



HAL
open science

Polymères électro-stimulables pour le contrôle des propriétés de surface

Vincent Sénéchal

► **To cite this version:**

Vincent Sénéchal. Polymères électro-stimulables pour le contrôle des propriétés de surface. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0756 . tel-01941710

HAL Id: tel-01941710

<https://theses.hal.science/tel-01941710>

Submitted on 2 Dec 2018

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : CHIMIE-PHYSIQUE

Par Vincent SÉNÉCHAL

**POLYMÈRES ELECTRO-STIMULABLES POUR LE
CONTRÔLE DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE**

Sous la direction de : Carlos Drummond

Soutenue le 27 Novembre 2017

Membres du jury :

Mme ZAKRI Cécile
Mme TRAN Yvette
M. BORISOV Oleg
M. BARET Jean-Christophe
M. RODRIGUEZ Juan

Professeur, Université de Bordeaux
Professeur, Université Pierre et Marie Curie
Directeur de recherche, CNRS
Professeur, Université de Bordeaux
Chargé de recherche, CSIC

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est le fruit de trois ans de recherche scientifique mais aussi d'une grande aventure humaine au sein du Centre de Recherche Paul Pascal. Au cours de ce projet, j'ai découvert de nombreuses personnes qui ont chacune apporter leur pierre à l'édifice, et ce de manières différentes. C'est pourquoi j'aimerais les remercier dans ces quelques pages.

Je remercie tout d'abord l'ensemble de mon jury de thèse d'avoir évalué mon travail et pour les différents échanges que nous avons eu pendant la soutenance. Merci à Yvette Tran et Oleg Borisov d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse et pour leurs rapports très fournis symbolisant leur fort engagement dans l'analyse de mes travaux. Merci aussi à Jean-Christophe Baret et à Juan Rodríguez-Hernández d'avoir examiné mon travail et à Cécile Zakri d'avoir présidé le jury.

Je remercie l'Université de Bordeaux de m'avoir permis d'accomplir cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Philippe Richetti et Cécile Zakri, directeurs successifs du CRPP, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'aimerais remercier très fortement mon directeur de thèse, Carlos Drummond, qui a été très présent pendant ces trois années. Carlos, avec toute sa bienveillance, a pris soin, de me former, tant au niveau des nombreuses techniques utilisées qu'au niveau de la réflexion scientifique. De plus, ses grandes qualités humaines et scientifiques ont rendu très agréable le fait de travailler ensemble. Je ne peux que recommander Carlos à des étudiants souhaitant réaliser une thèse.

Je remercie aussi tout le groupe M2SD pour leur accueil et plus particulièrement pour la bonne ambiance de travail qui règne dans ce groupe.

J'ai aussi eu la chance de travailler et d'être formé sur certaines techniques par des personnes très compétentes. Pour cela je remercie chaleureusement Hassan Saadaoui qui m'a formé sur la Microscopie à Force Atomique (AFM), technique que je ne connaissais pas avant de commencer cette thèse. J'ai beaucoup appris à ses côtés et nous avons toujours travaillé dans la bonne humeur, ce que j'ai beaucoup apprécié. Attention, pour travailler avec Hassan il est nécessaire de prévoir un budget chocolaines ! Merci aussi à Serge Ravaine qui m'a appris à bien utiliser la balance de Langmuir. Je remercie aussi chaleureusement Juan Rodríguez-Hernández qui a synthétisé la majorité des polymères que j'ai utilisé au cours de ma thèse. De plus c'était toujours très agréable de discuter avec Juan lors de nos quelques rencontres pendant ces trois ans. Merci aussi à Bernard Pouligny et Lionel Buisson avec qui nous avons essayé, pendant quelques semaines, de faire quelques expériences qui n'ont malheureusement jamais pu aboutir. Je remercie Joanna Giermanska pour son aide et nos discussions au quotidien qui étaient enrichissantes. Merci aussi à Ahmed Bentaleb, qui plusieurs fois à réparer

certaines de mes manip et avec qui c'est toujours un plaisir de discuter au quotidien et de boire un bon thé à la menthe. Merci à Laurence Navailles qui est la première personne à m'avoir accueilli au CRPP en stage de fin d'étude d'ingénieur et dont les idées m'ont aiguillé lors de la réalisation de ma présentation pour la soutenance de thèse. Enfin, et c'est très important, je remercie fortement Lucie Theillier qui a travaillé pendant six mois sur les expériences d'électro-mouillage et à qui je souhaite le meilleur dans sa vie professionnel.

Je tiens aussi à remercier tous les services du CRPP, Nathalie à l'accueil, Nadine à la bibliothèque, le service gestion, le service informatique, les membres de l'atelier mécanique, les gardiens ainsi que la direction et plus particulièrement Corinne et Caroline qui m'ont permis de travailler pendant trois ans dans un environnement agréable et dont l'aide m'a permis de perdre un minimum de temps pendant mon projet.

Il est maintenant temps de remercier tous les amis qui m'ont accompagné pendant cette thèse, et j'espère ne pas en oublier...

Je vais tout d'abord remercier les plus anciens qui sont parti avant moi du laboratoire. Je pense notamment à Kébo, Ricou (ou Ricouille ou Racailoux au choix), Alexis, Popo et Loulou, Mélo, Cécé, Christophe, Pierre, Jo', Kevinou... On a passé de supers bons moments tous ensemble ainsi que des soirées assez mémorables !

Je remercie aussi toute la communauté ENSCR qui a été de passage au CRPP comme Ricou, Mélo, Marie, Lucie, Cécile et plus récemment Maxime.

J'ai beaucoup aimé aussi les moments passés avec les différents stagiaires venus dans l'équipe M2SD : Cécile, Lucie, Margarida et Simon, qui est resté bien plus longtemps que les autres (presque le temps d'une thèse entière en fait).

Je remercie aussi Thamires qui a passé une année avec nous dans le cadre d'un échange avec le Brésil et à qui je souhaite le meilleur pour la suite. J'ai noué une très bonne amitié avec Thamires pendant cette année et j'espère que nous garderons contact par la suite ! Obrigado rainha !

J'aimerais aussi remercier mes amis qui ont commencé leur thèse en même temps que moi au CRPP et avec qui j'espère garder contact. Je pense à Bosi mais aussi à son mari Anthony. A quand la prochaine fois que je vous explose au bière-pong ? Bientôt à Lyon j'espère !

Je pense aussi à Rafael et Nathassia, mes amis brésiliens qui apportent leur sourire et leur chaleur au quotidien. Je pense que je n'oublierai jamais le rire de Nathassia !

Merci aussi à Antoine qui a été mon acolyte depuis le tout début de la thèse et à sa copine Valentine... Par contre Antoine, si tu veux garder contact, essaye d'améliorer ton niveau de blague s'il te plait !

En parlant de faible niveau de blague, je tiens à remercier Hélène et son chéri russe Artem (la remarque sur les blagues pourries ne te concerne pas Artem, je n'ai pas envie d'avoir le KGB aux fesses) avec qui j'ai passé d'excellents moments.

Merci aussi à Mayada avec qui je me suis très bien entendue, et à qui je souhaite beaucoup de réussite pour la fin de la thèse (Inch Allah tout va bien se passer pour toi !). Je remercie aussi Florian. Même s'il est arrivé bien plus tard, pour sa dernière année de thèse, on aurait pu croire qu'il était là avec nous depuis le début. D'ailleurs, même si nous n'avons pas eu de vacances d'été en 2017, j'ai vraiment apprécié mon mois d'Août 2017 avec toi, Hélène et Antoine au CRPP.

Pour le CRPP, il me reste à remercier ceux qui vont encore rester pour au moins une année supplémentaire (ah mais en fait tu en fais partie Rafael de ceux-là !). Je pense particulièrement à P-E mon cobureau. Ca va me manquer nos supers check et à nos gros délires (ah ah ah) !

Je pense aussi à Maxime que je remercie fortement pour avoir relu tout mon manuscrit, pour m'avoir plusieurs fois servi de taxi mais aussi pour les nombreux moments très sympas passés avec tout le monde ! Les pauses thés dans le bureau avec Rafael et Michael vont me manquer !

