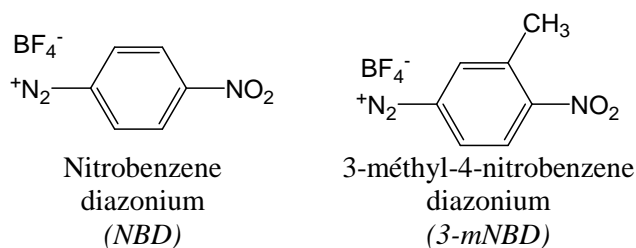
^f Les positions sont numérotées 1-, 2-, 3-, etc... par rapport au cation diazonium (N_2^+) et donc par rapport au radical. Par conséquent, elles sont appelées *ortho*, *méta*, *para* par rapport au cation diazonium, c'est-à-dire par rapport aux liaisons aryle-Métal ou Aryle-Aryle.

pas mesurable. En revanche, la présence d'un groupement en position 2-, 3- ou 4- ne gêne pas la croissance d'une multicouche. Seul le greffage du 3,5-bis-*tert*-butyl benzenediazonium permet d'accéder à la formation d'une monocouche. Elle a ainsi obtenu des épaisseurs de films comprises entre 1,0 nm et 1,6 nm (hauteur d'une monocouche de groupements phényles estimée à 0,8 nm^{32,33,42}). De plus, l'épaisseur mesurée dans le cas du 3-méthylbenzene diazonium (position *mé*ta encombrée) étant de 12 nm contre 47 nm avec le 4-*tert*-butylbenzene diazonium (position *para* encombrée), l'attaque du radical aryle semble donc se faire majoritairement aux positions *mé*ta. Ainsi, si on considère un dérivé *para*-substitué (cas du NBD), l'accroche des groupements phényles aura majoritairement lieu en *mé*ta.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons donc étudié l'effet de l'encombrement d'une des deux positions *mé*ta (en α du NO₂) du sel de NBD (groupement NO₂ en position *para*) sur les épaisseurs de films résultants. Pour cela, nous avons synthétisé le sel de 3-méthyl-4-nitrobenzene diazonium tétrafluoroborate à partir de l'aniline commerciale correspondante (cf partie expérimentale, § 2.3) dont une des deux positions en α du NO₂ est occupée par un groupement méthyle. Comme précédemment, nous avons dans un premier temps, observé l'effet de l'encombrement stérique du sel de NBD sur la croissance des films de polyaryle « purs » et, dans un second temps, sur la croissance des films de PBMA synthétisés dans les conditions SEEP.

• Sans monomère (étude des films de polyphénylènes)

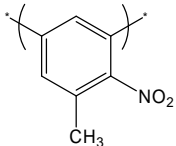
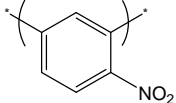
La meilleure façon d'apprécier l'influence de la gêne stérique sur la croissance des films est de mesurer l'épaisseur des films résultants. Nous avons donc comparé l'épaisseur d'un film de PNP (issu du NBD) avec celle d'un film de *Pm*NP (issu du 3-*m*NBD).



Pour cela, les films de PNP et *Pm*NP ont été synthétisés dans des conditions strictement identiques (H₂SO₄ 0,01 M / 10 cycles / E_{éq} → -1,0 V / [diazo] = 2.10⁻³ mol.L⁻¹) et les épaisseurs ont été calculées à partir des analyses de spectroscopie XPS.

Les deux films de polyaryles ont été caractérisés par spectroscopie IR et mesure de l'angle de contact. Les spectres IR du PNP et du *Pm*NP présentent les trois bandes caractéristiques des nitrophényles (1600 cm⁻¹, 1530 cm⁻¹ et 1350 cm⁻¹)^{26,43-46}. Les valeurs des angles de contact, donnés dans le Tableau 47, confirment le greffage de films de polynitrophénylène²³.

Tableau 47 – Angle de contact des films de *PmNP* et *PNP*

Films de polyphénylène	Formule	Angle de contact (°)
Polyméthylnitrophénylène <i>PmNP</i>		62,8
Polynitrophénylène <i>PNP</i>		62,3

D'après les résultats de spectroscopie XPS, représentés Figure 101, le signal Au4f de l'or est davantage atténué dans le cas d'un revêtement de *PNP*, preuve d'un film plus épais. En effet, les épaisseurs calculées d'après la formule définie dans le chapitre II, sont de 11 nm pour le *PNP* et 5 nm pour le *PmNP*.

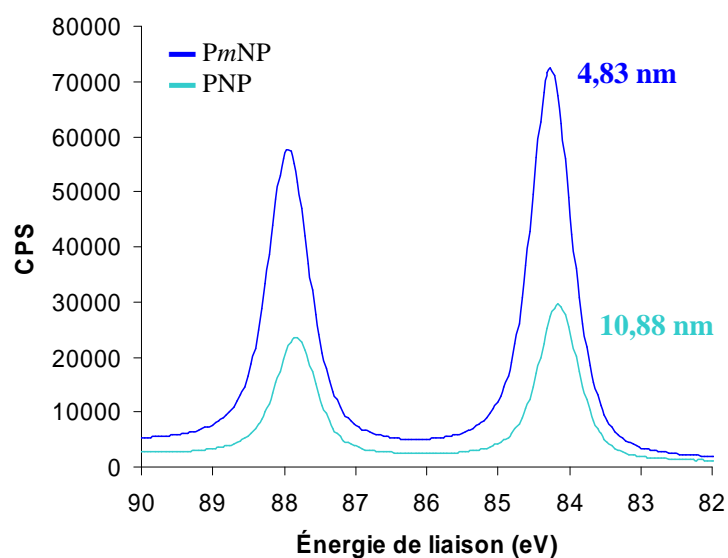


Figure 101 – Signal XPS de Au4f et épaisseur d'un film de *PNP* (—) et *PmNP* (—) synthétisés dans H_2SO_4 0,01 M (10 cycles / $E_{\text{eq}} \rightarrow -1,0$ V)

Nos résultats corroborent donc ceux de la littérature puisque le film de polyaryle obtenu à partir du dérivé mono-substitué du nitrobenzène diazonium est deux fois moins épais que celui de *PNP* issu du *NBD*. Dans notre cas, nous n'avons pas atteint des épaisseurs de l'ordre de grandeur de la monocouche (≈ 1 nm) avec le *3mNBD* car Combellas et *al.* ont démontré qu'il fallait des sels de diazonium substitués aux deux positions *méta* par des groupements très volumineux comme le tert-butyle pour inhiber totalement la croissance de la couche organique.

D'un point de vue stérique, l'attaque en position *ortho* du « second » radical nitrophényle sur la monocouche de nitrophényles déjà greffée sur la surface est défavorisée (cf Figure 100). Au-delà de la

monocouche, l'accroche des radicaux nitrophényles a, pour les mêmes raisons, majoritairement lieu sur les positions *mé*ta, et ce, même dans le cas du benzene diazonium non *para*-substitué (R = H).

• Avec le monomère (BMA) dans les conditions SEEP

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, les films issus du procédé SEEP possèdent une sous-couche de PNP à l'interface or/polymère. Dans une synthèse SEEP, les conditions réunies étant analogues à celles nécessaires pour obtenir des films de PNP « purs » (NBD, courant cathodique, H₂SO₄ 0,01 M), le mécanisme de formation de cette sous-couche est alors supposé être identique à celui de la croissance des films de PNP « purs ». De plus, nous verrons dans la dernière partie que les chaînes de PBMA viennent s'accrocher sur les cycles aromatiques de cette sous-couche de PNP. Nous sommes donc en mesure de nous interroger sur l'effet de l'encombrement stérique du cycle aromatique du NBD sur la croissance des films de PBMA synthétisé par SEEP.

Deux films de PBMA sont tous deux synthétisés dans les conditions SEEP habituelles, l'un à partir du NBD et le second à partir du 3*m*NBD. Les paramètres de synthèse sont identiques dans les deux cas (5 cycles / E_{éq} → -1,0 V / SA). Les échantillons sont rincés dans les mêmes conditions et caractérisés par spectroscopie IR (cf Figure 102 et Tableau 48).

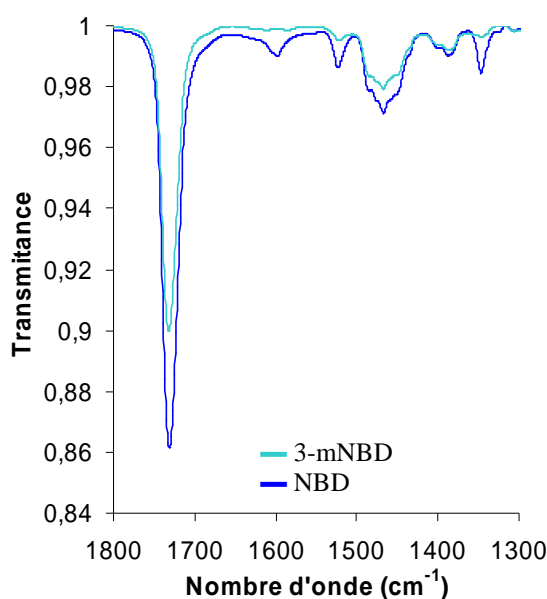


Figure 102 – Spectres IR des films de PBMA obtenus à partir du NBD (—) et du 3-*m*NBD (—)

De même que pour les films de polyaryles « purs », le film de PBMA préparé à partir du 3*m*NBD a une intensité IR $\nu_{C=O}$ inférieure à celle du film de PBMA préparé à partir du NBD. Ces intensités d'absorption sont de 10,0 % dans le cas du 3*m*NBD et 13,9 % dans le cas du NBD ce qui correspond à des épaisseurs respectives voisines de 17 nm et 25 nm (d'après l'abaque intensité IR / épaisseur établi au chapitre II). Notons toutefois que cette différence reste dans l'ordre de grandeur des écarts

classiquement observés d'une synthèse SEEP à l'autre (cf. chapitre II, § « reproductibilité ») et n'est donc pas très significative.

Tableau 48 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ et épaisseur de films de PBMA (5 cycles / -1,0 V / SA) obtenus à partir du NBD et du 3-mNBD

Sel de diazonium	Intensité de la bande $\nu_{C=O}$ (1730 cm^{-1}) (%)	Épaisseurs déterminées d'après l'abaque (chap. II)
3-mNBD	10,0	≈ 17 nm
NBD	13,9	≈ 25 nm

[BMA] = 0,7 mol.L⁻¹ ; [sel de diazo] = 2.10⁻³ mol.L⁻¹

Ainsi, l'encombrement d'une seule des deux positions en α du NO_2 influe peu sur la croissance des films de PNP et le greffage des chaînes de PBMA. Pour compléter cette étude, il aurait fallu utiliser un sel de NBD dont les deux positions méta étaient encombrées.

V.2.2.4. Conclusion

En se focalisant sur le rôle du sel de diazonium dans la composition du mélange réactionnel du procédé SEEP, nous avons remarqué que :

- Les sels de diazonium, et plus particulièrement la sous-couche de PNP, sont essentiels au succès d'une expérience SEEP. En l'absence de sel de diazonium, les analyses par spectroscopie IR ne détectent aucune trace de polymère sur l'électrode.
- Dans le cas des films de polyaryles « purs », il est préférable de travailler à faible concentration en NBD, d'autant plus en milieu aqueux dans lequel les oligomères de nitrophényles, nombreux à concentration élevée en NBD, ne sont pas solubles et précipitent sur l'électrode. En revanche, dans le cadre d'une synthèse SEEP, les concentrations de NBD comprises entre 2.10⁻³ et 5.10⁻² mol.L⁻¹ donnent des résultats convenables en termes d'intensité d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$. Ceci est probablement dû au fait que dans le procédé SEEP, les sels d'aryldiazonium contribuent à la fois à la formation de la sous-couche de PNP et à l'amorçage de la polymérisation radicalaire.
- Les effets de l'encombrement stériques du cycle aromatique des sels d'aryldiazonium induisent une accroche des radicaux sur les groupements nitrophényles, majoritairement en α du NO_2 . Dans le cadre d'une synthèse SEEP, l'encombrement d'une seule des deux positions en α du NO_2 n'ayant que peu d'influence sur l'intensité d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$, nous en déduisons que l'attaque des macroradicaux de PBMA se produit majoritairement sur une seule des deux positions méta et non sur les deux. Autrement dit, un cycle aromatique de la sous-couche de PNP sera rarement di-substitué en méta par les chaînes de PBMA.

Nous avons également démontré une fois de plus la réactivité spécifique du couple SDS / NBD, bénéfique à la croissance des films. En remplaçant l'un des deux composants du couple SDS / NBD, sel de diazonium ou tensioactif, les résultats obtenus sont moins bons, en termes d'épaisseur de films.

Après avoir étudié le rôle du tensioactif et du sel de diazonium dans le procédé SEEP, nous nous intéressons maintenant à la place des protons. Au delà de son rôle d'électrolyte, nous allons découvrir que les protons occupent une fonction cruciale dans le procédé SEEP.

V.2.3. Les Protons : Mise en évidence de la réduction des protons et du rôle des radicaux hydrogènes

Nous verrons, à l'issue de ce paragraphe que, dans le procédé SEEP, les protons réduits en radicaux hydrogènes peuvent être considérés comme des amorceurs de la polymérisation radicalaire. Bien qu'évoquée dans la littérature⁴⁷⁻⁵⁴, l'hypothèse selon laquelle la polymérisation radicalaire serait induite par des radicaux hydrogènes issus de la réduction des protons est généralement rejetée par les électrochimistes. De ce fait, nous insisterons sur les preuves expérimentales et bibliographiques qui confirment cette hypothèse. Voici donc la description de quatre des expériences les plus probantes mettant en évidence l'amorçage de la polymérisation radicalaire par les radicaux hydrogènes issus de la réduction des protons dans le procédé SEEP.

V.2.3.1. Expérience sans sel de diazonium

Il s'agit de la même expérience que celle décrite dans le paragraphe V.2.2.1, à la différence que nous nous focalisons cette fois-ci sur les réactions dans le volume et non uniquement à la surface.

Dans cette expérience, la lame d'or est plongée dans une *miniémulsion* de BMA en présence de SDS et H₂SO₄ 0,01 M et polarisée par un courant cathodique en CV ($E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / 5 \text{ cycles} / \text{AA}$ ou SA).

De nouveau, nous constatons par spectroscopie IR qu'en l'absence de NBD, l'électrode reste vierge et, contrairement au spectre IR d'un échantillon synthétisé en présence de NBD, aucune trace de PBMA greffé n'est visible (cf Figure 103).

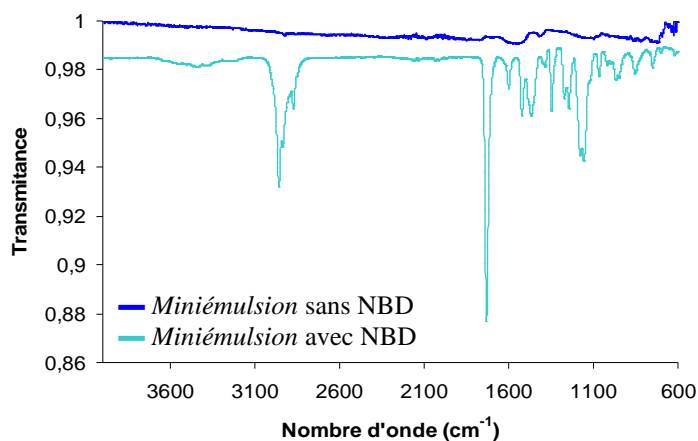


Figure 103 – Spectres IR d'un échantillon de PBMA dans les conditions de SEEP classiques (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{AA} / \text{NBD}$) et d'un échantillon issu d'une *miniémulsion* sans NBD (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{AA}$)

L'absence de film greffé est confirmée par les voltampérogrammes enregistrés au cours la synthèse sur lesquels aucune passivation de l'électrode n'est observée.

Malgré l'absence de greffage sur l'électrode et l'absence de sels de diazonium, nous nous sommes interrogés quant à l'éventualité de la formation de chaînes de polymère en solution. Nous avons donc calculé, à partir du mélange final, le taux de conversion du BMA par gravimétrie (cf partie expérimentale, § 3.9). Bien que la conversion du BMA soit très faible ($\approx 4\%$), cette expérience suggère fortement que du PBMA est présent dans la *miniémulsion* et qu'il existe donc une espèce en solution, autre que les sels de diazonium, capable d'amorcer la polymérisation radicalaire du BMA.

Afin d'éclaircir ce point, nous avons mené une expérience équivalente à SEEP, sans sel de diazonium et dans des conditions quelques peu différentes. Dans l'intention d'augmenter la conversion en monomère, nous avons, cette fois-ci, opéré par chronoampérométrie. En fixant le potentiel à $-1,0\text{ V}$ pendant 15h nous espérons ainsi générer une quantité importante d'électrons et donc de chaînes de polymère. De ce fait, afin d'éviter les problèmes de déstabilisation et de démixtion de la *miniémulsion*, nous avons travaillé en milieu homogène en remplaçant le BMA, habituellement utilisé, par un monomère hydrosoluble comme l'HEMA dont la solubilité dans l'eau est égale à $1,0\text{ mol.L}^{-1}$. Le milieu de synthèse, simplifié par rapport à une synthèse SEEP classique, se réduit alors au monomère (HEMA, $6,53\text{ g}$, $1,0\text{ mol.L}^{-1}$) dans H_2SO_4 $0,01\text{ M}$. Une fois la solution de 50 mL préparée et dégazée à l'argon pendant 30 minutes, celle-ci est soumise à 15h de chronoampérométrie à $-1,0\text{ V}$. De même qu'en voltampérométrie cyclique en *miniémulsion* (cf § V.2.2.1), l'électrode est peu passivée (pas de film greffé) et le courant diminue progressivement de 10 à 3 mA en fin de réaction. Cette chute de courant est attribuée à la précipitation de matière (chaînes de polymère) sur la surface de l'électrode comme en témoigne la courbe électrochimique de la Figure 104.

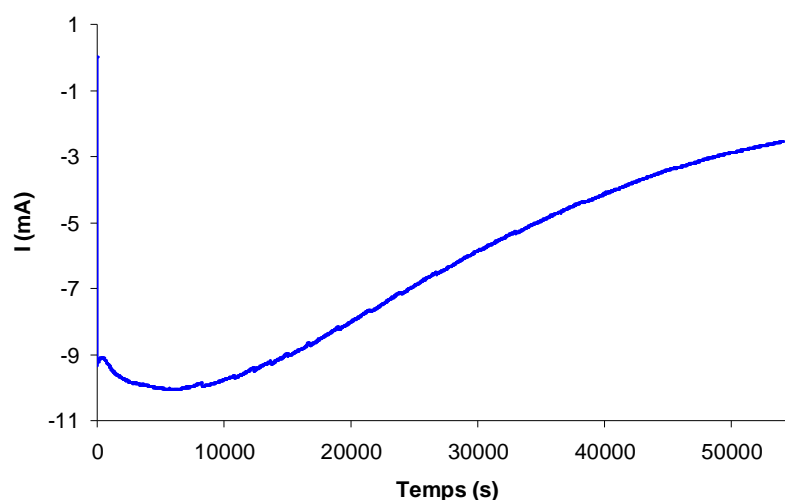


Figure 104 – Chronoampérométrie de 15h enregistrée à $-1,0\text{ V}$ (HEMA $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ / H_2SO_4 $0,01\text{ M}$)

En fin d'expérience, la solution récupérée ne laisse nullement transparaître la présence de polymère en raison de sa faible viscosité comparable à celle de la solution initiale. Nous avons néanmoins

essayé d'évaporer le solvant et d'isoler du polymère. Aussi, l'eau a été évaporée dès la fin de la réaction à l'aide d'un évaporateur rotatif, et ce, en prenant soin de maintenir la température du bain à 20°C (pour éviter les réactions de trans-estérifications ou d'autopolymérisation thermique de l'HEMA). Le résidu huileux ainsi récupéré a ensuite été séché sous vide de la pompe à palette ($1-3 \cdot 10^{-1}$ mbar) pendant plus de 24h. Les différentes étapes de traitement auxquelles nous avons procédé pour récupérer le produit après la synthèse sont résumées dans le Tableau 49.

Tableau 49 – Étapes de synthèse et de récupération du PHEMA

	Traitement	Pression (mbar)	Température	Temps	Masse récupérée
Solution aqueuse acide initiale*	Chronoampéroétrie (-1,0 V)	-	TA	15h	55,4867 g
Solution aqueuse acide finale	Évaporation sous vide (Évaporateur rotatif)	26	20°C	1h	6,8867 g
Résidu huileux	Pompe à vide	0,1 – 0,3	TA	6h	5,7827 g
Gelée collante	Pompe à vide	0,1 – 0,3	TA	8h	5,421 g
Solide	Pompe à vide	0,1 – 0,3	TA	15h	5,193 g

* Masse de monomère initiale : $m_0 = 6,5341$ g ; $[\text{HEMA}] = 1,0$ mol.L⁻¹

Le produit solide récupéré étant impossible à dissoudre dans un quelconque solvant (méthanol, eau, éthanol, acétone, dichlorométhane, acétonitrile, diméthylformamide et diméthylsulfoxyde), l'analyse par RMN-¹H en solution est alors à exclure et le produit n'a pu être caractérisé par spectroscopie IR seulement.

Le spectre IR du produit récupéré montre une bande à 1712 cm⁻¹, caractéristique de la fonction carbonyle (cf Figure 105). Ce spectre, analogue à celui du PHEMA commercial, nous prouve bien que le produit récupéré est du PHEMA. De plus, la disparition totale des bandes d'absorption de la double liaison du monomère à 1635 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=C}}$), 1318 et 1295 cm⁻¹ ($\delta_{\text{C=C-H}}$) certifie qu'aucune trace de monomère n'est piégée dans le polymère. En tenant compte de cette conclusion, le rendement de polymérisation s'élève à 80 % (5,193 g de PHEMA).

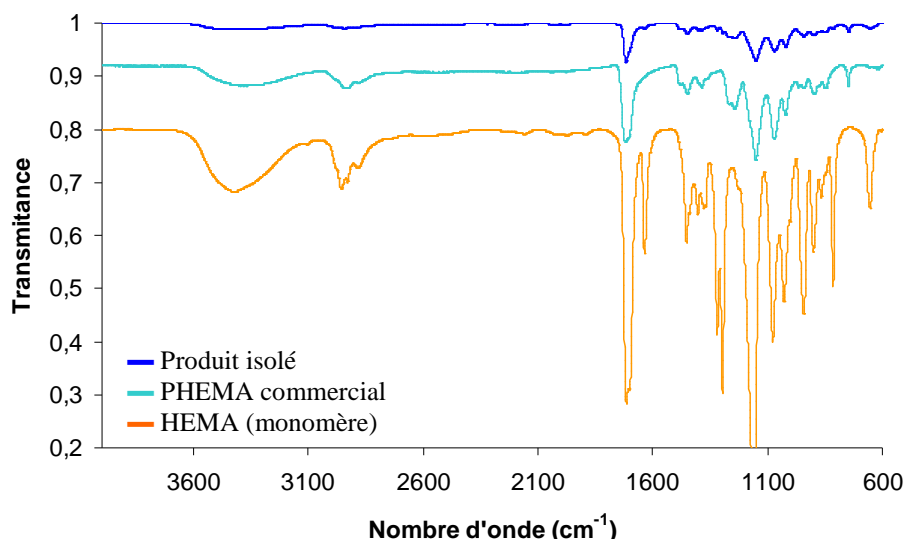


Figure 105 – Spectres IR du PHEMA commercial ($20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), de l'HEMA distillé et du produit isolé après 15h de chronoampérométrie et 30h sous vide

Malgré l'absence de sels de diazonium, considérés comme les amorceurs du système SEEP, il est possible de polymériser l'HEMA en milieu acide sous courant cathodique dans des conditions de potentiel ($-1,0\text{ V/ECS} \approx -0,95\text{ V/Ag/AgCl}$) auxquelles il est habituellement impossible de réduire directement la double liaison du monomère en radical-anion puisque le potentiel redox de l'HEMA ($\approx -2,5\text{ V/Ag/AgCl} \approx -2,5\text{ V/ECS}$) n'est pas atteint. Seule explication envisageable : il existe, dans le milieu acide, une seconde espèce capable d'amorcer l'électropolymérisation de l'HEMA. La seule espèce susceptible de créer des radicaux est le proton de l'acide sulfurique.

Ces expériences et les expériences SEEP classiques (BMA / *miniémulsion* / CV) sont comparables sur plusieurs points :

- Même milieu $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,01\text{ M}$;
- Monomère analogue de type méthacrylate (BMA et HEMA) ;
- potentiels identiques en CV ($E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0\text{ V}$) et en chronoampérométrie ($-1,0\text{ V}$) ;
- Intensité de courant similaire ($\approx 10\text{ mA}$) ;

Nous pouvons alors transposer ces conclusions au cas du procédé SEEP et en déduire que les radicaux hydrogènes H^\bullet sont probablement impliqués dans l'amorçage du processus radicalaire SEEP.

V.2.3.2. Variation du potentiel final

Grâce à la CV, il est possible de contrôler et de choisir le potentiel final ce qui permet de sélectionner les espèces à réduire. De ce fait, une façon simple de vérifier l'hypothèse selon laquelle

les protons réduits sont impliqués dans la réaction d'amorçage est d'arrêter le balayage du potentiel avant le régime de réduction des protons et d'éviter ainsi la formation de radicaux hydrogènes. Nous avons comparé les épaisseurs de films de PBMA synthétisés par SEEP sur une gamme de potentiel allant de $E_{\text{éq}}$ à différentes valeurs de potentiel final comprises entre -0,4 V et -1,0 V.

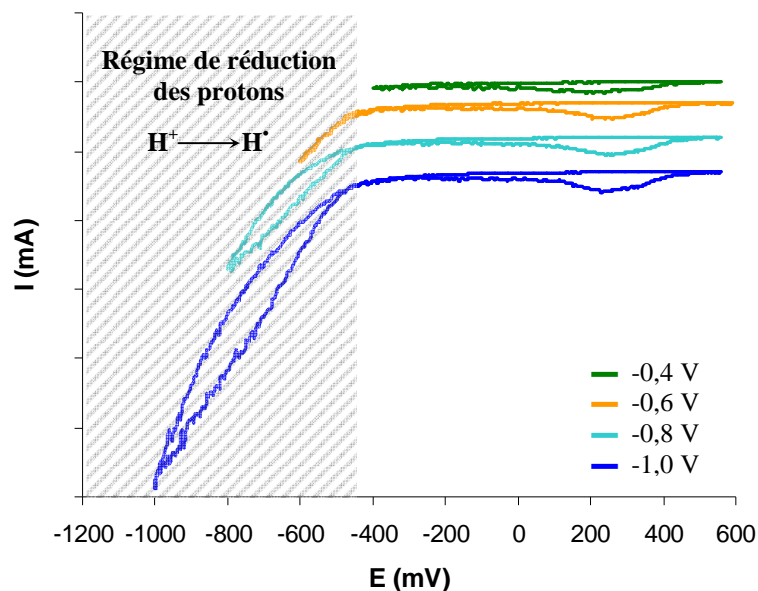


Figure 106 – Voltampérogrammes enregistrés de $E_{\text{éq}}$ à différents potentiels finaux pour des films de PBMA synthétisés dans les conditions SEEP (5 cycles / NBD / H_2SO_4 0,01 M / *miniémulsion* / AA)

Pour des raisons de clarté, seul le premier des 5 cycles électrochimiques est tracé sur la Figure 106. Nous retrouvons, pour chaque CV, le pic de réduction du NBD vers -0,3 V. En s'arrêtant à -0,4 V, les protons ne sont pas réduits et les radicaux hydrogènes sont donc évincés du mécanisme de croissance des films de PBMA. A partir de -0,6 V et jusqu'à -1,0 V, la réduction des protons est de plus en plus efficace produisant ainsi une quantité de radicaux hydrogènes de plus en plus importante dans le milieu.

Dans la Figure 107, nous avons comparé les épaisseurs des quatre films obtenus pour ces quatre potentiels finaux. Celles-ci sont soit mesurées directement au profilomètre, soit à partir des intensités IR de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ des films de PBMA.

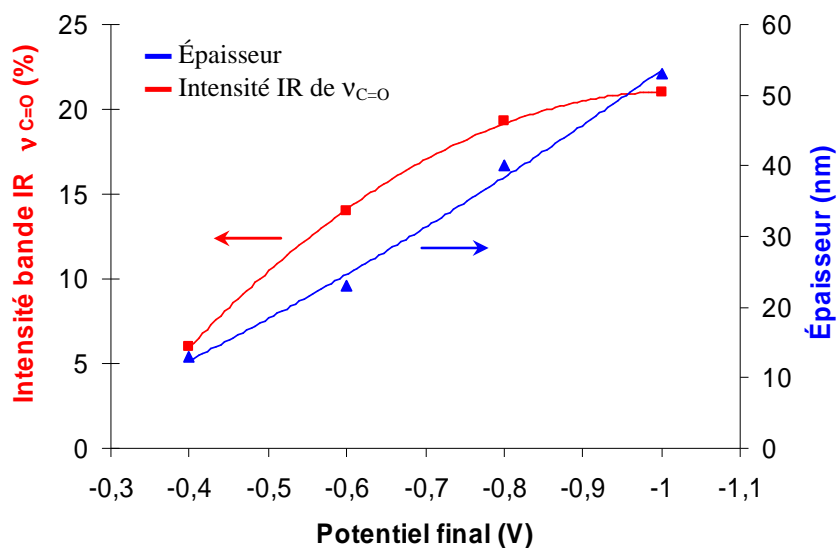


Figure 107 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ (■) et épaisseurs des films de PBMA (▲) en fonction du potentiel final appliqué en CV

De façon évidente, la Figure 107 montre que l'épaisseur des films dépend de la fenêtre de potentiel balayée. Ainsi, plus le potentiel final est cathodique, plus la quantité de protons réduite est importante et plus le film de PBMA greffé sur l'électrode est épais. L'intensité IR de $\nu_{C=O}$ variant de plus de 35 % entre -0,4 V (6 %) et -1,0 V (21 %), l'écart est donc suffisant pour considérer que l'épaisseur des films dépend de la quantité de radicaux hydrogènes produite. Ce résultat confirme que les radicaux hydrogènes issus de la réduction des protons sont impliqués dans le mécanisme de croissance des films. Nous retrouvons cette tendance avec d'autres monomères comme l'acrylate de butyle (BA) (cf *Annexe III*).

Par ailleurs, au-delà de -1,0 V, l'épaisseur des films atteint une asymptote. En effet, nous avons constaté qu'en balayant le potentiel jusqu'à -1,5 V et -2,0 V, l'intensité d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$ n'augmente plus. A des potentiels trop cathodiques, la quantité de radicaux hydrogènes est probablement trop importante et la production de dihydrogène par recombinaison des H^\bullet est favorisée au détriment de la réaction d'amorçage.

V.2.3.3. Microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM)

La microbalance à cristal de quartz (MCQ) est un instrument de haute précision permettant de mesurer des variations de masse très faibles à la surface d'une électrode à partir du changement de fréquence associé à un cristal piézo-électrique comme le quartz⁵⁵. Là où les méthodes classiques de pesée ne conviennent pas du fait de leur faible sensibilité, la MCQ offre la possibilité de suivre *in situ* des phénomènes d'adsorption ou de chimisorption sub-micrométriques en surface. Il s'agit donc d'une méthode de choix pour la mesure de très faibles prises ou pertes de masse, bien inférieures au microgramme. Le principe du dispositif repose sur les propriétés piézo-électriques d'un cristal de

quartz. Dans sa variante électrochimique, le potentiel d'une des électrodes peut être contrôlé en tant qu'électrode de travail du circuit électrochimique. L'EQCM permet ainsi de mesurer simultanément les paramètres électrochimiques (courant, potentiel, charge, etc...) et les changements de masse qui interviennent à la surface de l'électrode, le quartz métallisé.

En 1959, Sauerbrey⁵⁶ est le premier à développer le principe de l'utilisation de la microbalance à cristal de quartz pour la mesure de prise de masse et il établit la relation entre la variation de la fréquence de résonance du quartz (Δf) et la variation de la masse à sa surface (Δm) :

$$\Delta f = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \quad \text{où}$$

Δf	Variation de fréquence d'oscillation (Hz)
Δm	Variation de la masse (g)
f_0	Fréquence de résonance fondamentale (Hz)
S	Surface de l'électrode (cm ²)
N	Rang de l'harmonique (N= 1, 3, 5, ...)
ρ_q	Masse volumique (densité) du quartz (g.cm ⁻³)
μ_q	Module de cisaillement (g.cm ⁻¹ .s ⁻¹)

Dans cette relation, le facteur de proportionnalité entre Δf et $\Delta m/S$ est défini par C_f (Hz.cm².μg⁻¹), le facteur de sensibilité du quartz

$$C_f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \quad \Delta f = -C_f \frac{\Delta m}{S}$$

L'équation de Sauebrey s'applique lorsque les quatre conditions suivantes sont vérifiées :

- Dépôt rigide ;
- Distribution uniforme du dépôt sur la surface du quartz ;
- Variation de fréquence relative ($\Delta f/f$) inférieure à 5%
- Pas de changement de viscosité du milieu à l'interface électrode/liquide

Lorsque ces conditions sont réunies, alors la relation de Sauerbrey est applicable dans nos conditions SEEP avec $C_f = 181,8 \text{ Hz.}\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ et $S = 0,2 \text{ cm}^2$ ($\varnothing = 5 \text{ mm}$).

Le quartz est connecté à un potentiostat en tant qu'électrode de travail. La mise en place du montage électrochimique et de la cellule adaptée au cristal de quartz est détaillée dans la partie expérimentale. Dans l'expérience qui suit, la voltampérométrie cyclique est ensuite appliquée dans les conditions SEEP habituelles (4 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1.0 \text{ V} / 10 \text{ mV.s}^{-1}$) sur une *miniémulsion* de BMA préalablement dégazée (SA)[§].

Le voltampérogramme enregistré est identique à ceux obtenus pour une expérience SEEP réalisée dans la cellule électrochimique classique. Le pic de réduction du sel de diazonium est identifié sur la Figure 108 à 0,22 V et le régime de réduction des protons démarre à -0,45 V.

[§] La cellule électrochimique en verre adaptée à la QCM n'étant pas fermée, le milieu réactionnel est probablement réoxygéné partiellement au cours de l'expérience. Toutes les expériences d'EQCM sont réalisées sans agitation.

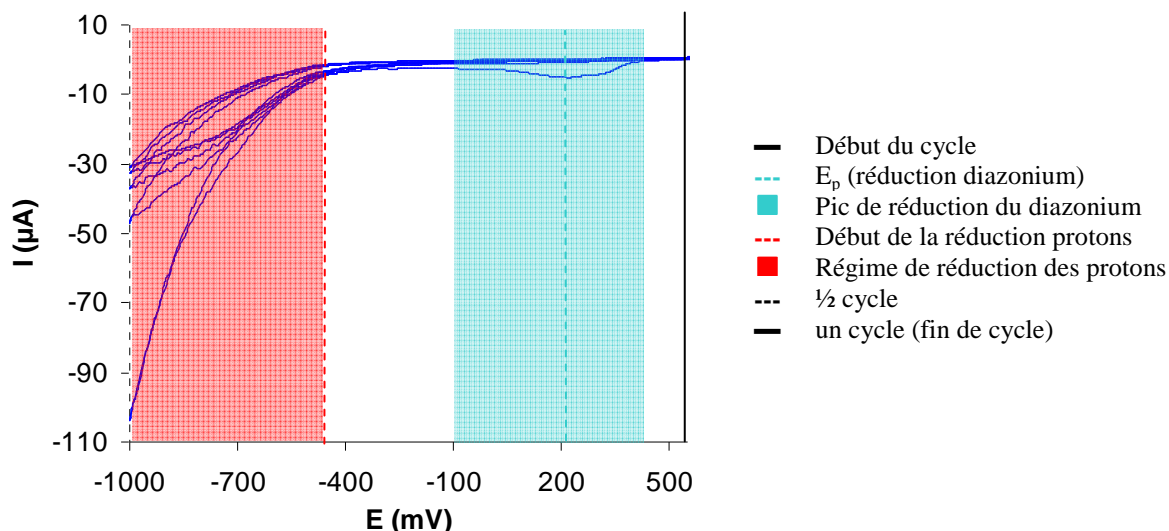


Figure 108 – CV d'une expérience d'EQCM réalisée dans les conditions SEEP (4 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$)

Les spectres IR du quartz avant et après rinçage (cf Figure 109) présentent des intensités de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ quasi-identiques, ce qui signifie que la quantité de chaînes de PBMA physisorbées est négligeable. De ce fait, dans l'interprétation de la courbe de variation de la fréquence de vibration, nous pourrions attribuer les prises de masse quasiment exclusivement à des phénomènes de chimisorption et non à de la précipitation.

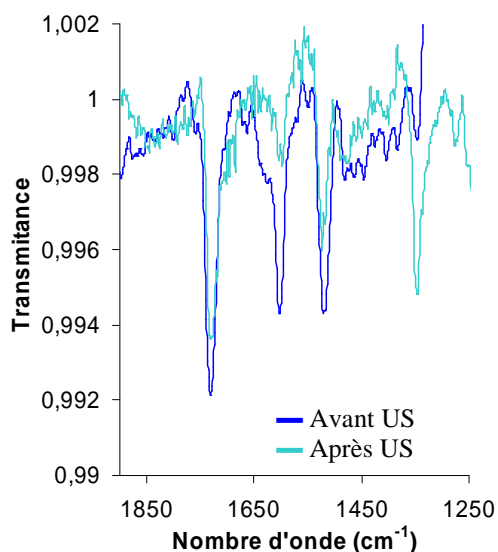


Figure 109 – Spectre IR du cristal de quartz recouvert de PBMA après 4 cycles de $E_{\text{éq}}$ à $-1,0 \text{ V}$ avant et après rinçage US / DMF

Sur la Figure 110, la variation de la fréquence de vibration du quartz (Δf) enregistrée est reportée en fonction du temps $\Delta f = f(t)^h$. Connaissant la vitesse de balayage ($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), il est facile de découper l'échelle de temps selon les 4 cycles électrochimiques et dans un découpage plus fin, de retrouver

^h Dans cette analyse, nous nous sommes uniquement intéressés à l'aspect qualitatif de la méthode. De ce fait, l'échelle des ordonnées (Δf) n'est pas indiquée sur les graphes $\Delta f = f(t)$.

l'instant correspondant à la réduction du diazonium et au régime de réduction des protons. Le découpage de la Figure 110 est expliqué et détaillé dans le Tableau 50.

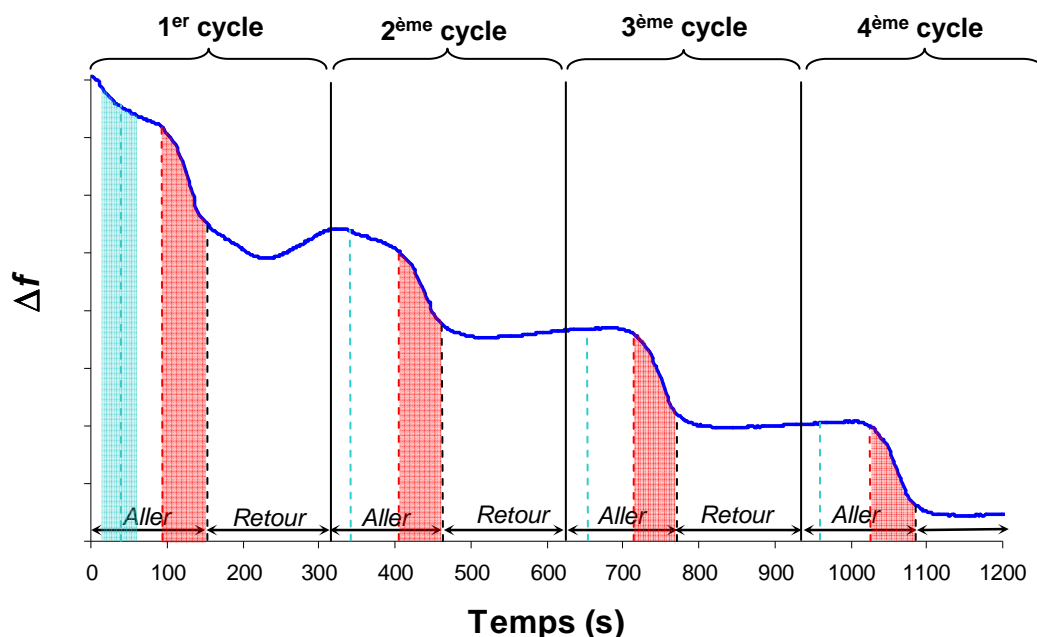


Figure 110 – Variation de la fréquence Δf mesurée par EQCM en fonction du temps (4 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / 10 \text{ mV.s}^{-1}$) dans une expérience SEEP (BMA / SDS / NBD / H_2SO_4 / miniémulsion / SA)

Tableau 50 – Explication du découpage de la courbe Δf / temps de l'expérience d'EQCM

	Évènements	Potentiel	Temps*
—	Début du cycle	$E_{\text{éq}} \approx 0,5 \text{ V}$	0
---	E_p (réduction diazonium)	0,22 V	33 s
■	Pic de réduction du diazonium	de 0,4 V à -0,1 V	15 s – 65 s
---	Début de la réduction protons	$\approx -0,45 \text{ V}$	100 s
■	Régime de réduction des protons	-0,45 V – -1,0 V	100 s – 155 s
---	$\frac{1}{2}$ cycle	-1,0 V	155 s
—	un cycle (fin de cycle)	$E_{\text{éq}} \approx 0,5 \text{ V}$	310 s

* Temps correspondant au 1^{er} cycle (calculé pour une vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$)

En se focalisant sur le 1^{er} cycle (de 0 à 310 secondes), deux régions sont clairement distinguées : (i) de 0,40 V à -0,10 V, la prise de masse est attribuée à la réduction du sel de diazonium, (ii) de -0,45 V à -1,0 V, une importante variation de masse coïncide avec le régime de réduction des protons. Vers la fin du 1^{er} cycle, une faible quantité de matière physisorbée non greffée (adsorption de nitrophényles) est relarguée provoquant une perte de masse et donc la remontée de Δf .