Je remercie aussi Mayte pour sa bonne humeur et pour ses cours d'espagnol. Je suis sûr que les mots très importants que tu m'as appris vont beaucoup me servir...

Merci à Julien même s'il n'a pas choisi de supporter le bon club de foot, je respecte son choix ! Bon courage à toi pour la fin de ta thèse, j'espère que ça se passera mieux que pour les girondins au foot !

Merci aussi à Michael avec qui j'ai passé de très bons moments et à qui je souhaite plein de bonheur avec sa femme et la toute nouvelle Charlotte, née presque le même jour que celui de ma soutenance !

Je remercie aussi Pierre, thésard de Carlos, pour les discussions que nous avons eu, et je te souhaite bon courage et plein de réussite pour tes derniers mois de thèse.

Enfin je remercie aussi M-C, Margot, Romain, Hervé, Aurélie, Elodie, Armand...pour les quelques moments passés ensemble et j'espère que vos fins de thèse se passeront très bien.

Je tiens à remercier toutes les personnes des différents labos avec qui j'ai joué au foot tous les Jeudi pendant plus de trois ans. Je remercie aussi mon équipe CTVVMB dont je n'expliquerai pas le nom afin que ce manuscrit puisse bien être publié. Je pense particulièrement à Jo', Gerbi, Loulou, Bastien, Said et Alex. J'espère qu'on gardera contact et qu'on aura l'occasion de faire d'autres Five dans les années à venir !

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu jouer à MPG pendant ces trois années. Je pense à Jo', Johann, Guillaume, Sylvain et Kévin pour une partie d'entre eux. Je pense aussi à J-B, Guigui et Hadri, des footix qui forcent un peu trop avec les débats sur Benzema et à bailler tout le temps.

Je remercie chaleureusement Mouna de m'avoir accompagné au quotidien pendant plus de deux ans de thèse. Je te souhaite le meilleur pour ton avenir et de toute façon, on gardera assurément contact.

Merci aussi à Nico, Bobby, ANL et Cloclo, de très bons amis de l'ENSCR. Merci Nico d'être venu me voir à Bordeaux même si tu ne t'en souviens plus ! Je remercie aussi fortement

JB, mon acolyte depuis l'ENSCR, avec qui je ne compte pas le nombre de délires que nous avons eu et que nous continuons d'avoir. Par contre, désolé, mais à quelques jours près je suis docteur avant toi !

Enfin, le plus important, j'aimerais remercier ma famille, sans qui je ne serais jamais arrivé en thèse. En effet, ma famille m'a beaucoup aidé à financer mes études et mes différents logements pendant que j'étudiais, et je leur en suis très reconnaissant. Vous m'avez aussi soutenu pendant la rédaction de la thèse avec des questions très utiles comme « Alors tu as rédigé combien de pages aujourd'hui ? ». Merci aussi pour toute l'organisation du pot de thèse et à ma sœur d'avoir pris de son temps de travail pour venir fêter tout ça avec nous.

Sommaire

Introduction	1
---------------------	----------

Chapitre I : Contexte des surfaces intelligentes à base de polymères et étude du comportement de surfaces de polyélectrolytes dans l'optique de la stimulation par un champ électrique

1.1 LES SURFACES INTELLIGENTES A BASE DE POLYMERES.....	5
1.1.1 SURFACES DE POLYMERES THERMO-SENSIBLES	7
1.1.2 SURFACES DE POLYMERES SENSIBLES AU PH ET A LA FORCE IONIQUE	9
1.1.3 SURFACES DE POLYMERES SENSIBLES AU SOLVANT.....	13
1.1.4 SURFACES DE POLYMERES PHOTOSENSIBLES.....	14
1.1.5 SURFACES DE POLYMERES SENSIBLES AUX CHAMPS MAGNETIQUES	15
1.1.6 SURFACES MULTI-SENSIBLES.....	17
1.2 APPLICATIONS DES SURFACES INTELLIGENTES A BASE DE POLYMERES.....	20
1.2.1 INTERFACES BIOLOGIQUES ET BIO-SEPARATION.....	20
1.2.2 MICRO/NANO-ACTIONNEURS ET CAPTEURS	23
1.2.3 L'ADMINISTRATION DE PRINCIPES ACTIFS.....	26
1.3 L'APPARITION DES SURFACES DE POLYMERES ELECTRO-STIMULABLES	27
1.3.1 EFFET DE LA TENSION SUR DES MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES (SAM)	27
1.3.2 EFFET DE LA TENSION SUR DES SURFACES DE POLYELECTROLYTES : ETUDES EXPERIMENTALES	29
1.4 THEORIE DES POLYELECTROLYTES GREFFES A L'INTERFACE	32
1.4.1 COMPORTEMENT DES POLYELECTROLYTES EN L'ABSENCE DE TENSION ELECTRIQUE.....	33
1.4.2 COMPORTEMENT DES POLYELECTROLYTES SOUMIS A UNE TENSION ELECTRIQUE.....	40

Chapitre II : Matériels et méthodes

2.1 MATERIEL	59
2.1.1 POLYSTYRENE (PS).....	59
2.1.2 COPOLYMERES	59
2.1.3 HOMOPOLYMERES	61
2.2 FABRICATION DES SURFACES.....	63
2.2.1. WAFER DE SILICIUM.....	63
2.2.2. FABRICATION DES SURFACES D'OR	63
2.2.3 SPIN-COATING DE FILMS DE POLYSTYRENE (PS).....	65
2.2.4 TRANSFERT DES MOLECULES DE PS-B-PAA ET PS-B-P2VP	67
2.2.5 ADSORPTION DES MOLECULES $(PAA_{47})_2S_2$ ET $(PDMAEMA)_2S_2$ SUR DES SURFACES D'OR	71
2.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES SURFACES	72
2.3.1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	72
2.3.2 SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS)	76
2.3.3 POTENTIEL ZETA	77

2.3.4 MICROBALANCE A QUARTZ AVEC DISSIPATION (QCM-D).....	83
2.3.5 ANGLE DE CONTACT ET ELECTRO-MOUILLAGES.....	89

Chapitre III : Etude de l'organisation moléculaire de films de Langmuir-Schaefer de copolymères diblocs amphiphiles de polystyrène-b-polymère ionique

3.1 FILMS DE COPOLYMERES A BLOC DE PS₃₆PAA₁₂₅.....	103
3.1.1 PS ₃₆ PAA ₁₂₅ A L'INTERFACE ENTRE L'EAU ET L'AIR : ISOTHERMES DE COMPRESSION.....	103
3.1.2 MORPHOLOGIE DES FILMS DE COPOLYMERES A BLOC DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	105
3.2 FILMS DE COPOLYMERES A BLOC DE PS₇₂P2VP₁₁₉.....	109
3.2.1 FILM DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ A L'INTERFACE EAU/AIR : ISOTHERMES DE COMPRESSION.....	109
3.2.2 ORGANISATION DES MOLECULES DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ : PH SUPERIEUR A 4 (0.1M NaCl).....	110
3.2.3 ORGANISATION DES MOLECULES DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ : EGAL A 2 (0.1M NaCl).....	113
3.2.4 ORGANISATION DES MOLECULES DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ : PH DE 2 ET EN ABSENCE DE SEL.....	118
3.2.5 FORMATION DES AGREGATS PERCES.....	120

Chapitre IV : Effet du pH et de la concentration en sel sur des films de polyélectrolytes faibles

4.1 ETUDE DE FILMS DE PS₃₆PAA₁₂₅ ET DE (PAA₄₇)₂S₂.....	127
4.1.1 VARIATION DE L'ÉPAISSEUR DE FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅ ET DE (PAA ₄₇) ₂ S ₂	127
4.1.2 POTENTIEL ZETA D'UN FILM DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	138
4.1.3 EFFET DU PH SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGES DE FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	139
4.2 ETUDE DES FILMS DE PS₇₂P2VP₁₁₉.....	141
4.2.1 EFFET DU PH SUR LA SOLVATATION DES CHAINES DE P2VP DU COPOLYMERES DIBLOC DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉	141
4.2.2 EFFET DU PH SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGES DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉	142
4.3 ETUDE DE FILMS DE (PDMAEMA₌₉₀)₂S₂.....	143