Dans le 2nd cycle, bien que le pic de réduction n'apparaisse déjà plus sur le voltampérogramme (Figure 108), l'effet de la réduction du sel de diazonium, entre 0,25 V et -0,4 V (i.e. entre 800 et 1100 secondes) est toujours visible mais beaucoup moins important que dans le 1^{er} cycle. Ensuite, du 3^{ème} cycle au dernier, il n'y a plus de changement de masse observable entre 0,25 V et -0,4 V. En revanche, la chute de fréquence lors du régime de réduction des protons demeure aussi intense à chaque cycle. Ce résultat d'EQCM signifie que pendant la réduction des protons, il se produit un important phénomène de prise de masse récurrent à chaque cycle, alors que l'effet de la réduction du

sel de diazonium devient négligeable à partir du 3^{ème} cycle. Ceci prouve que les radicaux hydrogènes occupent un rôle important dans le processus de construction des films. Alors que l'effet des cations diazonium sur la prise de masse n'est significatif qu'au cours des deux premiers cycles, celui des radicaux hydrogènes persiste tout au long de l'expérience. Ceci trouve une explication dans le volume de l'espèce considérée. En effet, dans le cas des cations diazonium, il s'agit de groupements volumineux qui accèdent au lieu de réduction, c'est-à-dire l'électrode, avec une difficulté croissante au fur et à mesure de l'épaississement / la croissance des films alors que les protons, peu volumineux, sont plus facilement capables d'atteindre la surface réductrice à travers le film en formation.

Une mesure complémentaire d'EQCM, identique à la précédente, est réalisée sur 10 cycles. La *miniémulsion* de BMA (NBD, SDS, H₂SO₄) dégazée est versée dans la cellule électrochimique adaptée et soumise à une CV de 10 cycles ($E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V}$). Ensuite, l'analyse de spectroscopie IRⁱ révèle une importante physisorption des dimères ou oligomères de nitrophényles puisque l'intensité de leurs bandes d'absorption ($\nu_{\text{C=C}}$ à 1600 cm⁻¹, ν_{NO_2} à 1530 et 1350 cm⁻¹) diminue de 5 % à 1,5 % lors des rinçages alors que l'intensité de la bande d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ des chaînes de PBMA ne varie pas (cf Figure 111).

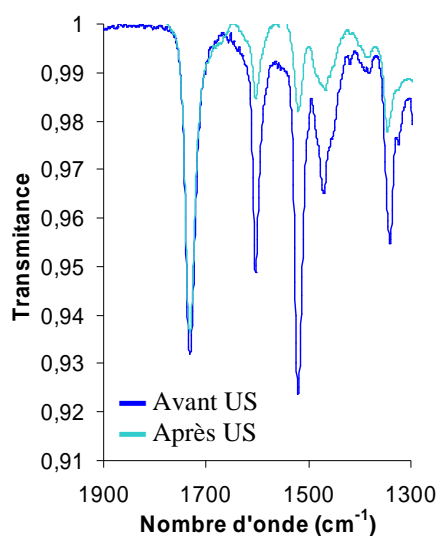


Figure 111 – Spectres IR du quartz recouvert de PBMA après 10 cycles de $E_{\text{éq}}$ à $-1,0 \text{ V}$ avant et après rinçage aux US / DMF

Sur la Figure 112, les deux mesures (4 cycles et 10 cycles) de la variation de la fréquence Δf en fonction du temps sont superposées. Ceci permet de constater tout d'abord que cette expérience est reproductible puisque l'allure de la variation de la fréquence sur les quatre premiers cycles est identique. Par ailleurs, plus le nombre de cycles augmente, plus la marche associée à la prise de masse est importante jusqu'à devenir quasiment continue. Conjointement, les plateaux associés à la période de relaxation (retour du potentiel) sont de plus en plus courts jusqu'à devenir négligeables.

ⁱ Spectre IR mesuré par IRRAS (microscope) en raison de la géométrie non plane du substrat (cristal de quartz)

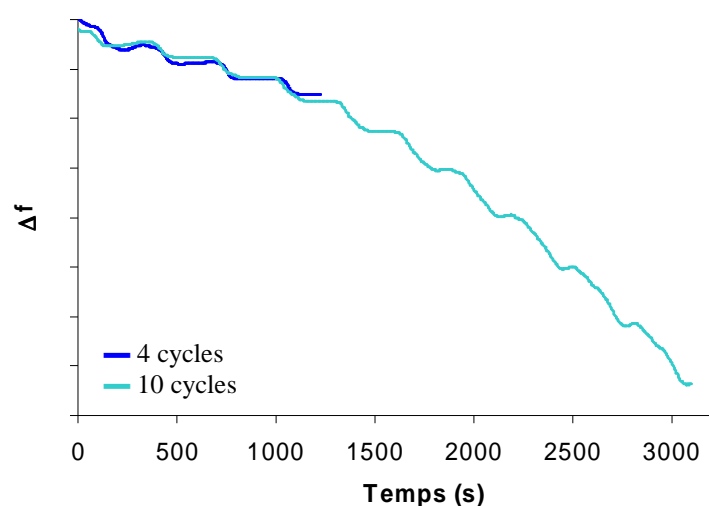


Figure 112 – Enregistrement de la fréquence de vibration du quartz en fonction du temps pour une expérience SEEP / BMA / après 4 et 10 cycles de $E_{\text{éq}}$ à -1,0 V

En combinant les résultats de spectroscopie IR (Figure 111) et d'EQCM (Figure 112), nous en déduisons que, au-delà de 5 cycles, la quantité de polymère formée en solution, et plus précisément d'oligomères de nitrophényles, devient trop importante et leur précipitation sur la surface fausse la réponse de la microbalance : l'approximation de Sauerbrey n'est plus valable (variation probable de la viscosité du milieu).

Enfin, afin d'étayer les résultats du paragraphe précédent sur l'influence du potentiel final (V.2.3.2), nous avons réalisé une dernière expérience d'EQCM dans laquelle le potentiel est balayé jusqu'à -0,4 V au lieu de -1,0 V.

L'enregistrement de la variation de la fréquence de vibration pour une *miniémulsion* de BMA dégazée préalablement et soumise à une CV (7 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -0,4$ V) dans les conditions SEEP est représenté dans la Figure 113.

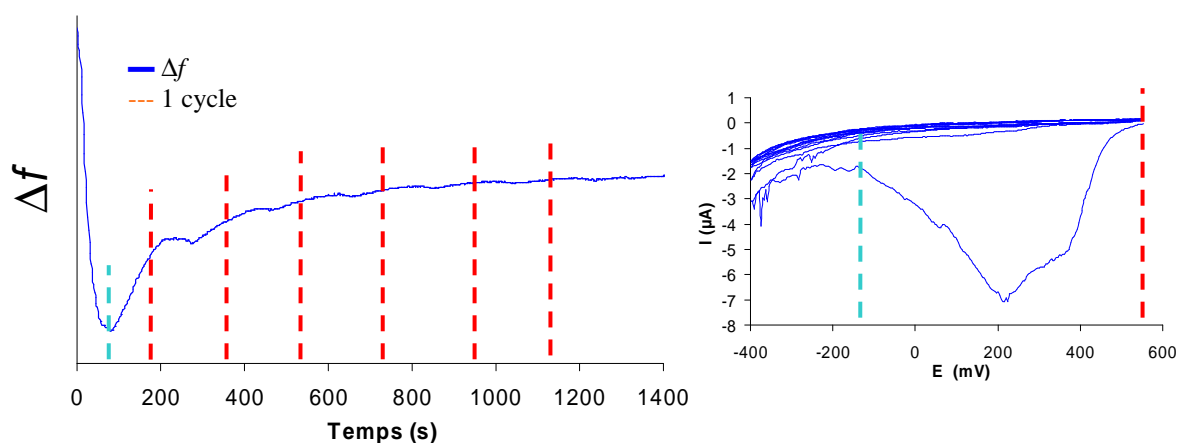


Figure 113 – Enregistrement de la fréquence de vibration du quartz en fonction du temps pour une expérience SEEP / BMA / 7 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -0,4$ V. En insert : voltampérogramme associé

Dans ces conditions ($E_{\text{éq}} \rightarrow -0,4 \text{ V}$), la prise de masse se limite au 1^{er} cycle, au moment de la réduction du sel de diazonium et s'accompagne d'une importante perte de masse associée à la désorption des oligomères de nitrophényles précipités. Lors des cycles suivants, alors que le pic de réduction du diazonium n'apparaît plus sur le voltampérogramme, nous observons une très faible prise de masse suivie immédiatement par une perte de masse. L'effet de la réduction du sel de diazonium sur la prise de masse est considérablement diminué entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle puis cet effet s'atténue progressivement au cours des cycles jusqu'à devenir complètement négligeable.

Ce résultat d'EQCM à $-0,4 \text{ V}$ appuie donc ceux du paragraphe V.2.3.2 sur l'influence du potentiel final et donc de la réduction des protons sur la prise de masse, c'est-à-dire, la croissance des films. Si on ne réduit pas les protons ($-0,4 \text{ V}$), la quantité de film greffé sur la surface est moins importante que si le potentiel atteint le potentiel de réduction des protons ce qui traduit encore une fois, l'influence de la réduction des protons dans le procédé SEEP.

V.2.3.4. Greffage en deux étapes

SEEP est un procédé « one-pot », ce qui signifie que la totalité des composés est présente initialement et les différentes réactions chimiques impliquées dans la construction du film se déroulent toutes dans un seul et même réacteur (simultanément ou successivement). Dans l'expérience qui suit, nous nous proposons de séparer les différentes réactions en procédant à un greffage en deux étapes distinctes (cf Figure 114). Toujours dans le but de mettre en évidence la réactivité des radicaux hydrogènes dans la réaction d'amorçage, nous avons dissocié le greffage de la sous-couche de PNP du greffage des chaînes de PBMA. L'expérience consiste donc à réaliser les deux étapes suivantes :

(i) Dans un premier temps, il s'agit de greffer une fine couche de PNP sur une lame d'or vierge par réduction électrochimique du NBD ($2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) en solution aqueuse (H_2SO_4 0,01 M ; $\text{pH} \leq 2$). L'échantillon de PNP est ensuite rincé, soumis aux ultrasons dans du DMF et caractérisé par spectroscopie IR, XPS et par mesure de l'angle de contact. Sans surprise, les résultats obtenus sont en accord avec la présence d'une couche primaire de PNP.

(ii) Dans un second temps, ce film de PNP est utilisé comme électrode de travail dans une *miniémulsion* SEEP (H_2SO_4 0,01 M ; BMA et SDS) dépourvue de sel de NBD dans les conditions habituelles de concentration. Après une CV de 5 ou 10 cycles électrochimiques, l'échantillon est soumis aux ultrasons et analysé par spectroscopie IR, XPS et par mesure de l'angle de contact.

(iii) Les résultats obtenus après chaque étape sont comparés (avant / après) afin de détecter la transformation des caractéristiques du PNP en celles du PBMA.

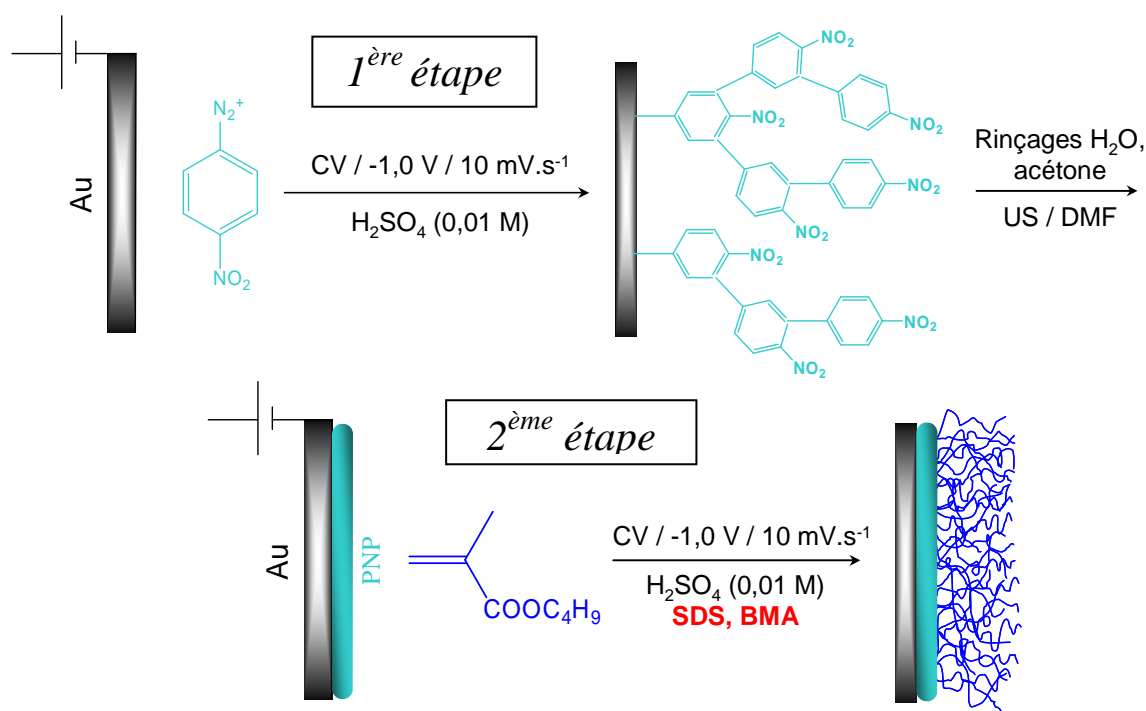


Figure 114 – Principe de l'expérience en deux étapes : greffage électrochimique d'un film de PNP sur Au à partir du NBD en milieu acide (H₂SO₄ 0,01 M) (1^{ère} étape en haut) et polarisation cathodique par CV de la lame pré-fonctionnée au PNP en *miniémulsion* acide (BMA, SDS) (2^{ème} étape en bas)

En l'absence du sel de NBD dans la 2^{ème} étape, nous cherchons ici à mettre en évidence l'amorçage de la polymérisation par les radicaux hydrogènes. Contrairement à l'expérience réalisée sans sel de diazonium dans laquelle les chaînes de PBMA formées en solution ne pouvaient s'accrocher sur la surface d'or vierge, nous espérons observer, suite à la seconde étape, le greffage de chaînes de PBMA sur la sous-couche de PNP, préalablement greffée.

Afin de s'assurer de la reproductibilité du résultat, cette expérience en deux étapes a été renouvelée plusieurs fois dans différentes conditions rassemblées dans le Tableau 51^j :

- avec différents monomères dans la 2nde étape (BMA, BA ou HEMA) ;
- en faisant varier les paramètres électrochimiques (nombre de cycles et potentiel final).

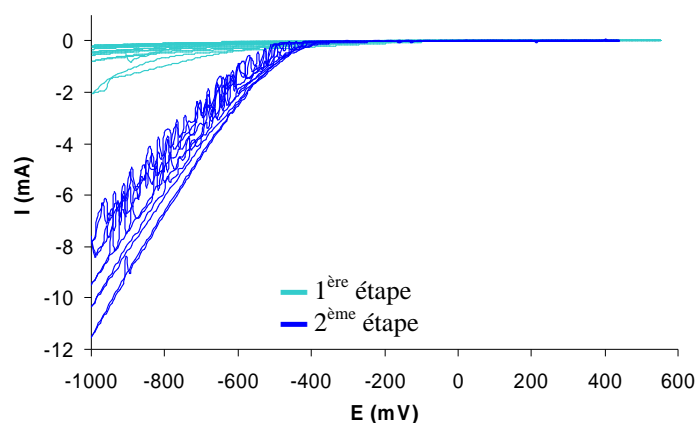
^j Les secondes étapes des deux premiers échantillons (deux premières lignes du tableau 19) ont été réalisées sous agitation (AA) alors que pour tous les autres échantillons le milieu réactionnel n'a pas été agité lors de la seconde étape (SA).

Tableau 51 – Données expérimentales des expériences en deux étapes

Référence	1 ^{ère} étape*			2 ^{ème} étape**				
	[NBD] (mol.L ⁻¹)	Nombre cycles	Potentiel final (V)	M	[M] (mol.L ⁻¹)	[SDS] (mol.L ⁻¹)	Nombre cycles	Potentiel final (V)
LT90	2,11.10 ⁻³	10	-1,0	BMA	7,00.10 ⁻¹	9,08.10 ⁻³	5	-1,0
LT92	2,09.10 ⁻³	10	-1,0	BMA	6,98.10 ⁻¹	9,26.10 ⁻³	5	-1,0
LT177-a	2,09.10 ⁻³	5	-1,5	BA	7,02.10 ⁻¹	9,47.10 ⁻³	10	-1,5
LT177-c	2,09.10 ⁻³	10	-1,5	BA	7,02.10 ⁻¹	9,47.10 ⁻³	10	-1,5
LT191-b	2,23.10 ⁻³	10	-1,5	BA	7,21.10 ⁻¹	9,14.10 ⁻³	10	-1,5
LT191-c	2,23.10 ⁻³	5	-1,5	BA	7,21.10 ⁻¹	9,14.10 ⁻³	10	-1,5
LT205-a	2,13.10 ⁻³	10	-1,0	HEMA	7,02.10 ⁻¹	-	5	-1,0

* 10 mV.s⁻¹ ; H₂SO₄ 0,01 M** 10 mV.s⁻¹ ; H₂SO₄ 0,01 M ; *Miniémulsion* (sauf pour HEMA)

Les CV de la 1^{ère} et de la 2^{nde} étapes, superposées Figure 115, montrent qu'à la fin de la CV de la 1^{ère} étape (film de PNP), le courant à -1,0 V est quasi-nul. Ensuite, après rinçage de l'échantillon de PNP aux ultrasons dans un bon solvant des polyphénylènes (DMF), dans la seconde étape, l'intensité du courant à -1,0 V est égale à 10 – 12 mA pour une même surface polarisée. Ceci rejoint les résultats et les interprétations donnés dans le paragraphe V.2.2.2.

Figure 115 – CV enregistrées lors de la 1^{ère} étape (film de PNP) et lors de la 2^{nde} étape

Après rinçage aux ultrasons, ce surplus de matière déposée est éliminé et l'on observe que le film de PNP réellement greffé n'est pas totalement isolant. Cette observation est en accord avec les résultats déduits du chapitre IV sur la résistivité des films de PNP (§ IV.2.1.3) et avec les résultats montrés dans le paragraphe V.2.2.2 sur l'effet de la concentration en sel de diazonium en milieu aqueux.

Après la 2^{nde} étape, les trois analyses (IR-ATR, XPS, angle de contact) convergent toutes vers le même résultat, à savoir, la formation d'un film de poly(méth)acrylate greffé.

Les spectres IR après rinçage aux US, Figure 116, mettent en évidence l'apparition de la bande du carbonyle $\nu_{C=O}$ à 1730 cm⁻¹ (entre 1728 et 1734 cm⁻¹) caractéristique des films de poly(méth)acrylates. Le rinçage aux ultrasons et l'absence de toute bande IR caractéristique du monomère ($\nu_{C=O}$ à

1717 cm^{-1} et $\nu_{\text{C=C}}$ à 1675 cm^{-1}) écartent l'hypothèse de monomère précipité sur le film de PNP^k. Ces résultats de spectroscopie IR sont donc la preuve de la formation et du greffage de chaînes de polymère amorcées par les radicaux hydrogènes.

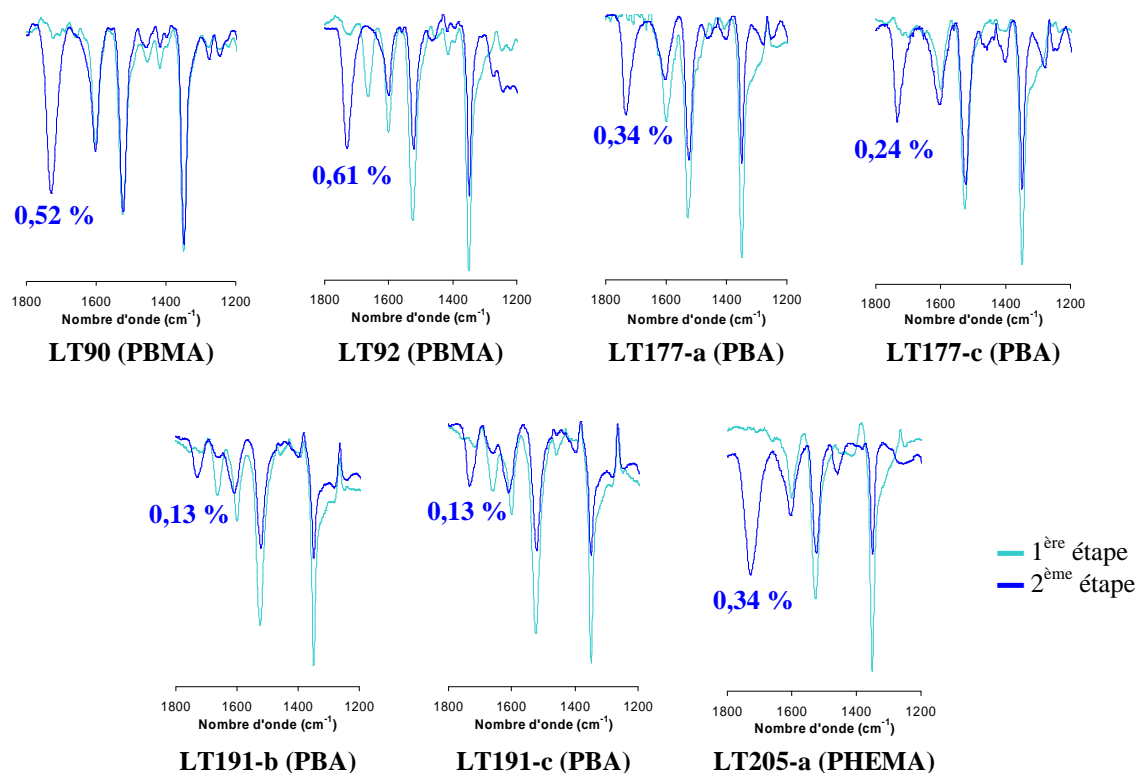


Figure 116 – Spectres IR des échantillons de PNP après la 1^{ère} étape (—) et des films de poly(méth)acrylate après la 2^{ème} étape (—)

Nous avons réalisé une étude détaillée uniquement de l'échantillon de PBA (LT191). Toutefois, les résultats obtenus avec le PBA et les conclusions qui en découlent sont les mêmes pour les films de PBMA et PHEMA synthétisés en deux étapes (résultats analogues).

L'analyse par spectroscopie XPS de l'échantillon LT191 avant et après la seconde étape confirme la présence d'un film de PBA, avec la présence des signaux C1s et O1s caractéristiques de carbonyle (cf Figure 117).

^k La présence, sur certains spectres IR du film de PNP (1^{ère} étape), d'une bande à 1660 cm^{-1} est attribuée au DMF, solvant de rinçage.

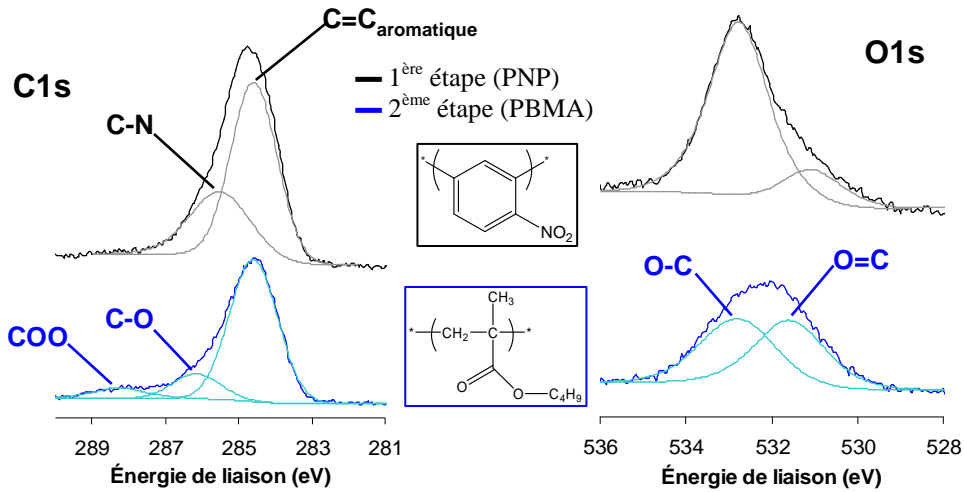


Figure 117 – Spectres XPS de C1s (gauche) et O1s (droite) après la 1^{ère} étape (— PNP) en haut et après la seconde étape (— PBA) en bas

De plus, l’atténuation du signal XPS de l’or entre la 1^{ère} et la seconde étape démontre l’épaississement du film du fait de l’accroche des chaînes de PBA (cf Figure 118). L’épaisseur des revêtements est calculée après chaque étape à partir de l’atténuation des intensités du signal de l’or selon la formule développée dans le chapitre II (§ II.3.3.3).

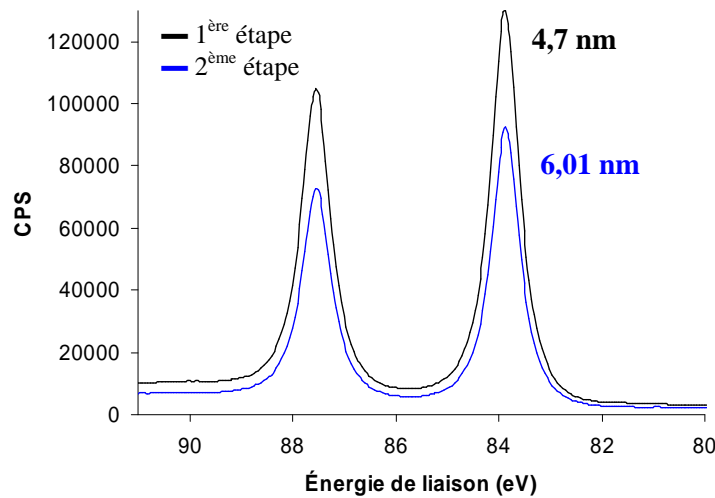


Figure 118 – Spectres XPS du signal Au4f après la 1^{ère} étape (—) et après la seconde étape (—) avec les épaisseurs de films correspondantes

Comme le montrent les valeurs des épaisseurs calculées, la couche de PBA (ou de PBMA) greffée dans la seconde étape est très mince et mesure moins de 2 nm d’épaisseur.

Enfin, comme illustré dans la Figure 119, nous mesurons une augmentation logique de la valeur de l’angle de contact, qui passe de 57° pour un film de PNP à 78° après la seconde étape.

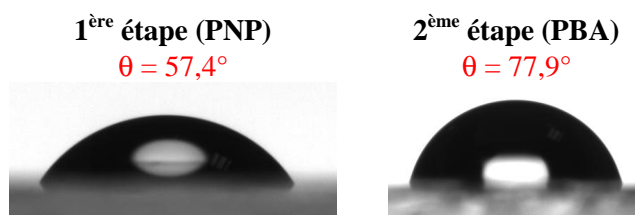


Figure 119 – Angle de contact après la 1^{ère} étape (gauche) et après la seconde étape (droite)

La valeur de l'angle de contact de l'échantillon après la 1^{ère} étape est conforme à celle attendue pour un film de PNP ($\approx 60^\circ$). L'augmentation de cette valeur après la seconde étape traduit un changement de la nature du revêtement qui devient ainsi plus hydrophobe que le PNP de départ. Toutefois, la valeur mesurée reste inférieure à celle généralement attendue pour un revêtement de PBA hautement hydrophobe, supérieure à 100° . Cette différence s'explique probablement par l'influence de la sous-couche de PNP au travers le revêtement très mince de PBA puisque d'une part, l'angle de contact est sensible aux effets dipolaires à quelques angströms de profondeur et, d'autre part, la goutte d'eau pénètre de quelques angströms en profondeur dans le revêtement⁵⁷⁻⁵⁹. Le film de PBA (ou de PBMA) n'est donc pas suffisamment épais sur la sous-couche de PNP pour que le revêtement global soit totalement hydrophobe.

De plus, la comparaison du spectre IR d'un film de PBMA synthétisé en deux étapes (LT90) avec celui d'un film de PBMA synthétisé en « one-pot » confirme que le film synthétisé en deux étapes est bien plus mince que celui préparé en « one-pot » (Figure 120).

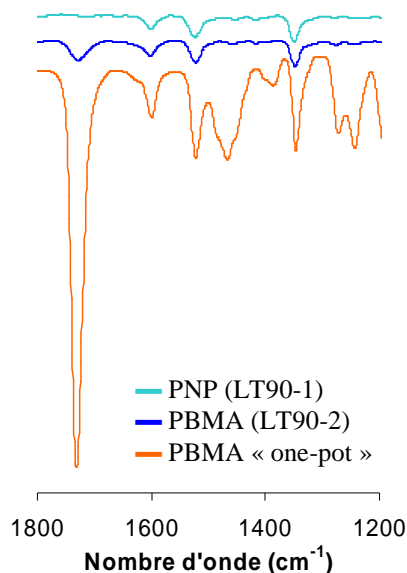


Figure 120 – Spectres IR d'un film de PNP après la 1^{ère} étape (—), d'un film de PBMA après la 2^{ème} étape (—) et d'un film de PBMA obtenu en « one-pot » dans les conditions SEEP classiques (—)

Dans le 1^{er} cas (2 étapes), l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ est comprise entre 0,13 % et 0,52 % (d'après la Figure 116) contre 10 % à 15 % dans le second cas (d'après le chapitre II) ce qui montre que, toutes conditions égales par ailleurs, le film de PBMA (ou de PBA) est moins épais lorsqu'il est synthétisé en

deux étapes. Ce phénomène trouve une explication dans le mécanisme réactionnel qui sera décrit dans la partie V.3 de ce chapitre.

L'ensemble de ces analyses démontre donc clairement que des chaînes de polymère amorcées en solution sont venues s'accrocher sur la sous-couche de PNP dans la seconde étape. Sachant que les sels d'aryldiazonium sont absents de la *miniémulsion* initiale dans la 2nde étape, cette expérience suggère de nouveau, fortement que les chaînes de PBMA (ou PBA) greffées ont été amorcées par les seules espèces radicalaires présentes dans la *miniémulsion* : les radicaux hydrogènes issus de la réduction des protons.

Cependant, une autre hypothèse serait d'envisager que la sous-couche de PNP, préalablement synthétisée dans la 1^{ère} étape, est endommagée lorsqu'elle est traversée par un courant cathodique (≈ 10 mA) lors de la 2nde étape. Sa destruction conduirait alors au départ d'espèces nitrophényles (motif élémentaire d'un film de PNP) sous forme radicalaire qui serait en mesure d'amorcer la polymérisation du BMA dans la 2nde étape.

Cette hypothèse est d'autant plus plausible que, si l'on regarde les bandes d'absorption IR $\nu_{C=C}$ et ν_{NO_2} des nitrophényles de la Figure 116, dans six des sept cas, leur intensité diminue pratiquement de moitié entre la 1^{ère} et la seconde étape. Il ne peut s'agir d'oligomères nitrophényles physisorbés après la 1^{ère} étape puisque les échantillons de PNP analysés par spectroscopie IR sont préalablement rincés aux ultrasons dans du DMF. Nous pouvons donc supposer que cette perte de matière a lieu suite à la polarisation de la lame modifiée par du PNP dans la seconde étape. De la même façon que les monocouches auto-assemblées de thiols (*SAMs*), traversé par un courant cathodique, le film de PNP pourrait être endommagé et libérer des espèces radicalaires capables d'amorcer la polymérisation du BMA (ou BA) dans la seconde étape.

Afin d'écarter cette hypothèse et de prouver que seuls les radicaux hydrogènes sont à l'origine de l'amorçage des chaînes de PBMA (ou PBA) dans la seconde étape, cette dernière a été réalisée par activation chimique et non électrochimique pour éviter le passage du courant au travers du film de PNP.

Récemment, un procédé analogue à SEEP dans lequel l'agent réducteur est une espèce chimique a été mis au point⁶⁰. L'agent réducteur est choisi de telle sorte que son potentiel redox standard soit inférieur à celui du couple $Ar-N_2^+ / Ar\cdot$ et à celui du couple $H^+ / H\cdot$. De ce fait, on observe une réduction spontanée du cation diazonium et des protons en radicaux amorceurs de polymérisation. Parmi les nombreux réducteurs chimiques possibles (acide ascorbique⁶¹, acide hypophosphoreux^{46,62,63}, métaux^{26,36,37}, ...), la poudre de fer est un parfait candidat pour la réduction des protons puisque le potentiel redox standard du couple Fe^{2+} / Fe est à -0,44 V vs ENH soit -0,69 V vs ECS ce qui permet

de réduire à la fois diazonium et protons. Pinson et *al.* ont ainsi démontré le greffage spontané de nitro-, bromo- et carboxy- benzene diazonium sur des surfaces de Fe^{26,36,37}.

La seconde étape s'inspire donc de ce procédé mais sans sels de diazonium. Les conditions de ce procédé, commercialisé sous la marque GraftFast[®], n'ayant pas encore été optimisées pour des monomères non solubles dans l'eau (système en dispersion), nous avons réalisé la 2^{ème} étape par voie chimique à partir d'un monomère soluble dans l'eau : l'HEMA.

D'un point de vue expérimental, la lame d'or pré-fonctionnalisée au PNP (synthèse du PNP par électrochimie) est plongée pendant 1h dans une solution contenant HCl 0,5 M (52 mL), HEMA (2 mL) et la limaille de fer (1,899 g). Les deux étapes sont schématisées dans la Figure 121. Après rinçage à l'eau DI sous ultrasons (puissance 50 %) pendant 5 minutes, l'échantillon est caractérisé par spectroscopies IR et XPS et mesure de l'angle de contact.

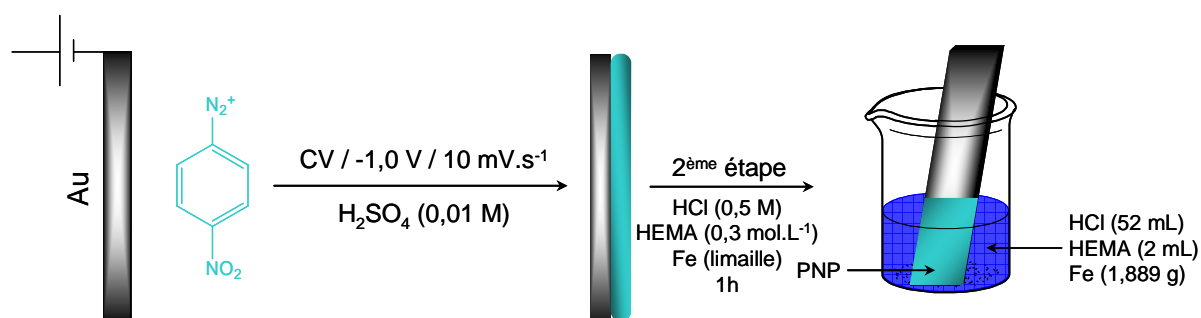


Figure 121 – Principe de l'expérience en deux étapes par activation chimique. 1^{ère} étape : synthèse d'un film de PNP (■) par électrochimie ; 2^{ème} étape : la lame fonctionnalisée au PNP est plongée dans une solution d'HCl contenant le monomère et le réducteur chimique (●) pendant 1h

L'angle de contact de $56,8 \pm 4,4^\circ$ mesuré après la seconde étape est de l'ordre de grandeur de celui obtenu pour une couche hydrophile de PHEMA greffé en « one-pot ».

Le spectre IR de la Figure 122 indique clairement l'apparition d'une bande supplémentaire à 1729 cm^{-1} attribuable au carbonyle du PHEMA¹. De plus, ce spectre IR de l'échantillon obtenu après la seconde étape est exactement identique à celui d'une poudre de PHEMA commercial.

¹ La faible absorption déjà visible vers 1730 cm^{-1} dans le spectre IR du film de PNP de la 1^{ère} étape est attribuée à la contamination du substrat vierge.

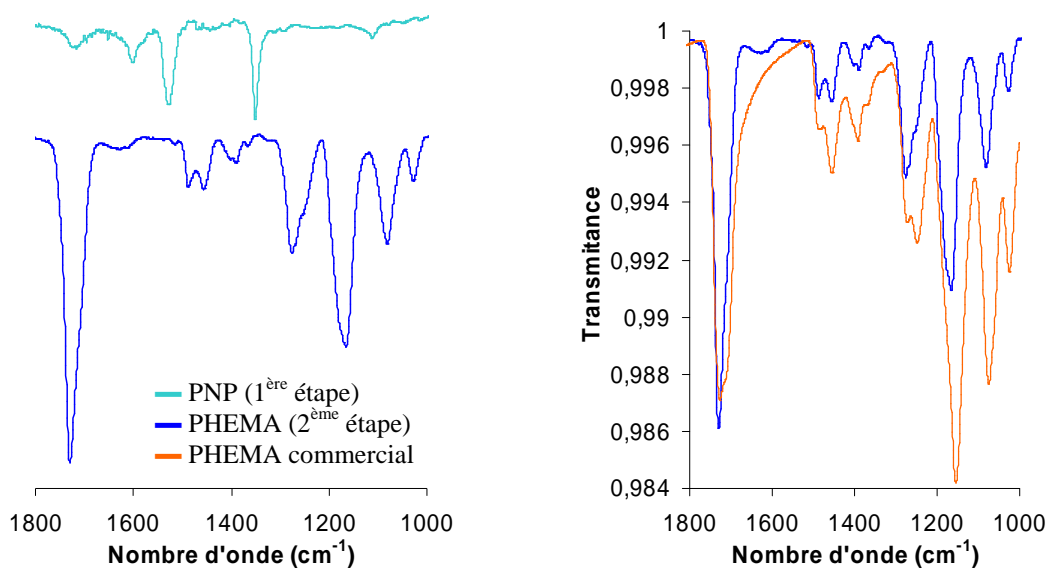


Figure 122 – Spectres IR du PNP après la 1^{ère} étape (—), du PHEMA après la 2^{ème} étape (—) et d’une poudre de PHEMA commercial (—)

Contrairement aux cas précédents (Figure 116), nous ne retrouvons pas, après la seconde étape, les trois bandes caractéristiques du PNP et plus particulièrement les deux bandes ν_{NO_2} à 1530 et 1350 cm^{-1} dans le spectre IR du film de PHEMA (Figure 122). Ceci est dû à la réduction des groupements nitro aromatiques (NO_2) du PNP en amine primaire aromatique (NH_2) en présence de fer en milieu acide chlorhydrique⁶⁴⁻⁶⁷ concentré, aussi connue sous le nom de réduction de Bechamp⁶⁸ (synthèse industrielle de l’aniline par réduction du nitrobenzène en présence de fer (le zinc ou l’étain) en milieu acide). C’est pourquoi, seul un épaulement vers 1600 – 1640 cm^{-1} associé aux vibrations $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ du cycle aromatique et δ_{NH} des amines³⁰ subsiste après la seconde étape alors que les autres bandes du NO_2 ont totalement disparu.

La disparition des NO_2 est confirmée par l’analyse de spectroscopie XPS. Le spectre XPS de N1s du film (de PHEMA) après la seconde étape ne présente qu’un seul pic à 399,4 eV attribué au NH_2 et aucun signal à 406 eV, témoignant de la disparition des NO_2 (cf Figure 123).

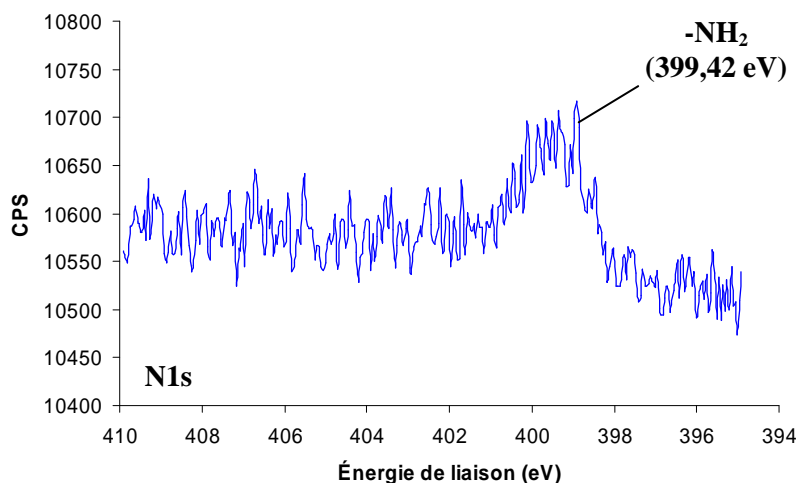


Figure 123 – Spectre XPS de N1s après la 2^{ème} étape par activation chimique (Fe / HCl / HEMA)

Enfin, l'analyse de spectroscopie XPS après la seconde étape révèle, dans la Figure 124, la présence de signaux C1s et O1s caractéristiques de ceux d'un film de PHEMA.