Chapitre V : Effet de l'application d'un champ électrique sur des chaînes de polyélectrolytes faibles greffées

5.1 REPONSE DE CHAINES DE (PAA₄₇)₂S₂ AUTO-ASSEMBLEES A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE .	150
5.1.1 REPONSE DU DISPOSITIF A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE.....	150
5.1.2 REPONSE DE FILMS DE (PAA ₄₇) ₂ S ₂ A LA STIMULATION PAR UN CHAMP ELECTRIQUE.....	151
5.2 PROPRIETES DE MOUILLAGES DE FILMS DE PS₃₆PAA₁₂₅ SOUMIS A UN CHAMP ELECTRIQUE.....	156
5.2.1 EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGES D'UN FILM DE PS.....	156
5.2.2 EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGES DE FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	157
5.3 INTERACTIONS POINTE D'AFM-SURFACE DE PS₃₆PAA₁₂₅ : CONSEQUENCES SUR L'ADHESION.....	165
5.3.1 RESUME DES INTERACTIONS POINTES D'AFM-SURFACE DE POLYELECTROLYTES.....	166
5.3.2 INTERACTION POINTE-SURFACE POUR UN FILM DE PS.....	168
5.3.3 INTERACTION POINTE-SURFACE POUR LES FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	170
5.3.4 VARIATION DE L'ADHESION ENTRE DES FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅ ET LA POINTE D'AFM.....	173
5.4 PROPRIETES DE MOUILLAGES DE FILMS DE PS₇₂P2VP₁₁₉ SOUMIS A UN CHAMP ELECTRIQUE.....	175

5.5 INTERACTIONS POINTE D'AFM-SURFACE DE PS₇₂P2VP₁₁₉ : CONSEQUENCES SUR L'ADHESION.....	177
5.5.1 INTERACTION POINTE-SURFACE POUR DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ : SYSTEME ATTRACTIF	178
5.5.3 VARIATION DE L'ADHESION ENTRE DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ ET LA POINTE D'AFM : SYSTEME ATTRACTIF	184
5.5.4 INTERACTION POINTE-SURFACE POUR DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ : SYSTEME REPULSIF.....	185
5.5.5 VARIATION DE L'ADHESION ENTRE DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ ET LA POINTE D'AFM : SYSTEME REPULSIF	187
5.6 REPOSE DE CHAINES DE HS-(P2VP)₂₄ A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	188
5.7 COMPARAISON DE L'EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR DES CHAINES DE PAA ET DE P2VP	189
5.8 REPOSE DE CHAINES DE (PDMAEMA₋₉₀)₂S₂ A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE.....	191
5.8.1 PH PROCHE DU PH DE TRANSITION (PH=7)	191
5.8.2 PH = 4.....	192
5.8.3 PH = 10.....	194
 Conclusion	 199

Introduction

Depuis le début du XX^{ème} siècle et le développement de la catalyse hétérogène, la science des surfaces, qui étudie les phénomènes physiques et chimiques qui se produisent à l'interface entre deux phases, est devenue un enjeu très important. En effet, dans un monde où les avancées technologiques sont de plus en plus rapides, la science des surfaces intervient dans des domaines nombreux et variés comme dans les domaines des matériaux biocompatibles, des composants micro-électroniques, de la pharmacutique, des textiles, de l'automobile, de la peinture, du bâtiment...

C'est dans ce contexte que s'est développé le concept des surfaces intelligentes. Les surfaces intelligentes sont des surfaces capables de modifier leurs propriétés lorsqu'elles sont stimulées ou lorsque leur environnement est modifié. L'originalité de ces surfaces est qu'elles peuvent modifier leurs propriétés, et ce, de façon réversible. On peut par exemple, avec une même surface, adsorber et désorber des cellules, avoir une surface à la fois mouillante ou non, adhésive ou non adhésive... Les polymères sont des molécules très utilisées pour la création de surfaces intelligentes du fait de leur diversité. En effet, ils peuvent posséder de nombreuses organisations différentes à l'interface et il est aussi possible de modifier facilement la longueur de leur chaîne ou encore les groupes fonctionnels présents sur les chaînes.

C'est dans ce contexte que cette thèse vient s'inscrire. Notre but est de créer des surfaces intelligentes de polymères sensibles à la stimulation par un champ électrique. L'avantage de la stimulation par un champ électrique est la réponse rapide de la surface stimulée contrairement à l'utilisation d'autres stimuli comme le changement de pH ou de la température qui mettent en jeu des temps de diffusion. De plus, l'application d'un champ électrique peut être contrôlée très précisément et de façon locale. Pour obtenir une réponse de la surface à un champ électrique, il est nécessaire de posséder des polymères chargés à la surface. C'est pourquoi nous avons utilisé des polyélectrolytes.

Cette thèse se décompose en plusieurs parties. La première partie consiste à énumérer les différents stimuli qui peuvent être appliqués à des surfaces intelligentes de polymères ainsi que les nombreuses applications de ces surfaces. Les surfaces de polyélectrolytes étant des systèmes très complexes, nous effectuerons une description du comportement des chaînes de polyélectrolytes greffés en surface en fonction de plusieurs paramètres comme la densité de greffage, la concentration en sel, le pH mais aussi la tension appliquée.

La seconde partie est une partie expérimentale : les différents polymères utilisés seront énumérés, la fabrication des surfaces sera expliquée et les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse seront renseignées.

La troisième partie expose les résultats de l'organisation des chaînes de polyélectrolytes à la surface, après un transfert des molécules de l'interface eau/air, à la surface, via la méthode de Schaefer. Nous verrons que les polyélectrolytes posséderont différentes organisations en fonction des conditions de pH et de sel dans la solution aqueuse avant le transfert.

La quatrième partie étudiera la réponse des chaînes de polyélectrolytes greffées à la variation du pH et de la concentration en sel en solution. Avant de stimuler les chaînes

de polyélectrolytes par un champ électrique, nous voulions nous assurer au préalable de leur sensibilité à la variation du pH et de la concentration en sel. Des études de changements de conformations des chaînes de polyélectrolytes et de mouillabilité de surfaces pour différents pH et différentes concentrations en sel seront menées.

Enfin, la cinquième et dernière partie présentera les résultats concernant la stimulation des chaînes de polyélectrolytes par un champ électrique. Nous verrons l'effet du signe de la tension appliquée sur le comportement des chaînes et nous essayerons d'utiliser cette différence de comportement des chaînes en fonction de la tension appliquée pour contrôler les propriétés de mouillage et d'adhésion de nos surfaces. Nous verrons dans cette partie qu'il est important de contrôler certains paramètres comme le pH, la concentration en sel et la densité de greffage des chaînes de polyélectrolytes pour contrôler efficacement les propriétés de surface.

Chapitre I

Contexte des surfaces intelligentes à base de polymères et étude du comportement de surfaces de polyélectrolytes dans l'optique de la stimulation par un champ électrique

Dans cette partie nous verrons que les polymères sont des molécules qui peuvent adopter plusieurs organisations différentes et qui peuvent être constituées de nombreuses fonctions chimiques. Cette variété leur permet d'être sensibles à plusieurs stimuli, chimiques ou physiques. C'est pourquoi la préparation de surfaces intelligentes à base de polymères est très étudiée. Nous montrerons ainsi quelques exemples de stimuli qui peuvent être appliqués à ces surfaces de polymères. Ces dernières ont aujourd'hui de multiples applications dans des domaines variés dont certaines seront énumérées dans ce chapitre. Nous nous intéresserons ensuite aux surfaces de polymères sensibles à l'application d'un champ électrique pour lesquelles quelques études expérimentales ont été faites ces dernières années. Enfin, nous verrons l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux comme le pH, la concentration en sel ou la densité de greffage sur le comportement des films de polyélectrolytes en l'absence et en présence d'un champ électrique appliqué.