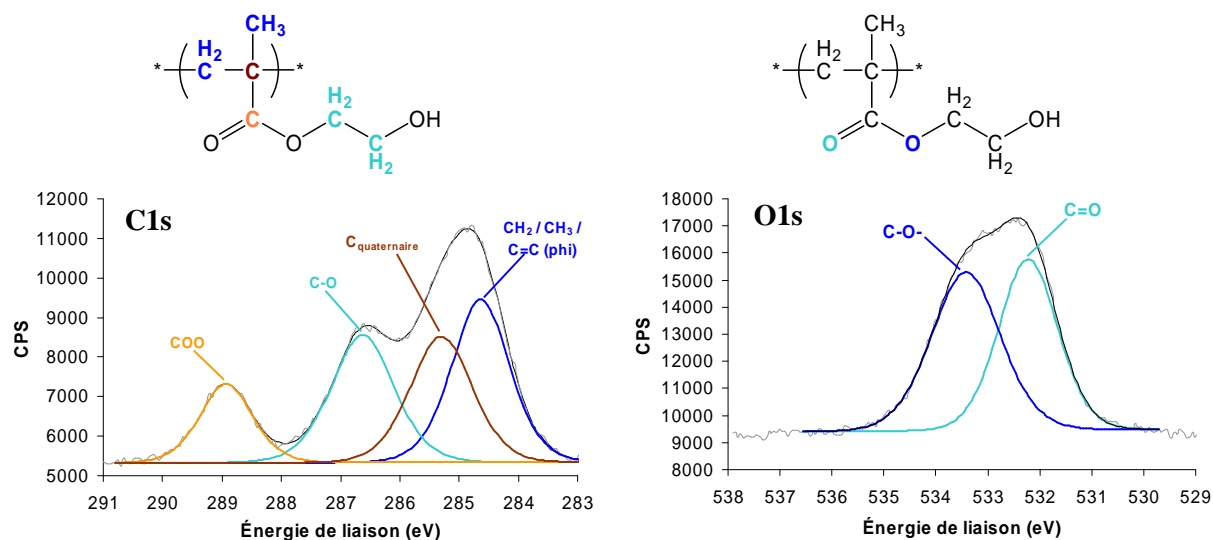


Figure 124 – Spectres XPS de C1s et O1s de l'échantillon de PHEMA après la 2nde étape

Les analyses démontrent donc sans ambiguïté le greffage d'un film mince de PHEMA au cours de la seconde étape. Dans le cadre d'une activation chimique, ce résultat prouve que la polymérisation de l'HEMA n'a pu être amorcée que par les radicaux hydrogènes produits suite à la réduction des protons de HCl par le fer. Par analogie avec le procédé SEEP, nous pouvons en déduire que les chaînes de polymère produites dans la seconde étape résultent bien d'un amorçage par les radicaux hydrogènes issus de l'électro-réduction des protons et non par des radicaux nitrophényles provenant d'un endommagement de la sous-couche de PNP électrochimiquement induit.

De plus, Bélanger et *al.*¹⁹ ont étudié par impédance et CV, la stabilité des films de PNP (PCP et polybromophénylène) polarisés à des potentiels cathodiques et anodiques extrêmes. Contrairement aux SAMs⁶⁹, les films de PNP résistent sur une plus large gamme de potentiels allant de -1,2 V à 5,5 V/Ag/AgCl en milieu aqueux (KCl). Il est donc peu probable que dans nos conditions de potentiels, les films aient été abimés.

V.2.3.5. Conclusion

A travers ces quatre expériences, nous avons tenté de mettre en évidence l'effet de la réduction des protons sur la croissance des films. Pour cela, soit nous avons éliminé le sel de diazonium (synthèse du PHEMA en milieu acide), soit nous avons supprimé son action en tant qu'amorceur de la polymérisation radicalaire dans le procédé SEEP (greffage en deux étapes), afin de faire ressortir la présence d'un second amorceur dans le processus réactionnel de SEEP.

Nous avons démontré que, en milieu acide sans sel de diazonium, la polymérisation de l'HEMA est amorcée en solution et conduit à une conversion de 80 %. Toutefois, les chaînes de polymère formées

en solution ne se greffent pas ou très difficilement sur la surface d'or vierge en l'absence de NBD. Par conséquent, la sous-couche de PNP formée au cours d'une synthèse SEEP assure le lien covalent entre les chaînes polymère formées en solution et la surface métallique. Par cette expérience, nous avons donc mis l'accent sur trois points :

- l'importance de la sous-couche de PNP comme primaire d'adhésion dans le procédé SEEP ;
- les chaînes de polymère étant formées en solution pour ensuite se greffer sur la sous-couche de PNP, la construction des films SEEP suit un processus de « *grafting to* » ;
- les chaînes de polymère sont non seulement amorcées par les radicaux $O_2N-\Phi^\bullet$ mais aussi par les radicaux H^\bullet .

De plus, les mesures d'EQCM prouvent que lors de la croissance des films, la prise de masse, essentiellement due à de la chimisorption, se produit principalement au moment de la réduction des protons. Si pendant les deux premiers cycles, la prise de masse correspond aussi à la réduction du sel de diazonium, après le second cycle, l'effet de la réduction du diazonium n'est plus perceptible et seule la réduction des protons semble induire le greffage.

Enfin, en dissociant le processus de greffage en deux étapes, nous insistons une fois de plus sur l'intérêt de la présence de la sous-couche de PNP sans laquelle le greffage des chaînes de polymère sur la surface directe de l'électrode d'or est extrêmement faible voire inexistant. Cette expérience en deux étapes montre une fois de plus que les radicaux hydrogènes sont impliqués dans la réaction d'amorçage du processus radicalaire d'une synthèse SEEP. Ainsi, force est d'admettre que la réduction des protons induit une réaction d'amorçage des chaînes de polymère par l'intermédiaire de la formation de radicaux hydrogènes.

Ces résultats que nous venons d'énumérer vont donc à l'encontre des principes électrochimiques selon lesquels le radical hydrogène n'existe pas en tant que tel et ne peut donc réagir avec une molécule de monomère pour amorcer une polymérisation radicalaire. D'après le principe de production de l'hydrogène moléculaire par électrolyse de l'eau, les protons s'adsorbent généralement sur une surface de platine et sont réduits, à un potentiel théorique de 0 V (potentiel standard du couple H^+ / H_2) par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sous forme de H_{ads}^\bullet pour créer une liaison $Pt-H^{70}$. Les H_{ads}^\bullet se recombinaient ensuite pour former une molécule de dihydrogène. Les électrochimistes excluent donc totalement la possibilité d'espèces H^\bullet dans nos conditions⁷¹ et rejettent, par conséquent, l'éventualité d'un amorçage de la polymérisation par les protons ($H^\bullet \leftarrow H^+$).

La différence de potentiel entre le potentiel standard du couple H^+ / H_2 et le potentiel réel auquel se produit la réaction est appelé surtension (« *overvoltage* » en anglais). Dans le cas d'une électrode de platine, la surtension est égale à 0 et peut atteindre 1,84 V/ENH avec une électrode de carbone. Ceci signifie que l'adsorption de H^\bullet à la surface de l'électrode est d'autant plus efficace lorsque celle-ci est en platine. Comme Parravano l'a décrit, nous pouvons supposer qu'il existe un lien entre la valeur de la surtension et l'efficacité d'amorçage par les H^\bullet ⁷². Parravano associe la valeur de la surtension avec

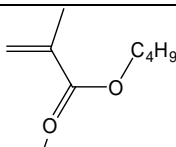
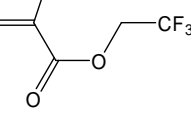
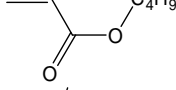
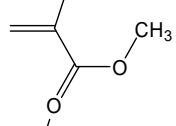
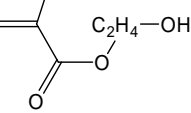

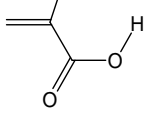
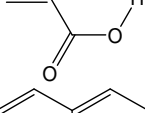
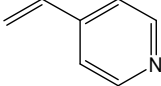
l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène avec la surface du métal et suppose que plus la surtension est faible (cas du Pt), plus l'énergie de liaison M-H est élevée et réciproquement. Il constate ainsi que, dans le cadre d'une polymérisation du MMA par les atomes d'hydrogène sur métal, la quantité de PMMA formée est plus importante avec du Ni (surtension de 0,49 V/ENH) qu'avec du Pd (surtension de 0 V/ENH). De même, Teng *et al.* ont constaté une influence de la nature de l'électrode (Al ou Ni) sur la quantité de polymère formée suite à l'électropolymérisation de l'acrylonitrile dans H₂SO₄ 0,05 M⁵². A notre connaissance, il n'existe aucune donnée sur la valeur de cette surtension dans le cas de l'or. Toutefois, il serait intéressant de tester une polymérisation SEEP en utilisant une électrode de platine comme substrat et de comparer les résultats avec ceux obtenus sur l'or.

V.2.4. Le monomère

Bien que la majorité des phénomènes mis en jeu dans SEEP ait été étudiée sur le BMA, nous avons aussi testé d'autres monomères afin de valider le caractère « universel » du procédé SEEP^m. Parmi les monomères énumérés dans le Tableau 52, les plus fréquemment employés dans ce travail ont été le BMA, le BA, l'HEMA (§ V.2.3.1 et § V.2.3.4). Les autres ont été utilisés dans un cadre plus appliqué pour conférer des propriétés spécifiques aux surfaces (« *patterning* » hydrophile / hydrophobe) qui ne sera pas développé ici. Dans le Tableau 52 sont rassemblées les valeurs des solubilités dans l'eau et les constantes de vitesse de polymérisation⁷³⁻⁸¹ des différents monomères vinyliques, acrylates ou méthacrylates.

^m Pour chacun des monomères, il est nécessaire de réajuster et d'optimiser les paramètres électrochimiques et chimiques de SEEP.

Tableau 52 – Solubilité dans l'eau et constante de vitesse de propagation⁷⁵ des différents monomères utilisés

Monomères	Structure	Constante de vitesse de polymérisation k_p (L.mol.s ⁻¹) à 25°C	Solubilité dans l'eau* (mol.L ⁻¹)
Méthacrylate de butyle	BMA 	366	2,5.10 ⁻³
Méthacrylate de trifluoroéthyle	TFEMA 	-	2,38.10 ⁻³
Acrylate de butyle	BA 	14 660	1,09.10 ⁻²
Méthacrylate de méthyle	MMA 	316	1,5.10 ⁻¹
Méthacrylate d'hydroxyéthyle	HEMA 	1 287	1,0
Méthacrylonitrile	MAN 	17	2,0
Acide méthacrylique	MAA 	3 577	11,6
Acide acrylique	AA 	97 500	13,9
4-vinylpyridine	4VP 	12	-

* Solubilité dans l'eau à 20 – 25°C

Dans cette partie consacrée à l'étude des paramètres relatifs au monomère, nous nous proposons d'étudier l'influence de la variation de la concentration en monomère, l'influence de la solubilité du monomère dans l'eau et l'influence de la constante de vitesse de propagation du monomère en remplaçant le méthacrylate de butyle par l'acrylate correspondant. Au final, nous comparerons tous ces résultats entre eux afin d'en tirer des conclusions quant au mécanisme du procédé SEEP.

V.2.4.1. Influence de la concentration en monomère

De même que pour le SDS et le NBD, le premier paramètre à considérer pour le monomère est sa concentration molaire. Suite à des études précédentes, nous avons fixé, au départ, la concentrationⁿ de BMA à 0,7 mol.L⁻¹. Selon toute logique, nous nous sommes demandés si une concentration plus élevée en monomère pouvait engendrer des films plus épais.

Nous avons donc doublé la concentration en monomère (1,5 mol.L⁻¹), et de façon à maintenir constant le taux de SDS par rapport au BMA, nous avons également doublé la concentration de SDS dans le milieu (cf Tableau 53). La concentration en NBD quant à elle reste inchangée (2.10⁻³ mol.L⁻¹).

Tableau 53 – Conditions expérimentales et intensités de la bande $\nu_{C=O}$ de films de PBMA obtenus à partir de différentes concentrations en BMA

[BMA] (mol.L ⁻¹)	Taux de solide (%)	[SDS] (mol.L ⁻¹)	% SDS wt vs BMA	Intensité $\nu_{C=O}$ (%)
2,5.10 ⁻³	0,04	1,18.10 ⁻⁴	9,59	0,60
0,7	9	9,75.10 ⁻³	2,35	9,31
1,5	17	1,70.10 ⁻²	2,82	10,08

Nous avons ajouté à ces résultats ceux obtenus dans le paragraphe V.2.1.1 à très faible concentration en BMA (égale à sa solubilité dans l'eau soit 2,5.10⁻³ mol.L⁻¹). Tous les résultats de spectroscopie IR sont regroupés dans la Figure 125 et dans le Tableau 53.

Bien que l'expérience à très faible concentration de BMA ne requiert pas nécessairement de SDS ([BMA] < concentration de solubilité), nous avons volontairement ajouté du SDS afin de conserver des conditions identiques pour les deux expériences et ne pas attribuer les changements observés à la disparition du couple SDS / NBD.

ⁿ Comme précisé dans le chapitre II (§ II.3), le milieu étant non homogène, il ne s'agit pas de « vraies » concentrations. Celles-ci sont rapportées par rapport au volume d'eau.

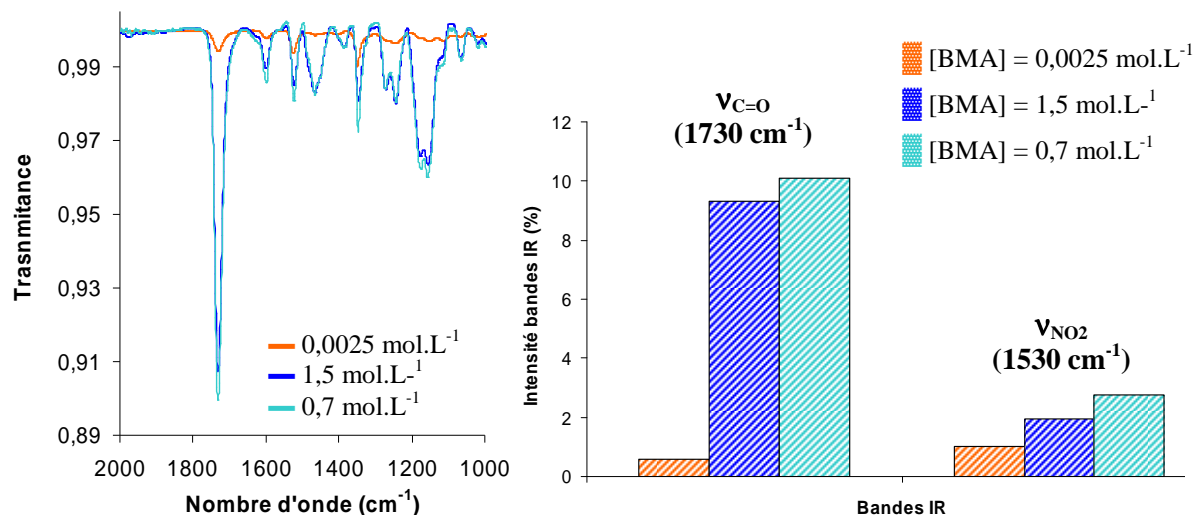


Figure 125 – Spectres IR (gauche) et intensité des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{NO_2} (droite) de films de PBMA pour différentes concentrations de BMA

Tout d'abord que ce soit avec (cas présent) ou sans SDS (§ V.2.1.1), nous retrouvons les résultats obtenus sans SDS dans le paragraphe V.2.1.1 dans le cas d'une très faible concentration en monomère. Les intensités d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$ sont comparables : 0,6 % avec SDS (Tableau 53) et 0,34 % sans SDS (Tableau 35). L'écart d'intensité relevé dans le paragraphe V.2.1.1 (expérience sans SDS) ne peut donc pas être attribué à la réactivité particulière du NBD en présence de SDS.

Si l'épaisseur du film est nettement affectée lorsque la concentration en monomère est égale à sa solubilité dans l'eau, nous n'observons, en revanche, à de plus fortes concentrations en BMA, aucun changement significatif de l'intensité d'absorption de la bande $\nu_{C=O}$ lorsque la concentration en monomère est doublée (cf Figure 125).

Pour les mêmes raisons que celles données dans le paragraphe V.2.1, à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, la quantité de monomère est insuffisante et conduit à des films minces de PBMA. En contrepartie, à concentrations plus élevées (0,7 ou 1,5 mol.L⁻¹), la phase aqueuse peut être réapprovisionnée en BMA grâce au « surplus » de monomère stocké dans les gouttelettes « réservoirs » de monomère. Ainsi, que ce soit à 0,7 ou à 1,5 mol.L⁻¹, nous pouvons imaginer que nous sommes largement en excès de monomère par rapport à la quantité réellement nécessaire à la construction du film.

V.2.4.2. Influence de la solubilité du monomère dans l'eau

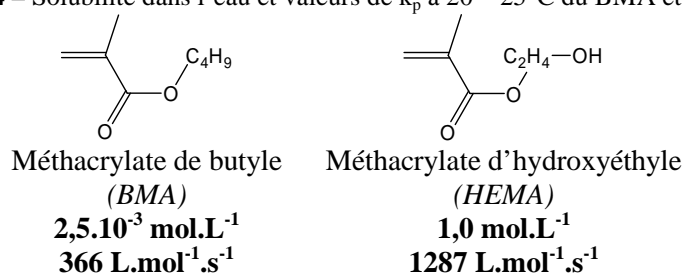
Cette étude sur l'influence de la solubilité dans l'eau du monomère est destinée à mieux cerner le lieu de la croissance des chaînes macroradicalaires dans un système hétérogène, composé d'une phase organique et d'une phase aqueuse, tel que la miniémulsion utilisée dans le procédé SEEP.

D'après les conclusions du paragraphe V.2.1.4, nous avons émis l'hypothèse que les chaînes greffées sur la surface étaient amorcées dans la phase aqueuse. Dans une polymérisation radicalaire en émulsion ou en miniémulsion conventionnelle, si l'amorçage a lieu dans la phase aqueuse, les unités

monomères s'additionnent sur le radical en croissance jusqu'à ce que celui-ci atteigne un certain degré de polymérisation critique DP_{crit} au-delà duquel les oligoradicaux ne peuvent plus rester dans l'eau en raison d'une hydrophobie trop élevée. Ce moment correspond à la création des futures particules de polymère appelé nucléation (cf chapitre I, § I.3). Dans le cas d'une miniémulsion, il s'agit quasi-exclusivement de nucléation des gouttelettes^{82,83}. Une fois que les macroradicaux entrent dans une particule, la probabilité qu'ils en ressortent est nulle. De ce fait, nous imaginons aisément que les chaînes de PBMA greffées sur la surface de l'électrode proviennent uniquement de la phase aqueuse et que par conséquent, leur degré de polymérisation (faible) correspond au degré de polymérisation critique. Ceci revient à penser que plus le monomère est soluble dans l'eau (concentration élevée dans l'eau), plus les films obtenus seront épais.

Nous avons comparé les résultats d'une synthèse SEEP réalisée à partir de BMA, monomère non soluble dans l'eau à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ et ceux obtenus à partir d'HEMA, monomère soluble dans l'eau à cette concentration (cf Tableau 54).

Tableau 54 – Solubilité dans l'eau et valeurs de k_p à $20 - 25^\circ\text{C}$ du BMA et de l'HEMA



Nous avons réalisé un film de PBMA et un film de PHEMA dans des conditions les plus proches possibles indiquées dans le Tableau 55 (même concentration en monomère, mêmes conditions électrochimiques).

Tableau 55 – Conditions expérimentales et intensités d'absorption de la bande IR $\nu_{C=O}$ d'un film de PBMA et d'un film de PHEMA (5 cycles / $E_{ég} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$)

Monomère	[monomère] (mol.L^{-1})	Taux de solide (%)	[SDS] (mol.L^{-1})	% SDS wt vs monomère	Intensité de $\nu_{C=O}$ (%)
BMA	$7,08 \cdot 10^{-1}$	9,12	$9,32 \cdot 10^{-3}$	2,67	8,3
HEMA	$7,00 \cdot 10^{-1}$	9,12	-	-	16

Cette fois-ci, les échantillons de PHEMA sont rincés aux ultrasons dans du DMF et dans l'eau.

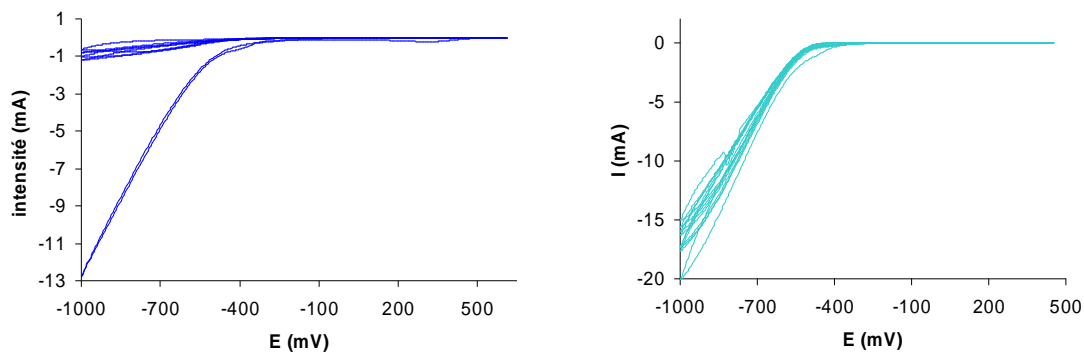


Figure 126 – Voltampérogrammes enregistrés lors des synthèses d'un film de PBMA (—) et d'un film de PHEMA (—)

Dans un premier temps, au regard des CV issues des synthèses des films de PHEMA et de PBMA (cf Figure 126), nous constatons que le film de PHEMA, gonflé dans l'eau (un bon solvant du PHEMA), passive beaucoup moins l'électrode que le film de PBMA plus compact dans l'eau et par conséquent, plus bloquant au passage des électrons. Ceci corrobore les résultats présentés dans le chapitre IV (§ IV.2.1.1 et § IV.2.1.2).

Les films obtenus ont été caractérisés par l'angle de contact (cf Figure 127) et par spectroscopie IR (cf Figure 128) et leur épaisseur a été mesurée au profilomètre.



Figure 127 – Angles de contact de films de PHEMA et PBMA

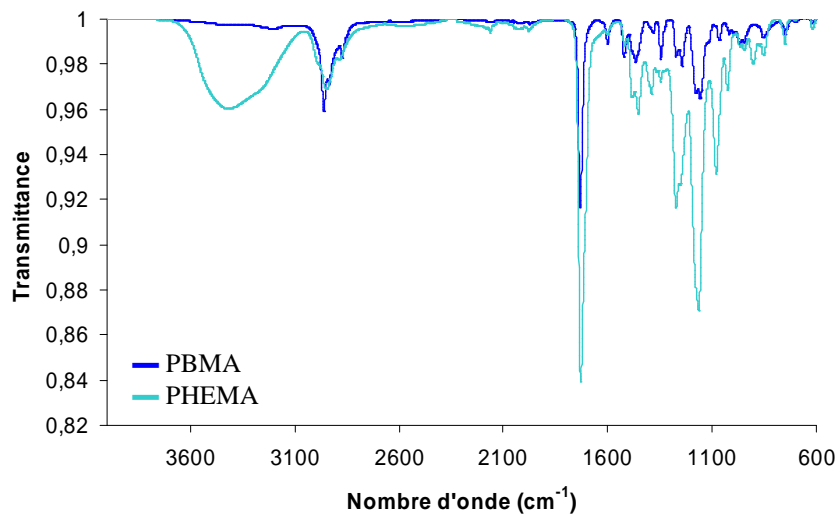


Figure 128 – Spectres IR d'un film de PBMA (—) et d'un film de PHEMA (—)

Comme attendu, les films de PHEMA sont deux fois plus épais que les films de PBMA pour une même concentration en monomère : l'intensité d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$, commune aux deux films, est de 16 % pour le PHEMA et de 8,3 % pour le PBMA. De même, l'épaisseur du film de PHEMA mesurée au profilomètre est égale à 55 nm pour le PHEMA et à 24 nm pour le PBMA.

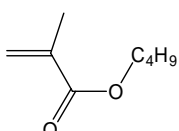
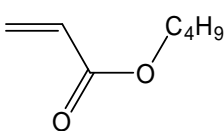
De plus, le rapport $\nu_{C=O} / \nu_{NO_2}$ nous informe sur la longueur des chaînes (plus sa valeur est élevée, plus les chaînes sont longues (cf chapitre II, § II.3.4)). Dans le cas du PHEMA, ce rapport est égal à 27 (0,6 % d'intensité pour ν_{NO_2}) et dans le cas du PBMA, il chute à 5 (1,7 % d'intensité pour ν_{NO_2}).

Ainsi, comme nous l'avons supposé, les films de PHEMA sont composés de chaînes de polymère plus longues que celles de PBMA. Ceci est donc en accord avec l'hypothèse selon laquelle ce sont les oligoradicaux formés dans la phase aqueuse qui s'accrochent sur la sous-couche de PNP. Cependant, la constante de vitesse de polymérisation de l'HEMA étant quatre fois supérieure à celle du BMA (cf Tableau 52), ce résultat est à prendre avec précaution. Par conséquent, il apparaît difficile de mesurer l'influence de la solubilité dans l'eau seule puisque la constante de vitesse de propagation varie également au cours de l'expérience.

V.2.4.3. Influence de la vitesse de polymérisation (k_p)

Nous avons ensuite étudié l'influence de la vitesse de propagation en comparant les résultats classiquement obtenus pour le BMA avec ceux obtenus pour son équivalent acrylate (BA) dont la constante de vitesse de polymérisation est 40 fois plus élevée que celle du BMA (cf Tableau 56). La solubilité dans l'eau des deux monomères ne différant que d'un facteur 5, nous pouvons considérer que, cette fois-ci, les autres paramètres sont identiques et seule k_p varie.

Tableau 56 – Solubilité dans l'eau et valeurs de k_p à 20 – 25°C du méthacrylate et de l'acrylate de butyle

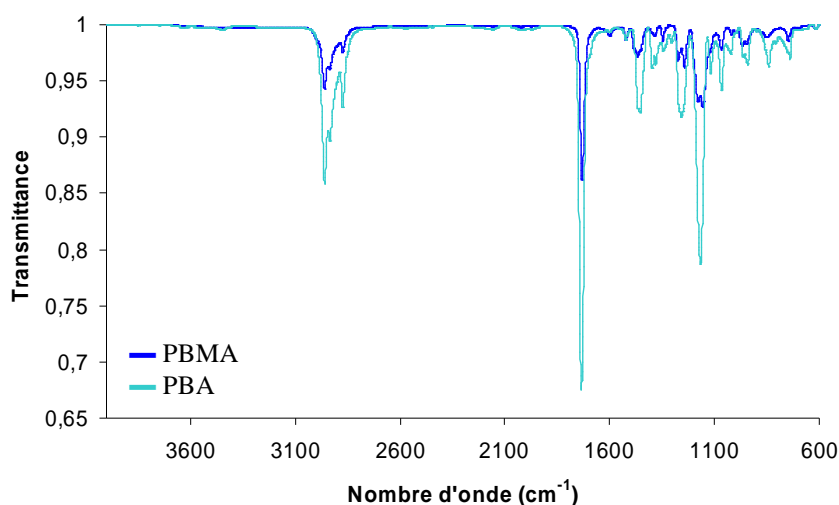
	
Méthacrylate de butyle (BMA)	Acrylate de butyle (BA)
$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$366 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$14\ 660 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

De même que pour l'HEMA, les films de PBMA et de PBA sont synthétisés dans des conditions analogues (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0 \text{ V} / \text{SA}$) qui sont présentées dans le Tableau 57.

Tableau 57 – Conditions expérimentales des synthèses des films de PBMA et PBA

Monomère	Masse monomère (g)	[Monomère] (mol.L ⁻¹)	[SDS] (mol.L ⁻¹)	[NBD] (mol.L ⁻¹)
BMA	5,69	0,8	9,22.10 ⁻³	2,40.10 ⁻³
BA	4,59	0,72	9,15.10 ⁻³	2,22.10 ⁻³

Les résultats de spectroscopie IR de la Figure 129 montrent qu'à potentiel final égal (-1,0 V), et toutes conditions identiques, les intensités d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$ d'un film de PBA sont trois à quatre fois plus élevées que celles d'un film de PBMA.

**Figure 129** – Spectres IR d'un film de PBMA (—) et d'un film de PBA (—)

Les résultats de spectroscopie IR et XPS sont rassemblés dans le Tableau 58 avec les valeurs d'épaisseurs de films correspondantes.

Tableau 58 – Caractérisations d'un film de PBMA et d'un film de PBA synthétisés dans les mêmes conditions (5 cycles / $E_{ég} \rightarrow -1,0$ V / SA)

	Spectroscopie IR	Spectroscopie XPS		Profilométrie
	Intensité $\nu_{C=O}$	C/N	DP _n	Épaisseur
PBMA	14,2	54,4	6	≈ 25 nm
PBA	32,5	495	61	≈ 80 nm

Les résultats de spectroscopie XPS présentés dans le tableau nous renseignent sur le degré de polymérisation moyen en nombre des chaînes de polymère greffées sur la surface (cf chapitre II, § II.3.4). Ainsi, le DP_n moyen des chaînes du film de PBMA est estimé à 6 et à 61 pour les chaînes du film de PBA. Nous en déduisons que plus la constante de vitesse de polymérisation du monomère est élevée, plus les chaînes greffées sont longues impliquant des épaisseurs de films plus importantes.

Au-delà des considérations de solubilité du monomère dans la phase aqueuse, il faut aussi tenir compte des aspects cinétiques. Nous interpréterons ce résultat dans la dernière partie de ce chapitre.

Par ailleurs, les films de PBA ont la propriété d'être particulièrement hydrophobes et de donner des angles de contact supérieurs à 100° quand ceux des films de PBMA ne dépassent pas les 90° (cf Figure 130). Ces films pourront donc être utilisés pour des applications futures comme le « *patterning* » de surfaces par des motifs alternés hydrophiles / hydrophobes.

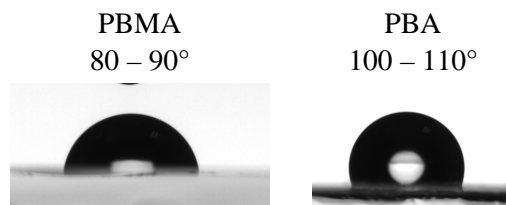


Figure 130 – Angles de contact de films de PBMA et PBA

V.2.4.4. Conclusion

Nous avons démontré que la solubilité dans l'eau et la constante de vitesse de propagation influencent fortement l'épaisseur finale des films synthétisés par SEEP. Nous verrons que ces résultats trouvent une explication dans le mécanisme que nous proposons dans la partie qui suit.

Au cours de ce dernier chapitre, nous avons pu, en étudiant les paramètres relatifs aux différents composés de la *miniémulsion*, apporter des briques pour la construction du mécanisme de formation des films issus du procédé SEEP.

Ces résultats, combinés à ceux du chapitre III sur l'influence des paramètres « extérieurs » au mélange réactionnel, nous ont permis, d'une part d'optimiser les conditions de synthèse du procédé SEEP et, d'autre part ont contribué à la compréhension du mécanisme moléculaire impliqué dans la construction d'un film polymère par SEEP. En ajoutant à ces résultats, ceux du chapitre IV sur la détermination de la structure fine des films obtenus par SEEP, nous sommes maintenant en mesure de proposer un mécanisme incluant à la fois les réactions conduisant à la structure établie précédemment et la localisation de chaque étape dans les différentes phases du milieu hétérogène.

V.3. PROPOSITION DE MECANISME DANS SEEP

Ce paragraphe représente la finalité de ce travail puisque nous allons maintenant bâtir un mécanisme⁸⁴ le plus en accord possible avec l'ensemble des résultats et qui corrobore la structure originale et particulière des films synthétisés par SEEP vue dans le chapitre IV. Nous nous proposons de décrire le mécanisme selon un ordre chronologique de construction des films en incluant les différentes étapes classiquement rencontrées dans une polymérisation radicalaire en chaîne, à savoir l'amorçage, la propagation, les éventuelles réactions de transfert et la terminaison. Si les réactions d'amorçage et de propagation sont assez similaires à celles d'une polymérisation classique en

miniémulsion, nous verrons que, dans SEEP, la terminaison équivaut au greffage des chaînes de polymère et doit plutôt être considérée comme une réaction de transfert. De plus, parallèlement à l'étape d'amorçage, la construction des films implique une réaction supplémentaire au début du mécanisme correspondant à la formation de la sous-couche de PNP, primaire d'adhésion.

Par cette discussion, nous répondrons à toutes les questions restées en suspens dans les chapitres III, IV et V et donnerons une interprétation des résultats constatés notamment dans le chapitre III concernant l'effet de l'agitation et de l'émulsification du milieu réactionnel. Nous aborderons également le sujet de la liaison d'interface et du caractère covalent du greffage des films SEEP.

V.3.1. L'amorçage de la polymérisation radicalaire dans SEEP

Classiquement dans une polymérisation radicalaire, l'amorçage implique deux réactions : la production des radicaux primaires puis l'amorçage proprement dit de la polymérisation, c'est-à-dire la réaction des radicaux primaires sur le monomère. De ce qui a été reporté dans la littérature et démontré par nos expériences, nous pouvons d'ores et déjà annoncer que les deux espèces responsables de l'amorçage du processus radicalaire en chaîne sont le sel de diazonium (NBD) et les protons (H^+).

Nous savons, d'après une riche littérature, que les sels de diazonium sont d'excellentes sources de radicaux^{1,24}. Leur faculté à se réduire a largement été décrite dans des articles et les radicaux aryles ont ainsi été mis en évidence par RPE^{1,61,85}. Quelle que soit la voie de réduction (chimique, électrochimique, photochimique⁸⁶, thermique^{87,88} etc...), les sels de diazonium réduits en radicaux aryles interviennent dans de nombreuses réactions comme la réaction de Sandmeyer⁸⁹, des réactions de substitutions (halogénéation, hydrogénation par abstraction d'un atome d'hydrogène), des réactions d'arylation sur les composés aromatiques et notamment la réaction de Meerwein dans laquelle des oléfines activées par un groupement électroattracteur sont arylées *via* un sel de d'aryldiazonium en présence d'un catalyseur de cuivre². Récemment Markus et *al.*^{3,4} sont également parvenus à additionner un radical aryle sur des oléfines non activées. Toute cette littérature sur la réaction de Meerwein prouve qu'une fois réduits, les sels d'aryldiazonium sont capables de s'additionner sur la double liaison d'oléfines ou alcènes de structure analogue aux monomères usuellement utilisés en polymérisation radicalaire.

Par ailleurs, dans un cas analogue au procédé SEEP, Zhang et Bell ont étudié les sels de diazonium comme une nouvelle classe d'amorceurs de l'électropolymérisation cathodique⁵. Sous courant cathodique, sur une électrode en acier et à partir du 4-méthylbenzene diazonium comme amorceur, ils ont caractérisé un revêtement de copolymère PMMA / PAN. De plus, Bravo-Diaz et *al.* ont reporté en 2000 que la réduction électrochimique des sels de diazonium pouvait être utilisée pour générer des radicaux agissant comme des amorceurs de polymérisation radicalaire⁹⁰.

De ce fait, nous pouvons considérer que les sels de NBD amorcent la polymérisation radicalaire dans le processus SEEP.

Au cours de ce chapitre, nous avons pu remarquer que les sels de diazonium n'étaient pas les seuls amorceurs de la polymérisation radicalaire. En effet, la plupart des résultats décrits dans ce chapitre insistent sur l'importance de la réduction des protons, notamment ceux obtenus par EQCM et ceux issus des expériences sans sel de diazonium et du greffage en deux étapes. Ainsi, même lorsque le sel de diazonium est absent du milieu réactionnel initial, le polymère se forme en solution avec un taux de conversion de 80 % mettant en évidence la capacité des radicaux hydrogènes (H^\bullet) à amorcer eux aussi la polymérisation radicalaire dans nos conditions.

Bien que le produit majoritaire résultant de la réduction des protons soit le dihydrogène moléculaire, nous avons démontré que l'intermédiaire radicalaire H^\bullet intervient comme amorceur de polymérisation radicalaire. Comme l'explique Parravano, il est évident que sur la totalité des protons réduits à la surface de la cathode, la très grande majorité est libérée sous forme de dihydrogène moléculaire. Toutefois, une très faible fraction peut quitter la surface du métal sous forme d'atome ou sous forme radicalaire en interagissant avec une molécule de monomère⁷². Depuis, quelques articles évoquent l'amorçage d'une polymérisation radicalaire par les radicaux hydrogènes issus des protons de l'acide sulfurique réduits sous courant cathodique. Déjà, en 1977, Teng, Mahalingam et *al.*⁵² ont décrit un mécanisme de polymérisation électro-amorcée de l'acrylonitrile dans H_2SO_4 0,05 M impliquant des radicaux hydrogènes H^\bullet issus de la réduction des protons comme amorceurs du processus radicalaire. Plus tard, ils reprennent le même mécanisme concernant l'électropolymérisation de l'acrylonitrile dans lequel $H^+ + e^- \rightarrow H^\bullet$ et $H^\bullet + M \rightarrow M^\bullet$. Les auteurs précisent que l'efficacité d'amorçage est faible devant la quantité d'hydrogène moléculaire produite par électrolyse et que l'épaisseur du film de polymère dépend de la concentration en protons. De même, en 1982, MacCallum et MacKerron proposent un mécanisme d'électropolymérisation du MMA sur des fibres de carbone dans H_2SO_4 2 M dans lequel les radicaux hydrogène H^\bullet réagissent sur une molécule de monomère et amorcent la polymérisation. Par la suite, Tashiro et *al.*⁴⁷ ont reporté le mécanisme d'une réaction de polymérisation électrochimiquement induite. Ils supposent que celle-ci est amorcée par l'attaque de radicaux hydrogènes générés électrochimiquement sur les monomères de 4-vinylpyridine. Plus récemment, Cram et *al.*⁴⁸ ont décrit un mécanisme d'électropolymérisation du méthacrylate de méthyle sur de l'acier inoxydable dans H_2SO_4 0,025 M, qui implique aussi des radicaux hydrogènes. De plus, d'autres auteurs mentionnent l'existence de radicaux H^\bullet , impliqués ou non dans l'amorçage d'une polymérisation radicalaire, générés suite à la réduction des protons sous courant cathodique^{53,54,91,92}. Nous pouvons imaginer qu'un processus similaire se déroule dans SEEP.

De ce fait, l'étape d'amorçage dans SEEP débute lorsque sous l'effet d'un courant cathodique, les sels de diazonium et les protons au contact de la surface sont respectivement réduits en radicaux aryles

(Φ -NO₂ dans le cas du NBD) et hydrogènes (H[•]). Il s'agit de l'étape de création des radicaux primaires.

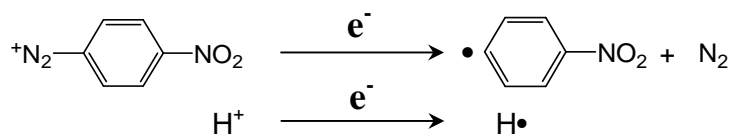


Schéma 4 – Réduction des sels de NBD et des protons en radicaux primaires

Le mécanisme de dédiazonation du diazonium dans l'eau peut se produire suivant deux mécanismes : la voie hétérolytique générant des carbocations aryles et la voie homolytique conduisant à la formation de radicaux aryles. Si ces deux voies de dédiazonation sont en compétition dans l'eau en l'absence d'autres réactifs, il ne fait aucun doute qu'en présence d'une espèce capable de fournir un électron ou sous courant cathodique, la dédiazonation passe par une voie homolytique. Ainsi, l'électroréduction des sels de diazonium est la façon la plus directe et la plus simple de promouvoir la voie radicalaire de dédiazonation et de former des radicaux aryles.

Le mécanisme de dédiazonation par voie électrochimique a longtemps considéré un intermédiaire radicalaire diazényle ($-N=N^{\bullet}$)^{1,15,24}. Cependant, les récentes recherches de Pinson ont démontré qu'il était impossible de former cette espèce dans les conditions de potentiels couramment utilisées en électrochimie et que, par conséquent, le radical diazényle $N=N^{\bullet}$ ne pouvait pas être considéré comme un intermédiaire dans la réaction d'électroréduction du sel de diazonium en radical aryle²⁷. De ce fait, la formation du radical aryle (ou nitrophényle dans le cas du NBD) est le résultat du départ concerté de l'azote moléculaire avec la rupture de la liaison C-N suite au transfert de l'électron (cf Schéma 5).

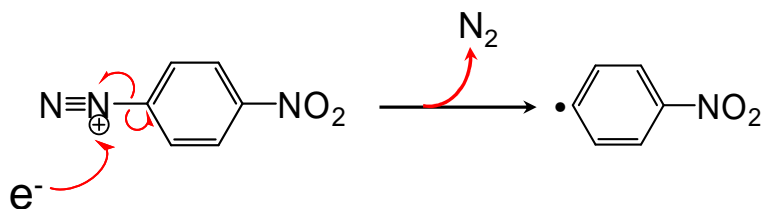


Schéma 5 – Réduction du sel d'aryldiazonium (NBD) en radicaux aryles (nitrophényles) par électrochimie

Une fois les espèces radicalaires générées à proximité de la surface de l'électrode polarisée, la seconde étape de l'amorçage correspond à la réaction de ces espèces radicalaires sur la double liaison du monomère.

En raison du double amorçage Φ -NO₂ / H[•] envisagé dans le procédé SEEP, les oligoradicaux en croissance possèdent deux types d'extrémités différentes selon l'amorceur : O₂N- Φ -CH₂- ou H-CH₂- (cf Schéma 6).

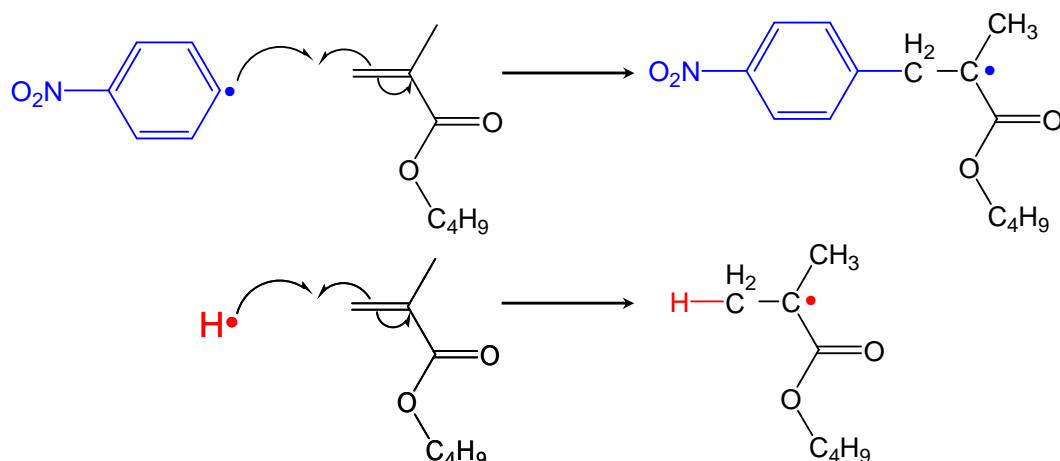


Schéma 6 – Réaction des radicaux amorceurs (H^\bullet et $O_2N-\Phi^\bullet$) sur le monomère (BMA) : amorçage de la polymérisation radicalaire

La conséquence directe de ces conclusions est que les réactions d'amorçage ont probablement lieu dans la phase aqueuse puisque le NBD est plus soluble dans l'eau que dans le BMA (phase organique) et les protons sont bien évidemment localisés dans l'eau. De ce fait et compte tenu de la durée de vie des radicaux, il est fort probable que ceux-ci réagissent à l'endroit où ils sont formés, c'est-à-dire dans la phase aqueuse, à proximité de l'électrode. De plus, les DP_n très faibles des chaînes de PBMA semblent indiquer que l'amorçage est localisé dans la phase aqueuse, d'autant plus que ce DP_n augmente considérablement dans le cas d'un monomère soluble dans l'eau. La polymérisation est donc amorcée dans la phase continue avec la faible quantité de monomère (BMA) solubilisé dans l'eau, soit $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration de solubilité dans l'eau du BMA à saturation à 25°C .

V.3.2. Formation de la sous-couche de PNP

Nous avons démontré à l'issue du chapitre IV l'existence d'une sous-couche de PNP localisée à l'interface or/polymère dans les films de PBMA synthétisés selon le procédé SEEP. Toutes les conditions nécessaires à l'électrogreffage d'une couche de polyaryle étant réunies (sel de diazonium (NBD), polarisation cathodique et milieu acide H_2SO_4 0,01 M), il n'est pas surprenant de former une couche de PNP dans les conditions SEEP. De ce fait, en plus de réagir sur le monomère pour amorcer la polymérisation, les radicaux nitrophényles réagissent parallèlement sur la surface métallique et entre eux pour former la sous-couche de PNP.

Nous supposons que, dans SEEP, son mécanisme de construction est identique à celui décrit dans la littérature pour les films de polyaryles « purs ». De manière schématique, la croissance des films de polyaryles se déroule en trois étapes ou trois « attaques »⁴¹ :

- (1) Attaque du radical aryle sur la surface ;
- (2) Attaque du radical sur un groupement aryle préalablement greffé ;
- (3) Attaque d'un cation diazonium sur le radical cyclohexadiényle (formation de ponts azo).

De nombreux mécanismes ont été proposés, les plus récents par Combellas³⁶ puis Doppelt¹⁰⁵ (cf chapitre I, § I.2.2.4).

Il faut cependant souligner que la structure des couches de polyaryles formées par électroréduction des sels de diazonium (monocouche / multicouches), leur compacité et donc leur mécanisme de construction diffèrent selon les conditions (substrat, potentiel, solvant).

Par exemple, en étudiant la formation de films de polyphénylène (PP) sur des électrodes métalliques (Fe, Cu, Zn) par électroréduction de sels de benzene diazonium (BD), Adenier et *al.*³⁹ évoquent l'hypothèse d'un mécanisme de nucléation dans lequel l'attaque d'un radical phényle est plus rapide sur un groupement phényle déjà greffé que sur la surface métallique (fer) entraînant la formation de petits *nuclei* à la surface du fer. A l'inverse, Bélanger et *al.*³¹ décrivent la croissance des films de PNP (électroréduction du sel de NBD sur or dans ACN) de la manière suivante :

- greffage rapide de la monocouche de nitrophényles lors de la vague de réduction de la fonction diazonium dans la 1^{ère} étape.
- La seconde étape, plus lente, se déroule à des potentiels plus négatifs et correspond à la complétion de la monocouche et à la croissance progressive de multicouches à la surface de l'électrode. Le ralentissement observé dans la seconde étape signifie que l'attaque d'un radical nitrophényle sur un groupement nitrophényle déjà greffé est moins rapide que le greffage sur la surface. De plus, les études par AFM de Anariba et McCreery confirment que l'attaque du radical aryle sur la surface de carbone est plus rapide que la formation de la seconde couche⁹³.

Dans la réaction R3 décrite par Combellas dans le Schéma 1, l'attaque du radical nitrophényle est dessinée en *ortho* du NO₂. Bien que les réactions radicalaires de substitutions aromatiques soient peu sensibles aux effets directeurs des substituants¹⁷, Gloor et *al.*²⁰ ont remarqué que la dédiazoniation thermique par voie radicalaire de O₂N-C₆H₄-N₂⁺ conduisait majoritairement aux dimères *ortho* de nitrophényles : 63 % de produit *ortho*, 27 % de *para* et 10 % de *méta*. Ainsi, d'après nos résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe V.2.2.3.b) et d'après les travaux de Combellas et *al.*^{40,41} sur l'influence de l'encombrement stérique du cycle aromatique sur la croissance des couches organiques, nous en avons déduit que les radicaux nitrophényles s'accrochaient essentiellement en α du NO₂.

Pour terminer ce paragraphe sur la formation de la sous-couche de PNP dans le procédé SEEP, n'oublions pas de rappeler la présence de ponts azo (-N=N-) et de groupements amines (-NH₂) observée par spectroscopie XPS dans la structure des films de PBMA ainsi que dans celle des films de PNP « purs ». Le paragraphe IV.3.2.1 du chapitre IV étant entièrement consacré à l'interprétation de ce signal XPS N1s, nous ne ferons que résumer les conclusions. La présence de NH₂ (pic XPS à 399,5 eV) est attribuée à la réduction des groupements nitro par voie électrochimique (fréquemment observé en milieu aqueux)^{19,21,23,42,94-100} et par voie photochimique (irradiation sous le faisceau de

rayons X pendant les mesures de spectroscopie XPS)^{23,26,36,37,42,101-104}. Il est important de préciser que cette réduction se produit sur les groupements –NO₂ des nitrophényles constituant la sous-couche de PNP mais aussi sur les groupements nitrophényles « libres » dispersés entre les chaînes de PBMA dans toute l'épaisseur du film. Si la présence de ponts azo (pic XPS à 400 eV) observées par la plupart des différentes équipes de recherche est indéniable, leur origine reste obscure^{28,30,31,36,45,93,95,96,98,101,105-110}. C'est Pinson, qui, le dernier, a proposé un mécanisme de construction des couches de polyaryles incluant des ponts azo en accord avec les autres résultats de la littérature¹⁰⁵.

Toutes les caractéristiques et propriétés de construction et de structure que nous venons d'énumérer sont valables pour des films de polyaryles « purs ». Nous avons supposé que la construction de la sous-couche de PNP contenue dans les films SEEP suivait un mécanisme analogue. Toutefois, les propriétés du cation diazonium étant modifiées par la présence du SDS, il faut alors rester prudent quant à l'application de ce mécanisme dans le cas du procédé SEEP.

V.3.3. Approche « *grafting to* » / « *grafting from* »

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, les méthodes de greffage de broches de polymère peuvent être considérées selon deux approches : le « *grafting to* » qui signifie de la solution vers la surface et le « *grafting from* » qui correspond à une croissance des chaînes à partir de la surface. Il convient, bien sûr, de connaître quel processus de greffage est impliqué dans le procédé SEEP.

Généralement, les techniques de « *grafting from* » nécessitent une étape chimique préalable d'immobilisation des amorceurs sur la surface afin que les chaînes puissent ensuite croître à partir de la surface. Toutefois, l'électrogreffage cathodique, qui procède par « *grafting from* » ne requiert pas cette étape préliminaire puisque l'énergie fournie au système (potentiel cathodique) est suffisante pour réduire directement le monomère en radical anion qui peut alors se greffer sur la surface et propager par le centre actif anionique.

Dans le cas du procédé SEEP, les espèces amorceurs ne sont pas fixées sur la surface puisqu'elles sont ajoutées libres dans la miniémulsion (protons et sel de diazonium). De plus, les potentiels balayés pendant la CV ne sont pas suffisamment cathodiques pour induire une réduction directe du monomère. Nous supposons alors que le procédé SEEP suit un processus de « *grafting to* ». Cette hypothèse est en accord avec le fait que dans le 1^{er} paragraphe de cette partie, nous avons vérifié que l'amorçage des chaînes avait lieu dans la phase aqueuse entraînant alors une croissance des chaînes dans la phase aqueuse comme nous l'avons également observé dans les paragraphes V.2.1.4 et V.2.4.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons réalisé des expériences de greffage par SEEP sur électrode tournante. De cette façon, Viel et *al.*¹¹¹ avaient démontré que l'électrogreffage cathodique

direct suivait un processus de « *grafting from* ». Leur résultat montre que le revêtement de polymère est uniformément greffé (épaisseur constante) sur toute la surface de l'électrode, même lorsque celle-ci est en rotation puisque le film croît à partir de la surface. Dans l'hypothèse d'un « *grafting to* » (ou *onto*), les chaînes formées en solution ne s'accrochent pas sur la surface si celle-ci est en mouvement.

Dans le dispositif expérimental, seule l'électrode plane en or habituelle est remplacée par une électrode tournante en or. Les conditions de concentrations du BMA, de NBD et du SDS dans la *miniémulsion* et les conditions de greffage (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V) restent inchangées.

Les spectres IR des embouts en or analysés après l'électrochimie SEEP à vitesse de rotation nulle ($v = 0$ rpm) et à 1000 rpm sont représentés Figure 131.

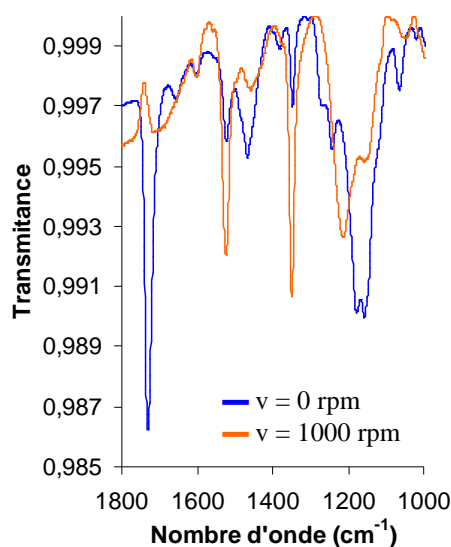


Figure 131 – Spectres IR des échantillons réalisés sur électrode tournante à différentes vitesses de rotation (5 cycles / $E_{\text{éq}} \rightarrow -1,0$ V)

A vitesse nulle, nous retrouvons le spectre IR d'un film de PBMA identique à celui obtenu sur des surfaces d'or planes avec la bande caractéristique du carbonyle à 1730 cm^{-1} et les trois bandes des nitrophényles (sous-couche de PNP et groupements « libres ») à 1600 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} . Lorsque l'électrode est en mouvement, la bande du carbonyle associée aux chaînes de PBMA disparaît et seules les bandes du nitrophényle subsistent.

Les résultats de l'expérience avec l'électrode tournante suggèrent alors fortement que le greffage des chaînes de PBMA procède par « *grafting onto* » et non par « *grafting from* » contrairement au greffage de la sous-couche de PNP qui semble s'effectuer par « *grafting from* » ce qui corrobore alors le mécanisme de croissance des films de PNP proposé par Combellas et *al.*¹⁰¹ et expliqué dans le paragraphe précédent.

L'hypothèse d'un « *grafting to* » dans le procédé SEEP est également confirmée par l'expérience du greffage en deux étapes décrite dans le paragraphe V.2.3.4. Grâce à cette expérience, nous

comprenons aisément que, dans la 2^{ème} étape, les chaînes de polymère en croissance dans la solution viennent s'accrocher sur la sous-couche de PNP préalablement greffée dans la 1^{ère} étape.

V.3.4. Propagation et localisation de la polymérisation dans le système hétérogène

A ce stade de l'analyse, nous savons que la polymérisation radicalaire est amorcée par les radicaux H^\bullet et $O_2N-\Phi^\bullet$ électrogénérés à proximité de l'électrode dans la phase aqueuse avec la faible fraction de monomère soluble dans l'eau.

Comme dans le cas d'une polymérisation en miniémulsion conventionnelle utilisant un amorceur hydrosoluble, la propagation débute dans la phase aqueuse avec la faible fraction de monomère soluble dans l'eau. Le monomère est essentiellement consommé dans la phase aqueuse par la réaction de propagation. Pour un polymère hydrophobe tel que le PBMA, après propagation, les oligoradicaux atteignent un certain degré de polymérisation critique $DP_{n,crit}$ au-delà duquel ils ne peuvent plus rester dans la phase aqueuse. Ils diffusent alors jusqu'à la phase hydrophobe du milieu. Dans un système dispersé classique, celle-ci comprend les micelles et les gouttelettes de monomère, alors que dans une miniémulsion, la formation de micelles est supprimée (cf chapitre III, § III.2.1.2)⁸² et, par conséquent, la seule migration possible des oligoradicaux est vers les gouttelettes de monomère. Or, nous savons également que lorsque un oligoradical entre dans une particule de polymère, la probabilité qu'il en ressorte est quasi-nulle. Nous émettons alors l'hypothèse que dans le système réactionnel de SEEP, les oligoradicaux ont également la possibilité de migrer vers un film organique liquide très probablement localisé dans un espace confiné au voisinage de la surface de l'électrode, voisinage dans lequel ils ont été créés.

Plusieurs des résultats expérimentaux corroborent l'hypothèse de l'existence d'un film organique de monomère gonflant la sous-couche de PNP à l'interface eau / électrode. Suite à la propagation qui consomme le monomère présent, ce « nanoréacteur » serait ensuite approvisionné en continu *via* la diffusion du monomère depuis les gouttelettes « réservoirs », schéma analogue à celui d'une polymérisation en émulsion conventionnelle qui implique la diffusion du monomère des gouttelettes jusqu'aux particules de polymère à travers la phase aqueuse.

Voici un certain nombre d'observations et de résultats présentés dans les chapitres précédents et présent qui pourraient confirmer ce scénario :

(1) En raison de la très faible conversion globale de monomère dans la miniémulsion déterminée par gravimétrie en fin d'expérience (4 à 5 % maximum) et l'absence de particules de polymères dans le milieu de polymérisation, la diffusion des oligoradicaux vers les gouttelettes semble être négligeable. Le procédé SEEP n'induit donc pas de polymérisation en volume et ne conduit pas à la

formation d'un latex de PBMA. Ceci peut s'expliquer par la faible quantité d'amorceurs radicalaires générés par électrochimie dans le milieu. Dans le chapitre II (§ II.3.1.2.), nous avons calculé la quantité de moles d'électrons produites au cours d'une CV classique d'une synthèse SEEP. Si on considère que la totalité des électrons fournis par le courant réagit avec un proton ou un cation diazonium, alors $4 \cdot 10^{-6}$ moles d'amorceurs sont produites (soit $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), soit un ordre de grandeur 10 à 100 fois inférieur aux quantités d'amorceurs habituellement utilisées en polymérisation radicalaire en émulsion. Sachant que l'efficacité d'amorçage f n'est probablement pas égale à 100 %, nous en concluons que la quantité de chaînes de polymère amorcée est inférieure à $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. On comprend donc mieux pourquoi la conversion est si faible dans les synthèses SEEP. En revanche, dans le cadre de la synthèse de PHEMA par chronoampérométrie sans sel de diazonium (cf § V.2.3.1), la quantité de courant générée correspond à $3,65 \cdot 10^{-3}$ moles d'électrons (cf Figure 104), soit $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration d'électrons est supérieure à la concentration en NBD ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et aux concentrations en amorceurs habituellement utilisées en émulsion ($\approx 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et, dans ce cas, la conversion atteint 80 %.

(2) Suite aux résultats obtenus en l'absence de tensioactif (cf § V.2.1.1), nous avons conclu que la diffusion du monomère à travers la phase aqueuse était un point clé dans la croissance des films. En effet, dans le mécanisme que nous suggérons, le film organique formé sur l'électrode, lieu de polymérisation, serait approvisionné en monomère par diffusion de celui-ci depuis les gouttelettes « réservoirs » à travers la phase aqueuse. Lorsque cette diffusion est supprimée, en l'absence de gouttelettes de monomère, le « nanoréacteur » sur l'électrode n'est donc plus approvisionné en monomère conduisant à des films plus minces.

Ceci explique donc les différences de résultats observés entre les systèmes en émulsion, en miniémulsion « vraie » et en *miniémulsion*. En effet, nous avons constaté, dans le chapitre III (§ III.2.1.2) que les meilleurs résultats en termes d'épaisseur et donc de croissance de film étaient obtenus avec une *miniémulsion* dépourvue d'agent hydrophobe, sujette au mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire, à la diffusion du monomère des plus petites gouttelettes vers les plus grosses à travers la phase aqueuse. Nous pouvons alors supposer que :

- l'augmentation de l'interface d'échange eau/monomère entre un système en émulsion et un système en miniémulsion favorise la diffusion du monomère vers le film sur l'électrode.
- Cette diffusion est d'autant plus favorisée dans un système instable comme nos *miniémulsions* soumises au mûrissement d'Ostwald, augmentant alors la probabilité de diffusion du monomère jusqu'au lieu de polymérisation puisque la présence d'un agent hydrophobe tel que le *n*-hexadécane a, au contraire, pour but, de limiter cette diffusion.

De plus, nous avons mentionné, auparavant, les travaux de Bravo-díaz et *al.*¹² qui stipulaient que la réaction de réduction des sels de diazonium était favorisée en présence de micelles de SDS. Ces mêmes travaux démontrent également que les radicaux aryles issus de la réduction des sels de

diazonium sont stabilisés à l'intérieur des micelles de SDS. Nous pouvons alors également envisager que dans une synthèse SEEP en émulsion, la présence de micelles de SDS abaisse ainsi l'efficacité d'amorçage.

(3) De même, les résultats surprenants obtenus lorsque le milieu réactionnel n'est pas agité pourraient trouver une explication dans ce scénario de mécanisme. Les expériences réalisées sans agitation (cf chapitre III) démontrent que les chaînes de PBMA sont plus longues que lorsque le milieu réactionnel est agité, conduisant à des films plus épais. Nous pouvons ainsi imaginer que l'agitation de la *miniémulsion* limite la formation de ce film mince perturbant ainsi la croissance des chaînes à l'intérieur de celui-ci. Il est possible que sous agitation, la taille de ce « nanoréacteur » soit perturbée accélérant alors l'accroche des macroradicaux sur la sous-couche de PNP sans laisser le temps à la propagation de se poursuivre. Ces résultats obtenus sans agitation rejoignent également ceux obtenus avec l'électrode tournante. En effet, les expériences réalisées avec agitation et avec l'électrode tournante sont similaires et donnent des résultats en accord avec l'hypothèse d'un film organique sur l'électrode qui disparaît ou s'amenuise lorsque le système est perturbé (agitation ou rotation de l'électrode).

(4) L'espace confiné dans lequel se trouvent alors les macroradicaux de PBMA favorise les réactions de terminaison et/ou d'accroche sur la sous-couche de PNP qui interviennent alors plus rapidement que dans le cas d'un monomère hydrosoluble. En effet, pour un polymère ayant plus d'affinité pour l'eau comme le PHEMA par exemple, le $DP_{n,crit}$ est plus élevé. Les films de PHEMA sont alors plus épais. Ceci est dû au fait que dans le cas de l'HEMA, le « nanoréacteur organique » sur l'électrode n'existe pas, ce qui limite alors les réactions de terminaison prématurées.

(5) Enfin, dans une dernière expérience, semblable à l'expérience en deux étapes, nous avons ajouté dans le milieu, à quelques centimètres de l'électrode de travail (pré-fonctionnalisée au PNP dans la 1^{ère} étape), une seconde lame d'or, elle aussi recouverte d'un film de PNP mais non connectée. Dans ce cas de figure, puisque nous avons démontré qu'il s'agissait d'un processus de « *grafting to* », les macroradicaux devraient normalement venir s'accrocher indifféremment sur l'une ou l'autre des surfaces, polarisée (électrode de travail) ou non. Les deux lames sont rincées et analysées par spectroscopie IR. L'absence de bande IR caractéristique du polymère sur la lame non connectée confirme qu'il s'agit alors d'un phénomène de croissance des films localisé à l'interface avec l'électrode polarisée.

En résumé, l'amorçage et la propagation débutent et se poursuivent dans la phase aqueuse, à proximité de l'électrode d'or, jusqu'à ce que les oligoradicaux atteignent un degré de polymérisation moyen en nombre critique. Dans le cadre d'un amorçage SEEP, la présence d'un fragment d'amorceur

non chargé en extrémité des oligoradicaux de PBMA (H ou Φ -NO₂) explique la faible valeur du DP_{n,crit} (moins de dix unités de répétition). Ensuite, au-delà de ce DP_{n,crit}, la plupart de ces oligoradicaux sont piégés dans la couche de polymère à la surface de l'électrode gonflée de monomère. Dans ce film organique mince, les réactions de terminaison et/ou de transfert interviennent rapidement et correspondent à l'étape de greffage des chaînes de polymère sur la sous-couche de PNP, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

V.3.5. Transfert de chaîne / Terminaison à la surface de l'électrode

Dans le procédé SEEP, la terminaison de la polymérisation radicalaire correspond à l'étape de greffage des chaînes de polymère sur le substrat (« *grafting to* »).

Une fois que les oligoradicaux sont adsorbés à la surface de l'électrode, ils subissent des réactions de transfert de chaînes ou de terminaison qui stoppent leur croissance. En polymérisation radicalaire, il est connu que les composés nitroaromatiques tels que le nitrobenzène sont des agents de transfert¹¹². Ceci signifie que, plutôt que de réagir sur une n^{ième} molécule de monomère afin de poursuivre sa croissance, le macroradical réagit avec l'agent de transfert et recrée une espèce radicalaire qui peut ou non réamorcer la polymérisation. Ces réactions de transfert ont généralement pour conséquence de former des chaînes de polymère plus courtes.

De la même façon, nous pouvons alors imaginer qu'il se produit, dans le procédé SEEP, des réactions de transfert analogues entre le macroradical et les nitrophényles de la sous-couche de PNP. Ainsi, l'extrémité radicalaire des oligoradicaux peut réagir avec le cycle aromatique du nitrophényle suivant une réaction de substitution aromatique radicalaire d'addition – élimination qui produit un radical hydrogène H[•] et contribue à greffer l'oligoradical sur la sous-couche de PNP (cf Schéma 7).

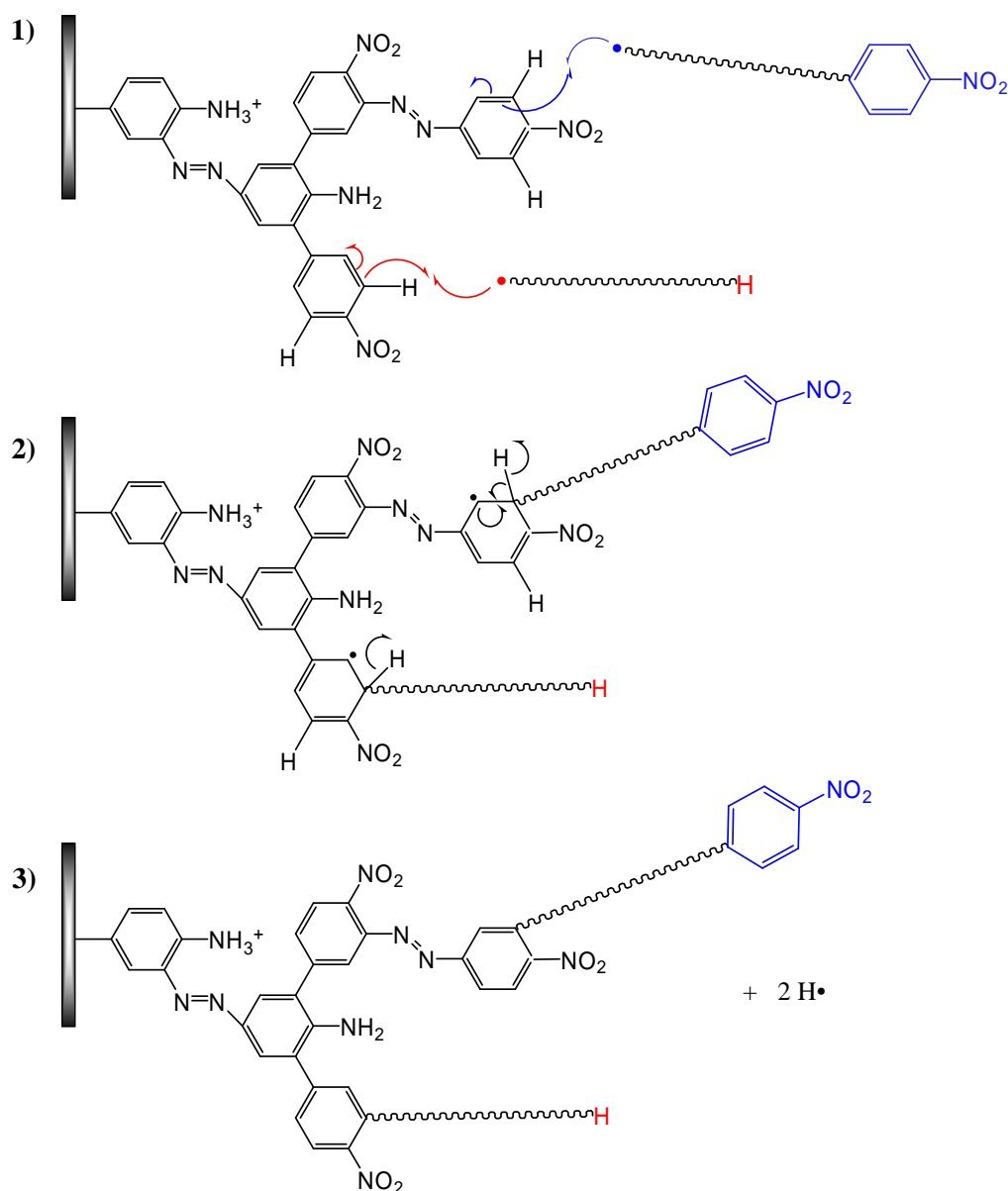


Schéma 7 – Réaction de transfert du polymère sur les cycles aromatiques des nitrophényles de la sous-couche de PNP suivant une réaction d'addition (1) – élimination (2) (substitution radicalaire aromatique)

Comme la substitution aromatique radicalaire n'est pas sensible aux effets électroniques directeurs des substituants sur le cycle aromatique (cf § V.2.2.3.b) et § V.3.2), les chaînes de polymère peuvent alors s'ajouter indifféremment en α (*ortho*) ou en β (*méta*) du groupement NO_2 (la position *para* étant occupée par la liaison aryle-aryle). Mais pour des raisons identiques à celles déjà évoquées dans le cadre de la croissance des couches de polyaryles (encombrement stérique dû à la liaison aryle-aryle en position *para* par rapport à NO_2), l'addition des chaînes de polymère se fera probablement en position *ortho* du groupement NO_2 , plus accessible que la position *méta*. Du fait de la gêne stérique engendrée par l'accroche d'une première chaîne de polymère, le greffage d'une seconde chaîne de polymère sur la 2^{ème} position en α du NO_2 n'est pas favorisé. Nous pensons que c'est pour cette raison

que la présence d'un groupement méthyle sur l'une des deux positions *ortho* du NO₂ affecte peu la croissance des films de polymère (cf § V.2.2.3.b).

La croissance du film de polymère ne s'arrête pas à l'addition d'une « série » de macroradicaux sur les nitrophényles de la sous-couche de PNP. En effet, après l'addition d'une première « série » de chaînes de polymères, lorsque les cycles aromatiques du PNP ne sont plus disponibles et accessibles, la croissance du film n'est pas pour autant stoppée. Nous avons vu que les macroradicaux qui s'accrochent sur la sous-couche de PNP possèdent, en dehors de leur extrémité active, deux types de fragments amorceurs : H- ou O₂N-Φ-. Ainsi, certaines chaînes de polymère greffées présentent une extrémité nitrophényle offrant de nouveaux sites d'accueil pour recevoir une seconde « série » de chaînes macroradicalaires et ainsi de suite. Le film de polymère croît par des réactions de terminaison/transfert successives des chaînes en propagation sur les nitrophényles accessibles en extrême surface du film. Ceci n'est vrai que sur un nombre limité de cycles puisque la réduction du NBD tend à diminuer avec le nombre de cycles. C'est pourquoi, l'épaisseur des revêtements atteint une asymptote au-delà de 6 cycles (la quantité de nitrophényles en extrémité de chaîne et donc en extrême surface du film diminue au cours des cycles).

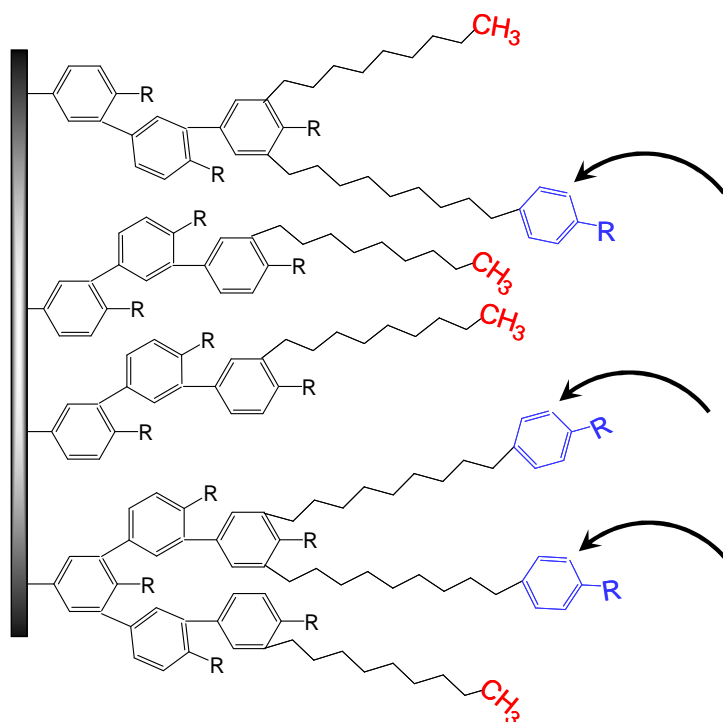


Schéma 8 – Possibilité pour une « 2^{ème} série » de chaînes de polymère de s'accrocher sur les cycles aromatiques des nitrophényles présents en extrémités des chaînes déjà greffées (R = NO₂ et/ou NH₂)

V.3.6. Corrélation mécanisme / structure des films

Ce mécanisme conduit à une structure des films en parfait accord avec celle déterminée dans le chapitre IV (§ IV.3) suite aux différentes analyses spectroscopiques. La structure plus complète et détaillée est présentée ci-dessous (cf Schéma 9). Elle est à comparer avec celle de la Figure 76.

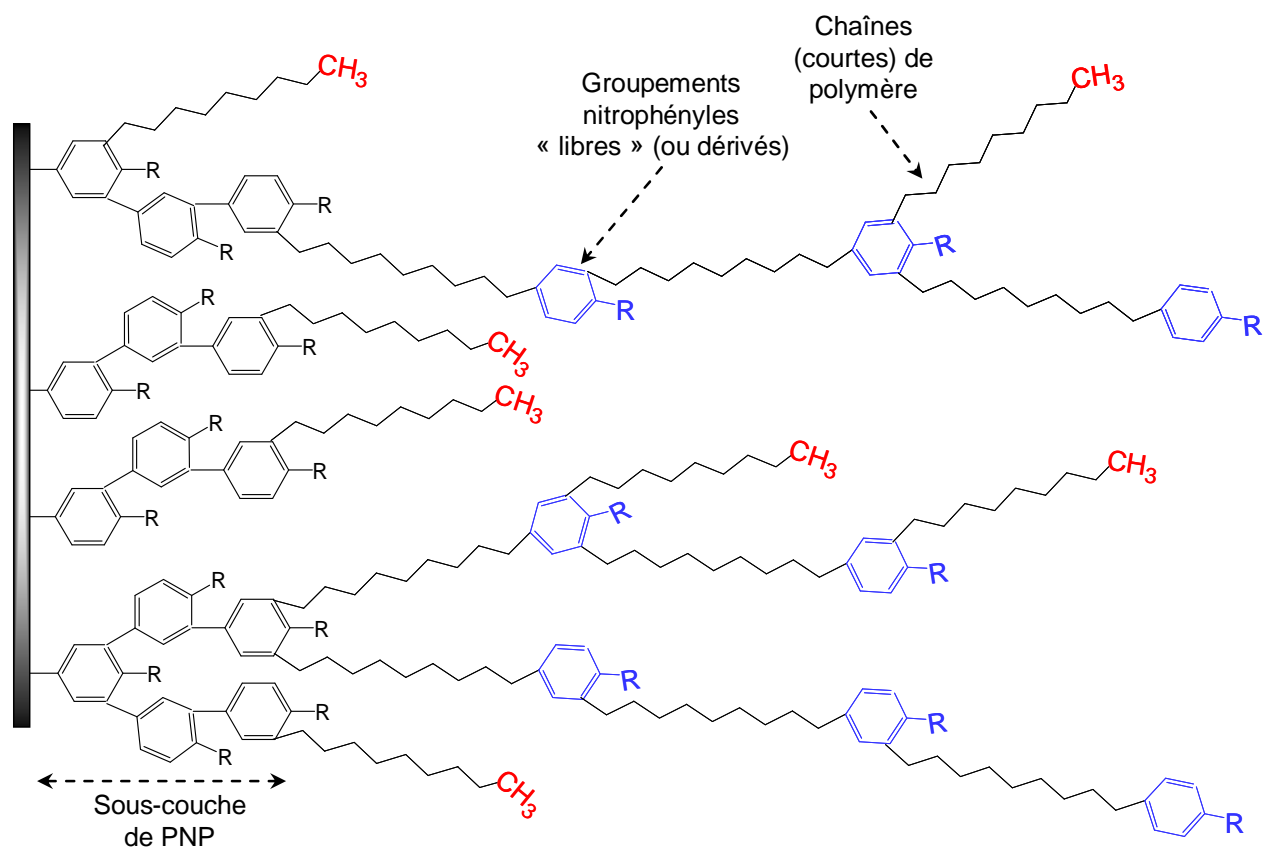


Schéma 9 – Structure résultante du mécanisme proposé dans le procédé SEEP (pour des raisons de clarté, les groupements NO_2 et NH_2 sont symbolisés par un groupement R et les ponts azo ne sont pas représentés)

De par cette structure, nous pouvons introduire la notion de nœuds nitrophényles entre les chaînes de polymère.

De plus, grâce à cette structure nous sommes maintenant en mesure de comprendre en quoi le rapport des intensités d'absorption IR des bandes $\nu_{\text{C=O}} / \nu_{\text{NO}_2}$, évoqué un peu prématurément dans le chapitre II, permet d'estimer la longueur des chaînes. L'épaississement des films SEEP peut provenir de deux phénomènes : soit le nombre de chaînes de polymère greffées est plus important, soit ces chaînes de polymère sont plus longues ($\text{DP}_n \nearrow$). Dans le premier cas, le rapport des intensités IR $\nu_{\text{C=O}} / \nu_{\text{NO}_2}$ est constant car le nombre de chaînes de PBMA augmente ($\nu_{\text{C=O}} \nearrow$) mais la quantité de nœuds nitrophényles augmente aussi ($\nu_{\text{NO}_2} \nearrow$). Dans le second cas, seule l'intensité du carbonyle augmente avec le nombre de motifs de répétition ($\nu_{\text{C=O}} \nearrow$ avec le DP_n) pendant que le nombre de nœuds nitrophényles reste constant (ν_{NO_2} constante). En conséquence, le rapport $\nu_{\text{C=O}} / \nu_{\text{NO}_2}$ augmente.

De même, la formule pour calculer le DP_n , définie à partir du rapport C/N, lui-même déterminé par spectroscopie XPS (cf chapitre II, § II.3.4), prend maintenant tout son sens. Toutefois, ces considérations sont valables si et seulement si la concentration de groupements nitrophényles (NO_2) dans la sous-couche de PNP est constante. Comme l'agitation, le dégazage, le nombre de cycles électrochimiques, le potentiel final n'ont que très peu d'influence sur l'épaisseur des films de PNP « purs », nous en déduisons alors que cette quantité de groupements nitrophényles est toujours la même et que la variation d'intensité de la bande ν_{NO_2} ne provient que de la variation de la quantité des nœuds nitrophényle « libres ».

Autre conséquence liée à ce mécanisme : les chaînes greffées présentant une extrémité protons tendent à limiter l'épaisseur du film. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans l'expérience en deux étapes (cf § V.2.3.4) puisque les radicaux hydrogène H^\bullet , seuls amorceurs de la polymérisation alors présents, mènent uniquement à la formation d'extrémités CH_3 inefficaces à la construction, et donc à l'épaississement, du film puisque le greffage d'une « seconde série » de chaînes est alors impossible. De ce fait, les films de polymère se limitent à la monocouche (cf Schéma 10) et leur épaisseur finale est dix fois plus faible que celle des films synthétisés dans des conditions *one-pot* classiques de SEEP.

Nous pouvons alors qualifier les extrémités nitrophényles d'extrémités « vivantes »^o et réciproquement, les chaînes amorcées par H^\bullet possèdent quant à elles des extrémités CH_3 dites « mortes » ou inertes.

^o Attention, le terme « vivant » n'est pas employé ici dans le sens où on l'entend en polymérisation radicalaire contrôlée.

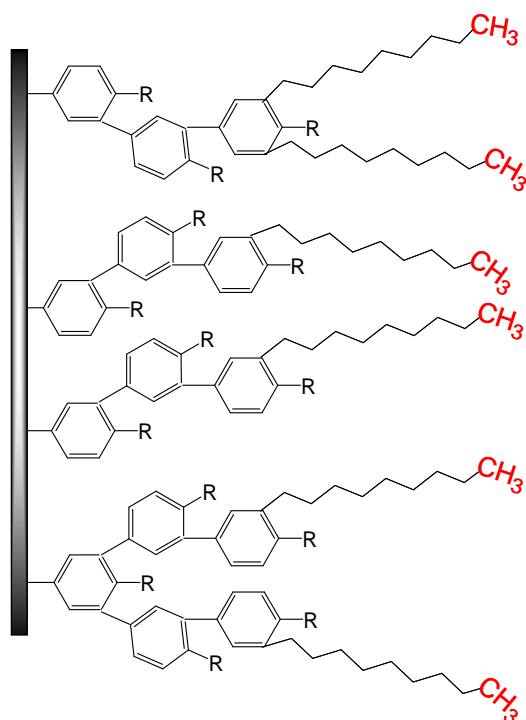


Schéma 10 – Structure des films de polymère dans le cas d'un amorçage par protons uniquement

Nous avons réalisé une expérience afin de mettre en évidence le caractère « vivant » des extrémités nitrophényles. A partir d'une seule lame d'or et à l'issue de chaque cycle (de 1 à 5), la synthèse SEEP a été interrompue et le film résultant est analysé par spectroscopie IR après rinçage aux US/DMF (expérience 1). Les résultats de ces analyses et des voltampérogrammes successivement enregistrés ont été comparés à ceux obtenus à partir de cinq lames d'or indépendantes fonctionnalisées après 1, 2, 3, 4 et 5 cycles électrochimiques (expérience 2). Les principes de ces deux expériences^P sont schématisés dans les Figure 132 et Figure 133.

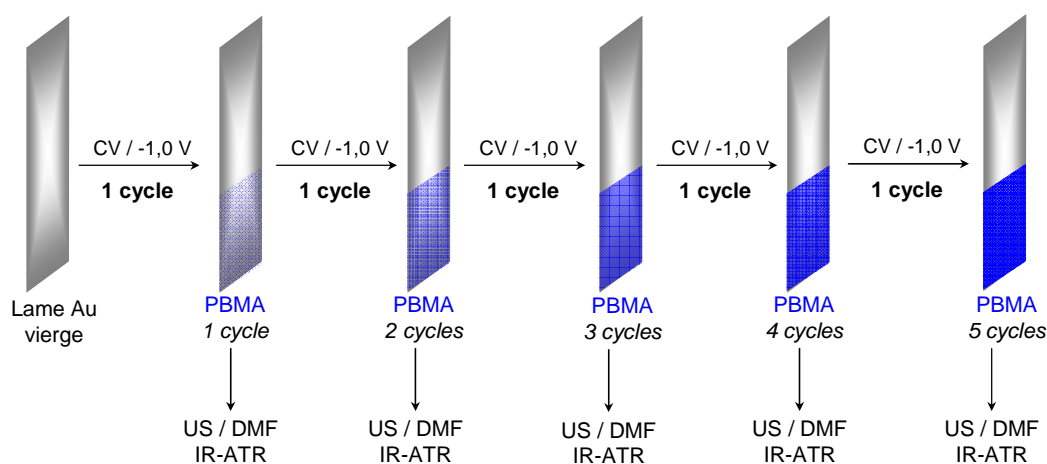


Figure 132 – Principe de l'expérience 1 réalisée par cycles successifs sur une même lame

^P Les deux expériences ont été réalisées avec agitation (AA) de E_{cq} jusqu'à -1,0 V.