Sommaire

1.1 LES SURFACES INTELLIGENTES A BASE DE POLYMERE	5
1.1.1 SURFACES DE POLYMERES SENSIBLES A LA MODIFICATION DE LA TEMPERATURE.....	7
1.1.2 SURFACES DE POLYMERES SENSIBLES A LA MODIFICATION DU pH ET DU TYPE DE SEL.....	9
1.1.2.1 <i>Modification du pH</i>	9
1.1.2.2 <i>Modification du type de sel</i>	12
1.1.3 SURFACES DE POLYMERES SENSIBLES A LA MODIFICATION DE SOLVANT	13
1.1.4 SURFACES DE POLYMERES PHOTOSENSIBLES.....	14
1.1.5 SURFACES DE POLYMERES SENSIBLES AUX CHAMPS MAGNETIQUES	15
1.1.6 SURFACES MULTI-SENSIBLES.....	17
1.1.6.1 <i>Surfaces sensibles aux variations de pH et de température</i>	17
1.1.6.2 <i>Autres surfaces multi-sensibles</i>	18
1.2 APPLICATIONS DES SURFACES INTELLIGENTES A BASE DE POLYMERES.....	20
1.2.1 INTERFACES BIOLOGIQUES ET BIO-SEPARATION.....	20
1.2.2 MICRO/NANO-ACTIONNEURS ET CAPTEURS.....	23
1.2.3 L'ADMINISTRATION DE PRINCIPES ACTIFS.....	26
1.3 L'APPARITION DES SURFACES DE POLYMERES ELECTRO-STIMULABLES	27
1.3.1 EFFET DE LA TENSION SUR DES MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLEES (SAM)	27
1.3.2 EFFET DE LA TENSION SUR DES SURFACES DE POLYELECTROLYTES : ETUDES EXPERIMENTALES	29
1.4 THEORIE DES POLYELECTROLYTES GREFFES A L'INTERFACE	32
1.4.1 COMPORTEMENT DES POLYELECTROLYTES EN L'ABSENCE DE TENSION ELECTRIQUE.....	33
1.4.1.1 <i>Rappel du comportement des polymères neutres</i>	33
1.4.1.2 <i>Comportement des polyélectrolytes en l'absence de sel</i>	34
1.4.1.3 <i>Comportement des polyélectrolytes avec l'ajout de sel monovalent (z=1)</i>	38
1.4.1.3.1 Cas des polyélectrolytes forts	38
1.4.1.3.2 Cas des polyélectrolytes faibles	39
1.4.2 COMPORTEMENT DES POLYELECTROLYTES SOUMIS A UNE TENSION ELECTRIQUE	40
1.4.2.1 <i>Solvatation des brosses de polyélectrolytes</i>	41
1.4.2.1.1 Effet de la densité de greffage.....	41
1.4.2.1.2 Effet de la concentration en sel	43
1.4.2.1.3 Effet de la fraction de charge des chaînes	44
1.4.2.2 <i>Collapse des brosses de polyélectrolytes</i>	45
BIBLIOGRAPHIE	48

1.1 Les surfaces intelligentes à base de polymère

La riche nature qui nous entoure possède de nombreux exemples de matériaux intelligents : matériaux qui vont modifier leurs propriétés lorsque leur environnement est modifié ou lorsqu'ils sont stimulés par un facteur extérieur. Tout d'abord dans le domaine végétal, un exemple fascinant est le cas de la plante carnivore la plus connue : la Dionée attrape-mouche (Figure 1.1). Cette plante est capable d'attraper ses proies (mouches, moustiques, moucherons...) avec une vitesse de réaction inférieure à la demi-seconde. Lorsque l'insecte touche un des poils situés à l'intérieur des lobes de la plante, un potentiel électrostatique est créé [1]. Si deux potentiels d'action (deux contacts insecte-poil) se succèdent en moins de 20 secondes, les lobes se referment sur la proie extrêmement rapidement [2, 3]. Cette action mécanique de fermeture des lobes est la conséquence de la croissance des cellules constituant les lobes. La croissance de ces cellules constituant les lobes serait elle-même due à une différence de pression osmotique (appelée pression de turgescence) entre l'intérieur et l'extérieur des cellules en réponse à la stimulation par le potentiel électrostatique [4].

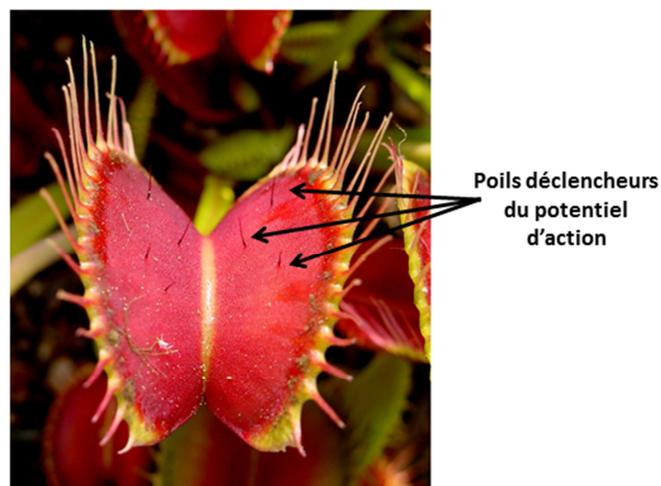


Figure 1.1 : Image d'une fleur de Dionée attrape-mouche [5]

Ce qui est certain avec cette plante est le fait qu'en modifiant son environnement (contact avec un insecte), on modifie ses propriétés (fermeture rapide des lobes). On peut donc la considérer comme un matériau intelligent. On peut aussi citer parmi ces matériaux intelligents les feuilles de *Mimosa pudica* qui se replient au moindre choc, les *Hélianthes* dont les fleurs se dirigent vers le soleil (la lumière) ou encore les *Codariocalyx motorius* ou « plantes qui dansent » dont les feuilles peuvent être mises en rotation.

On peut aussi retrouver des surfaces intelligentes dans le domaine animal avec par exemple le changement de couleur du caméléon en fonction de son environnement ou le gecko dont les pattes sont capables d'adapter et de contrôler l'adhésion sur des surfaces lorsque les conditions environnementales changent [6].

Dans le but de développer de nouvelles applications, les scientifiques fabriquent depuis plusieurs années des matériaux intelligents, prenant inspiration sur ces matériaux intelligents naturels. Parmi ces matériaux on retrouve entre autre les alliages à mémoire de forme, les matériaux piézo-électriques ou les matériaux magnétostrictifs. Plus récemment, des textiles intelligents ou des peaux artificielles ont été développés.

Les matériaux à base de polymères sont également beaucoup étudiés dans le but de créer des matériaux intelligents. En effet, les scientifiques sont capables de synthétiser des polymères possédant des groupes fonctionnels permettant de changer un caractère de ces polymères (la charge, la polarité, l'affinité pour un solvant...) lorsqu'ils sont stimulés. Ces polymères peuvent être des homopolymères [7, 8, 9, 10] ou des copolymères [11, 12, 13, 14]. Les polymères peuvent posséder différentes organisations (Figure 1.2) aux interfaces comme par exemple une organisation sous forme de micelles, de capsules, de nanogels, de brosses de polymères ou sous forme de film fin. Cela permet d'obtenir des surfaces de géométries variées (sphériques, planes). Dans ce travail, la majorité des exemples seront des exemples de polymères greffés sur des surfaces planes ou des gels de polymères.

Ces surfaces de polymères peuvent être sensibles à différents stimuli comme la température, la lumière, un champ électrique ou magnétique et un changement de solvant. Il est nécessaire de sélectionner des polymères adaptés au stimulus que l'expérimentateur souhaite utiliser. Par exemple, un polymère possédant des fonctions acides carboxyliques peut être utilisé si le stimulus choisi est le changement de pH. La modification réversible des propriétés de ces surfaces est induite par :

- l'attachement et le détachement réversible des polymères à la surface ;
- des changements réversibles de conformation ;
- l'altération réversible des groupes fonctionnels.