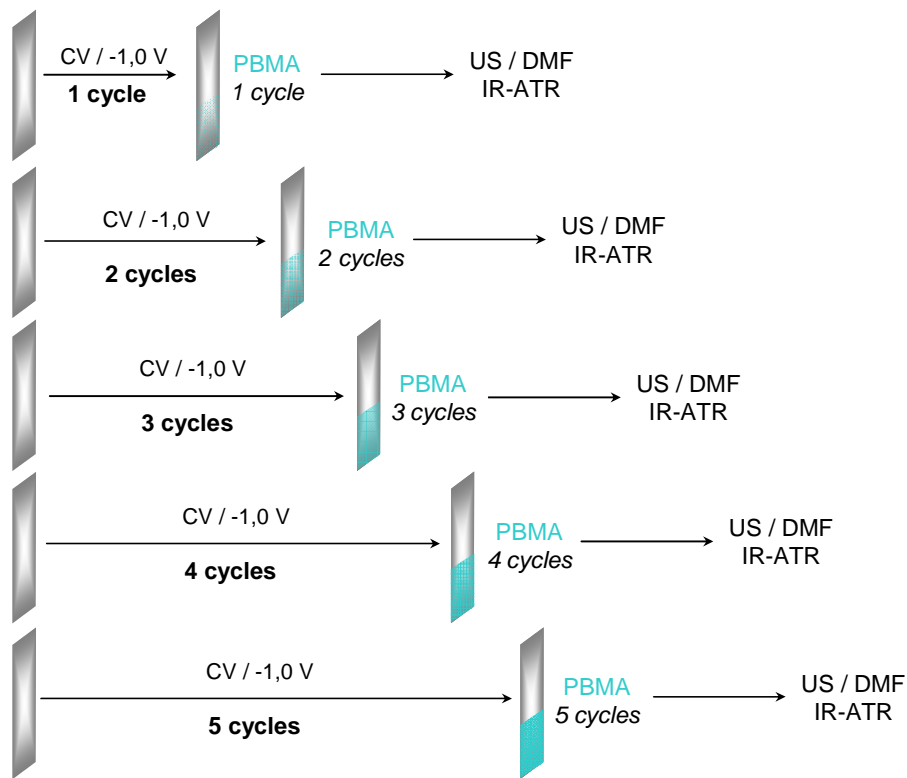


Figure 133 – Principe de l’expérience 2 réalisée à partir de 5 lames d’or indépendantes

Les voltampérommes (1 cycle) de chaque CV de l’expérience 1 sont superposés et comparés à celui obtenu après 5 cycles consécutifs (dernier cas de l’expérience 2) dans la Figure 134.

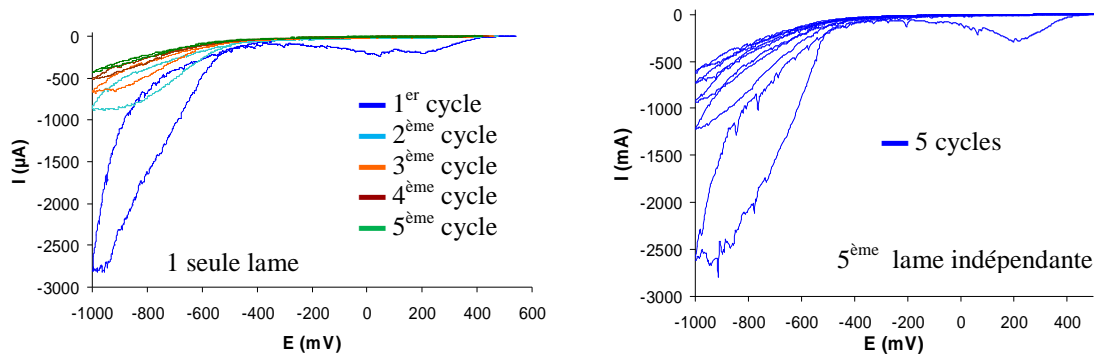


Figure 134 – Voltampérommes superposés des CV (1 cycle) de l’expérience 1 (gauche) et voltampéromme de la CV à 5 cycles du dernier échantillon de l’expérience 2 (droite)

D’après les voltampérommes recueillis pour les deux expériences, nous constatons que la passivation de l’électrode est identique dans les deux cas. La construction du film se fait selon un schéma analogue dans les deux cas ce qui confirme alors l’accroche successive des chaînes de PBMA formées, à chaque cycle, en solution sur les extrémités « vivantes » du film greffé.

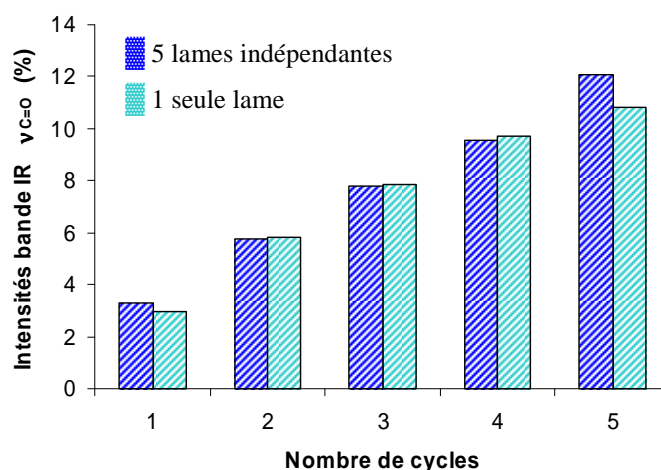


Figure 135 – Intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ de films de PBMA synthétisés à différents nombres de cycles électrochimiques sur 5 lames différentes et sur une seule lame

De même, les intensités d'absorption IR de la bande $\nu_{C=O}$, présentées Figure 135, sont identiques que ce soit à partir d'un même échantillon ou à partir de cinq échantillons différents. Ces résultats démontrent bien que l'accroche des chaînes de PBMA peut reprendre, même après interruption de la synthèse, sur les extrémités « vivantes ». Le seul facteur limitant est le passage du courant qui devient de plus en plus faible au fur et à mesure de la construction et de l'épaississement du film isolant.

Cependant, cette notion de chaînes « vivantes » n'est pas en accord avec le résultat de l'expérience à $-0,4$ V. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe V.2.3.2, nous avons réalisé une expérience au cours de laquelle le potentiel final est arrêté avant la réduction des protons ($-0,4$ V). Cette expérience devrait donc conduire à la formation exclusive de chaînes « vivantes », favorisant ainsi l'épaississement du film. Ce n'est pas ce qui est observé. Ce résultat pourrait s'expliquer par une réaction supplémentaire des radicaux hydrogènes sur le cation diazonium entraînant leur réduction en radicaux aryles ($H^{\bullet} + O_2N-C_6H_4-N_2^+ \rightarrow O_2N-C_6H_4^{\bullet} + H^+$) comme l'ont reporté Daasbjerg et *al.*¹¹³. Ainsi, en l'absence des H^{\bullet} , la quantité de nitrophényles créée par électrochimie est plus faible et conduit à la formation de films plus fins.

V.3.7. Effet de l'agitation sur la structure des films de PBMA

Dans le chapitre III, nous avons laissé en suspens les différences structurales observées par ToF-SIMS entre des films de PBMA obtenus sans agitation et des films préparés avec agitation. Maintenant que la structure et le mécanisme sont établis, nous sommes en mesure de revenir sur ces différences et de les interpréter.

Des analyses ToF-SIMS en spectroscopie de surface ont été réalisées sur des échantillons obtenus avec et sans agitation. Dans cette configuration, seuls les premiers angströms de la couche

superficielle sont analysés. Les fragments azotés (NO_2^-) proviennent donc uniquement des nœuds nitrophényles. La Figure 136 reporte, à gauche, les intensités du fragment NO_2^- (issu des groupements nitrophényles « libres ») contenu dans des films de PBMA synthétisés avec agitation (courbes bleues) et dans des films de PBMA préparés sans agitation (courbes roses). A droite, il s'agit des intensités du fragment $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2^-$ (issus des chaînes de PBMA) contenu dans les mêmes échantillons.

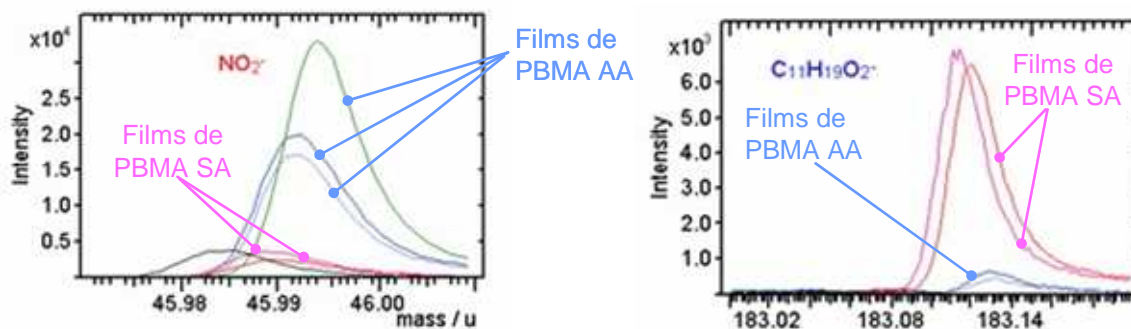


Figure 136 - Intensités des fragments NO_2^- (gauche) et $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2^-$ (droite) contenus dans des films de PBMA préparés avec (—) et sans (—) agitation

Nous constatons que les films synthétisés sans agitation sont plus riches en fragments de PBMA ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$), alors que les films obtenus avec agitation sont plus riches en nœuds nitrophényles (NO_2). Ceci rejoint donc les résultats évoqués dans le chapitre III selon lesquels les films préparés sans agitation possèdent des chaînes de PBMA plus longues ce qui a pour conséquence de diminuer la concentration en nitrophényles à l'intérieur de la couche de polymère.

V.3.8. Liaison Métal – Carbone

Le procédé SEEP est défini comme étant une méthode de greffage de films polymère sur surfaces métalliques. Jusqu'à maintenant, la seule preuve d'un greffage covalent repose sur la résistance des films soumis aux ultrasons pendant quelques minutes. Contrairement aux monocouches (*SAMs*) d'alcanethiols sur or, nous avons montré dans le chapitre II que les films greffés par SEEP pouvaient résister quelques minutes aux ultrasons sans observer une quelconque perte de matière par spectroscopie IR (intensité d'absorption IR $\nu_{\text{C=O}}$ constante). Nous n'avons toutefois aucune preuve directe de l'existence d'une liaison covalente Métal-Carbone dans les films synthétisés par SEEP.

Suite aux analyses spectroscopiques (IR, XPS et ToF-SIMS), la structure des films SEEP décrite dans le chapitre IV suggère la présence d'une sous-couche de PNP à l'interface or/polymère. En effet, d'après ce que nous venons de voir dans les paragraphes précédents, les chaînes de polymère ne réagissent pas directement avec les atomes de la surface métallique mais s'accrochent sur la sous-couche de PNP qui joue alors le rôle de primaire d'adhésion. C'est donc elle qui assure le lien covalent entre les chaînes de polymère et la surface d'or. Par conséquent, démontrer l'existence d'une liaison

covalente à l'interface surface/revêtement dans les films de polymère issus du procédé SEEP revient à étudier le caractère covalent des films de PNP « purs ».

La technique la plus directe pour observer la présence d'une liaison métal-carbone est la spectroscopie XPS. Cependant, sur or, il est difficile de déceler une liaison Au-C puisque les électronégativités de l'or et du carbone sont trop proches et, par conséquent, les énergies de liaisons Au-C et C-C sont confondues et le signal Au-C, peu intense en comparaison du nombre de liaisons C-C est « noyé » dans le pic à 285 eV. De plus, la délocalisation des électrons du carbone impliqué dans un cycle aromatique rend d'autant plus difficile la caractérisation de la liaison métal-carbone par spectroscopie XPS.

Le caractère covalent de la liaison d'interface substrat – carbone des films de polyaryles « purs » a été caractérisé par différentes techniques plus ou moins directes déjà mentionnées dans le chapitre I (§ I.2.2.4).

V.4. CONCLUSION

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés au cours de ces quatre chapitres ainsi que les données trouvées dans la littérature nous ont permis de mener à bien notre objectif initial à savoir, l'élucidation du mécanisme réactionnel moléculaire de formation des films issus du procédé de greffage SEEP en accord avec leur structure déterminée par différentes analyses spectroscopiques.

Si certains points du mécanisme sont communs avec la polymérisation radicalaire conventionnelle en émulsion ou en miniémulsion, d'autres, au contraire, diffèrent. D'une manière générale, on retrouve les trois étapes principales impliquées dans un processus en chaîne de polymérisation radicalaire : amorçage, propagation et terminaison.

La première originalité du procédé SEEP par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle réside dans l'étape d'amorçage qui implique deux espèces radicalaires remplissant toutes deux le rôle d'amorceur. Il s'agit du sel de diazonium, déjà connu pour ces qualités d'amorceur de polymérisation et du proton dont les capacités à amorcer sont, à l'inverse, beaucoup plus controversées bien que déjà évoquées dans la littérature. Ces deux espèces étant localisées dans la phase aqueuse, l'amorçage a donc tout naturellement lieu dans la phase continue, à proximité de l'électrode, avec la faible fraction de monomère soluble dans l'eau.

La seconde différence entre SEEP et la polymérisation conventionnelle, due à la faible concentration en radicaux formés, est la migration des oligoradicaux, non pas vers les gouttelettes de monomère comme c'est le cas dans une polymérisation en miniémulsion (nucléation des gouttelettes) mais vers la surface de l'électrode dans un film liquide organique mince essentiellement gonflé de monomère ce qui explique l'absence de particules de polymère en fin de réaction et une conversion quasi-nulle.

De plus, contrairement aux brosses de polymère classiquement obtenues par des techniques de polymérisation amorcée à partir de la surface (SIP, cf § I.2.2.2), les chaînes de polymère des films SEEP ne sont pas purement composées de polymère mais possèdent une sous-couche de polyaryles (PNP dans le cas du NBD) qui joue le rôle de primaire d'adhésion et assure le lien covalent entre la surface d'or et le reste du film de polymère. Nous avons montré que la construction de la sous-couche de polyaryle par SEEP était très analogue à celle obtenue à partir des sels de diazonium seuls.

Enfin, la dernière étape, appelée réaction de terminaison correspond en réalité à une réaction de transfert des macroradicaux en croissance sur les nitrophényles composant la couche de PNP. Lorsque les cycles aromatiques du PNP ne sont plus accessibles, la croissance du film continue avec l'accroche des chaînes de polymère sur les groupements nitrophényles présents en extrémité (fragment amorceur) d'une chaîne déjà greffée.

Il est à noter qu'il s'agit, ici, de la présentation d'un mécanisme simplifié ne représentant que les principales réactions concernant directement la construction des films. Nous avons, en effet, volontairement écarté et omis de nombreuses autres réactions qui se produisent en parallèle comme les réactions secondaires de recombinaison des radicaux ou encore la production de dihydrogène moléculaire pour n'en citer que quelques unes.

Par ailleurs, nous avons constaté que la fenêtre d'optimisation des paramètres était extrêmement étroite. Ainsi, remplacer un des composants du système, notamment le sel de diazonium ou le tensioactif modifie complètement la réactivité du système et modifie donc considérablement les résultats. De même, d'autres paramètres « externes », comme l'agitation du milieu réactionnel ou le mode d'émulsification affectent également la croissance des films.

Le procédé SEEP est donc une technique de greffage qui suit un processus de « *grafting to* ». Les films SEEP sont caractérisés par une croissance singulière en « multicouches », par une structure originale dans laquelle les nitrophényles jouent le rôle de nœud entre les chaînes de polymère, par des chaînes de polymère très courtes (le terme « oligomère » serait plus approprié) et par la nécessité d'un primaire d'adhésion assurant la liaison covalente avec le substrat.

RÉFÉRENCES

1. Galli C.; *Chem. Rev.*; **1988**, 88, 765-792
2. Markus H. R.; *Chem. Eur. J.*; **2009**, 15, 820-833
3. Markus H. R.; Blank O.; Wetzel A.; *J. Org. Chem.*; **2007**, 72, 476-484
4. Markus H. R.; Blank O.; Wolfel S.; *Org. Lett.*; **2006**, 8, 3323-3325
5. Zhang X.; Bell J. P.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1999**, 73, 2265-2272
6. Asami R.; Atobe M.; Fuchigami T.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2005**, 127, 13160-13161
7. Asami R.; Fuchigami T.; Atobe M.; *Langmuir*; **2006**, 22, 10258-10263
8. Mangeney C.; Qin Z.; Dahoumane S. A.; Adenier A.; Herbst F.; Boudou J.-P.; Pinson J.; Chehimi M. M.; *Diamond Relat. Mater.*; **2008**, 17, 1881-1887
9. Bravo-Diaz C.; Romero-Nieto E. M.; Gonzalez-Romero E.; *Langmuir*; **2000**, 16, 42-48
10. Bravo-Diaz C.; Sarabia-Rodriguez M. J.; Barreiro-Sio P.; Gonzalez-Romero E.; *Langmuir*; **1999**, 15, 2823-2828
11. Bravo-Diaz C.; Soengas-Fernandez M.; Rodriguez-Sarabia M. J.; Gonzalez-Romero E.; *Langmuir*; **1998**, 14, 5098-5105
12. Romero-Nieto M. E.; Bravo-Díaz C.; Malvido-Hermelo B.; González-Romero E.; *Int. J. Chem. Kinet.*; **2000**, 32, 419-430
13. Tentorio A.; Gatti B.; Carlini F. M.; *Dyes Pigm.*; **1985**, 6, 107-114
14. Poindexter M.; McKay B.; *J. Org. Chem.*; **1972**, 37, 1674-&
15. Gonzalez-Romero E.; Fernandez-Calvar M. B.; Bravo-Diaz C.; *Langmuir*; **2002**, 18, 10311-10317
16. McIntire G. L.; Chiappardi D. M.; Casselberry R. L.; Blount H. N.; *J. Phys. Chem.*; **1982**, 86, 2632-2640
17. Kaifer A. E.; Bard A. J.; *J. Phys. Chem.*; **1985**, 89, 4876-4880
18. Ghorbal A.; Grisotto F.; Laudé M.; Charlier J.; Palacin S.; *J. Colloid Interface Sci.*; **2008**, 328, 308-313
19. D'Amours M.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. B*; **2003**, 107, 4811-4817
20. Gloor B.; Kaul B. L.; Zollinger H.; *Helv. Chim. Acta*; **1972**, 55, 1596-1610
21. Allongue P.; Delamar M.; Desbat B.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, 119, 201-207
22. Paulik M. G.; Brooksby P. A.; Abell A. D.; Downard A. J.; *J. Phys. Chem. C*; **2007**, 111, 7808-7815
23. Yu S. S. C.; Tan E. S. Q.; Jane R. T.; Downard A. J.; *Langmuir*; **2007**, 23, 11074-11082
24. Zollinger H.; *Diazo chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic compounds*; VCH: Weinheim; New York, **1994**
25. Elofson R. M.; Gadallah F. F.; *J. Org. Chem.*; **1969**, 34, 854-&

26. Adenier A.; Barre N.; Cabet-Deliry E.; Chausse A.; Griveau S.; Mercier F.; Pinson J.; Vautrin-UI C.; *Surf. Sci.*; **2006**, *600*, 4801-4812
27. Andrieux C. P.; Pinson J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**, *125*, 14801-14806
28. Baranton S.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. B*; **2005**, *109*, 24401-24410
29. Pinson J.; Podvorica F.; *Chem. Soc. Rev.*; **2005**, *34*, 429 - 439
30. Lyskawa J.; Bélanger D.; *Chem. Mater.*; **2006**, *18*, 4755-4763
31. Laforgue A.; Addou T.; Bélanger D.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 6855-6865
32. Kariuki J. K.; McDermott M. T.; *Langmuir*; **1999**, *15*, 6534-6540
33. Kariuki J. K.; McDermott M. T.; *Langmuir*; **2001**, *17*, 5947-5951
34. Gooding J. J.; *Electroanalysis*; **2008**, *20*, 573-582
35. Downard A. J.; *Electroanalysis*; **2000**, *12*, 1085-1096
36. Combellas C.; Delamar M.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 3968-3975
37. Adenier A.; Cabet-Deliry E.; Chaussé A.; Griveau S.; Mercier F.; Pinson J.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2005**, *17*, 491-501
38. Itoh T.; McCreery R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, *124*, 10894-10902
39. Adenier A.; Combellas C.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Chem. Mater.*; **2006**, *18*, 2021-2029
40. Combellas C.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2008**
41. Combellas C.; Jiang D.-e.; Kanoufi F. d. r.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Langmuir*; **2009**, *25*, 286-293
42. Lud S. Q.; Steenackers M.; Jordan R.; Bruno P.; Gruen D. M.; Feulner P.; Garrido J. A.; Stutzmann M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**, *128*, 16884-16891
43. Socrates G.; *Infrared Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons ed.; Wiley Interscience: New York, **1980**
44. Adenier A.; Bernard M. C.; Chehimi M. M.; Cabet-Deliry E.; Desbat B.; Fagebaume O.; Pinson J.; Podvorica F.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, *123*, 4541-4549
45. Bernard M.-C.; Chausse A.; Cabet-Deliry E.; Chehimi M. M.; Pinson J.; Podvorica F.; Vautrin-UI C.; *Chem. Mater.*; **2003**, *15*, 3450-3462
46. Pandurangappa M.; Ramakrishnappa T.; *J. Solid State Electrochem.*; **2008**, *12*, 1411-1419
47. Tashiro K.; Matsushima K.; Kobayashi M.; *J. Phys. Chem.*; **1990**, *94*, 3197-3204
48. Cram S. L.; Spinks G. M.; Wallace G. G.; Brown H. R.; *Electrochim. Acta*; **2002**, *47*, 1935-1948
49. Teng F. S.; Mahalingam R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1979**, *23*, 101-113
50. MacCallum J. R.; MacKerron D. H.; *Eur. Polym. J.*; **1982**, *18*, 717-724
51. Kern W.; Quast H.; *Makromol. Chem. - Macromol. Chem. Phys.*; **1953**, *10*, 202-220
52. Teng F. S.; Mahalingam R.; Subramanian R. V.; Raff R. A. V.; *J. Electrochem. Soc.*; **1977**, *124*, 995-1006
53. Tsvetkov N. S.; *Polym. Science U.S.S.R.*; **1962**, *3*, 570-576
54. Iroh J. O.; Bell J. P.; Scola D. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1991**, *43*, 2237-2247
55. Pauporté T.; Lincot D.; Microbalance à Cristal de Quartz, *Techniques de l'Ingénieur*; **2006**; P 2 220

56. Sauebrey G.; *Zeitschrift für Physik*; **1959**, *155*, 206 - 222
57. Bain C. D.; Whitesides G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1988**, *110*, 5897-5898
58. Holmes-Farley S. R.; Whitesides G. M.; *Langmuir*; **2002**, *3*, 62-76
59. Zisman W. A.; *Contact Angles, Wettability, and Adhesion*; F. M. Fowkes; American Chemical Society: Whashington DC, **1964**, p. 1 - 51
60. Mevellec V.; Roussel S.; Tessier L.; Chancelon J.; Mayne-L'Hermite M.; Deniau G.; Viel P.; Palacin S.; *Chem. Mater.*; **2007**, *19*, 6323-6330
61. Reszka K. J.; Chignell C. F.; *Chem.-Biol. Interact.*; **1995**, *96*, 223-234
62. Masheter A. T.; Wildgoose G. G.; Crossley A.; Jones J. H.; Compton R. G.; *J. Mater. Chem.*; **2007**, *17*, 3008-3014
63. Pandurangappa M.; Lawrence N. S.; Compton R. G.; *Analyst*; **2002**, *127*, 1568-1571
64. Hazlet S. E.; Dornfeld C. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**, *66*, 1781-1782
65. Owsley D. C.; Bloomfield J. J.; *Synthesis-Stuttgart*; **1977**, 118-120
66. Lavine B. K.; Auslander G.; Ritter J.; *Microchem. J.*; **2001**, *70*, 69-83
67. Mantha R.; Biswas N.; Taylor K. E.; Bewtra J. K.; *Water Environ. Res.*; **2002**, *74*, 280-287
68. Fox B. A.; Threlfall T. L.; *Org. Synth.*; **1973**, *coll. vol. 5*, 349
69. Beulen M. W. J.; Kastenbergh M. I.; van Veggel F. C. J. M.; Reinhoudt D. N.; *Langmuir*; **1998**, *14*, 7463-7467
70. Sawyer D. Y.; Sobkowiak A.; Roberts J. L.; *Electrochemistry for chemists*; John Wiley & Sciences: New York, **1995**
71. Artero V.; Fontecave M.; *Coord. Chem. Rev.*; **2005**, *249*, 1518-1535
72. Parravano G.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1951**, *73*, 628-630
73. Stach M.; Lacik I.; Chorvat D.; Buback M.; Hesse P.; Hutchinson R. A.; Tang L.; *Macromolecules*; **2008**, *41*, 5174-5185
74. Beuermann S.; Buback M.; Hesse P.; Hutchinson R. A.; Kukuckova S.; Lacik I.; *Macromolecules*; **2008**, *41*, 3513-3520
75. Beuermann S.; Buback M.; *Prog. Polym. Sci.*; **2002**, *27*, 191-254
76. Buback M.; Hesse P.; Lacík I.; *Macromol. Rapid Commun.*; **2007**, *28*, 2049-2054
77. Beuermann S.; Buback M.; Hesse P.; Kuchta F. D.; Lacik I.; Van Herk A. M.; *Pure Appl. Chem.*; **2007**, *79*, 1463-1469
78. Beuermann S.; Buback M.; Hesse P.; Kukuckova S.; Lacik I.; *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*; **2005**, *230*, 748
79. Lacík I.; Beuermann S.; Buback M.; *Macromol. Chem. Phys.*; **2004**, *205*, 1080-1087
80. Lacik I.; Beuermann S.; Buback M.; *Macromolecules*; **2003**, *36*, 9355-9363
81. Lacik I.; Beuermann S.; Buback M.; *Macromolecules*; **2001**, *34*, 6224-6228
82. Landfester K.; *Macromol. Rapid Commun.*; **2001**, *22*, 896-936
83. Landfester K.; Barrère M.; Polymérisation en miniémulsion; In *Les Latex Synthétiques*; J.-C. Daniel, D. Pichot, Eds.; TEC & DOC: Paris, **2006**; 833 - 864
84. Tessier L.; Deniau G.; Charleux B.; Palacin S.; *Chem. Mater.*; **2009**
85. Schmidt G.; Gallon S.; Esnouf S.; Bourgoin J.-P.; Chenevier P.; *Chem. Eur. J.*; **2009**, *15*, 2101-2110

86. Jirkovsky J.; Fojtik A.; Becker H. G. O.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*; **1981**, *46*, 1560-1565
87. Bunnett J. F.; Yijima C.; *J. Org. Chem.*; **2002**, *42*, 639-643
88. Broxton T. J.; Bunnett J. F.; Paik C. H.; *J. Org. Chem.*; **1977**, *42*, 643-649
89. Sandmeyer T.; *Chem. Ber.*; **1884**, *17*, 1633, 2650
90. Warson H.; *Makromol. Chem.*; **1967**, *105*, 228-245
91. De Giglio E.; Cometa S.; Sabbatini L.; Zambonin P. G.; Spoto G.; *Anal. Bioanal. Chem.*; **2005**, *381*, 626-633
92. Ling X.; Byerley J. J.; Pritzker M. D.; Burns C. M.; *J. Appl. Electrochem.*; **1997**, *27*, 1343-1348
93. Anariba F.; DuVall S. H.; McCreery R. L.; *Anal. Chem.*; **2003**, *75*, 3837-3844
94. Delamar M.; Désarmot G.; Fagebaume O.; Hitmi R.; Pinson J.; Savéant J.-M.; *Carbon*; **1997**, *35*, 801-807
95. Saby C.; Ortiz B.; Champagne G. Y.; Belanger D.; *Langmuir*; **1997**, *13*, 6805-6813
96. Ortiz B.; Saby C.; Champagne G. Y.; Bélanger D.; *J. Electroanal. Chem.*; **1998**, *455*, 75-81
97. Delamar M.; Hitmi R.; Pinson J.; Saveant J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**, *114*, 5883-5884
98. Actis P.; Caulliez G.; Shul G.; Opallo M.; Mermoux M.; Marcus B.; Boukherroub R.; Szunerits S.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 6327-6333
99. Liu Y.-C.; McCreery R. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**, *117*, 11254-11259
100. Brooksby P. A.; Downard A. J.; *J. Phys. Chem. B*; **2005**, *109*, 8791-8798
101. Combellas C.; Kanoufi F.; Pinson J.; Podvorica F. I.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 280-286
102. Eck W.; Stadler V.; Geyer W.; Zharnikov M.; Gölzhäuser A.; Grunze M.; *Adv. Mater.*; **2000**, *12*, 805-808
103. Mendes P.; Belloni M.; Ashworth M.; Hardy C.; Nikitin K.; Fitzmaurice D.; Critchley K.; Evans S.; Preece J.; *ChemPhysChem*; **2003**, *4*, 884-889
104. Iqbal P.; Critchley K.; Attwood D.; Tunnicliffe D.; Evans S. D.; Preece J. A.; *Langmuir*; **2008**, *24*, 13969-13976
105. Doppelt P.; Hallais G.; Pinson J.; Podvorica F.; Verneyre S.; *Chem. Mater.*; **2007**, *19*, 4570-4575
106. Hurley B. L.; McCreery R. L.; *J. Electrochem. Soc.*; **2004**, *151*, B252-B259
107. Boukerma K.; Chehimi M. M.; Pinson J.; Blomfield C.; *Langmuir*; **2003**, *19*, 6333-6335
108. Toupin M.; Belanger D.; *J. Phys. Chem. C*; **2007**, *111*, 5394-5401
109. Maldonado S.; Smith T. J.; Williams R. D.; Morin S.; Barton E.; Stevenson K. J.; *Langmuir*; **2006**, *22*, 2884-2891
110. Shewchuk D. M.; McDermott M. T.; *Langmuir*; **2009**, *25*, 4556-4563
111. Viel P.; Bureau C.; Deniau G.; Zalczer G.; Lecayon G.; *J. Electroanal. Chem.*; **1999**, *470*, 14-22
112. Odian G.; *Principles of polymerization 4th edition*; John Wiley & Sons: New York, 1994
113. Daasbjerg K.; Sehested K.; *J. Phys. Chem. A*; **2003**, *107*, 4462-4469

CONCLUSION GENERALE

La fonctionnalisation de surface par des revêtements organiques stables et résistants constitue une problématique de base dans nombre de domaines industriels. De ce fait, le développement de procédés de greffage innovants répondant aux contraintes industrielles représente un enjeu industriel et un défi scientifique majeurs.

La mise au point du nouveau procédé SEEP s'inscrit dans cette problématique puisqu'il permet de synthétiser des films minces de polymère en s'affranchissant de l'utilisation de solvants organiques néfastes pour l'environnement. Ce procédé, qui résulte d'une habile combinaison entre polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé, électrogreffage cathodique et électrogénération d'amorceurs radicalaires à partir de sels d'aryldiazonium, présente de nombreux avantages par rapport aux procédés de greffage déjà existants. Tout d'abord, en comparaison des techniques de physisorption, le procédé SEEP produit des revêtements organiques robustes, stables, durables dans le temps et résistants aux agressions extérieures (température, ultrasons, polarisation). Contrairement aux techniques de polymérisations amorcées à partir de la surface (SIP), les films résultants sont formés en quelques minutes et à température ambiante. De plus, la synthèse de film par SEEP ne requiert pas d'étape préalable de greffage de précurseurs moléculaires. Enfin, à la grande différence de l'électrogreffage cathodique direct, technique dont il est le plus proche, le procédé SEEP peut être mis en œuvre dans l'eau, en milieu homogène dans le cas d'un monomère hydrosoluble ou en milieu hétérogène dispersé dans le cas de monomères hydrophobes.

L'essentiel de ce travail de thèse a concerné l'étude fondamentale du mécanisme réactionnel impliqué dans ce nouveau procédé d'électrogreffage de films fins polymères, au travers de l'étude des différents composants du système aqueux, de l'analyse spectroscopique (IR, XPS, ToF-SIMS) et morphologique (AFM) de la structure des revêtements et de la mise en évidence des paramètres de contrôle de la croissance des films.

Au cours de ces trois années de thèse, nous avons démontré que les films de polymère synthétisés par SEEP suivent un mécanisme radicalaire selon une approche par « *grafting to* ». De ce fait, le procédé SEEP est difficilement comparable aux techniques de SIP qui procèdent par « *grafting from* » et qui conduisent généralement à des brosses de polymère. On obtient en effet une structure mixte polymère / nœuds aromatiques.

Concernant le mécanisme moléculaire mis en jeu, les chaînes de polymère sont amorcées dans la phase aqueuse à proximité de l'électrode par les radicaux primaires (aryles et hydrogènes) issus de la réduction électrochimique des sels de diazonium et des protons. En effet, plusieurs expériences ont démontré que les radicaux hydrogènes, générés par la réduction des protons, contribuent à l'amorçage

de la polymérisation. Ensuite, les oligoradicaux croissent dans la phase aqueuse avec la faible fraction de monomère soluble dans l'eau. Au-delà d'un degré de polymérisation critique, ces derniers migrent vers un « nanoréacteur » organique riche en monomère sur la surface de l'électrode. Très vite, les chaînes actives subissent des réactions de transfert sur les noyaux aryles de la sous-couche de polyaryle qui se forme simultanément. Ces réactions de transfert représentent donc l'étape d'accroche des chaînes d'oligomères sur la surface qui, en fonction de leur terminaison (extrémité « morte » CH_3 ou extrémité « vivante » aryle) sont susceptibles d'accueillir de nouvelles chaînes d'oligomère. Les films s'épaississent donc par additions successives de chaînes d'oligomères à l'extrême superficie du film. La sous-couche de polyaryle, aussi appelée primaire d'adhésion, assure le lien covalent entre la surface métallique et les chaînes de polymère.

Ce nouveau procédé a déjà été utilisé pour la réalisation de surfaces mixtes hydrophiles / hydrophobes. Des premiers résultats prometteurs montrent qu'il est possible de greffer alternativement des zones hydrophiles / hydrophobes selon des motifs micrométriques. Le principe repose sur l'utilisation d'un masque à base de monocouches auto-assemblées d'alkanethiols déposées par tampon. On peut alors greffer un film hydrophobe de PBA par le procédé SEEP dans les zones d'or restées vierges. Les molécules de thiols sont ensuite désorbées et un film de polyaryle (choisi hydrophile) peut alors se greffer dans ces zones de nouveau vierges. Ce type de surface "décorée" peut être utilisée, par exemple, dans le cadre d'applications biologiques, comme l'adhésion cellulaire localisée pour la robotisation d'injections intra-cellulaires. Le procédé SEEP apporte ainsi à ce domaine la robustesse de films greffés sur le substrat, garantie de stabilité à l'usage.

Le procédé SEEP a également démontré tout son intérêt dans la fonctionnalisation de nanotubes de carbone (formés par CVD sous la forme de brosses connectées au substrat), dont l'utilisation comme canal de nanofiltration est en cours d'évaluation au sein de notre Institut.

PARTIE EXPERIMENTALE

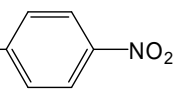
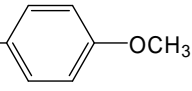
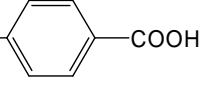

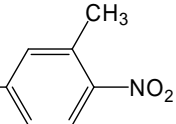
1. GENERALITES

1.1. Réactifs

Les réactifs utilisés sont regroupés dans les tableaux suivants selon leur catégorie : sels de diazonium (Tableau 59), monomères (Tableau 60), tensioactifs (Tableau 61), solvants (Tableau 62), les sels et métaux (Tableau 63) et les autres réactifs (Tableau 64).

Hormis les monomères préalablement distillés, les autres réactifs commerciaux n'ont pas été purifiés et ont été utilisés tels que reçus. Seul le sel de 4-nitrobenzene diazonium tétrafluoroborate (NBD) a été purifié par précipitation à froid (§2.4.) dans le cadre d'une analyse en spectroscopie UV-visible.

Tableau 59 – Sels de diazonium

Sels d'aryldiazonium	Abréviation	Structure	Caractéristiques	
			Origine*	Pureté
4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate	NBD	BF_4^- $^+\text{N}_2$ -  - NO_2	Aldrich	97 %
4-methoxybenzene diazonium tetrafluoroborate	MBD	BF_4^- $^+\text{N}_2$ -  - OCH_3	Aldrich	98 %
4-carboxybenzene diazonium tetrafluoroborate	CBD	BF_4^- $^+\text{N}_2$ -  - COOH	LCSI	-
Benzene diazonium tetrafluoroborate	BD	BF_4^- $^+\text{N}_2$ - 	LCSI	-
3-methyl-4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate	3- <i>m</i> NBD	BF_4^- $^+\text{N}_2$ -  - NO_2	LCSI	-

* Synthèses des sels de diazonium décrites dans la partie II.4.

Tableau 60 – Monomères

Monomères	Abréviation	Structure	Caractéristiques	
			Origine	Pureté
Méthacrylate de butyle	BMA		Aldrich	99 %
Acrylate de butyle	BA		Aldrich	99 %
Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle	HEMA		Fluka	99 %

Les monomères ont été distillés sous pression réduite avant utilisation afin d'éliminer l'inhibiteur (10 ppm monométhyléther hydroquinone ou 4-méthoxyphénol). Après distillation, les monomères sont stockés au congélateur (-20°C).

Tableau 61 – Tensio-actifs

Tensio-actifs	Abréviation	Structure	Caractéristiques	
			Origine	Pureté
Dodécyl sulfate de sodium	SDS		Aldrich	98,5 %
Polyoxyéthylenglycol (23) dodécyle ether	Brij®35		Aldrich	-
Chlorure de N,N-diméthyl-N-hexadécyl N-(2-hydroxyéthyl) ammonium	HEA16Cl		LCSI*	-

* Synthèses du HEA16Cl décrite dans le paragraphe 2.5.

Tableau 62 – Solvants

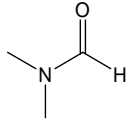
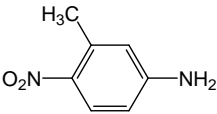
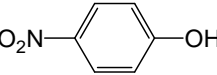
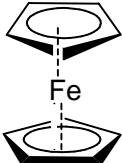
Solvants	Formule / Abréviation	Structure	Caractéristiques	
			Origine	Pureté
Eau déionisée	H ₂ O DI	-	Millipore	55 MΩ
N,N-diméthylformamide	DMF		Carlo Erba Reagent	99,8 %
Acétonitrile	ACN	CH ₃ -C≡N	Aldrich	≥ 99,9 %
Acétonitrile- <i>d</i> ₃ deutéré	ACN- <i>d</i> ₃	CD ₃ -C≡N	CEA	99,6 %
Ether diéthylique	Et ₂ O	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	Aldrich	≥ 99,0 %
Ethanol	EtOH	CH ₃ -CH ₂ -OH	VWR	96 %
<i>n</i> -hexadécane	-	C ₁₆ H ₃₄	Aldrich	≥ 99 %

Tableau 63 – Sels et métaux

Sels & Métaux	Formule / Abréviation	Structure	Caractéristiques	
			Origine	Pureté
Tetrabutylammonium hexafluorophosphate	TBAHFP	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ PF ₆ ⁻	Fluka	≥ 99,0 %
Chlorure de potassium	KCl	K ⁺ Cl ⁻	Fluka	≥ 99,5 %
Or	Au	-	Williams Advanced Materials	99,99 %
Chrome	Cr	-	CERAC TM Inc.	99,99 %

Tableau 64 – Autres réactifs

Autres réactifs	Formule / Abréviation	Structure	Caractéristiques	
			Origine	Pureté
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	2H ⁺ SO ₄ ²⁻	VWR (<i>Prolabo</i>)	95 %
3-méthyl-4- nitroaniline	C ₇ H ₈ O ₂ N ₂		Alfa Aesar	99 %
4-nitrophénol	C ₆ H ₅ O ₃ N		Aldrich	-
Ferricyanure de potassium	K ₃ Fe(CN) ₆	3K ⁺ Fe ^{III} (CN) ₆ ³⁻	Aldrich	99 % +
Ferrocène	Fe(C ₅ H ₅) ₂		Aldrich	98 %

1.2. Matériels

L'**électrode de travail** est une lame de verre recouverte d'une couche d'or. Les **lames de verre** (½ lames de microscope *RS France* et *VWR*¹) de 76 x 13 mm² sont métallisées dans un **évaporateur Balzers BAK 600** (cf § 2.1.) (cf Figure 137)

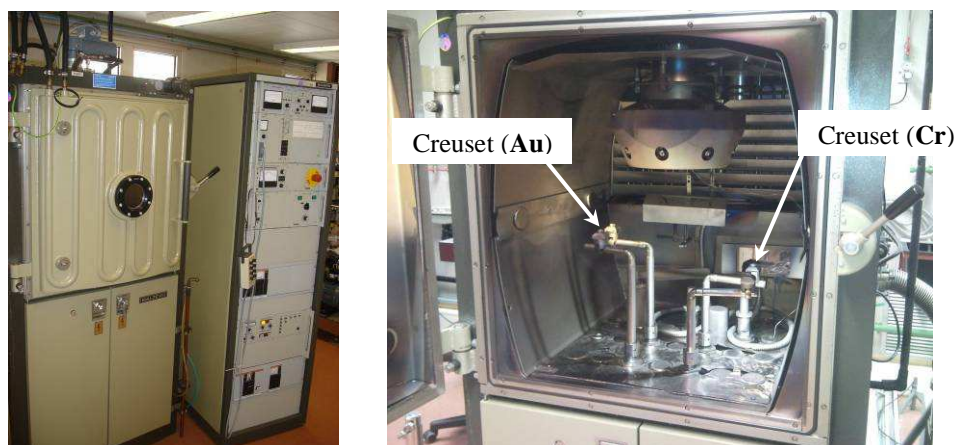


Figure 137 – Chambre d'évaporation sous vide Balzers

En milieu aqueux (H_2SO_4 0,01 M), les potentiels électrochimiques sont mesurés par rapport à l'**électrode de référence** au calomel saturée en chlorure de potassium (*Radiometer Analytical*²), composée de mercure métallique en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée.

En milieu organique (ACN), on utilise une électrode de référence en argent Ag / AgCl ou bien un simple fil d'argent (pseudo-électrode).

Une **électrode tournante**, *ring disk electrode system* modèle 636 (*Princeton Applied Research*³), a également été utilisée comme électrode de travail. Celle-ci est composée d'un embout en inox (tiges d'inox filetées), recouvert d'une fine couche d'or, vissé sur un support en téflon (cf Figure 138).

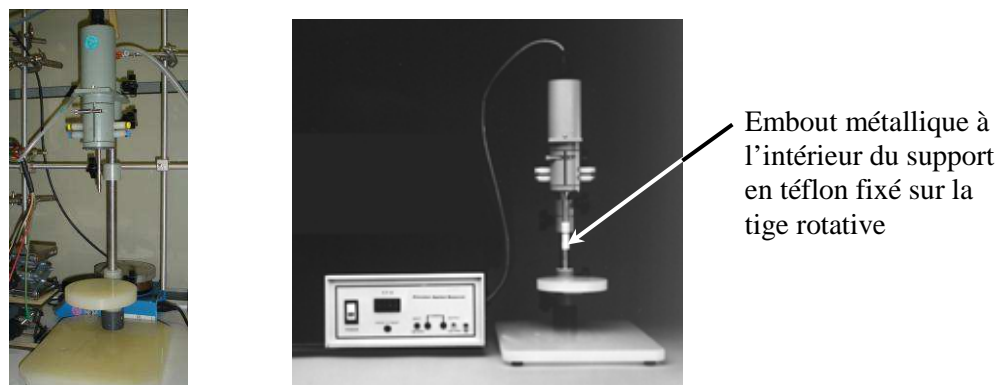


Figure 138 – Électrode tournante modèle 636

Une plaque de graphite (*Carbone Lorraine*⁴), d'une surface supérieure à celle de l'électrode de travail, est utilisée comme **contre – électrode** ou électrode auxiliaire (ou anode). Elle est nettoyée par abrasion au papier de verre, puis rincée à l'eau DI, à l'acétone et enfin plongée 10 minutes aux ultrasons (80 W) dans l'acétone.

La **cellule électrochimique** est une **cellule en verre** double enveloppe d'un volume effectif de 20 à 50 mL (*Radiometer Analytical*²) (cf Figure 139). Le couvercle en verre possède 5 rodages 14,5/23 capables d'accueillir les 3 électrodes décrites précédemment. Ces dernières sont connectées à un circuit extérieur par un **potentiostat** EG&G *Princeton Applied Research Inc.*³ modèle 263A.

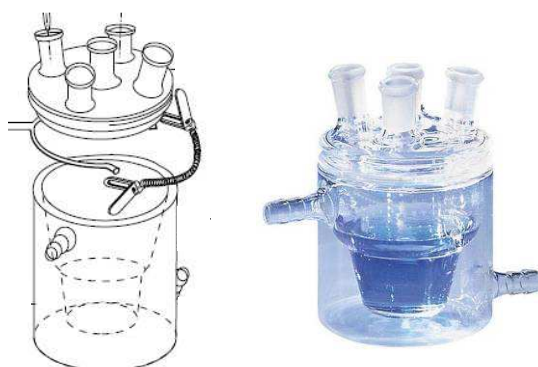


Figure 139 – Cellule électrochimique en verre

La **microbalance à cristal de quartz électrochimique** ou *Electrochemical Quartz Cristal Microbalance* (EQCM), SEIKO QCM922, est connectée en « *input* » à un **potentiostat** EG&G *Princeton Applied Research* modèle 283. Les **cristaux de quartz** (*radiospares*⁵) dont les deux faces sont recouvertes d'or, vibrent à une fréquence de 9 MHz. Ils mesurent 5 mm de diamètre soit une surface électrochimiquement active de 0,2 cm² (cf Figure 140).



Figure 140 – Microbalance Princeton Applied Research QCM922 et cristal de quartz recouvert d'or

Le **bain à ultrasons**, *ultrasonic cleaner* (*VWR*¹), doté d'une cuve d'une capacité de 1L, délivre une puissance maximale de 80 W.

La **sonde à ultrasons**, *ultrasonic processor* (*Bioblock Scientific*⁶) délivre une puissance maximale de 130 W.

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un **pH-mètre HANNA Instruments**⁷ modèle HI 991001.

Les substrats d'or peuvent être préalablement nettoyés et décontaminés sous **UV-ozone** dans un *UV.O cleaner* model n° 42-220 (*Jelight Company*⁸).

2. MODES OPERATOIRES & PROTOCOLES

2.1. Préparation des substrats

2.1.1. Préparation des substrats d'or par métallisation de lames de verre

Avant la métallisation, les lames de verre sont essuyées une à une à l'aide de papier « salle blanche » et successivement nettoyées aux ultrasons (puissance maximale du bain à US) 10 minutes dans l'eau ultra-pure (18 M Ω), 10 minutes dans l'éthanol et 10 minutes dans l'acétone. Elles sont ensuite séchées sous courant d'azote et disposées sur le support prévu pour l'évaporateur. Le support est introduit dans la chambre d'évaporation à pression atmosphérique. L'enceinte est descendue en pression sous vide secondaire. Une fois la pression limite atteinte (10^{-7} mbar), le chauffage des creusets en tungstène, traversés par un courant d'une intensité de 15 à 20 A, déclenche la sublimation du Cr par effet joule à une vitesse de 0,5 nm.s⁻¹ (soit 30 nm.min⁻¹). L'épaisseur déposée est mesurée par microbalance à cristal de quartz située dans le bâti d'évaporation. Une fois l'épaisseur souhaitée atteinte, le passage du courant dans le creuset est arrêté. Il en résulte une fine couche de Cr de quelques nanomètres (2 à 10 nm), permettant d'améliorer l'adhésion de l'or sur le verre. Dans un second temps et de la même façon, la fusion - évaporation de l'or conduit à la déposition d'une couche d'or de quelques dizaines de nanomètres (40 à 200 nm) (cf Figure 141 et Figure 142). La pression atmosphérique est rétablie dans l'enceinte et les lames métallisées sont récupérées et stockées dans des tubes en plastique.



Figure 141 – Couches métalliques (Cr, Au) déposées sur la lame de verre

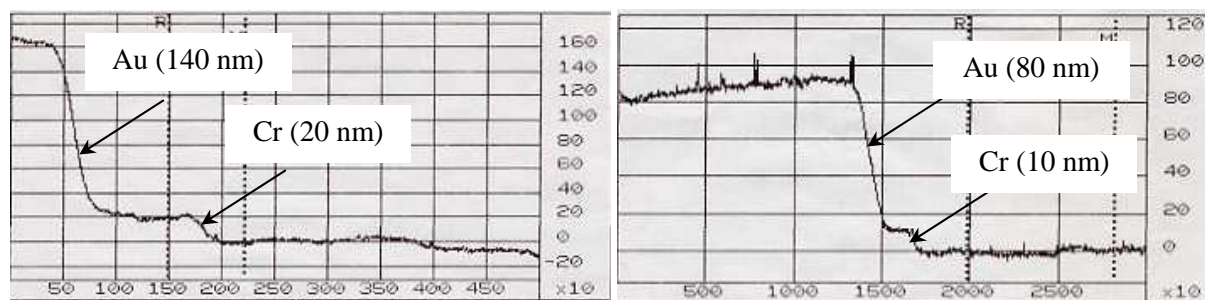


Figure 142 – Profils des épaisseurs des couches de chrome et d’or sur des lames d’or vierges après métallisation

2.1.2. Préparation des embouts de l’électrode tournante

Les embouts en acier inoxydable sont polis puis nettoyés aux ultrasons 10 minutes dans l’eau ultra-pure (18 M Ω), 10 minutes dans l’éthanol et enfin 10 minutes dans l’acétone. Ils sont ensuite recouverts d’une fine couche d’or suivant le même processus que pour la métallisation des lames de verre (cf § 2.1.1). Ils sont vissés sur un support adéquat pour l’évaporateur puis, sous vide secondaire, ils sont recouverts d’une fine couche de chrome puis d’or. En sortie d’évaporateur, ils sont prêts à être utilisés (cf Figure 143).

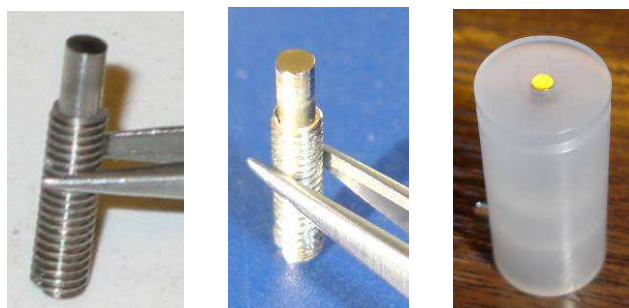
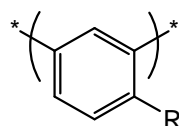


Figure 143 – Embout de l’électrode tournante en acier inoxydable polis (gauche), recouvert d’une fine couche d’or (milieu) et monté sur le support en polymère fluoré (droite)

2.2. Synthèses des films de polymère sur substrat d’or

Remarque : Toutes les concentrations molaires, données dans la suite du texte, sont calculées par rapport au volume d’eau acide (H_2SO_4 0,01 M).

2.2.1. Synthèse des films de polyaryle en milieu aqueux (H_2SO_4 0,01 M)



Une solution d’acide sulfurique diluée à 0,01 M est préparée préalablement à partir d’une solution concentrée de H_2SO_4 .

La solution de sel de diazonium à $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ est préparée dans un erlenmeyer de 100 mL. La quantité nécessaire de sel de diazonium est pesée (cf Tableau 65) et dissoute dans 50 mL

de H_2SO_4 0,01 M. La solution est ensuite agitée pendant 5 à 10 minutes pour favoriser la solubilisation du sel de diazonium dans l'eau.

Tableau 65 – Données expérimentales pour la préparation des solutions aqueuses de sels de diazonium à 2.10^{-3} mol.L⁻¹

Sels de diazonium	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse (mg)	Films de polyphénylène	Abréviation
NBD	236,9	23,7	Polynitrophénylène	PNP
3- <i>m</i> NBD	250,81	25,0	Poly(3-méthyl)nitrophenylène	<i>Pm</i> NP
CBD	235,81	23,6	Polycarboxyphénylène	PCP
BD	191,81	19,2	Polyphénylène	PP
MBD	221,95	22,2	Polyméthoxyphénylène	PMP

La solution est ensuite versée dans la cellule électrochimique en verre. Les trois électrodes sont placées à l'intérieur de la cellule *via* les rodages du couvercle. Une fois les trois électrodes reliées au potentiostat (électrode de référence, de travail et contre électrode), le substrat est polarisé par une tension négative. L'agitation magnétique est maintenue à 400 rpm pendant toute la voltampérométrie cyclique (CV). Le schéma du montage est représenté Figure 144. L'échantillon est ensuite rincé successivement à l'eau DI, à l'acétone et soumis aux ultrasons (US) dans du DMF pendant 30 secondes (puissance 50 %).

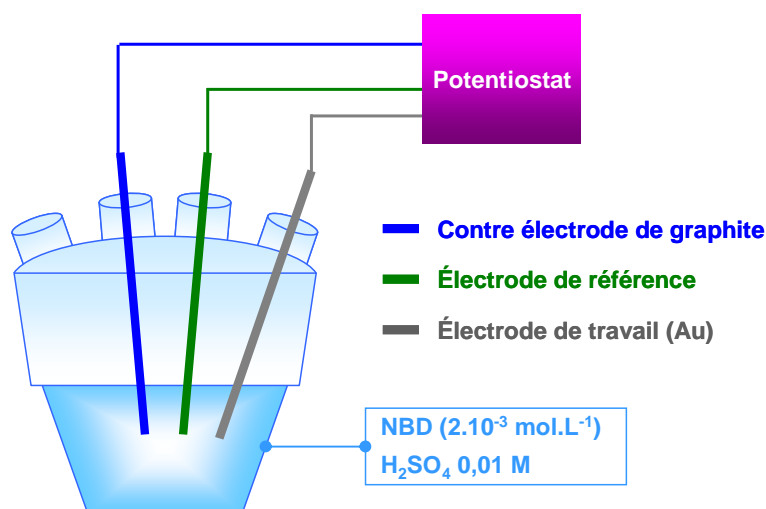


Figure 144 – Schéma du montage électrochimique pour la synthèse de films de polyaryle en milieu aqueux

Remarque : Dans H_2SO_4 0,01 M, le transport des ions dans la solution est assuré par les espèces chargées présentes (H^+ , SO_4^{2-} , cation diazonium et BF_4^-). Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter un électrolyte supplémentaire.

2.2.2. Synthèse de films de poly(méth)acrylates en milieu aqueux (H_2SO_4 0,01 M)

Les protocoles expérimentaux diffèrent selon la solubilité du monomère puisque dans le cas de monomères non solubles dans l'eau, il faut ajouter un tensioactif et travailler en milieu aqueux dispersé.

a) Synthèse des films de polyhydroxyéthyle méthacrylate (PHEMA) en milieu aqueux homogène (cas d'un monomère soluble dans l'eau)

Dans un erlenmeyer de 100 mL, les réactifs sont pesés successivement dans l'ordre suivant : NBD, H_2SO_4 0,01 M et enfin monomère hydrosoluble (HEMA). Les données expérimentales sont regroupées dans le Tableau 66. La solution est ensuite versée dans la cellule électrochimique en verre.

Tableau 66 – Données expérimentales pour la synthèse d'un film de PHEMA

Réactifs	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse (g)	Densité	Volume (mL)	Concentration (mol.L ⁻¹)	Solubilité* (mol.L ⁻¹)
HEMA	130,14	4,55	1,073	4,25	0,70	1,0
NBD	236,9	0,0237	-	-	2.10^{-3}	-

* Solubilité dans l'eau à 20 – 25 °C

Il s'agit du même montage électrochimique que pour la synthèse des films de polyaryles (cf § 2.2.1), avec une arrivée d'argon en supplément afin de dégazer la solution à l'argon pendant 30 minutes sous agitation. Une fois désoxygénée, la polarisation cathodique se fait soit par voltampérométrie cyclique, soit par chronoampérométrie. Un flux d'argon est maintenu au dessus de la solution pendant toute la durée des expériences afin de limiter la réoxygénation du milieu réactionnel. Le schéma du montage est représenté Figure 145.

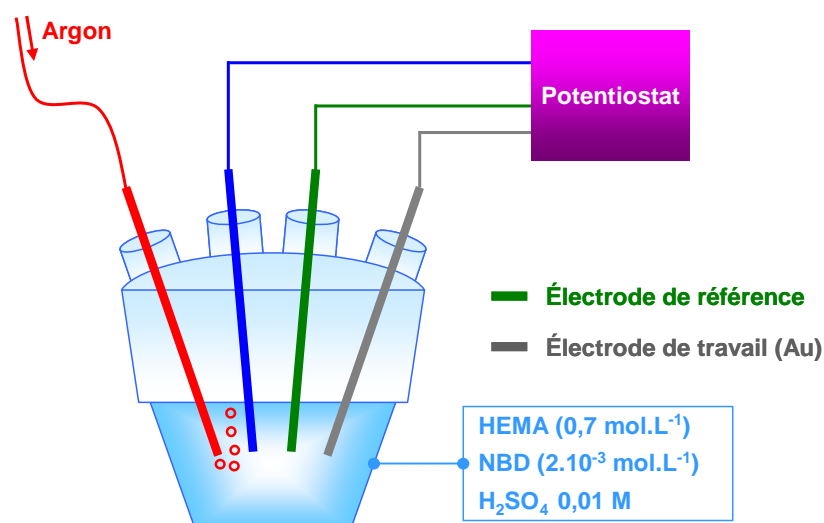


Figure 145 – Schéma du montage électrochimique pour la synthèse de films de PHEMA à partir de solutions aqueuses

b) Synthèse des films de poly(méth)acrylates (PBMA ou PBA) en milieu aqueux dispersé (SEEP) (cas de monomères hydrophobes)

• **En émulsion** : Le tensioactif et les 50 mL d' H_2SO_4 0,01 M sont pesés dans un erlenmeyer de 100 mL. Dans le cas du SDS, une simple agitation manuelle suffit pour dissoudre le tensioactif dans l'eau. En revanche, pour le Brij[®]35, il est nécessaire d'agiter le mélange quelques minutes pour obtenir une solution homogène. Ensuite, le monomère organosoluble (BMA ou BA) et le sel de diazonium (NBD) sont ajoutés au mélange biphasique. Ce mélange est ensuite versé dans la cellule électrochimique.

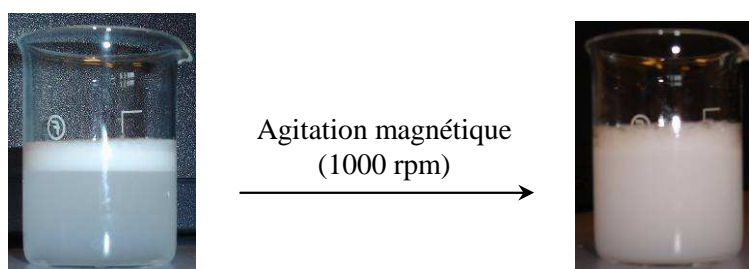


Figure 146 – Mélange biphasique initial (gauche) et émulsion après forte agitation (droite)

• **En miniémulsion** : Le tensioactif et les 50 mL d' H_2SO_4 0,01 M sont pesés dans un erlenmeyer de 100 mL. La solution est agitée manuellement pour dissoudre le tensioactif. La quantité nécessaire de monomère est pesée et ajoutée dans le mélange. Le mélange biphasique (eau, tensioactif, monomère) est soumis à la sonde à ultrasons (puissance 60 %) pendant 10 minutes en prenant soin de placer le bécher dans un cristalliseur de glace (ou d'eau froide) afin d'éviter un échauffement trop important du mélange pouvant engendrer une auto-polymérisation thermique du monomère distillé, dépourvu d'inhibiteur (cf Figure 147).

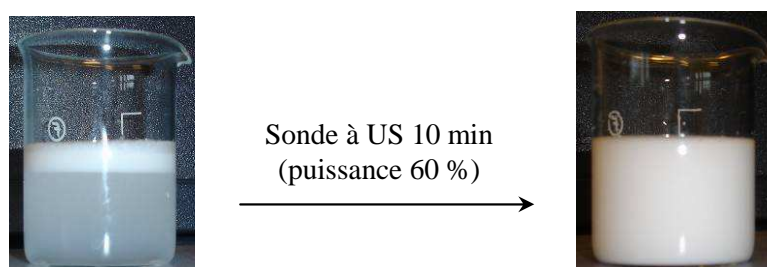


Figure 147 – Mélange biphasique initial (gauche) et miniémulsion après cisaillement pendant 10 minutes à la sonde à US (60 % × 130 W) (droite)

En raison de la fragilité du groupe diazonium, notamment aux ultrasons⁹, le sel de diazonium n'est ajouté au mélange qu'après l'étape de cisaillement. Le mélange blanc laiteux est finalement versé dans la cellule électrochimique en verre.

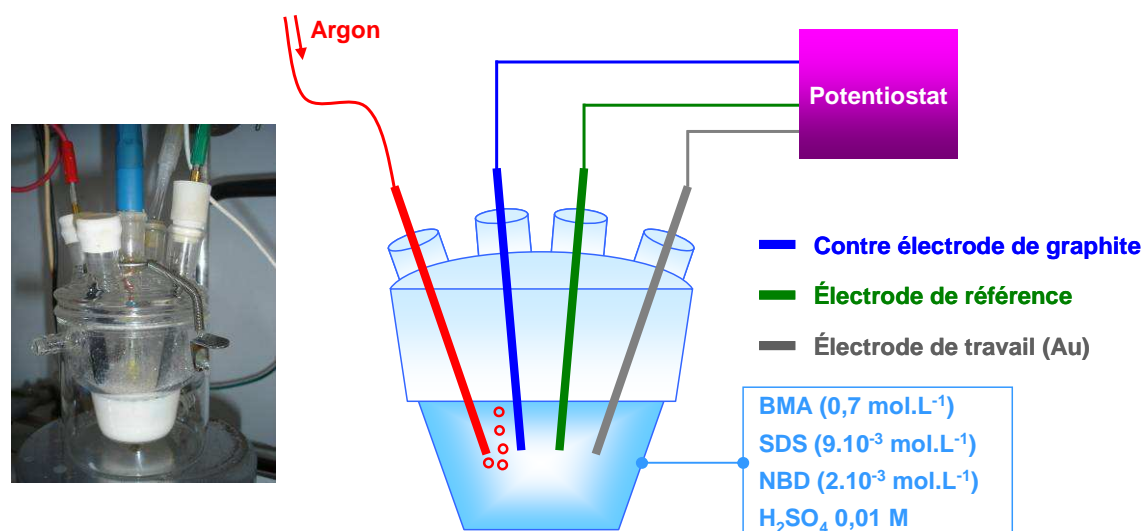
Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau 67.

Tableau 67 – Données expérimentales pour la synthèse d'un film de PBMA et de PBA

Réactifs	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse (g)	Densité	Volume (mL)	Concentration (mol.L ⁻¹)	Solubilité* (mol.L ⁻¹)
BMA	142,2	4,98	0,894	5,57	0,7	2,5.10 ⁻³
BA	128,17	4,48	0,890	5,03	0,7	1,1.10 ⁻²
SDS	288,38	0,13	-	-	9.10 ⁻³	-
Brij [®] 35	1198	0,12	-	-	2.10 ⁻³	-
HEA16Cl	350,02	0,14	-	-	8.10 ⁻³	-
NBD	236,9	0,024	-	-	2.10 ⁻³	-

* Solubilité dans l'eau à 20 – 25 °C

Que ce soit en émulsion ou en miniémulsion, le milieu réactionnel est dégazé pendant 30 minutes sous barbotage d'argon et sous agitation magnétique (1000 rpm) directement dans la cellule électrochimique. Le montage électrochimique, identique à celui de la Figure 145, est représenté Figure 148. Pendant le traitement électrochimique (voltampérométrie cyclique ou chronoampérométrie), une couverture d'argon est maintenue au dessus de la solution.

**Figure 148** – Montage électrochimique avec la cellule électrochimique en verre (en insert, à gauche : photo du montage)

Dans la très grande majorité des cas, les synthèses de films ont été réalisées par voltampérométrie cyclique (CV) (variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel balayé). En règle générale, les paramètres sont fixés de la manière suivante :

- Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹
- Nombre de cycles : entre 1 et 10 (en général 5)

- Potentiel de départ : potentiel d'équilibre ($\approx 0,5$ V)
- Potentiel final : entre $-0,4$ V et $-2,0$ V (généralement $-1,0$ V)

Quelques expériences ponctuelles ont nécessité l'utilisation de la chronoampérométrie (variation de l'intensité au cours du temps à potentiel constant). Dans ces cas là, le potentiel a généralement été fixé à $-1,0$ V sur des temps de réactions allant de 30 minutes à 15h.

En règle générale, les conditions électrochimiques sont (re)précisées pour chaque expérience décrite dans les chapitres de résultats.

Pour tous les traitements électrochimiques, les potentiels sont donnés en V/ECS et les intensités de courant correspondent à une surface polarisée (surface immergée de la lame d'or) d'environ $2,5$ cm². Dans les graphes, les intensités de courant sont donc données en mA/2,5 cm², excepté pour les expériences de microbalance électrochimique à cristal de quartz (cf § 2.2.3.b) et d'électrode tournante (cf § 2.2.3.a).

En fin d'expérience, pour toutes les synthèses de films décrites précédemment, les échantillons sont rincés à l'eau DI (pissette), à l'acétone (pissette) et enfin aux ultrasons (40 W) pendant 30 secondes dans un bon solvant du polymère, puis de nouveau à l'acétone (pissette) avant d'être séchés sous azote. Généralement, les revêtements hydrophobes sont rincés dans du DMF et les revêtements hydrophiles dans de l'eau DI.

2.2.3. Montages spécifiques

a) Electrode tournante

L'électrode tournante est branchée au potentiostat en tant qu'électrode de travail (cf § 1.2.). La tige rotative munie de l'embout en or pénètre dans la cellule en verre par le rodage central (cf Figure 149). La surface polarisée est égale à $0,07$ cm² ($\varnothing = 3$ mm).

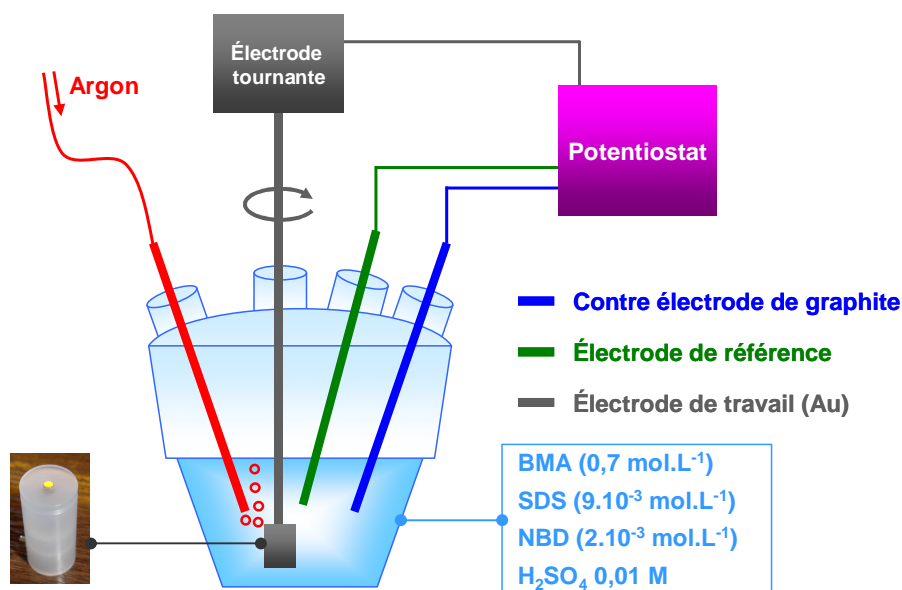


Figure 149 - Montage électrochimique avec l'électrode tournante

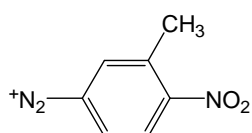
b) Microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM)

Le quartz recouvert d'or est fixé sur un support en téflon entre deux joints. Ce support est lui-même monté sur une cellule en verre (10 mL) de géométrie adaptée. Le quartz est relié à la microbalance et est connecté au potentiostat comme électrode de travail. L'électrode de référence (ECS) et la contre-électrode de graphite sont introduites dans la cellule par les rodages. Bien que le milieu soit préalablement désoxygéné sous argon, la cellule en verre prévue pour la MCQ ne peut pas être hermétiquement fermée laissant ainsi la solution à l'air.

De même que pour les lames d'or, après expériences, les quartz sont rincés à l'eau DI (pissette), à l'acétone (pissette) et dans du DMF aux ultrasons pendant 30 secondes.

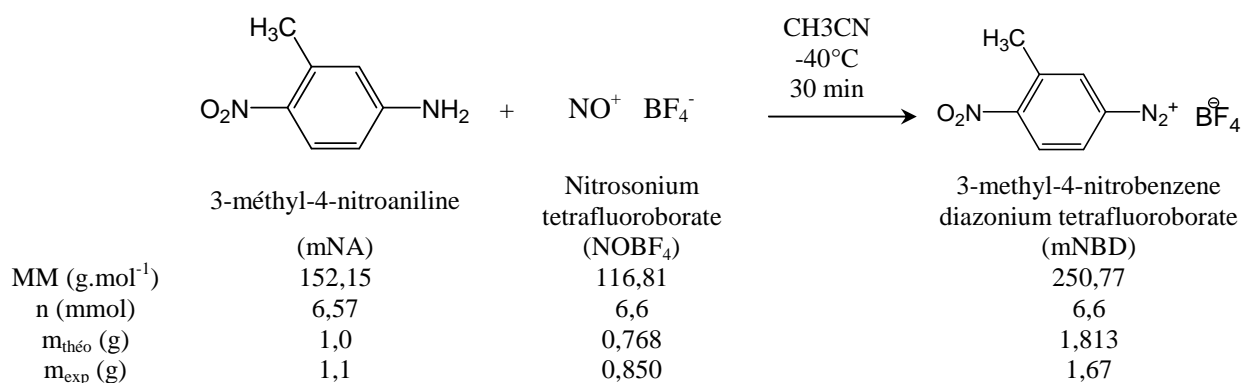
Les mesures électrochimiques d'EQCM ont toutes été réalisées par CV dans des conditions qui seront précisées dans le texte. La surface polarisée est égale à 0,2 cm² (Ø = 5 mm).

2.3. Synthèse du 3-methyl-4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate (3-*m*NBD)



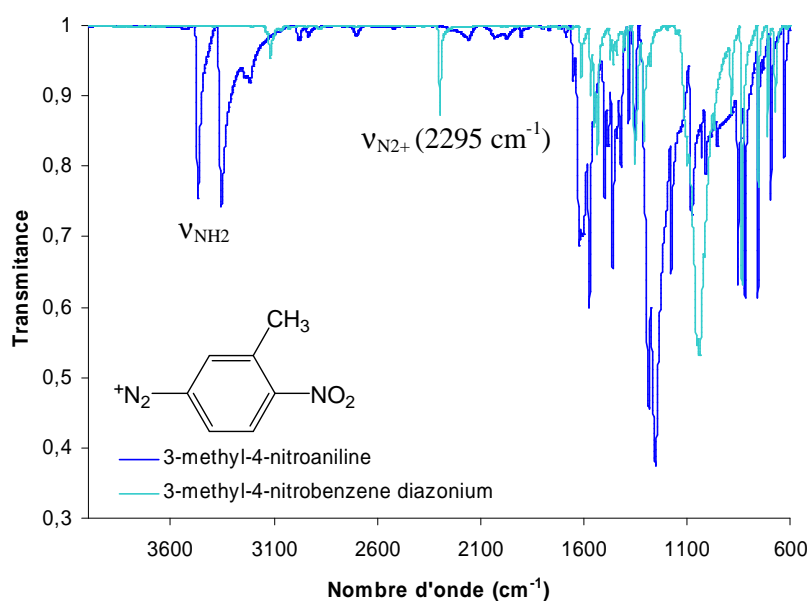
Dans un ballon monocol de 100 mL, 1,1 g de 3-methyl-4-nitroaniline (poudre jaune) sont introduits et placés sous courant d'argon. La quantité minimale (≈ 20 mL) d'acétonitrile anhydre nécessaire pour dissoudre et solubiliser l'aniline est ajoutée à l'aide d'une seringue par le bouchon septum (solution jaune foncé). Le ballon est placé dans un bain d'acétonitrile refroidi à l'azote liquide à -40°C. 850 mg de NOBF₄ sont rapidement ajoutés dans le ballon. Sous agitation, la solution change rapidement de couleur (orange - marron). Après 30 minutes sous agitation à -40°C, la réaction est arrêtée et sortie du bain d'azote liquide. Quelques millilitres d'éther anhydre sont ajoutés dans le ballon afin de précipiter le sel

de diazonium. Le précipité jaune clair est filtré sur fritté sous vide. Le produit est caractérisé par spectroscopie IR (cf Figure 150) et RMN-¹H.



* Rendement : 92 % (1,67 g)

* IR¹⁰ : 2295 cm⁻¹ (Ar-N₂⁺) ; 1610 cm⁻¹ (ν_{C=C}) ; 1533 cm⁻¹ (ν^{as}_{NO₂}) ; 1352 cm⁻¹ (ν^s_{NO₂})



* RMN-¹H (acétonitrile-*d*₃): 2,65 ppm (3H, s); 8,29 ppm (1H, d); 8,30 ppm (1H, d); 8,52 (1H, dd)

2.4. Purification du sel de 4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate (NBD) commercial

Le nitrobenzene diazonium commercial est purifié par précipitation à froid dans le diéthyl éther.

Le NBD (poudre jaune) est dissout dans un minimum d'acétonitrile dans un erlenmeyer à température ambiante sous agitation. L'erlenmeyer est placé dans un cristalliseur de glace. Le NBD est précipité dans l'éther diéthylique (Et₂O). Le précipité blanc est filtré sur büchner sous vide (trompe à eau) et rincé avec de l'éther diéthylique. Les spectres IR et RMN après précipitation sont respectivement présentés Figure 151 et Figure 152.

* IR¹⁰ : 2306 cm⁻¹ (Ar-N₂⁺) ; 1538 cm⁻¹ (ν_{NO2}) ; 1355 cm⁻¹ (ν_{NO2})

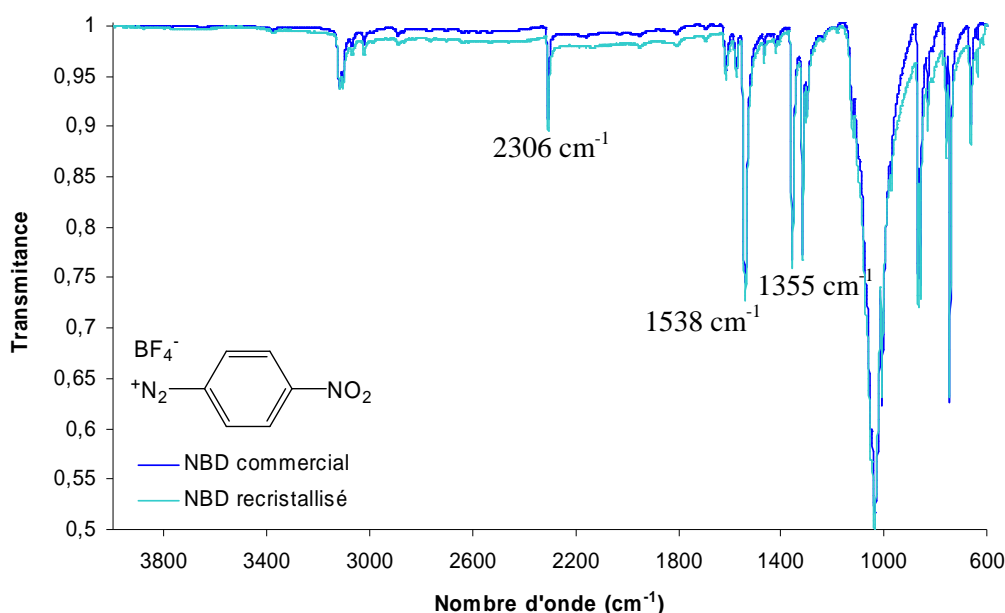


Figure 151 – Spectres IR du nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate commercial 97% (—) et du nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate purifié (—)

* RMN-¹H¹¹ (acétonitrile-*d*₃) : 8,609 ppm (1H) ; 8,633 ppm (1H) ; 8,736 ppm (1H) ; 8,761 ppm (1H)

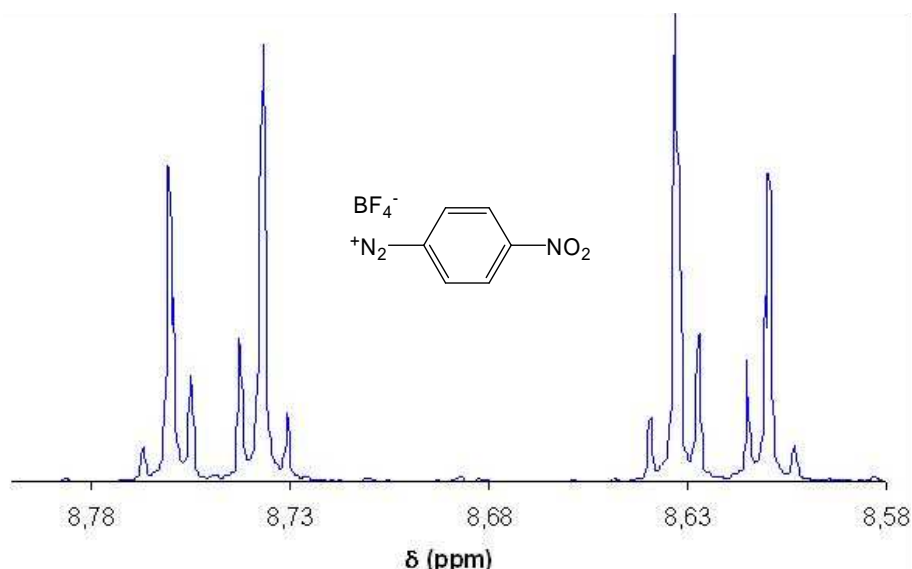
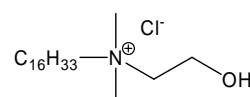
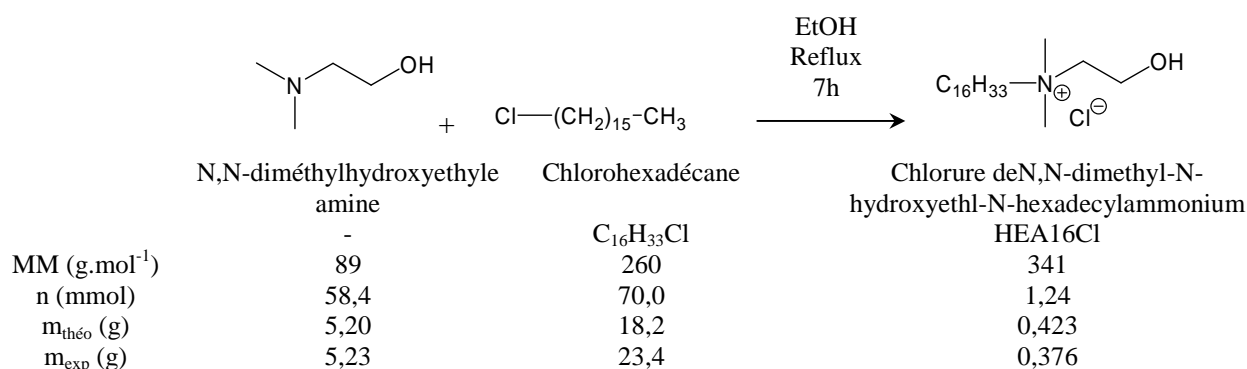


Figure 152 – Spectre RMN-¹H du nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate dans l'acétonitrile-*d*₃ après recristallisation

2.5. Synthèse du tensio-actif chlorure de N,N-diméthyl-N-hydroxyethyl-N-hexadécylammonium (HEA16Cl)


 Dans un ballon de 250 mL, 5,23 g de N,N-diméthylhydroxyethyle amine et 23,42 g de chlorohexadécane sont solubilisés dans 100 mL d'éthanol. Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant 7h. L'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif jusqu'à récupérer un résidu huileux qui est ensuite versé dans un cristalliseur. En refroidissant, l'huile (incolore à chaud) cristallise (solide blanc à froid). Le produit est ensuite recristallisé à chaud. Pour cela, un minimum d'acétone est ajouté dans le cristalliseur (≈ 50 – 60 mL) et le mélange est chauffé jusqu'à solubilisation complète du produit (mélange incolore). Si besoin, rajouter quelques gouttes d'éthanol pour favoriser la solubilisation. Enfin, on laisse refroidir à température ambiante au repos. Après recristallisation, le produit est filtré sur büchner sous vide et rincé avec de l'acétone.



* Rendement : 89 %

* RMN-¹H : 0,84 ppm (3H) ; 1,17 ppm (24H) ; 1,30 ppm (2H) ; 1,71 ppm (2H) ; 3,34 ppm (6H) ; 3,51 ppm (2H) ; 3,68 ppm (2H) ; 4,06 ppm (2H) ; 5,8 ppm (1H, OH)

3. METHODES DE CARACTERISATION

3.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

3.1.1. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons inter atomiques et leurs arrangements. Le domaine d'énergie de l'infrarouge correspondant aux énergies de vibration des molécules, le principe de base de la spectroscopie IR repose alors sur l'excitation des niveaux énergétiques vibrationnels et rotationnels des liaisons moléculaires. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Les spectromètres mesurent l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

Par conséquent, la spectroscopie IR permet de déterminer les différents groupements caractéristiques et fonctions chimiques présents dans la molécule et donc de remonter à la structure chimique de l'échantillon.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR en anglais) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Plutôt que d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un dispositif permettant d'obtenir simultanément toutes les longueurs d'ondes. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme qui, après avoir subi une transformée de Fourier, donne un spectre IR identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle non destructrice et qualitative demeure l'outil de prédilection pour l'analyse chimique car elle reste le moyen le plus simple, le plus rapide et souvent le plus fiable pour identifier et classer un composé dans une catégorie chimique.

3.1.2. Spectroscopie de réflexion infrarouge

La spectroscopie IR par réflexion permet de s'affranchir des principaux inconvénients rencontrés en spectroscopie IR par transmission notamment en ce qui concerne la préparation des échantillons des composés solides ou liquides. Elle est également particulièrement adaptée à l'analyse de surfaces.

L'étude IR de revêtements organiques sur substrat métallique peut se faire soit par spectroscopie IR en réflexion – absorption (IRRAS), soit par la spectroscopie IR par réflexion totale atténuée (IR-ATR).

Dans le cadre de notre travail, nous avons principalement été amenés à travailler par spectroscopie IR-ATR, que ce soit pour l'analyse de surfaces, de poudres ou de liquides. En revanche, nous avons utilisé la spectroscopie IRRAS beaucoup plus rarement, uniquement dans le cas d'échantillon non plan (cristal de quartz) ou dans le cadre des *mapping* IR. Par conséquent, nous détaillerons le principe de la spectroscopie IR-ATR mais ne donnerons que les paramètres de mesure utilisés pour les *mapping* IRRAS.

a) Principe de la spectroscopie IR-ATR (Attenuated Total Reflection)

Le principe de l'ATR repose sur une propriété de réflexion totale, propre à certains matériaux optiques. Cette technique suppose la propagation d'un rayonnement IR à travers un cristal d'indice de réfraction élevé n_1 en contact direct avec l'échantillon, de façon à ce que celui-ci soit totalement réfléchi à l'interface cristal-échantillon. Les conditions de continuité du champ électrique à la frontière cristal-échantillon entraînent l'apparition d'une onde évanescente dans l'échantillon dont l'amplitude est amortie exponentiellement avec la profondeur de pénétration. Plus l'indice de réfraction n_1 du cristal ATR est supérieur à celui de l'échantillon n_2 , plus l'onde évanescente dans l'échantillon sera importante. Ainsi, l'étendue de l'onde évanescente à l'intérieur de l'échantillon dépend de l'angle d'incidence, du nombre d'onde du rayonnement et des indices de réfraction de l'échantillon et du cristal. Après absorption de l'énergie IR, l'atténuation de l'énergie de chaque onde évanescente est transmise au rayon IR, qui est collecté ensuite par le détecteur à la sortie du cristal (cf Figure 153).