La section qui suit vise à décrire les mécanismes de ces surfaces intelligentes de polymères dont les propriétés sont modifiées lors de l'application d'un ou plusieurs stimuli énoncés précédemment.

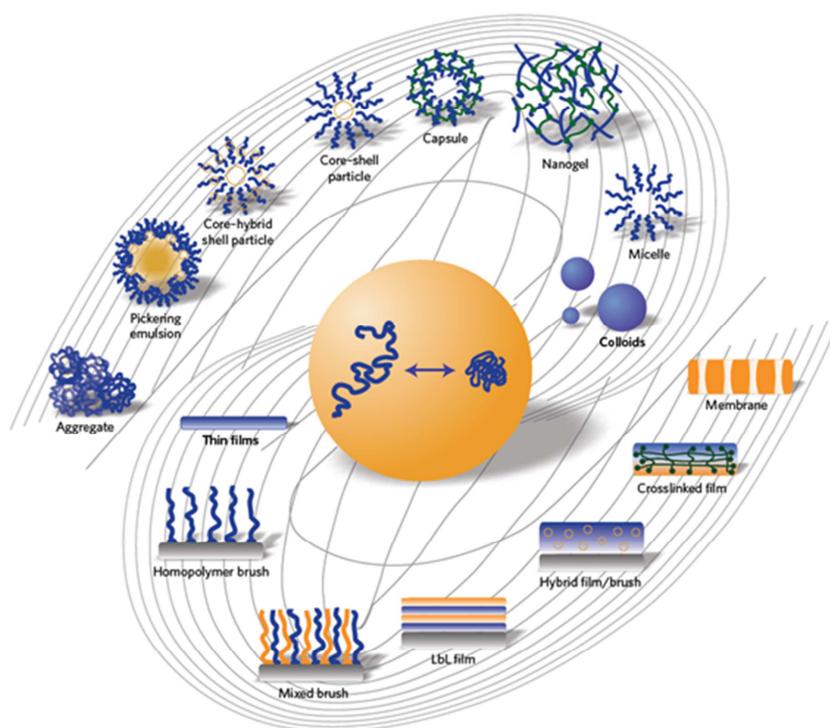


Figure 1.2 : Différentes nanostructures de polymères stimulables [15]

1.1.1 Surfaces de polymères sensibles à la modification de la température

De nombreux polymères sont sensibles à la température (quelques exemples sont donnés dans la Figure 1.3) : lorsque la température de la solution atteint une valeur critique, le polymère subit un changement de phase. Si le polymère passe d'un état soluble à un état insoluble au-dessus de cette température critique, on parle de température critique inférieure (LCST). Si le polymère devient insoluble en-dessous de la température critique, on parle de température critique supérieure (UCST) [16]. Il est donc possible de changer la solubilité du polymère de façon réversible en modifiant la température.

Les polymères thermosensibles les plus étudiés sont ceux possédant une LCST. Ils peuvent être divisés en 2 catégories qui diffèrent par leurs groupes fonctionnels [17] :

- les poly(N-alkylacrilamides) ;
- les poly(N-vinylamides).

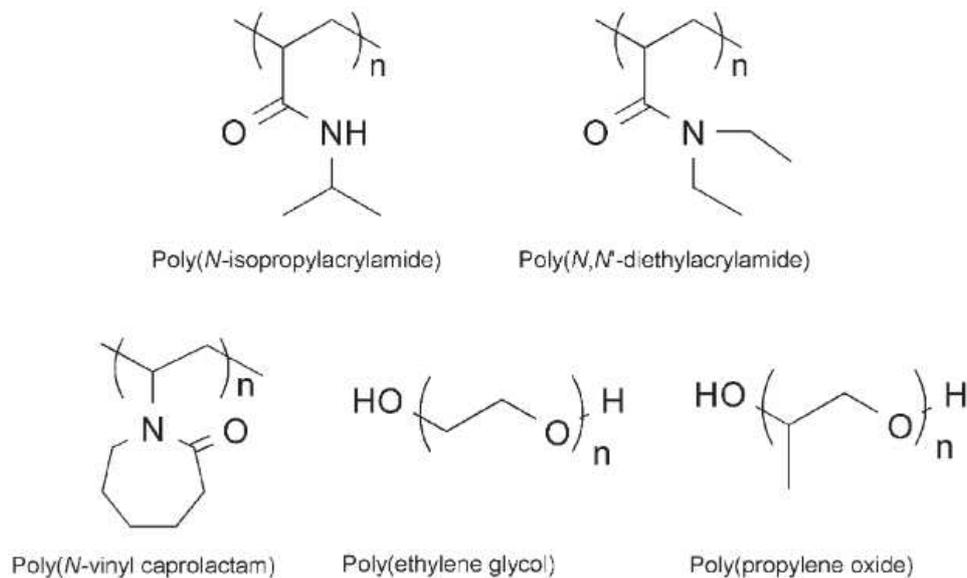


Figure 1.3 : Exemples de polymères thermosensibles [18]

Un des polymères thermosensibles les plus utilisés est le poly(N-isopropylacrilamide) (PNIPAm) qui possède une LCST autour de 32°C. La transition de phase à la LCST est due à une réorganisation moléculaire du PNIPAm : à une température inférieure à la LCST, le PNIPAm crée des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau via ses fonctions amides alors que pour une température supérieure à la LCST, certaines de ces liaisons sont rompues pour former des liaisons hydrogènes intramoléculaires [19, 20, 21].

En chauffant une solution de PNIPAm à une température supérieure à la LCST, la solubilité du PNIPAm dans l'eau est réduite et un aspect trouble, significatif d'une démixtion, apparaît. De la même manière, les gels de PNIPAm subissent cette transition de phase autour de 32°C [19] et les chaînes de PNIPAm greffées collapsent sur la surface lorsque la température est supérieure à 32°C.

Le changement d'épaisseur du film de PNIPAm lors du passage d'une température inférieure à la LCST à une température supérieure à la LCST dépend à la fois de la masse moléculaire du PNIPAm et de la densité de PNIPAm greffé à la surface [22]. Pour

des faibles densités de greffage et des faibles masses moléculaires, il n'y a aucune diminution d'épaisseur lors de ce changement de température [22, 23].

Une des conséquences de cette transition de conformation des chaînes de PNIPAm en fonction de la température est la modification de la mouillabilité des surfaces de PNIPAm (Figure 1.4) [10, 24, 25]. Des mesures d'angles de contact de gouttes d'eau permettent de montrer que le passage de la conformation solvatée (température inférieure à la LCST) à la conformation collapsée (température supérieure à la LCST) rend la surface plus hydrophobe ; cet effet est réversible. Si, de plus, la surface est rendue microscopiquement rugueuse, il est possible de transiter réversiblement d'une surface de PNIPAm superhydrophobe à une surface de PNIPAm superhydrophile via le changement de température [10].

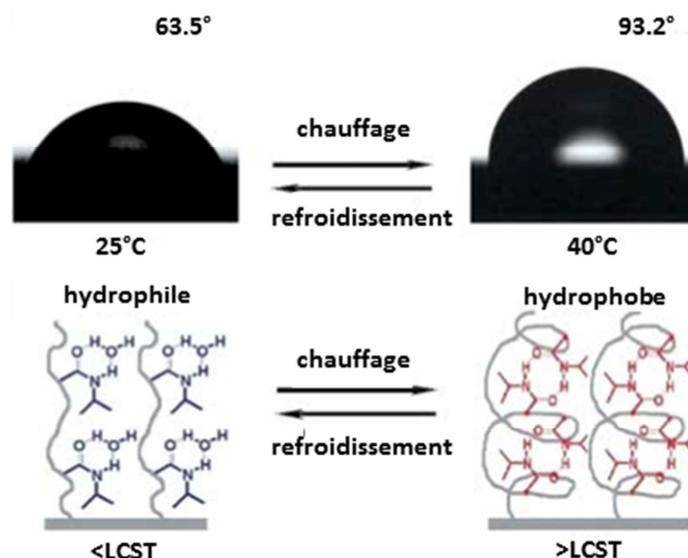


Figure 1.4 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une surface couverte de chaînes de PNIPAm greffées et description des interactions par liaisons hydrogènes [10]

Le poly(2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate) (PDMAEMA) est un autre polymère thermosensible possédant une LCST [26, 27, 28]. Ce polymère est particulier du fait qu'il est à la fois sensible à la température et au pH puisqu'il est chargé positivement à pH acide (pK_b proche de 7).