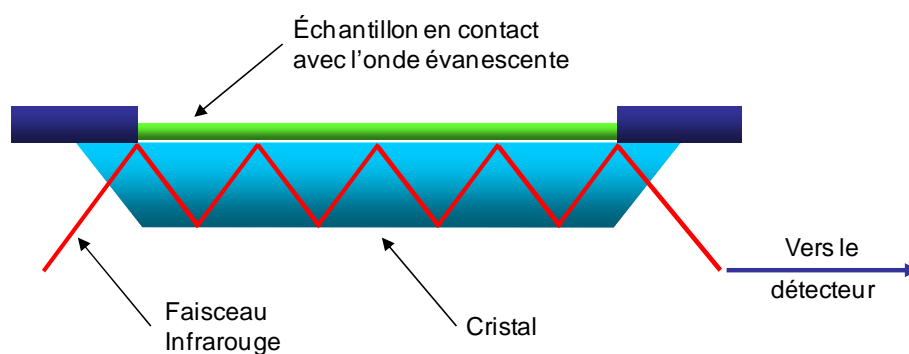


Figure 153 – Principe de la spectroscopie IR-ATR multi-réflexion (le faisceau est réfléchi plusieurs fois à l'intérieur d'un cristal ATR)

Les deux conditions à réunir impérativement dans le cadre de la mise en œuvre de l'équipement de spectroscopie IR-ATR sont :

- Un indice de réfraction élevé pour le cristal ATR. Celui-ci doit être choisi de façon à ce que son indice de réfraction soit significativement supérieur à celui de l'échantillon. Dans le cas contraire, il

n'y a pas de réflexion interne et le rayon est transmis au lieu d'être réfléchi. On suppose que la majorité des solides et liquides étudiés ont des indices de réfraction inférieurs à celui du cristal.

- Un contact parfait entre les surfaces de l'échantillon et du cristal. Comme l'onde évanescente ne s'étend que sur quelques microns ($0,5 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$), les échantillons doivent donc être en contact direct avec le cristal ATR. Pour cela, les échantillons solides sont fermement pressés contre le cristal ATR permettant à l'onde évanescente de passer directement du cristal à l'échantillon.

Par conséquent, la spectroscopie IR par ATR (ATR-IR) est préconisée pour l'analyse surfacique de films minces ou épais mais aussi pour des liquides, poudres ou autres solides, pour lesquels aucune préparation particulière de l'échantillon n'est requise. En revanche, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente à l'intérieur de l'échantillon étant fonction de la longueur d'onde et de l'indice de réfraction de l'échantillon, ceci fait de l'IR-ATR une méthode non quantitative à la différence, en général, des autres méthodes spectroscopiques.

L'intérêt porté à cette technique repose donc sur sa facilité et sa rapidité de mise en œuvre puisqu'elle ne nécessite aucune préparation préalable, quelle que soit la nature de l'échantillon analysé.

D'un point de vue pratique, les mesures sont réalisées sur un spectromètre Vertex 70 de chez *Bruker*¹² équipé d'un cristal ATR en diamant synthétique déposé sur une lentille de KRS5 (Bromo-iodure de Thallium) et d'un détecteur MCT (Mercure – Cadmium – Tellure) refroidi à l'azote liquide. L'échantillon est placé sur le diamant ATR sous presse sur la platine Miracle Pike purgée sous courant d'azote (cf Figure 154). L'acquisition des spectres se fait *via* le logiciel OPUS version 6.5 entre 600 et 4000 cm^{-1} (256 scans, résolution de 2 cm^{-1}). Pour toutes nos mesures, le spectre d'un substrat vierge est pris comme référence (background). Les principaux traitements post-acquisition sont la correction automatique de ligne de base et, dans le cas de couches très fines, la soustraction de spectres afin d'éliminer les bandes d'absorption de l'eau gazeuse et liquide ($3100 - 3300 \text{ cm}^{-1}$) du détecteur, du cristal ATR ($2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$) et du CO_2 (2300 cm^{-1}).



Figure 154 – Appareil IR – ATR Bruker Vertex 70 avec platine miracle Pike composée du cristal ATR

b) Mapping par spectroscopie IRRAS (Reflection Absorption Spectroscopy)

Les *mapping* IRRAS permettent de cartographier la surface d'un échantillon de quelques micromètres carrés à quelques centimètres carrés. La dimension de la surface à analyser est définie par l'opérateur à l'aide d'une platine motorisée. Ensuite, l'image est divisée numériquement en pixels de $200 \times 250 \mu\text{m}^2$. Le nombre de points en x et en y dépend de la taille de l'image analysée et du pas. Les mesures sont réalisées à un angle rasant de 10° .

D'un point de vue pratique, les *mapping* sont réalisés à l'aide d'un microscope Bruker Hypériorion 2000 purgé sous N_2 et équipé d'un détecteur MCT. L'échantillon est fixé sur une platine motorisée. Les paramètres d'acquisition du *mapping* présenté dans le chapitre IV sont les suivants :

- Surface analysée : $1,3 \times 1,9 \text{ cm}^2$ ($2,47 \text{ cm}^2$) ;
- Nombre de points : 3600 ;
- Nombre de pixels : 4940 ;
- Pas : $262 \mu\text{m}$
- Nombre de scans : 4 (afin de réduire le temps d'acquisition total) ;
- Résolution de 2 cm^{-1} ;

En fin d'acquisition, la totalité des 3600 spectres IR collectés sur l'ensemble des points est intégrée sur la bande d'absorption la plus représentative (généralement la plus intense) de l'échantillon. Il en résulte une distribution sur deux dimensions (surface analysée) de l'absorption (en transmittance) du groupement correspondant. Les axes de la représentation 3D finale sont les suivants :

- Axe x : largeur de la surface analysée en μm ($13000 \mu\text{m}$)
- Axe z : longueur de la surface analysée en μm ($19000 \mu\text{m}$)
- Axe y : Transmittance de la bande d'absorption à partir de laquelle est basée l'intégration (de 0 à 1)

La spectroscopie IRRAS a également été utilisée pour l'analyse au microscope Hypériorion 2000 d'échantillons de géométrie non plane comme les cristaux de quartz des expériences de microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM). Dans ce cas, les conditions d'acquisition sont les suivantes : 256 scans de 4000 à 600 cm^{-1} , résolution de 2 cm^{-1} , angle rasant de 10° , grossissement $\times 300$.

3.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X, aussi connu sous l'acronyme ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une technique spectroscopique quantitative qui permet de caractériser les éléments chimiques à la surface d'un échantillon¹³. Cette technique permet de déterminer :

- la composition élémentaire de l'échantillon ;
- La stoechiométrie ;
- L'environnement chimique ;
- la nature des liaisons chimiques et quantifie la part de chacune de ces liaisons ;
- l'état chimique et l'état électronique dans lequel se trouvent les éléments présents dans le matériau.

Le principe de la spectroscopie XPS repose sur l'interaction entre les rayons X et les atomes de la matière analysée. L'énergie apportée par les photons X est suffisante pour permettre d'extraire les électrons de cœur de leur orbitale. Ces électrons, appelés photoélectrons, quittent alors l'atome avec une certaine énergie cinétique. Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. En l'absence de collision, les électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Le bilan énergétique est alors le suivant :

$$h\nu = E_l + E_c + W \quad \text{où} \quad \begin{array}{l|l} h\nu & \text{Energie du photon incident (h constante de Planck et } \nu \text{ fréquence de l'onde)} \\ E_l & \text{Energie de liaison de l'électron avec le noyau} \\ E_c & \text{Energie cinétique de l'électron éjecté dans le vide} \\ W & \text{Travail de sortie des électrons (frontière matériau / vide)} \end{array}$$

Les électrons émis, sous l'effet des photons X, sont collectés et triés par le détecteur selon leur énergie de cinétique en sortie du matériau. Le travail de sortie et l'énergie du rayonnement incident étant définis par les caractéristiques de l'appareil et les paramètres de mesure, les photopies constituant le spectre XPS correspondent aux différentes énergies de liaison associées aux électrons.

Dans ces conditions, l'utilisation du rayonnement incident et l'exploitation des électrons émis impliquent de travailler sous ultra-vide ($< 10^{-8}$ mbar).

D'un point de vue pratique, les analyses XPS sont réalisées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD de chez *Kratos Analytical*¹⁴ utilisant une source de rayons X monochromatée Al K α d'une énergie d'excitation de 1486,6 eV et d'une puissance de 150 W ou 225 W. Le vide de la chambre est de 10^{-9} mbar (cf Figure 155).



Figure 155 – Spectromètre *Kratos Axis Ultra DLD*

L'appareil possède trois chambres :

- Le sas d'introduction des échantillons (10^{-7} mbar) ;
- La chambre de préparation sous ultra-vide de 10^{-9} mbar ;
- La chambre d'analyse à une pression de 10^{-9} mbar équipée de la source X monochromatée Al $K\alpha$, et de l'analyseur hémisphérique.

L'analyseur, constitué de deux électrodes hémisphériques, permet une sélection en énergie des photoélectrons. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. A la sortie de l'analyseur se trouve un détecteur multiplicateur de type channeltron ou barette de photo-diodes qui permet d'amplifier le signal.

Pour chaque échantillon, le spectre global et le spectre de chacun des niveaux de cœur C1s, O1s et N1s ainsi que des niveaux Au4f du substrat ont systématiquement été enregistrés. Les énergies de passage pour les spectres globaux et les niveaux de cœur sont respectivement de 50 et 20 eV. Le nombre de scans enregistrés pour l'acquisition du spectre global est de 2. Pour les spectres des niveaux de cœur, le nombre de scans varie entre 3 et 60 selon l'intensité du signal.

La totalité des spectres présentés dans ce travail ont été mesurés en détection normale (angle de 90° entre l'axe du détecteur et le plan de la surface de l'échantillon). De ce fait, la profondeur d'analyse correspond, dans un matériau polymère, à environ 3λ (λ étant le libre parcours moyen), soit une distance de 10 à 15 nm^{7,15}.

Dans le cas de revêtement épais, l'émission de fortes quantités d'électrons conduit, pour les matériaux isolants, à des modifications importantes du potentiel de surface de 1 à 2 eV. Pour pallier cette difficulté, la meilleure solution consiste à bombarder la surface de l'échantillon en cours d'analyse par un faisceau d'électrons de basse énergie qui suffit à compenser ces effets de charges. L'utilisation du neutraliseur de charge induit un décalage énergétique des spectres. L'échelle des énergies est donc recalibrée par rapport à l'énergie du substrat (pic Au4f 7/2).

Les spectres sont ensuite exploités à l'aide du logiciel Avantage.

3.3. Spectrométrie de masse d'émission d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique utilisée en science des matériaux pour analyser la composition de surface d'un solide¹⁶. Etant capable de détecter des éléments présents dans la gamme du ppb, la spectrométrie de masse SIMS est la technique d'analyse la plus sensible utilisée dans ce travail.

L'analyse ionique par émission secondaire (SIMS) est une des méthodes d'analyse des matériaux basées sur le bombardement par des ions. Le principe repose sur une irradiation du matériau par des ions lourds de moyenne et basse énergie (1 à 50 keV). L'interaction du faisceau ionique incident (ions primaires) avec le matériau se traduit par une cascade de collisions conduisant à la pulvérisation de la cible sous forme de particules, chargées (ions secondaires) ou non. Ce sont ces particules chargées qui sont filtrées en masse pour accéder à la composition de l'échantillon cible. Les performances générales propres à l'analyse ionique par émission secondaire peuvent se résumer comme suit :

- Une très grande sensibilité (de très faibles limites de détection) pour la quasi-totalité des éléments de la classification périodique (analyse de traces) ;
- L'accès à l'analyse isotopique élémentaire.

Généralement, l'appareillage est composé de :

- Une source d'ions primaires ;
- Une « colonne primaire » ;
- Une chambre d'analyse sous ultra vide ;
- Un ensemble d'extraction des ions secondaires (lentille d'extraction d'ions secondaires) ;
- Un analyseur ionique monté verticalement qui sépare les ions selon leur rapport m/z ;
- Un détecteur.

Pour les mêmes raisons que la spectroscopie XPS, la spectrométrie de masse SIMS requiert de travailler en ultra vide avec des pressions inférieures à 10^{-6} mbar afin de s'assurer que les ions secondaires n'entrent pas en collision avec d'autres molécules pendant leur trajet jusqu'au détecteur et afin d'éviter la contamination de surface par l'adsorption de molécules ou particules pendant la mesure.

Il existe actuellement trois types d'analyseurs ioniques de masse dont les analyseurs à temps de vol (ToF-SIMS), qui sépare les ions secondaires selon leur énergie cinétique. La spectrométrie de masse ToF-SIMS utilise un faisceau d'ions pulsé (Cs^+) pour décrocher des fragments moléculaires de l'extrême surface de l'échantillon. Les particules extraites de la monocouche atomique superficielle, appelées ions secondaires, sont accélérées et leur masse est déterminée en mesurant le temps exact écoulé avant d'atteindre le détecteur. Le principe des spectromètres à temps de vol repose donc sur la mesure du temps de vol des ions secondaires entre l'échantillon et le détecteur.

A la différence des autres techniques de SIMS, le ToF-SIMS possède une excellente résolution en masse qui permet d'analyser des molécules lourdes, au-delà de 10000 u.m.a. ce qui rend cette technique parfaitement adaptée à l'étude des films de polymères.

Le principe de la spectroscopie de surface par ToF-SIMS est le suivant :

Cette technique utilise un faisceau de particules focalisé et pulsé pour former par fragmentation des espèces chimiques de la surface d'un matériau. Un pulse d'ions primaires bombarde l'échantillon et produit un nuage d'atomes et molécules parmi lesquels certains sont ionisés. Les particules ionisées, appelées ions secondaires atomiques ou moléculaires, chargés négativement ou positivement, sont ensuite accélérées selon leur polarité au cours de leur trajectoire de vol dans un tube jusqu'au détecteur. Ayant la même vitesse (même accélération) et la même distance à parcourir, les plus légers arrivent au détecteur avant les plus lourds. Les différentes masses, séparées pendant, le vol peuvent être détectées individuellement. La résolution en temps étant de l'échelle de la nanoseconde, il est alors possible d'atteindre une résolution en masse au millième d'unités de masse atomique (u.m.a). Afin que les ions les plus lourds (donc les plus lents) issus du 1^{er} pulse d'ions primaires ne soient rattrapés par les ions les plus légers (les plus rapides) du second pulse, la durée du pulse d'ions primaires est donc inférieure à la nanoseconde.

La haute résolution massique permet de distinguer toutes les espèces de masses nominales proches et la grande sensibilité de la technique permet de détecter des éléments ou des composés présents à l'état de trace. Le système de compensation de charges permet d'analyser des échantillons aussi bien isolants que conducteurs. Enfin, en plus d'être une méthode de spectroscopie de surface, cette technique permet également de réaliser des profils de concentrations.

D'un point de vue pratique, l'appareil utilisé pour les analyses de ToF-SIMS est un ION TOF IV de *ION TOF*¹⁷, appartenant à la société *Alchimer*. Les analyses de spectroscopie de surface, en polarité négative ou positive, utilisent un faisceau d'ions primaires Au⁺ d'une énergie de 25 keV sur une surface de 150 x 150 µm². Les temps d'acquisition sont de 75 millisecondes. Les profils de concentration sont réalisés en polarité négative. Un faisceau d'ions Cs⁺ est utilisé, en plus du faisceau d'ions primaires Au⁺, pour l'abrasion d'un cratère de 500 x 500 µm². Les temps d'acquisition dépendent de l'épaisseur du revêtement analysé.

3.4. Profilométrie

Les épaisseurs de films sont mesurées à l'aide d'un profilomètre dont le principe repose sur une mesure mécanique. Cet instrument est muni d'un stylet actionné automatiquement et d'une caméra permettant de visualiser l'endroit de la mesure. Préalablement à la mesure, il est nécessaire de rayer, manuellement, le film à l'aide d'une pointe en bois aiguisée afin de créer une marche aussi profonde que l'épaisseur du film, et ce, sans endommager la couche d'or sous-jacente. La pointe du stylet est ensuite descendue au contact de la surface de l'échantillon et le plateau se déplace sous le stylet sur une distance fixée par l'opérateur. La position en hauteur de la pointe est enregistrée au cours de la progression du stylet sur la surface, permettant ainsi la mesure de la hauteur de marche qui correspond à l'épaisseur du film.

Le profilomètre Dektak 3030 *Surface Profiler* disponible au laboratoire permet de mesurer des marches comprises entre 10 nm et 400 μm . Pour nos échantillons, la longueur de scan est égale à 500 μm et le stylet se déplace à une vitesse faible en appliquant une force de 2 mg.

3.5. Mesure d'angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. La mesure de l'angle de contact permet la détermination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide / solide. Il est ainsi possible de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de l'échantillon.

L'angle de contact dépend fortement de l'état de surface. Cette dernière se doit d'être exempte de tout contaminant. De plus, la rugosité ainsi que l'hétérogénéité chimique influe fortement sur cet angle. Il est à noter que le liquide sonde la surface sur plusieurs angströms en profondeur, ainsi l'angle ne dépend pas uniquement de la couche atomique superficielle mais aussi des groupements présents plus en profondeur.

D'un point de vue pratique, une goutte d'eau ultra-pure (H_2O MQ 18 $\text{M}\Omega$) de 3 μL est déposée avec une vitesse de 2 $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. Ce dernier est éclairé sur le côté par un faisceau de lumière blanche afin que la caméra puisse enregistrer l'ombre de la goutte (cf Figure 156).

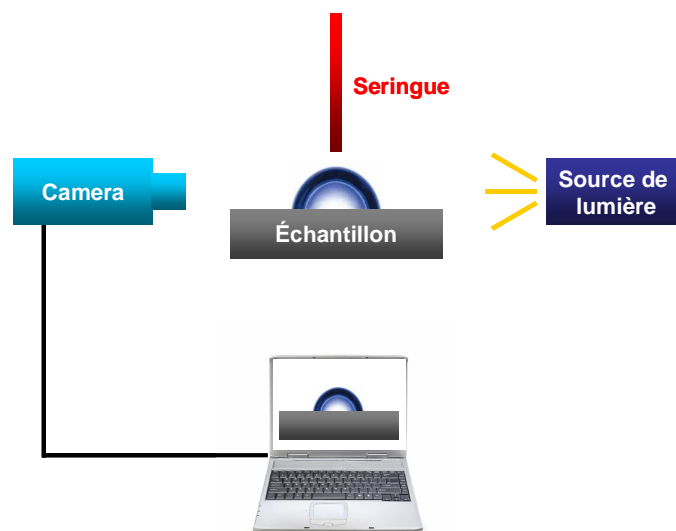


Figure 156 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC *via* une caméra. Le logiciel SCA20 permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. La mesure de l'angle de contact se fait sur un appareil *Dataphysics-OCA 15 EC*¹⁸ équipé d'une caméra CCD (cf Figure 157).

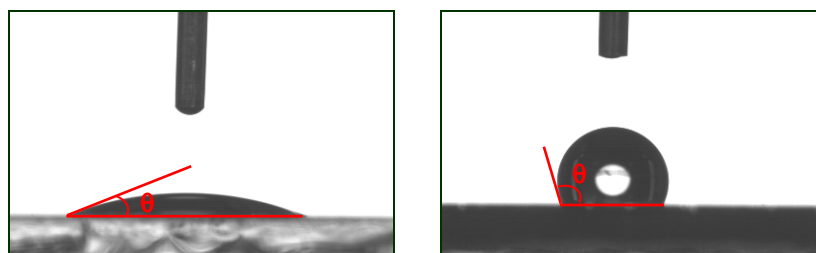


Figure 157 – Goutte d'eau MQ sur une surface hydrophile (film de PAA) : $\theta = 5^\circ$ (gauche) et sur une surface hydrophobe (film de PBA) : $\theta = 110^\circ$ (droite)

3.6. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (ou AFM en anglais) est une technique de microscopie à sonde locale qui permet d'observer la topographie d'une surface¹⁹. Le principe de base repose sur les interactions attractives / répulsives entre les atomes surfaciques de l'échantillon et ceux d'une pointe qui balaye l'échantillon. La pointe montée sur un microlevier très flexible, subit de la part de la surface une force attractive ou répulsive selon la distance pointe-surface. La mesure de la flexion du levier (dans un sens ou dans l'autre) donne une mesure directe de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe qui reflète sa topographie. En plus des forces de *Van Der Waals*, de nombreuses autres forces sont à l'origine de l'interaction entre la pointe et la surface (forces de friction, forces capillaires, etc...). Les pointes sont fixées sur des leviers eux-mêmes montés sur des supports type piézo-électrique qui excitent le système pointe-levier à une certaine fréquence de vibration.

Il existe plusieurs façons de mesurer la déviation du levier suite aux interactions pointe-échantillon. La plus courante, et de loin, est la mesure *via* la réflexion d'un laser. La pointe est alors montée sur un levier réfléchissant. Un rayon laser vient se réfléchir sur l'extrémité du levier pour ensuite être recueilli par un détecteur. Si le rayon laser dévie, cela signifie que le levier s'est infléchi (dans un sens ou dans l'autre). Cette déflexion est révélatrice des forces d'interactions entre la pointe et la surface. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes - c'est-à-dire une photodiode circulaire divisée en quatre parts égales. Le principe de fonctionnement d'un AFM est illustré Figure 158.

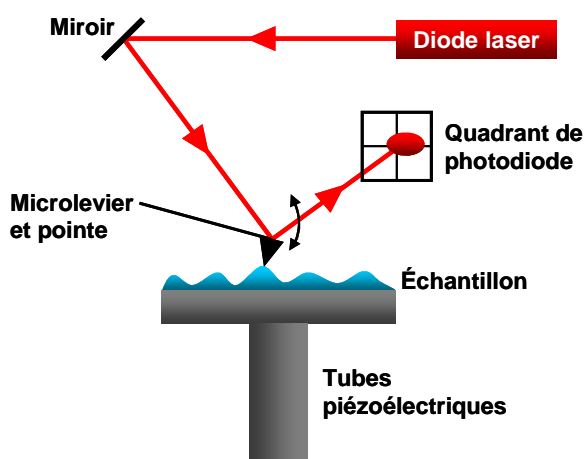


Figure 158 – Principe de l'AFM (mesure de la déviation du levier *via* la réflexion d'un laser)

La résolution de l'appareil dépend essentiellement de la dimension du sommet de la pointe. Par conséquent, le rayon de courbure des pointes est généralement inférieur à 100 nm. La résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'ångström : on peut aisément visualiser des marches atomiques sur une surface propre.

Parmi les trois modes de fonctionnement de l'AFM (mode contact, non contact, contact intermittent), seul le mode contact intermittent dit « *tapping* » a été utilisé dans le cadre de ce travail. C'est, de loin, le mode le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

D'un point de vue pratique, les images AFM ont été réalisées en mode « *tapping* » avec un AFM commercial (Molecular Imaging PicoSPMLe) contrôlé par un PicoScan 2100 controller, (Scientec, France) monté sur table flottante afin de limiter les vibrations pendant la mesure. Les pointes commerciales pyramidales en silicium sont montées sur un levier de 225 μm de longueur vibrant à une

fréquence de résonance approximative de 75 kHz et de constante de raideur égale à 3 N.m⁻¹ (cf Figure 159).

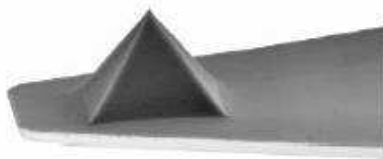


Figure 159 – Pointe AFM

3.7. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible met en jeu des photons de longueurs d'onde allant des UV-A (315 - 400 nm) au proche infrarouge (750 – 1400 nm). Comme pour la spectroscopie IR, le principe repose sur le passage d'un état fondamental vers un état excité d'une molécule soumise à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde. L'absorption d'énergie induit le passage d'un état électronique vers un autre état électronique de plus haute énergie. La molécule ainsi excitée subit une transition électronique.

D'un point de vue pratique, l'acquisition des spectres UV-visible est réalisée sur un spectromètre *Perkin Elmer lambda 650 UV/vis*²⁰ sur une gamme de longueur d'onde de 190 à 800 nm et une résolution de 2 nm. La solution à analyser est versée dans une cuve en quartz. Une deuxième cuve de solvant est placée en parallèle de la première dans le spectromètre. La collecte des données se fait *via* le logiciel *Perkin Elmer UV win lab explorer*.

3.8. Conductimétrie

La conductivité des solutions ioniques est mesurée à partir d'un conductimètre EC 215 de chez *HANNA Instruments*⁷. L'électrode est rincée à l'eau ultrapure (H₂O MQ 18 MΩ) puis plongée dans la solution ionique. Après quelques secondes, la valeur de la conductivité (σ) en $\mu\text{S}/\text{cm}$ est directement lue sur l'écran de l'appareil.

3.9. Gravimétrie

La gravimétrie est une technique classique utilisée pour déterminer la conversion globale massique lors des polymérisations. Le principe repose sur le fait que le monomère est, contrairement au polymère, un composé volatil. Comme ces deux composés (principaux constituants du mélange réactionnel) possèdent des points d'ébullition suffisamment distincts, ils peuvent être quantifiés

séparément moyennant une correction sur les autres réactifs non volatils. En pratique, une masse précisément pesée de mélange réactionnel est placée sous extraction d'air à température ambiante. La valeur de l'extrait sec (ES) permet d'accéder à la conversion en monomère (x) au moyen de la relation suivante

$$x = \frac{\tau_{polymère}}{\tau_{solide}} = \frac{ES - \tau_{sel}}{\tau_{solide}} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} x \\ \tau_{polymère} \\ \tau_{solide} \\ \tau_{sel} \\ ES \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Conversion en monomère ;} \\ \text{Taux de polymère expérimental ;} \\ \text{Taux de solide théorique ;} \\ \text{Taux de composés non volatils hors polymère (sels)} \\ \text{Extrait sec ;} \end{array}$$

3.10. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

La diffusion dynamique de la lumière est une technique non destructive parfaitement adaptée pour mesurer la taille de molécules et de particules dans la région submicronique et même nanométrique avec les dernières technologies.

Quand une radiation électromagnétique traverse un milieu continu, plusieurs types d'interactions rayonnement - matière peuvent être envisagés :

- L'absorption donne des informations sur les niveaux d'énergie des molécules ;
- La diffusion permet de sonder la structure et la dynamique du matériau.

Les applications typiques de la DDL sont les mesures de la taille et la distribution de tailles de particules d'émulsions, et de molécules dispersées ou dissoutes dans un liquide (protéines, polymères, micelles, nanoparticules, dispersions colloïdales, émulsions, microémulsions, ...).

Particules et molécules en suspension sont soumises à un mouvement brownien induit par l'agitation thermique des molécules de solvant. Lorsque ces particules ou molécules sont éclairées par un laser, la lumière est diffusée du fait de l'interaction des molécules avec le faisceau incident. La vitesse de fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée dépend de la taille des particules. Ainsi, plus elles sont petites, plus elles sont affectées par l'agitation des molécules de solvant et donc plus elles bougent rapidement. L'analyse de ces fluctuations d'intensité conduit à la vitesse du mouvement brownien et donc à la taille des particules *via* la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} R_H \\ k_B \\ T \\ \eta \\ D_0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Rayon hydrodynamique des particules (m),} \\ \text{Constante de Boltzmann (J.K}^{-1}\text{),} \\ \text{Température en Kelvin (K),} \\ \text{Viscosité de la solution de latex, considérée égale} \\ \text{à celle de l'eau pure (10}^{-6}\text{ Pa.s),} \\ \text{Coefficient de diffusion (m}^2\text{.s}^{-1}\text{)} \end{array}$$

Le rayon mesuré est le rayon hydrodynamique des particules. Dans le cas où les particules sont stabilisées par des tensio-actifs moléculaires, le rayon hydrodynamique peut être assimilé au rayon des particules.

Dans la plupart des instruments, une source lumineuse (laser He-Ne) monochromatée de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm converge vers l'échantillon par un jeu de lentilles. La lumière est diffusée par les particules dans toutes les directions (tous les angles). Cependant, les appareils de DLS (dynamic light scattering) munis d'un seul détecteur ne collectent la lumière diffuse qu'à un seul angle, habituellement 90° (cf Figure 160). Les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée sont converties en pulses électriques et génèrent la fonction d'autocorrélation à partir de laquelle se fait l'analyse des données.

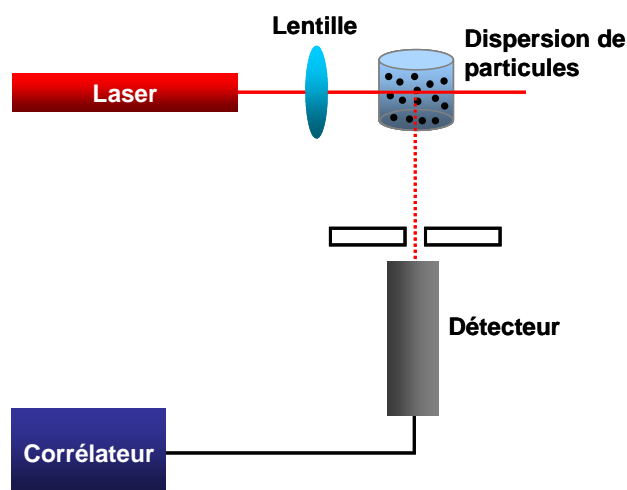


Figure 160 – Dispositif de fonctionnement de la diffusion dynamique de la lumière

D'un point de vue pratique, le diamètre moyen des gouttelettes de monomère de la miniémulsion initiale est déterminé par diffusion dynamique de la lumière à l'aide d'un Zeta Sizer NanoZS90 de *Malvern Instrument*²¹ piloté par le logiciel DTS, appartenant au Service de Chimie Moléculaire du CEA Saclay. Cette technique permet d'analyser des suspensions contenant des particules dont le diamètre est compris entre 30 et 1000 nm. L'échantillon est introduit dans une cuve en polystyrène transparente où il est soumis au rayonnement d'un faisceau laser ($\lambda = 633$ nm). Un photomultiplicateur placé à 90° du faisceau incident recueille les variations de l'intensité diffusée par les particules en fonction du temps.

3.11. Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN- ^1H)

Les spectres RMN- ^1H ont été enregistrés sur un appareil Bruker AVANCE DRX 400 à 400 MHz. Les solutions sont analysées dans des solvants deutérés à une concentration égale à 15 mg/mL environ.

REFERENCES

1. VWR; <http://fr.vwr.com/app/Home>
2. Radiometer Analytical; http://www.radiometer-analytical.com/fr_index.asp
3. Princeton Applied Research; <http://www.princetonappliedresearch.com/>
4. Carbone Lorraine; <http://www.carbonelorraine.com/>
5. Radiospares; <http://radiospares-fr.rs-online.com/web/>
6. Fischer Bioblock Scientific;
http://www.fr.fishersci.com/home/index.php?action=home&id_site=FFR&langue=FR
7. La surface; <http://www.lasurface.com/>
8. Jelight Company; <http://www.jelight.com/>
9. Mangeney C.; Qin Z.; Dahoumane S. A.; Adenier A.; Herbst F.; Boudou J.-P.; Pinson J.; Chehimi M. M.; *Diamond Relat. Mater.*; **2008**, 17, 1881-1887
10. Socrates G.; *Infrared Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons ed.; Wiley Interscience: New York, **1980**
11. Silverstein R. M.; Webster F. X.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley sixth Edition, **1997**
12. Bruker; <http://www.bruker.com/?L=2>
13. Duc T. M.; Analyse de Surface par ESCA, principe et instrumentation, *Techniques de l'Ingénieur*; **1998**; P 2 627
14. Kratos Analytical; <http://www.kratos.com/>
15. Bain C. D.; Whitesides G. M.; *J. Phys. Chem.*; **1989**, 93, 1670-1673
16. Darque-Ceretti E.; Migeon H.-N.; Aucouturier M.; Émission ionique et secondaire SIMS, principe et appareillage, *Techniques de l'Ingénieur*; **1998**; P 2 618
17. ION TOF; <http://www.ion-tof.com>
18. Data Physics; <http://www.dataphysics.com/>
19. Rivoal J.-C.; Frégnigny C.; Microscope à Force Atomique (AFM), *Techniques de l'Ingénieur*; **2005**; R 1 394
20. Husseman M.; Malmstrom E. E.; McNamara M.; Mate M.; Mecerreyes D.; Benoit D. G.; Hedrick J. L.; Mansky P.; Huang E.; Russell T. P.; Hawker C. J.; *Macromolecules*; **1999**, 32, 1424-1431
21. Malvern Instruments; <http://www.malvern.com/>

ANNEXES

ANNEXE I

(Chapitre I : Étude bibliographique)

DE LA PHYSISORPTION A LA CHIMISORPTION

I. DEPOSITION PAR VAPEUR (PVD / CVD)

Le dépôt physique/chimique en phase vapeur (PVD/CVD pour *Physical/chemical vapor deposition*) est une méthode de dépôt sous vide de films minces, à partir de précurseurs gazeux^{1,2}. La déposition par vapeur est souvent utilisée dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces inorganiques (céramiques, carbures de silicium, nitrures, du carbone diamant, nanotubes de carbone, métaux), mais peuvent aussi être appliqués aux petites molécules organiques, par exemple, dans la fabrication de transistors à films fins organiques, diodes luminescentes organiques et les cellules photovoltaïques organiques.

Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Des conditions légères (basse pression, flash chauffage) sont généralement choisies pour éviter la dégradation thermique des molécules organiques pendant la vaporisation et conserver les propriétés moléculaires dans le film final. Par conséquent, seules des interactions faibles peuvent être créées entre le film moléculaire et le substrat. Cette technique est ainsi limitée aux revêtements organiques qui ne sont pas sujets à des contraintes thermiques ou mécaniques. Dans certains cas, les fortes températures de dépôt engendrent des contraintes résiduelles importantes pendant la phase de refroidissement qui dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche à déposer, et peuvent avoir un impact sur la qualité du film et ses performances en service.

II. LA CENTRIFUGATION (OU SPIN COATING)

En raison de sa simplicité et de sa rapidité de mise en œuvre, le procédé par centrifugation ou *spin coating* en anglais est la technique la plus largement utilisée pour les revêtements organiques basées sur les solutions de polymère dont voici quelques exemples d'applications industrielles : les résines photosensibles utilisées en lithographie dans l'industrie microélectronique, les revêtements anti-réflexion pour écrans plats et tubes de télévision et les disques compacts.

Le principe est illustré Figure 161. Un volume donné d'une solution concentrée en polymère, base du futur film, est déposé sur la surface du substrat lui-même placé sur un plateau tournant à vitesse

élevée. La force centrifuge étale la goutte uniformément sur la surface lorsque la rotation est activée. Bien que la phase d'étalement soit terminée après quelques secondes, la rotation est encore entretenue afin d'assurer l'éjection du solvant aux extrémités du support et d'atteindre ainsi l'épaisseur désirée. Cette phase dure quelques dizaines de secondes. Le solvant utilisé est généralement volatil et participe à la formation du film par son évaporation.



Figure 161 – Principe du procédé de centrifugation, *spin coating*

Une fois la rotation terminée, un film est obtenu dont les caractéristiques dépendent :

- de la vitesse de rotation ;
- de la viscosité de la solution qui dépend de sa concentration et du choix du solvant ;
- de la volatilité du solvant.
- de l'état de surface du substrat

Il faut noter que la quantité de solution apportée sur le substrat au départ du procédé n'a que peu ou pas d'influence sur l'épaisseur du film formé.

La gamme d'épaisseurs obtenues est généralement de 1 à 200 μm , mais des films plus fins peuvent être produits avec des solutions diluées et des vitesses de rotation élevées. L'homogénéité des films spin coatés dépend fortement de la qualité de la solution d'origine et la combinaison choisie de solvants, la vitesse de rotation et l'atmosphère. Le *spin coating* est idéal pour des revêtements organiques temporaires (comme c'est le cas dans les résines lithographiques) puisque le film organique est seulement physisorbé sur le substrat et peut être éliminé lorsque le substrat est immergé dans un bon solvant du polymère.

III. ÉLECTRODEPOSITION ET ELECTROPOLYMERISATION

III.1. Électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode connue depuis des siècles, qui permet de déposer une couche métallique sur une surface conductrice. Aussi appelée galvanoplastie, il s'agit d'un procédé permettant

d'appliquer au moyen d'un courant électrique continu, un dépôt métallique, à la surface d'un objet, le métal étant initialement sous forme de cations en solution dans un solvant (en général l'eau). C'est actuellement la méthode la plus largement utilisée pour le revêtement de surfaces dans l'industrie automobile, pétrochimique, aérospatiale, l'électronique (planches de circuit imprimé, vias et interconnexions de cuivre) et de nombreuses applications esthétiques.

III.2. Électropolymérisation de polymères conducteurs

L'électropolymérisation des polymères conducteurs présente certains avantages spécifiques : rapidité, simplicité, absence de catalyseur, dépôt direct du polymère conducteur à la surface de l'électrode, contrôle de l'épaisseur du film par la charge déposée et possibilité de caractériser *in situ* la croissance du film par des techniques électrochimiques ou spectroscopiques.

Les polymères conducteurs se caractérisent par un système d'électrons π étendu sur un grand nombre de carbones sp^2 . Parmi les polymères conducteurs constitués de motifs aromatiques comme le benzène³ ou le pyrrole^{4,5}, le polythiophène⁶ et ses dérivés sont, de loin, les plus étudiés en raison de leur stabilité⁷, conductivité élevée⁸, versatilité structurale⁶ et possibilité d'être synthétisé par voie électrochimique.

L'électropolymérisation du thiophène procède par le couplage du radical cation produit à l'anode lorsqu'un potentiel égal ou supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué⁹. La première étape électrochimique consiste en l'oxydation du monomère en radical cation. Le couplage de deux radicaux conduit au dihydrodimère dication qui, après perte de deux protons et réaromatization conduit au dimère neutre. La réaromatization est la force motrice de l'étape chimique. Le dimère, plus facilement oxydable que le monomère, est immédiatement converti en cation radical et la polymérisation se poursuit par une succession d'étapes électrochimiques et chimiques.

La recherche sur les polymères conducteurs a été et demeure largement motivée par leurs nombreuses applications technologiques potentielles^{6,10}. En effet, les propriétés semi-conductrices des polymères conjugués ont donné lieu à la réalisation de composants électroniques tels que les cellules photovoltaïques¹¹⁻¹³ ou des transistors à effet de champ^{14,15}.

III.3. Électropolymérisation cathodique

Il existe également une autre façon de déposer des revêtements organiques polymères sur une surface métallique. Il s'agit de l'électropolymérisation cathodique. La technique consiste à ajouter dans le milieu aqueux acide (H_2SO_4), en plus du monomère, un amorceur de polymérisation radicalaire de type persulfate. A l'origine, la plupart des électropolymérisations cathodiques étaient menées dans l'acide sulfurique sans ajouter d'amorceur de polymérisation radicalaire¹⁶. Dans ce cas, les auteurs

expliquent que la polymérisation est amorcée par les radicaux hydrogènes issus de la réduction des protons¹⁷. Plus tard, des persulfates ont été ajoutés dans le milieu acide comme amorceurs de polymérisation radicalaire¹⁸⁻²⁰. De Giglio et *al.* ont ainsi déposé des films de PAA sur des implants de titane afin d'en améliorer la biocompatibilité²¹. Les mêmes auteurs ont également synthétisé des films de PMMA pour des applications de protection contre la corrosion²². Dans tous les cas, la polymérisation a lieu en solution et le film se dépose lorsque la limite de solubilité des oligomères est atteinte.

Le principal inconvénient repose sur la faible adhésion du film polymère uniquement déposé sur l'électrode, contrairement à l'électrodeposition cathodique.

IV. FILMS MULTICOUCHES (OU LAYER-BY-LAYER)

Le dépôt couche par couche (ou *LbL* pour *layer-by-layer*) a été découvert par Gero Decher au début des années 90^{23,24}. Les raisons du succès de ce procédé sont sa facilité de mise en œuvre et le fait qu'il permette de réaliser un film en utilisant des couples polymères ayant la propriété de former des complexes grâce à des interactions de type électrostatique (cas des polyélectrolytes), hydrogène ou encore hydrophobe. Le potentiel d'application de ces films est immense, avec à ce jour des réalisations dans le domaine des photodiodes électroluminescentes²⁵⁻²⁹ et des biomatériaux³⁰⁻³².

Le principe de construction couche par couche repose sur l'adsorption alternée de deux espèces chimiques qui portent des fonctions en grand nombre et complémentaires. La tenue du film est alors assurée par cette complémentarité. Le cas le plus courant est celui des multicouches de polyélectrolytes pour lesquels la cohésion résulte d'interactions électrostatiques. La Figure 162 représente schématiquement le processus de dépôts alternés de polyanions et de polycations sur une surface chargée. La force motrice de la croissance repose sur l'existence d'un phénomène de surcompensation des charges présentes à la surface du film après chaque adsorption due à la nature polymère (chaines) des composés adsorbés³³. Les films obtenus sont appelés films multicouches de polyélectrolytes.

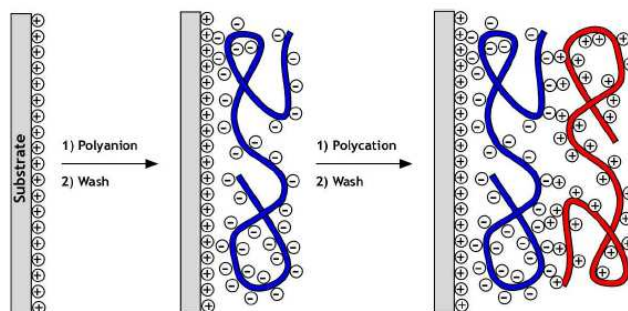


Figure 162 – Principe de construction de films multicouches de polyélectrolytes

Le procédé le plus répandu pour la construction de films multicouches est le trempage ou « *dipping* » en anglais. La construction des films est assurée par le simple trempage alterné du substrat dans des béchers contenant les différentes solutions. Le substrat est alors immergé successivement dans des bains contenant soit les solutions de polyélectrolytes soit les solutions de rinçage (cf Figure 163)

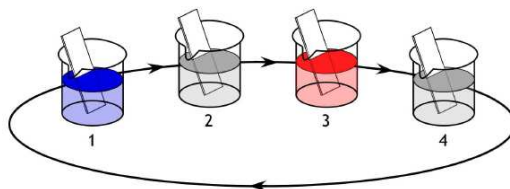


Figure 163 – Représentation de la méthode par trempage (*dipping*). 1 : solution de polyanion ; 2 : bain de rinçage ; 3 : solution de polycations ; 4 : bain de rinçage

Les propriétés du film obtenu dépendent du temps de trempage, des concentrations des solutions, du pH, de la force ionique et de la température. Il est à noter que ces films étant fortement interpénétrés d'une couche à l'autre, ils présentent une très bonne tenue mécanique d'ensemble qui autorise notamment la formation de films autosupportés par dissolution sélective du substrat³⁴.

Plus que les films multicouches, deux techniques majeures de modification de surface ont généré de très nombreux travaux qui couvrent un large spectre d'applications allant de l'optoélectronique aux biotechnologies en passant par l'électronique moléculaire. La formation des films de Langmuir-Blodgett constitue la plus ancienne technique permettant de produire des assemblages moléculaires organisés sur des surfaces. Plus tard, sont arrivées les monocouches auto-assemblées ou *SAM* (*Self Assembled Monolayer*), assemblages moléculaires formés spontanément sur des substrats appropriés par immersion de ces substrats dans une solution organique de molécules spécifiques. Les principes inhérents à ces deux approches sont décrits dans les paragraphes suivants.

V. FILMS DE LANGMUIR-BLODGETT

La première étude de dépôt de films organiques fins a été proposée par Irving Langmuir et Katharine Blodgett en 1934 qui furent les pionniers de la fonctionnalisation de surface par des monocouches organiques^{35,36}. La formation de films de Langmuir-Blodgett constitue une technique qui permet de produire des assemblages moléculaires organisés sur des surfaces et plus exactement, des films uniformes avec des épaisseurs contrôlées et une orientation moléculaire bien définie. Depuis leur découverte il y a 75 ans, la technique de Langmuir-Blodgett a reçu une attention particulière pour préparer des films fonctionnels ultra minces³⁷. A l'origine, Langmuir et Blodgett déposèrent des acides gras, molécules amphiphiles, à la surface de l'eau³⁵ et parvinrent à transférer la monocouche d'acide

gras, organisée en surface de l'eau selon les affinités des groupements hydrophiles et hydrophobes avec l'eau, en trempant une plaque solide dans la solution. Ensuite, la technique a pu être étendue à d'autres molécules amphiphiles comme les tensioactifs puisque tout le principe de cette technique repose sur le caractère amphiphile (structure comprenant une partie hydrophile et une autre hydrophobe) des molécules utilisées.

Les solutions sont préparées dans des solvants organiques relativement volatils puis déposées goutte à goutte sur la surface de l'eau. Une fois dans l'eau, ces molécules amphiphiles s'orientent à l'interface eau/air afin de minimiser l'énergie interfaciale totale du système eau/amphiphiles/air. A l'aide d'une barrière amovible en téflon, il est alors possible de comprimer latéralement cette monocouche (cf Figure 164). De cette façon et du fait de l'existence d'interactions de *Van Der Waals* entre les chaînes alkyles parallèlement disposées, on obtient une organisation verticale et ordonnée des molécules. Cette configuration est également favorisée par le comportement des groupements hydrophiles (et hydrophobes) des chaînes qui tendent à interagir avec des groupements voisins de même nature chimique. On obtient ainsi formation d'un film dense et bien ordonné, appelé film de Langmuir.

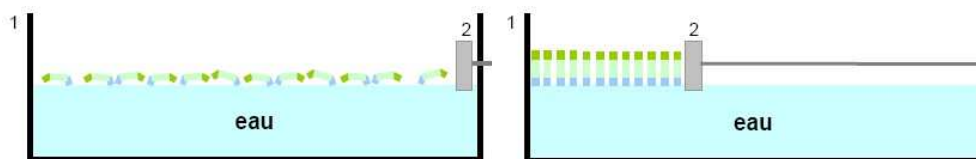


Figure 164 – Film de Langmuir à l'interface eau/air dans une cuve en téflon (1). Film peu dense et désordonné (gauche). Compression à l'aide de la barrière mobile (2), organisation des molécules dans un ordre bien défini entraînant la formation d'un film dense et ordonné (droite)

Après cette étape de mise en œuvre à la surface eau/air, la monocouche est transférable sur support solide pour former *in fine* le véritable film de Langmuir-Blodgett sur un substrat. On peut à cet effet utiliser la méthode de transfert vertical développé par Langmuir et Blodgett. Lorsqu'un substrat passe à l'interface eau/air, la monocouche peut être transférée lors de l'immersion ou de l'émersion. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe du substrat utilisé lors du transfert, trois types de structures peuvent alors être obtenues par cette méthode. Si le substrat est hydrophile (verre, wafers de silicium, surface d'alumine), la monocouche sera transférée lors du retrait avec les têtes polaires au contact de la surface, afin de minimiser l'énergie libre du système. Dans le cas d'une surface hydrophobe, nous aurons le transfert lors de l'immersion avec les queues aliphatiques au contact de l'interface. En utilisant les deux effets précédents, on parvient à fabriquer des multicouches par des cycles d'immersion / émersion successifs (cf Figure 165).

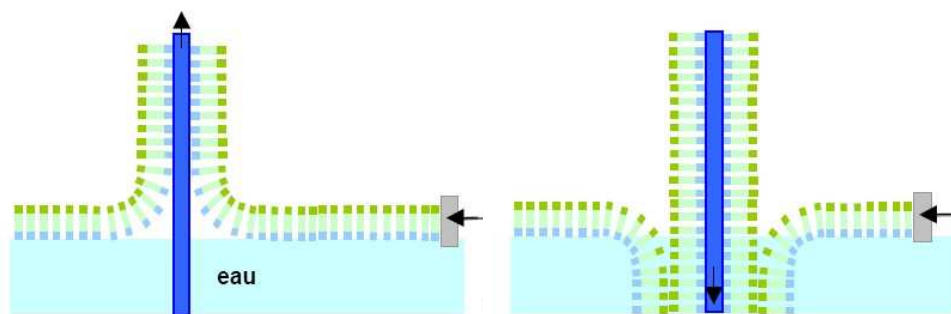


Figure 165 – Formation des films de Langmuir-Blodgett sur un substrat hydrophile. Transfert de la monocouche par émerision (gauche), transfert d’une seconde couche par-dessus la première par immersion du même substrat

L’inconvénient majeur de ces films organiques (tensioactifs, lipides, molécules amphiphiles) est lié à leur faible tenue mécanique et thermique. De plus, ils peuvent facilement être dissous dans des solvants organiques usuels.

VI. L’AUTO-ASSEMBLAGE OU MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES (OU SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS)

Comme nous venons de le mentionner l’inconvénient majeur des films de Langmuir-Blodgett réside dans leur fragilité liée aux faibles interactions physiques sur lesquelles ils sont basés. De ce fait, ces films résistent difficilement aux agressions extérieures (contact, température, solvant). Pour pallier ce problème, il existe depuis une quinzaine d’années, une méthode de préparation de films fins organisés : les monocouches auto-assemblées ou *SAMs*^{37,38} dont le procédé de fabrication est largement simplifié par rapport au film de Langmuir-Blodgett. En effet, au contraire des films de Langmuir Blodgett obtenus par un procédé mécanique, les *SAMs* sont des assemblages moléculaires qui se forment spontanément sur des substrats appropriés par immersion de ces substrats dans une solution organique diluée contenant les précurseurs moléculaires. Ces molécules possèdent une structure caractéristique qui conduit à une orientation moléculaire des films. Elles sont généralement constituées d’un groupement de surface (ou groupement terminal), un groupement de tête réactif, capable d’interaction spécifique avec le substrat, tous deux reliés par une chaîne alkyle (ou squelette moléculaire) (cf Figure 166).

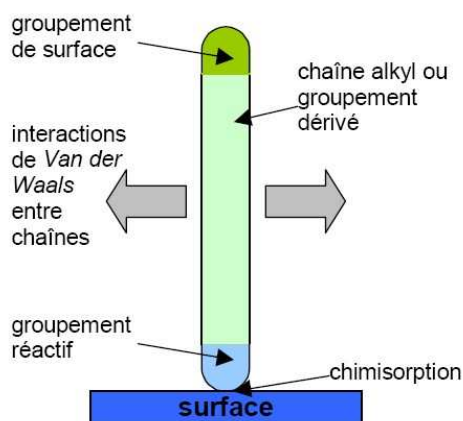


Figure 166 – Représentation schématique de la structure des molécules d'une SAM

Il existe plusieurs types de SAMs liés à la réactivité chimique spécifique du couple tête réactive/surface³⁹. Les SAMs les plus couramment étudiées sont : les alcanethiols (R-SH) ou dialkylsulfures (R-S-R) ou dialkyldisulfures (R-S-S-R) sur or (Au)⁴⁰ ; les organosilanes sur surfaces oxydées (SiO₂ sur Si, verre, etc...)⁴¹ ; et les alcènes sur silicium⁴².

Dans tous les cas (alcanethiols sur or ou alkylsilanes sur silice), la formation du film repose sur une réaction chimique spécifique entre une partie du précurseur et certains sites « récepteurs » de la surface. Si l'étape d'adsorption est très rapide, la formation de domaines moléculaires ordonnés (auto-assemblage) est un processus beaucoup plus lent qui résulte d'un équilibre délicat entre les interactions substrat/molécule et les interactions intermoléculaires. Le suivi de l'auto-assemblage par des mesures de mouillage a montré que les thiols à longues chaînes (C18) ont tendance à former une structure stable et organisée. En effet, les interactions de *Van der Waals* entre molécules chimisorbées avoisinantes mènent généralement à un ordre à longue distance dans la première monocouche (cf Figure 167). On obtient ainsi des films organisés d'une épaisseur de l'ordre de la monocouche moléculaire (moins de 10 nm).

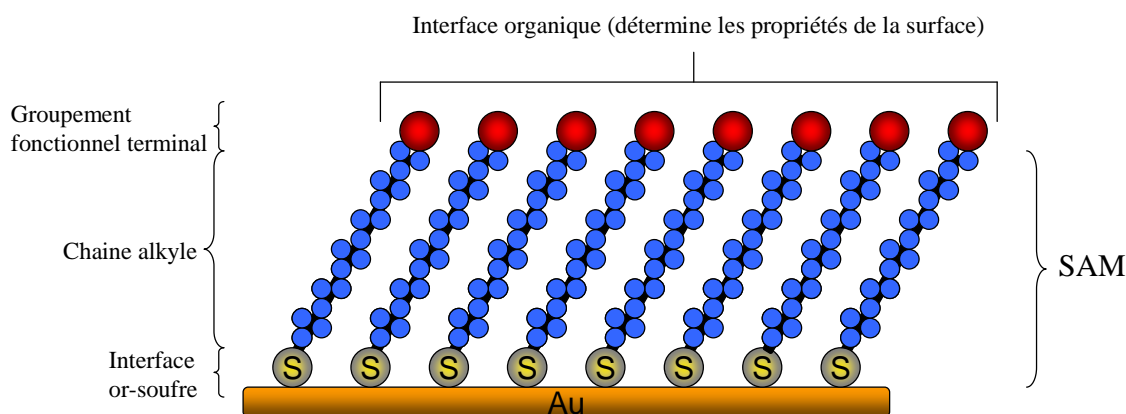


Figure 167 – Structure d'une monocouche auto-assemblée d'alcanethiols

En résumé, l'auto-assemblage est une technique très attractive pour former des revêtements organiques. En effet, elle combine des procédés de faible coût, critère essentiel pour les industries, des conditions douces qui évite la dégradation des molécules déposées ; et enfin la formation spontanée de réelles liaisons chimiques entre les molécules et les substrats. Des revêtements très stables sont obtenus avec les silanes sur oxydes et les alcènes sur silicium. En revanche, les métaux nobles avec des molécules contenant un thiol donne des liaisons faibles qui peuvent facilement être cassées sous des conditions rudes (température élevée, potentiel oxydant ou réducteur, solvants, ultrasons, etc...).

RÉFÉRENCES

1. Powell C. F.; Oxley J. H.; Blocher Jr J. M.; *Vapor Deposition*; Wiley: New York, **1966**
2. Mahan J. E.; *Physical Vapor Deposition of Thin Films*: New York, **2000**
3. Kovacic P.; Jones M. B.; *Chem. Rev.*; **1987**, *87*, 357-379
4. Diaz A. F.; Lacroix J. C.; *New J. Chem.*; **1988**, *12*, 171-180
5. Diaz A. F.; Kanazawa K. K.; Gardini G. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1979**, 635-636
6. Roncali J.; *Chem. Rev.*; **1992**, *92*, 711-738
7. Tourillon G.; Garnier F.; *J. Phys. Chem.*; **1983**, *87*, 2289-2292
8. Roncali J.; Yassar A.; Garnier F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1988**, 581-582
9. Genies E. M.; Bidan G.; Diaz A. F.; *J. Electroanal. Chem.*; **1983**, *149*, 101-113
10. Jonas F.; Morrison J. T.; *Synth. Met.*; **1997**, *85*, 1397-1398
11. Glenis S.; Tourillon G.; Garnier F.; *Thin Solid Films*; **1984**, *122*, 9-17
12. Glenis S.; Horowitz G.; Tourillon G.; Garnier F.; *Thin Solid Films*; **1984**, *111*, 93-103
13. Glenis S.; Tourillon G.; Garnier F.; *Thin Solid Films*; **1986**, *139*, 221-231
14. Koezuka H.; Tsumura A.; Ando T.; *Synth. Met.*; **1987**, *18*, 699-704
15. Garnier F.; Horowitz G.; Peng X. H.; Fichou D.; *Adv. Mater.*; **1990**, *2*, 592-594
16. MacCallum J. R.; MacKerron D. H.; *Eur. Polym. J.*; **1982**, *18*, 717-724
17. Lee C. S.; Bell J. P.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1995**, *57*, 931-938
18. Cram S. L.; Spinks G. M.; Wallace G. G.; Brown H. R.; *Electrochim. Acta*; **2002**, *47*, 1935-1948
19. Cram S. L.; Spinks G. M.; Wallace G. G.; Brown H. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **2003**, *87*, 765-773
20. Cram S. L.; Spinks G. M.; Wallace G. G.; Brown H. R.; *J. Adhes. Sci. Technol.*; **2003**, *17*, 1403-1423
21. Giglio E. D.; Cometa S.; Cioffi N.; Torsi L.; Sabbatini L.; *Anal. Bioanal. Chem.*; **2007**, 389, 2055-2063
22. Giglio E. D.; Cometa S.; Sabbatini L.; Azambonin P. G.; Spoto G.; *Anal. Bioanal. Chem.*; **2005**, *381*, 626-633
23. Decher G.; *Science*; **1997**, *277*, 1232-1237
24. Decher G.; Hong J. D.; Schmitt J.; *Thin Solid Films*; **1992**, *210*, 831-835
25. Fou A. C.; Onitsuka O.; Ferreira M.; Rubner M. F.; Hsieh B. R.; *J. Appl. Phys.*; **1996**, *79*, 7501-7509
26. Gao M. Y.; Lesser C.; Kirstein S.; Mohwald H.; Rogach A. L.; Weller H.; *J. Appl. Phys.*; **2000**, *87*, 2297-2302
27. Ho P. K. H.; Kim J. S.; Burroughes J. H.; Becker H.; Li S. F. Y.; Brown T. M.; Cacialli F.; Friend R. H.; *Nature*; **2000**, *404*, 481-484
28. Hong H. P.; Davidov D.; Avny Y.; Chayet H.; Faraggi E. Z.; Neumann R.; *Adv. Mater.*; **1995**, *7*, 846-&

29. Onitsuka O.; Fou A. C.; Ferreira M.; Hsieh B. R.; Rubner M. F.; *J. Appl. Phys.*; **1996**, *80*, 4067-4071
30. Elbert D. L.; Herbert C. B.; Hubbell J. A.; *Langmuir*; **1999**, *15*, 5355-5362
31. Garza J. M.; Jessel N.; Ladam G.; Dupray V.; Muller S.; Stoltz J. F.; Schaaf P.; Voegel J. C.; Lavallo P.; *Langmuir*; **2005**, *21*, 12372-12377
32. Hwang J. J.; Jaeger K.; Hancock J.; Stupp S. I.; *J. Biomed. Mater. Res.*; **1999**, *47*, 504-515
33. Ladam G.; Schaad P.; Voegel J. C.; Schaaf P.; Decher G.; Cuisinier F.; *Langmuir*; **2000**, *16*, 1249-1255
34. Caruso F.; *Colloids and colloid assemblies*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**
35. Blodgett K. B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1934**, *56*, 495-495
36. Blodgett K. B.; Langmuir I.; *Phys. Rev.*; **1937**, *51*, 964-982
37. Ulman A.; *An Introduction of Ultra-thin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self Assembly*; Academic Press: Boston, **1991**
38. Ulman A.; *Chem. Rev.*; **1996**, *96*, 1533-1554
39. Love J. C.; Estroff L. A.; Kriebel J. K.; Nuzzo R. G.; Whitesides G. M.; *Chem. Rev.*; **2005**, *105*, 1103-1170
40. Poirier G. E.; Pylant E. D.; *Science*; **1996**, *272*, 1145-1148
41. Wasserman S. R.; Tao Y. T.; Whitesides G. M.; *Langmuir*; **1989**, *5*, 1074-1087
42. Linford M. R.; Fenter P.; Eisenberger P. M.; Chidsey C. E. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**, *117*, 3145-3155
43. Arnold R.; Terfort A.; Woll C.; *Langmuir*; **2001**, *17*, 4980-4989
44. Nuzzo R. G.; Fusco F. A.; Allara D. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1987**, *109*, 2358-2368
45. Nuzzo R. G.; Allara D. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1983**, *105*, 4481-4483
46. Kidoaki S.; Matsuda T.; *Langmuir*; **1999**, *15*, 7639-7646
47. Kim S. J.; Choi G. Y.; Ulman A.; Fleischer C.; *Langmuir*; **1997**, *13*, 6850-6856
48. Sellers H.; Ulman A.; Shnidman Y.; Eilers J. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**, *115*, 9389-9401
49. Folkers J. P.; Laibinis P. E.; Whitesides G. M.; *Langmuir*; **1992**, *8*, 1330-1341
50. Folkers J. P.; Laibinis P. E.; Whitesides G. M.; Deutch J.; *J. Phys. Chem.*; **1994**, *98*, 563-571
51. Stranick S. J.; Parikh A. N.; Tao Y. T.; Allara D. L.; Weiss P. S.; *J. Phys. Chem.*; **1994**, *98*, 7636-7646
52. Schonherr H.; Ringsdorf H.; Jaschke M.; Butt H. J.; Bamberg E.; Allinson H.; Evans S. D.; *Langmuir*; **1996**, *12*, 3898-3904
53. Bertilsson L.; Liedberg B.; *Langmuir*; **1993**, *9*, 141-149
54. Prime K. L.; Whitesides G. M.; *Science*; **1991**, *252*, 1164-1167
55. Sigal G. B.; Bamdad C.; Barberis A.; Strominger J.; Whitesides G. M.; *Anal. Chem.*; **1996**, *68*, 490-497
56. Bahr J. L.; Yang J.; Kosynkin D. V.; Bronikowski M. J.; Smalley R. E.; Tour J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**, *123*, 6536-6542
57. Bain C. D.; Whitesides G. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1988**, *110*, 5897-5898
58. Duchet J.; Chabert B.; Chapel J. P.; Gerard J. F.; Chovelon J. M.; JaffrezicRenault N.; *Langmuir*; **1997**, *13*, 2271-2278

-
59. Berggren K. K.; Bard A.; Wilbur J. L.; Gillaspay J. D.; Helg A. G.; McClelland J. J.; Rolston S. L.; Phillips W. D.; Prentiss M.; Whitesides G. M.; *Science*; **1995**, *269*, 1255-1257
 60. Sugimura H.; Nakagiri N.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**, *119*, 9226-9229
 61. Rondelez F.; Bezou P.; *Actualite Chimique*; **1999**, 4-8
 62. Faverolle F.; Attias A. J.; Bloch B.; Audebert P.; Andrieux C. P.; *Chem. Mater.*; **1998**, *10*, 740-752

ANNEXE II

(Chapitre III : Mise au point des conditions de synthèse)

I. DETERMINATION DES CONDITIONS DE PREPARATION DE LA MINIEMULSION

Pour obtenir une miniémulsion, l'émulsion de départ est soumise à une homogénéisation de forte énergie. Généralement, la technique la plus couramment utilisée pour les petits volumes est la sonde à ultrasons dont les conditions optimales de temps et de puissance sont déterminées par des mesures de diffusion de la lumière (DDL). Idéalement, le diamètre des particules de monomère doit être compris entre 50 et 500 nm^a. Nous avons donc mesuré ce diamètre par diffusion de la lumière pour plusieurs miniémulsions préparées à différentes puissances de cisaillement (20 %, 40 %, 60 %, 80 % et 100 %). Dans tous les essais, le temps sous ultrasons est limité à 10 minutes afin d'éviter un échauffement trop important du mélange pouvant engendrer une auto-polymérisation thermique du monomère distillé, dépourvu d'inhibiteur. Seules les puissances de cisaillement de 60 % et 80 % ont donné des distributions monodisperses de taille de gouttelettes dont les diamètres sont répertoriés dans le Tableau 68.

Tableau 68 – Mesure du diamètre moyen des gouttelettes de monomère de la miniémulsion initiale par diffusion de la lumière réalisée en présence de *n*-hexadécane pour différentes puissances de cisaillement à la sonde à US (10 minutes)

Puissance US*	Z-average (nm)		
	Mesure 1	Mesure 2	Diamètre moyen
60 %	200,1	199,1	199,6
80 %	192,7	182,8	187,8

* Puissance maximale délivrée de 130 W

Avec des résultats satisfaisants obtenus indifféremment à 60 % et 80 % de puissance, nous avons retenu les conditions de préparation de la miniémulsion suivantes : cisaillement à une puissance de 60 % pendant 10 minutes.

^a Landfester K.; Barrère M.; Polymérisation en miniémulsion; In *Les Latex Synthétiques*; J.-C. Daniel, D. Pichot, Eds.; TEC & DOC: Paris, 2006; p.833 - 864

II. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION

A partir d'une même miniémulsion, cinq échantillons de PBMA sont préparés par SEEP à différentes vitesses d'agitation (0 à 400 rpm) puis analysés par IR et XPS. Ainsi, nous avons vérifié que la variation de l'intensité de $\nu_{C=O}$, observée précédemment, est liée à la simple agitation du milieu réactionnel et non à la vitesse d'agitation.

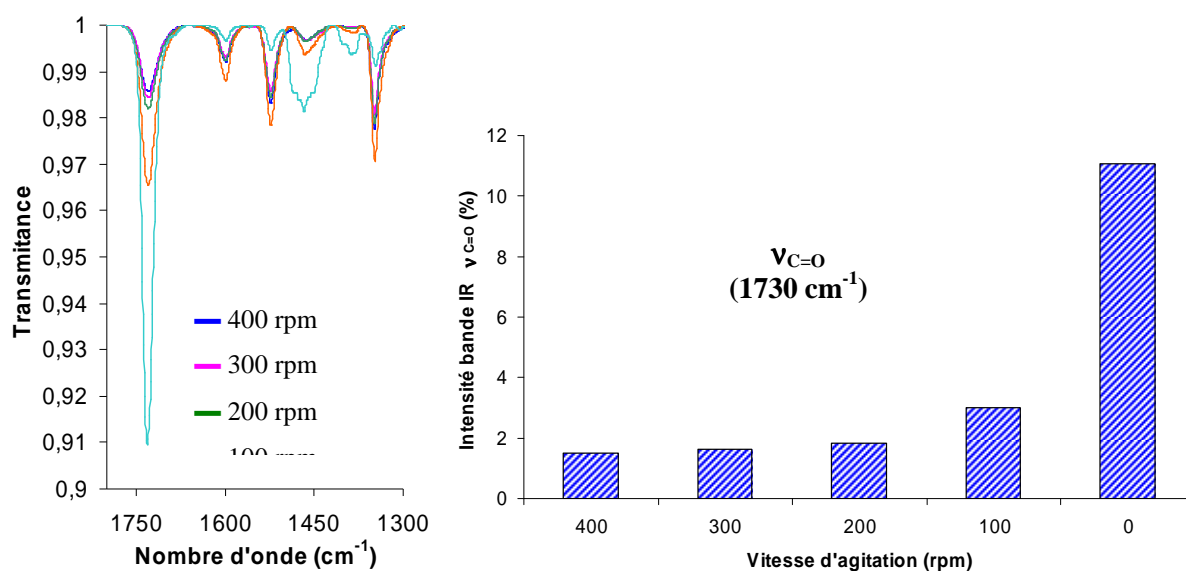


Figure 169 – Spectres IR de films de PBMA (gauche) et intensités de la bande IR $\nu_{C=O}$ (droite) obtenus pour différentes vitesses d'agitation

La Figure 169 regroupe les résultats de spectroscopie IR et le Tableau 69 rassemble les résultats électrochimiques et issus des analyses de spectroscopie IR et XPS.

Tableau 69 – Résultats électrochimique, IR et XPS de l'influence de la vitesse d'agitation (5 cycles / -1,0 V)

Vitesse d'agitation (rpm)	Courant à -1,0 V (mA)	Intensité IR $\nu_{C=O}$ (%)	DP (XPS)
400	0,5	1,52	2
300	0,35	1,63	2
200	0,5	1,82	2
100	0,55	2,98	2
0 (SA)	9,5	11,05	11

Les résultats, aussi bien électrochimique que des analyses spectroscopiques, révèlent que la vitesse d'agitation a peu d'influence voire aucune sur :

- Les valeurs du courant à -1,0 V à l'issue du 1^{er} cycle électrochimique ;
- Les valeurs de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$;
- Le DP calculé par XPS.

Plus que la vitesse d'agitation, le simple fait d'agiter (quelle que soit la vitesse d'agitation) ou non le mélange réactionnel engendre des variations importantes sur :

- les intensités du courant à -1,0 V à l'issue du 1^{er} cycle électrochimique ;
- les épaisseurs de films ;
- les intensités d'absorption des bandes IR $\nu_{C=O}$ (\nearrow) et ν_{NO_2} (\searrow) ;
- le nombre de motifs de répétition BMA incorporé dans les chaînes de PBMA greffés, autrement dit, la longueur des chaînes.

III. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE DU SEL DE NBD

III.1. Détermination du coefficient d'extinction molaire du NBD dans H₂O DI (pH 5,5)

Avant de commencer l'étude cinétique de la dégradation du NBD au cours du temps, il nous a fallu déterminer son coefficient d'extinction (ou d'absorption) molaire. Pour cela, une courbe d'étalonnage $A = f([NBD])$ est tracée, Figure 170, à partir des valeurs d'absorbance mesurées par spectroscopie UV, pour quatre solutions de NBD de différentes concentrations connues comprises entre 10^{-4} mol.L⁻¹ et 10^{-5} mol.L⁻¹.

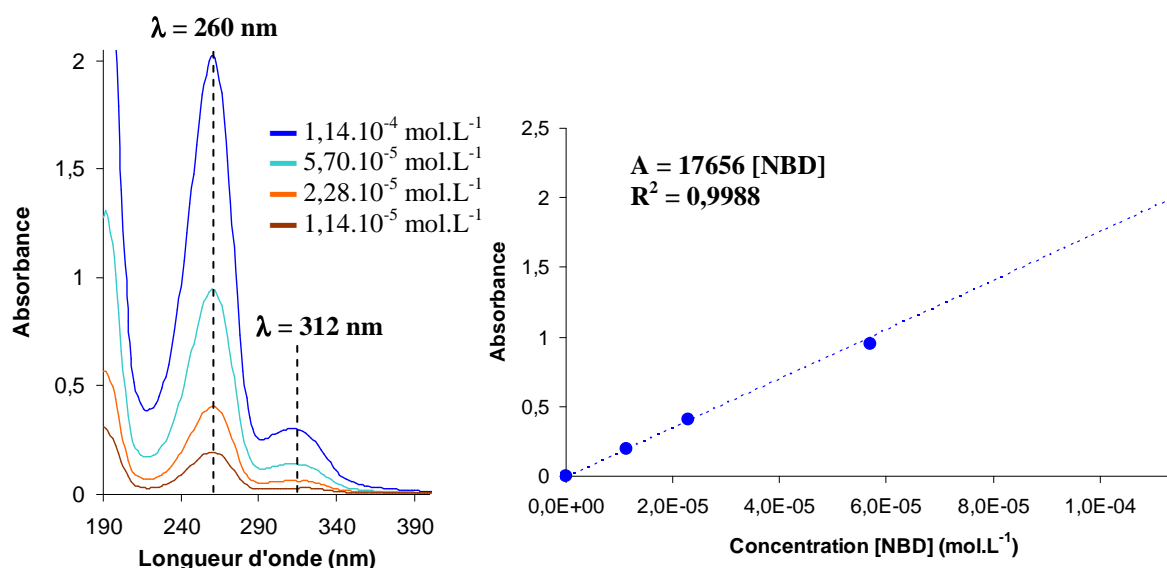


Figure 170 – Spectres d'absorption UV-vis de solutions de NBD dans H₂O DI à différentes concentrations (gauche) et courbe d'étalonnage du NBD dans l'eau DI (droite)

Comme démontré sur la figure 5, la loi de Beer-Lambert est bien suivie (aucun phénomène d'agrégation décelable dans cette gamme de concentration) et on obtient pour $\lambda = 260$ nm, $\epsilon_{260} = 17700$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans l'eau DI.

III.2. Détermination du coefficient d'extinction molaire du NBD dans H₂SO₄ 0,01 M (pH 1,65)

Le coefficient d'extinction molaire variant en fonction des conditions expérimentales (solvant, température et longueur d'onde), la valeur déterminée précédemment dans l'eau DI ne peut être appliquée ici. Le coefficient du NBD dans H₂SO₄ 0,01 M a donc également été déterminé à la température de 20°C pour la longueur d'onde de $\lambda = 260$ nm. En effet, le spectre UV du NBD dans H₂SO₄ (cf Figure 171) indique que celui-ci absorbe à des longueurs d'onde identiques à celles trouvées dans l'eau, à savoir, un maximum d'absorption à $\lambda = 260$ nm et un second maximum d'absorption à $\lambda = 312$ nm. Quel que soit le (pH 5,5 (H₂O DI) ou pH 1,65 (H₂SO₄ 0,01 M)), aucune différence n'est observée entre le spectre UV dans l'eau DI et celui dans H₂SO₄.

Pour déterminer le coefficient d'extinction molaire du NBD à 260 nm, à 20°C dans H₂SO₄ 0,01 M, quatre solutions de NBD (de concentrations comprises entre 10⁻⁴ et 10⁻⁵ mol.L⁻¹) sont préparées à partir d'une solution d'acide sulfurique diluée à 0,01 mol.L⁻¹ (soit pH = 1,65) afin de tracer la courbe d'étalonnage de la Figure 171.

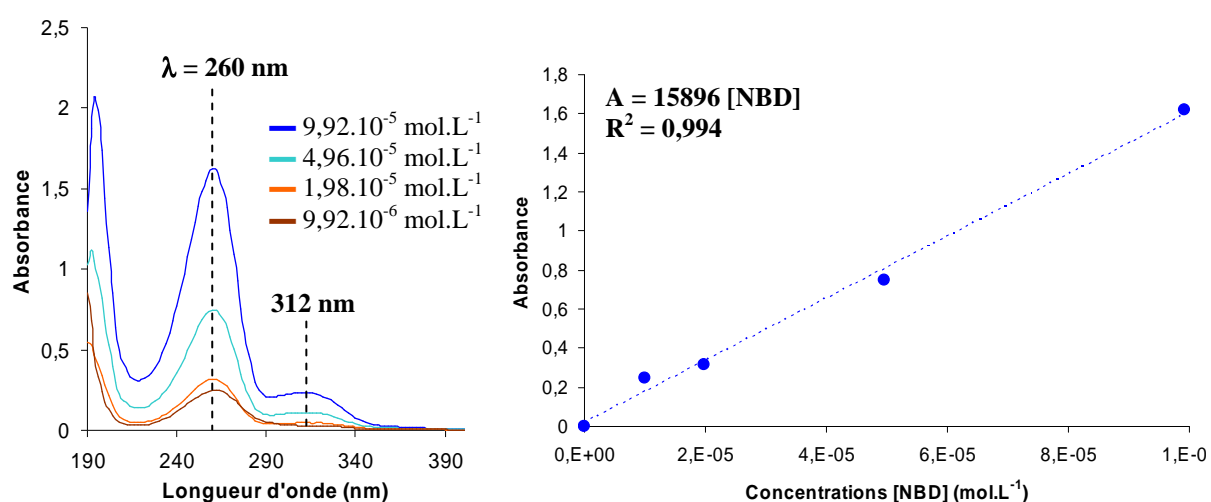


Figure 171 – Spectres d'absorption UV-vis de solutions de NBD dans l'acide sulfurique à différentes concentrations (gauche) et courbe d'étalonnage du NBD dans H₂SO₄ (droite)

ANNEXE III

(Chapitre V : Mécanisme de SEEP)

I. INFLUENCE DU POTENTIEL FINAL SUR LES INTENSITES IR $\nu_{C=O}$ D'UN FILM DE PBMA ET D'UN FILM DE PBA

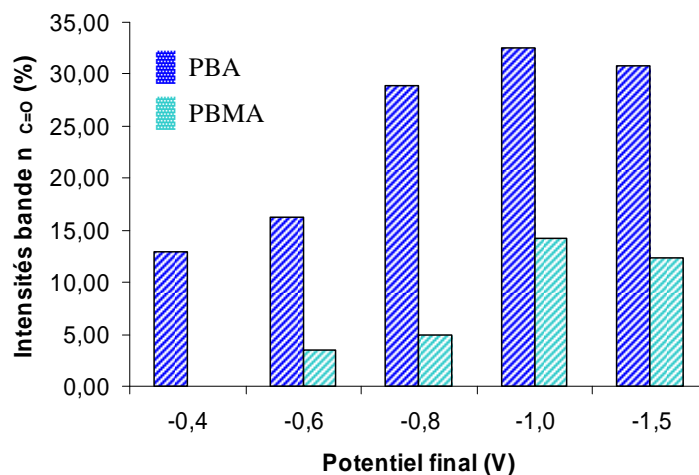


Figure 172 – Intensités de la bande $\nu_{C=O}$ d'un film de PBMA et d'un film de PBA à différents potentiels finaux (-0,4 V à -1,0 V)

II. INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES ELECTROCHIMIQUES SUR L'ÉPAISSEUR / L'INTENSITE DES BANDES IR DES FILMS DE PBMA

La conséquence directe de ce mécanisme est que l'épaisseur des films dépend du nombre de cycles voltampérométrique comme l'indique la Figure 173 qui retranscrit l'intensité de la bande d'absorption $\nu_{C=O}$ des films synthétisés en fonction du nombre de cycles appliqués.

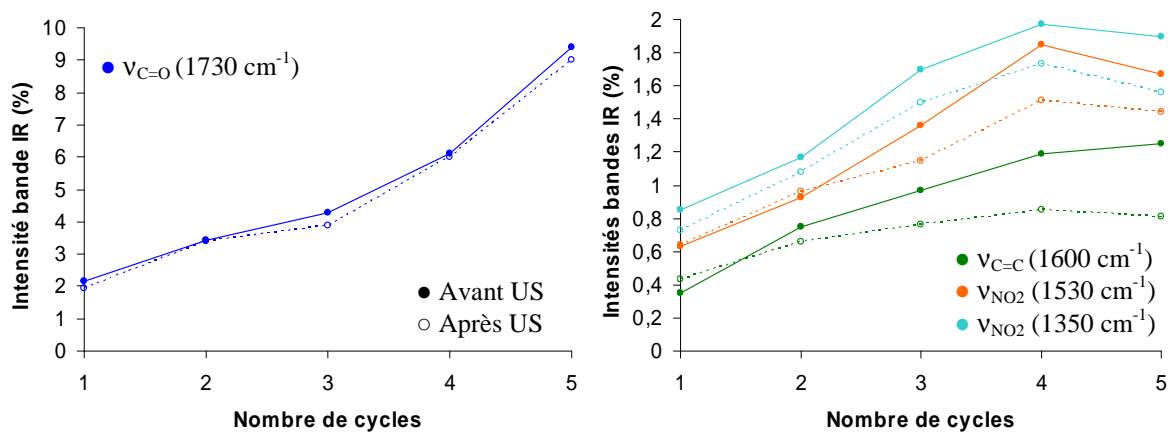


Figure 173 – Évolution de l'intensité de la bande IR $\nu_{C=O}$ (droite) et des bandes $\nu_{C=C}$ et $\nu_{NO_2} \times 2$ d'un film de PBMA en fonction du nombre de cycles électrochimiques

GREFFAGE DE FILMS ORGANIQUES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE ÉLECTRO-AMORCEE EN MILIEU AQUEUX DISPERSÉ

Découvert en 2006 au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (CEA Saclay), le procédé de *Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization* (SEEP) est une nouvelle technique électrochimique de greffage covalent de films polymères fins sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices à partir de solutions aqueuses, et ce, quelle que soit la solubilité du monomère dans l'eau. Son principe repose sur une polymérisation radicalaire électro-amorcée en milieu aqueux dispersé *via* la réduction de sels d'aryldiazonium. Sa mise en œuvre et le processus réactionnel impliqués résultent de la combinaison de trois techniques : l'électrogreffage cathodique, la réduction électrochimique des sels d'aryldiazonium en radicaux aryles et la polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé (émulsion ou miniémulsion). Ainsi, dans un système biphasique (miniémulsion), en présence d'un sel de diazonium, d'un monomère hydrophobe ((méth)acrylate) et d'un tensioactif (SDS), le procédé SEEP conduit, sous polarisation cathodique, en milieu acide (H_2SO_4), en quelques minutes et à température ambiante, à des films de polymère de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur solidement greffés au substrat.

L'objectif de ces trois années de travail a été d'optimiser les conditions et les paramètres de synthèse des films par SEEP afin de mieux contrôler l'épaisseur des films greffés, mais surtout de comprendre le mécanisme moléculaire réactionnel de construction de ces films polymères. Celui-ci procède selon les trois étapes classiquement rencontrées dans une polymérisation radicalaire en chaîne conventionnelle (amorçage, propagation et terminaison), à la différence près que les réactions de terminaison correspondent à l'étape de greffage des macroradicaux formés dans la phase continue et sont, en réalité, des réactions de transfert. La polymérisation est amorcée en phase aqueuse par les radicaux hydrogènes et aryles, respectivement issus de la réduction électrochimique des protons et des sels d'aryldiazonium. Parallèlement, les radicaux aryles forment une sous-couche d'accroche de polyaryle greffée sur le substrat selon un mécanisme déjà reporté dans la littérature. La propagation se poursuit dans la phase aqueuse jusqu'à un degré de polymérisation critique au-delà duquel les oligoradicaux réagissent avec les noyaux aromatiques des groupements aryles de la sous-couche (réaction de transfert au polymère). De ce mécanisme de type « *grafting to* », il résulte des films de structure mixte polyaryle / poly((méth)acrylate) / groupements aryles, spécifique aux films issus du procédé SEEP.

Mots clés : Électrogreffage, films polymères, sels de diazonium, miniémulsion, « *grafting to* ».

POLYMER FILMS GRAFTING BY ELECTROINITIATED RADICAL POLYMERIZATION IN AQUEOUS DISPERSED MEDIA

Developed in 2006 in the Laboratory of Surfaces and Interfaces Chemistry, the *Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization* process (SEEP) is a new electrografting technique leading to thin polymer films covalently grafted onto conductive or semi-conductive substrates from aqueous solutions without restrictions on water solubility of the monomer used. This process is based on an electroinitiated radical polymerization in aqueous dispersed media *via* aryldiazonium salts reduction. The SEEP process is a combination of three techniques : cathodic electrografting, electrochemical reduction of diazonium salt into aryl radicals and radical polymerization in aqueous dispersed media (emulsion or miniemulsion). Thus, in a biphasic system containing a diazonium salt, a hydrophobic monomer ((meth)acrylate) and a surfactant, this one-pot electrografting process, performed in acidic medium (H_2SO_4), at room temperature, in a few minutes, leads to a few nanometer thick polymer coatings strongly grafted to the substrate, under moderate cathodic current.

The aim of this three-year work was to optimize films synthesis parameters and conditions in order to improve and to achieve a better control of grafted film thickness. However, the main objective of this research was to understand the molecular mechanism involved in this process. It actually follows the three typical steps of a conventional radical polymerization : initiation, propagation and termination. Polymerization is initiated in the aqueous phase by hydrogen and aryl radicals respectively from protons and aryldiazonium salt electrochemical reduction. In parallel, aryl radicals form a polyaryl sub-layer covalently grafted to the substrate according to a well-known mechanism described in the literature. Propagation goes on in the aqueous phase and when a critical polymerization degree is reached, macroradicals are no longer soluble in water and react with aromatic rings of aryl groups belonging to the sub-layer. At last, the termination reactions correspond to transfer reactions leading to the grafting of the macroradical chains formed in bulk. From this "grafting to" technique, it results a polyaryl / poly((meth)acrylate) / aryl groups mixed structure film specific to the SEEP process.

Key words : Electrografting, polymer films, diazonium salt, miniemulsion, "grafting to".