Comme pour le PNIPAm, la LCST varie en fonction de la concentration en solution [27] et de la masse moléculaire [28]. L'augmentation de la concentration et du poids moléculaire provoque la diminution de la LCST et inversement. Pour le PDMAEMA, la LCST est aussi dépendante du pH : à pH acide, le polymère se charge positivement via ses fonctions amines et devient plus hydrophile, ce qui augmente la LCST [28]. A pH basique, les chaînes de PDMAEMA greffées vont réversiblement changer de conformation et passer d'une conformation globulaire pour une température supérieure à la LCST à une conformation gonflée pour une température inférieure à la LCST [26].

Pour l'ensemble des polymères thermo-sensibles possédant une LCST, l'ajout de monomères hydrophiles ou hydrophobes sur la chaîne de polymère permet de modifier la LCST. En ajoutant des monomères hydrophiles, le copolymère formé deviendra plus hydrophile et sa LCST sera plus élevée que celle de l'homopolymère thermosensible [27, 29, 30]. L'ajout de monomères hydrophobes provoque au contraire une diminution de la LCST [27, 28, 29].

Ainsi, la LCST peut facilement être ajustée, ce qui s'avère utile dans le cas d'applications biomédicale, notamment pour la libération de principe actif.

1.1.2 Surfaces de polymères sensibles à la modification du pH et du type de sel

1.1.2.1 Modification du pH

Les polymères sensibles aux variations de pH sont les polyélectrolytes faibles. La notion de polyélectrolyte faible sera introduite dans la partie 1.4.1.3.2. Ils possèdent des groupements fonctionnels capables d'accepter ou de libérer un ou plusieurs protons en solution.

Les polymères généralement utilisés pour la fabrication de surfaces stimulables sont ceux possédant des groupements acide carboxylique (-COOH), amine (-NR₂) ou pyridine. A pH basique, les fonctions acides carboxyliques sont déprotonées et les interactions électrostatiques répulsives entre les groupements carboxylates (-COO⁻) de la chaîne favorisent la solvataion de cette dernière. Au contraire, à pH acide, la densité de charge diminue et les interactions hydrophobes dominent entraînant une diminution du volume du polymère. De façon opposée, les polymères possédant des groupements amine ou pyridine sont solvatés à pH acide (chargés positivement) et collapsent à pH basique (peu chargés).

Les polyélectrolytes les plus fréquemment utilisés sont ceux possédant un pK_a ou un pK_b entre 4 et 8. Quelques exemples de polyélectrolytes sont présentés dans la Figure 1.5.

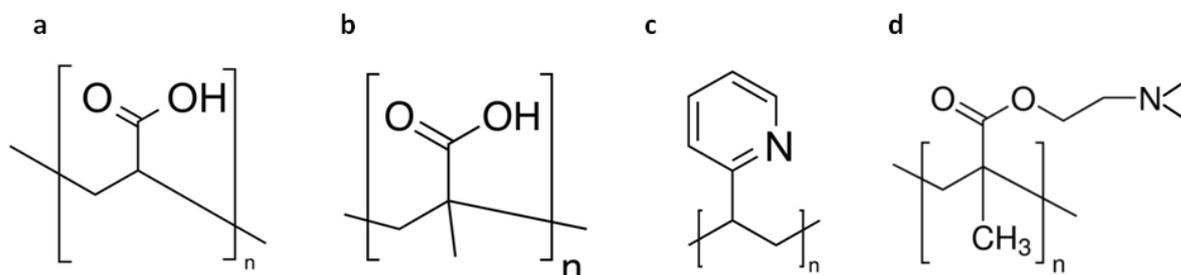


Figure 1.5 : (a) Acide polyacrylique, (b) acide polyméthacrylique, (c) poly 2-vinylpyridine et (d) poly(2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate)

Les polyacides possédant des fonctions acides carboxyliques comme l'acide polyacrylique (PAA) [31, 32, 33, 34] ou l'acide polyméthacrylique (PMAA) [31, 35, 36] sont très présents pour la fabrication de surfaces sensibles au pH. Dans leurs travaux, Ober et son groupe ont étudié l'évolution du degré de dissociation avec la variation du pH pour ces deux polymères (Figure 1.6) [31]. Plus le pH augmente, plus ces derniers vont être chargés. Pour des chaînes greffées de polymère, ce sont les monomères les plus loin de la surface qui vont se déprotoner les premiers, puis, avec l'augmentation progressive du pH, l'ensemble des monomères des chaînes de polyélectrolytes vont se dissocier [31, 32, 33, 34]. Lors de l'ionisation, les interactions électrostatiques répulsives entre les monomères de chaque chaîne augmentent ce qui provoque l'étirement des chaînes de polymères [32, 33, 34, 36].

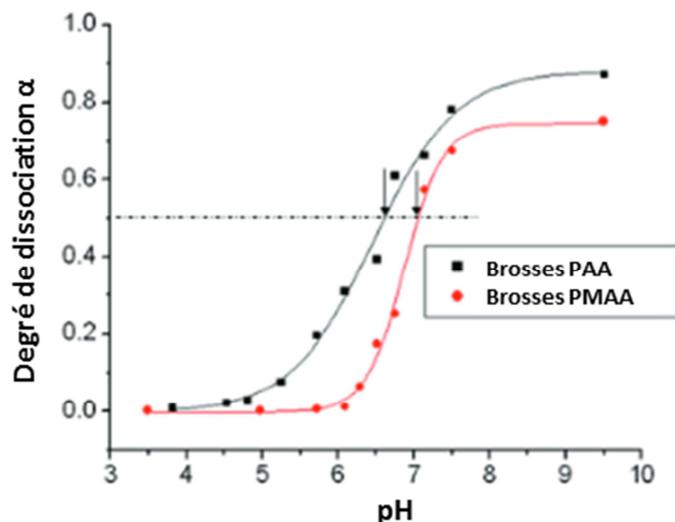


Figure 1.6 : Evolution du degré de dissociation de brosses de PAA et de PMAA en fonction du pH [31]

La solvatation des chaînes de polyélectrolytes diminue l'énergie interfaciale liquide/solide et la surface devient donc plus mouillante (Figure 1.7) [31]. Ce phénomène est réversible lors de la diminution du pH [33, 34] même si une hystérèse peut être présente [34].

Des surfaces de copolymères greffés possédant des blocs PAA ou PMAA seront aussi sensibles au pH [35, 36, 37] et peuvent modifier réversiblement leurs propriétés de mouillage lors de modifications du pH.

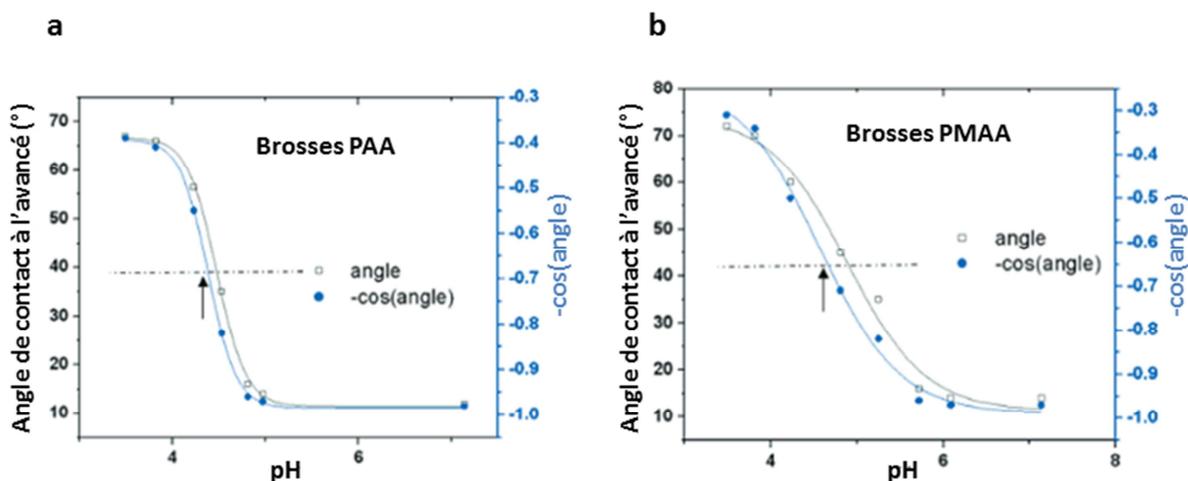


Figure 1.7 : Evolution de l'angle de contact à l'avancé et de son cosinus pour des brosses de PAA (a) et de PMAA (b) en fonction du pH [31]

Les polyélectrolytes possédant des groupements amines comme le PDMAEMA, et pyridines comme le poly(2-vinylpyridine) (P2VP) et le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) sont aussi très présents dans les matériaux sensibles au pH. Ce sont des polybases : ils vont se charger positivement à pH acide. Leur degré de dissociation augmente lors de la diminution du pH [28]. Ainsi, les interactions électrostatiques entre les chaînes greffées de polymères augmentent et les chaînes se solvatent, entraînant une augmentation de l'épaisseur du film de polymère [32].

Lorsque les chaînes de polybases se situent à la surface de particules solides, des mesures de tailles de particules montrent aussi que les brosses se solvatent à pH acide

(Figure 1.8) et collapsent à pH basique [26, 38]. A pH basique, les interactions électrostatiques répulsives sont plus faibles et les particules peuvent s'agréger. Ce phénomène est réversible en repassant à pH acide (Figure 1.8).

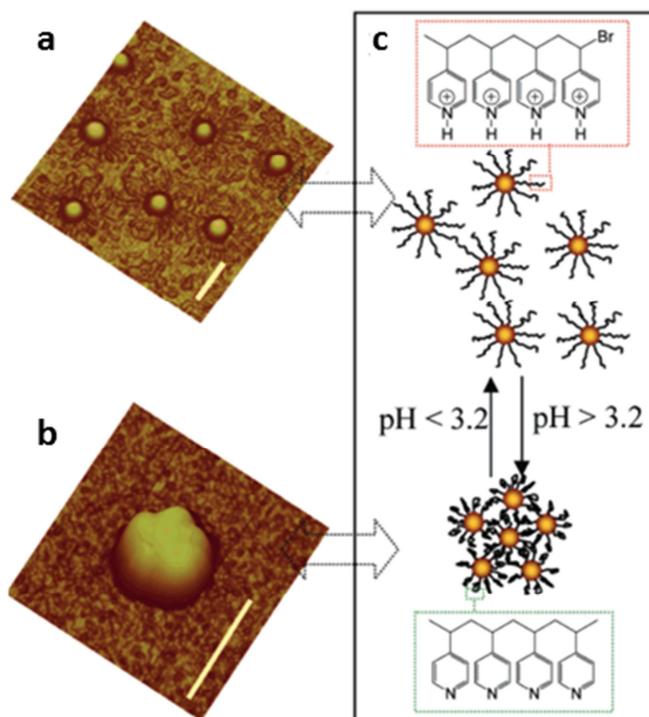


Figure 1.8 : Particules d'or décorées avec des brosses de P4VP à pH inférieur à 3,2 (a) et supérieur à 3.2 (b) et (c) schéma expliquant la réversibilité de l'agrégation des particules [38]

D'autres systèmes, à base de polyélectrolytes faibles, peuvent être imaginés. C'est le cas par exemple des copolymères possédant à la fois des monomères acides (ex : acide méthacrylique) et des monomères basiques (ex : 2-(diméthylamino)ethyl méthacrylate (DMAEMA)) répartis aléatoirement sur la chaîne [35]. A pH basique, les monomères d'acide méthacrylique vont se dissocier et se solvater entraînant une augmentation de l'épaisseur du film de polymère. A pH acide, ce sont les monomères de DMAEMA qui se chargent et se solvatent provoquant là encore l'augmentation de l'épaisseur du film de polymère. Pour des pH intermédiaires, ces deux monomères sont faiblement chargés et de charges opposées. On est proche du point isoélectrique et les interactions attractives entre les monomères de charges opposées provoquent l'effondrement des chaînes sur la surface.

Un autre système plus complexe est la préparation de surfaces possédant à la fois des chaînes d'homopolycides et des chaînes d'homopolybases.

De nombreux travaux ont été réalisés avec un mélange de chaînes de PAA et de P2VP [39, 40, 41, 42]. Des études d'ellipsométrie à spectroscopie infrarouge [39, 40] ont montré que les chaînes de PAA se dissocient et se chargent négativement pour un pH basique alors que les chaînes de P2VP ne sont pas chargées. Au contraire, pour un pH acide, les chaînes de PAA sont neutres et les chaînes de P2VP sont chargées positivement. Cette technique ainsi que la technique d'ellipsométrie classique [41] montrent que l'épaisseur de film de polymère augmente à pH acide et à pH basique. Pour des pH intermédiaires, les chaînes collapsent sur la surface et un complexe (PAA-P2VP) se forme [39, 40].

La solvatation des chaînes de PAA, à pH basique, et celle des chaînes de P2VP, à pH acide, provoque une diminution de l'angle de contact alors que pour un pH intermédiaire, l'angle de contact est plus élevé [41, 42]. De façon originale, un gradient de composition en chaînes de polyélectrolytes (Figure 1.9a) provoque un gradient en densité de charge à la surface et par conséquent un gradient de mouillage. De ce fait, une goutte asymétrique est formée à la surface (Figure 1.9b) [42].

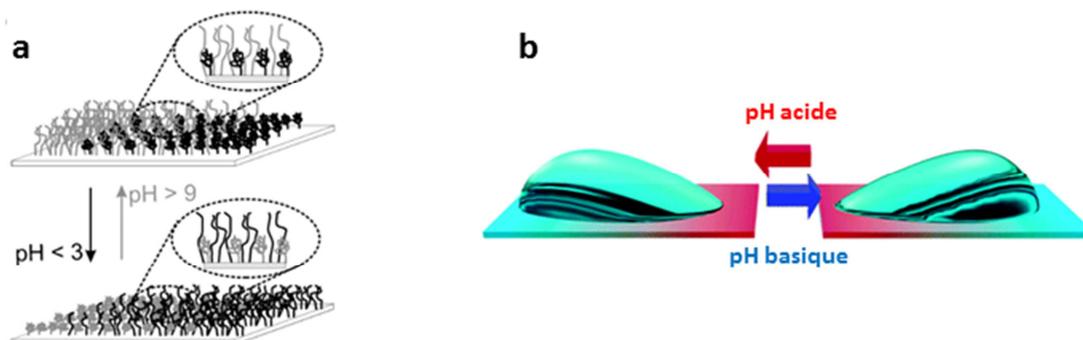


Figure 1.9 : (a) Gradient de composition en brosses de PAA (gris) et brosses de P2VP (noir) et (b) schéma d'une goutte asymétrique sur cette surface à pH acide et à pH basique [42]

1.1.2.2 Modification du type de sel

En 1888, Hofmeister a étudié l'effet des ions sur la solubilité des protéines [43]. Il a montré que les anions avaient une plus grande influence que les cations sur la solubilité des protéines et de cette étude a été proposée la série de Hofmeister, dont une partie est la suivante : $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-}$.

Les anions à droite de Cl^- sont dits kosmotropes et sont fortement hydratés en solution aqueuse. Ils favorisent la solubilisation des protéines contrairement aux anions situés à gauche de Cl^- qui sont dits chaotropes et qui déstabilisent les protéines, diminuant leur solubilité [44].

De façon identique, les polyélectrolytes possédant des amines quaternaires (polyélectrolytes forts) comme par exemple le poly(2-(méthacryloyloxy)-éthyl-triméthylammonium chloride) (PMETAC) sont très sensibles au type d'ions avec lesquels ils sont en contact. La nature de l'anion va déterminer l'affinité de la paire d'ions (anion-amine quaternaire) pour l'environnement aqueux et donc le caractère hydrophile ou hydrophobe de cette paire. Ainsi, les travaux de Huck et de son groupe ont démontré que la mouillabilité d'une surface de chaînes de PMETAC dépend de la solution ionique à laquelle elle est exposée [45].

Des surfaces de brosses de PMETAC soumises respectivement à une goutte de solution de 0.1M de ClO_4^- , SCN^- , Cl^- et PO_4^{3-} ont un angle de contact de 79°, 65°, 39° et 15° [45], ce qui est en accord avec la série de Hofmeister. Dans le cas de fortes paires d'ions sélectives comme avec ClO_4^- ou PO_4^{3-} , il n'est pas possible de revenir à l'angle de contact initial dans l'eau, même après plusieurs dilutions [46, 47]. Il est nécessaire pour cela de repasser par une solution de NaCl [46, 47]. Cependant, il est possible de modifier de façon réversible la mouillabilité de surface en utilisant différentes solutions de contre ions [45, 46, 47, 48]. Il est même possible de passer réversiblement de surfaces superhydrophiles à superhydrophobes en utilisant une surface rugueuse (Figure 1.10) [48].

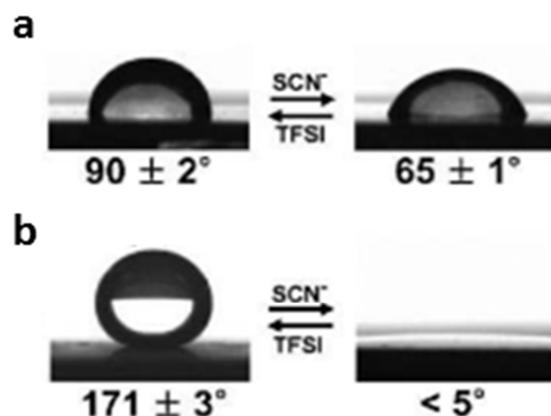


Figure 1.10 : Réversibilité du changement de mouillage lors du passage d'une solution de thiocyanate (SCN^-) à une solution de bis(trifluorométhane)sulfonimide (TFSI) sur une surface de PMETAC lisse (a) et rugueuse (b) [48]

Une description plus approfondie de surfaces de polyélectrolytes en fonction de la concentration en sel sera présentée dans la partie 1.4.1.3 concernant la théorie des polyélectrolytes.

1.1.3 Surfaces de polymères sensibles à la modification de solvant

L'exposition de chaînes de polymères à un bon ou à un mauvais solvant modifie de façon réversible leur conformation, ce qui peut s'avérer utile pour la modification réversible des propriétés de surfaces. Par exemple, Chen et ses collaborateurs ont montré que des chaînes de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont une conformation de brosses après exposition au THF, bon solvant pour le PMMA, et une conformation de champignons après exposition à l'eau, mauvais solvant pour le PMMA [49, 50]. Ce changement de conformation des polymères modifie la rugosité de la surface. Ils ont aussi montré que la transition de la conformation brosse à la conformation champignon avec la modification du solvant modifiait le coefficient de friction de surfaces de chaînes de polystyrène (PS) greffées sur des wafers de silicium [51].

Les chaînes de copolymères à bloc greffées [13, 14] ou les systèmes de polymères mixtes greffés [52, 53] sont capables de modifier de façon réversible les propriétés de surface via une ségrégation de phase induite par le solvant utilisé. Un bloc du copolymère ou un polymère du système mixte sera solvaté dans un bon solvant tandis que l'autre bloc ou l'autre polymère du système mixte sera collapsé puisqu'il sera en mauvais solvant. La sélectivité différente d'un polymère pour un solvant peut être utilisée pour modifier la morphologie des surfaces [13, 52, 53].

Lorsque la surface est séchée, le bloc ou le polymère qui était solvaté dans le solvant se retrouve exposé à l'interface et les propriétés de la surface vont être proches des propriétés de ce bloc ou de ce polymère [52]. Par exemple, une goutte d'eau sur une surface mixte de chaînes de PS et de P2VP aura un angle de contact de $87,3^\circ$ (resp. $65,2^\circ$) après immersion dans du toluène (resp. éthanol), valeur proche de l'angle de contact sur une surface de PS (resp. P2VP) après immersion dans du toluène ($89,1^\circ$) (resp. éthanol : $64,2^\circ$) (Figure 1.11) [52].

Suivant le bloc ou le polymère exposé à l'interface, les propriétés de mouillage [13, 14, 52, 53] mais aussi de friction [52] et d'adhésion [53] peuvent être réversiblement modifiées.

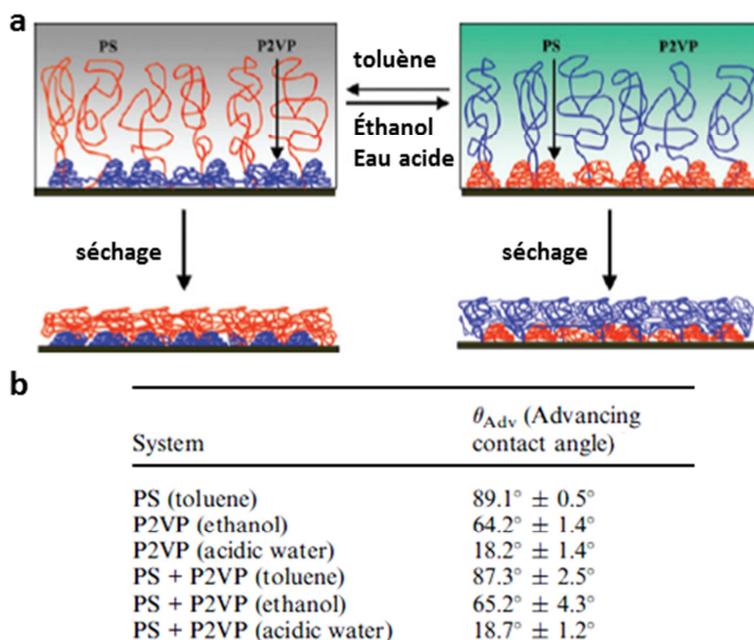


Figure 1.11 : (a) Organisation d'une surface mixte de PS et de P2VP exposée à différents solvants et (b) angles de contact à l'avancé de cette surface après immersion dans ces différents solvants [52]

Le changement réversible de conformation de couches de polymères lors de l'exposition à différents environnements peut s'avérer utile pour induire un mouvement vertical à des nano/microparticules en solution [54] ou pour exposer ou cacher les particules à l'interface [55].

Dans le cas de particules attachées aux chaînes de polymères [54], la modification de la conformation des polymères provoque une modification des interactions entre les particules et par conséquent modifie les interférences avec la lumière et les effets plasmoniques [56]. De plus, l'exposition ou non des particules, conséquence de la solvatation ou de l'effondrement des chaînes de polymères, permet de modifier les propriétés d'adhésion des matériaux. En mélangeant des particules hydrophobes et des chaînes de polymères hydrophiles, Minko et ses collaborateurs ont ainsi réussi à créer des surfaces composites peu adhésives dans l'air, où les particules sont exposées, mais aussi peu adhésives dans l'eau, où les particules sont recouvertes et cachées par les brosses de polyéthylène glycol (PEG) [55].

1.1.4 Surfaces de polymères photosensibles

Les surfaces de polymères sensibles à la longueur d'onde d'irradiation sont constituées de chaînes de polymères contenant des groupes fonctionnels capables de former deux isomères différents de façon réversible lorsqu'ils sont irradiés par deux longueurs d'ondes différentes. C'est ce qu'on appelle le phénomène de photochromisme.

Les groupements les plus utilisés pour la réalisation de chaînes de polymères photosensibles sont les groupements azobenzènes et les groupements spiroyrans (Figure 1.12). Les premiers vont subir une isomérisation *trans/cis* de leurs liaisons

–N=N– alors que les seconds vont subir une ouverture de cycle lors de l'irradiation par un rayonnement UV [57].

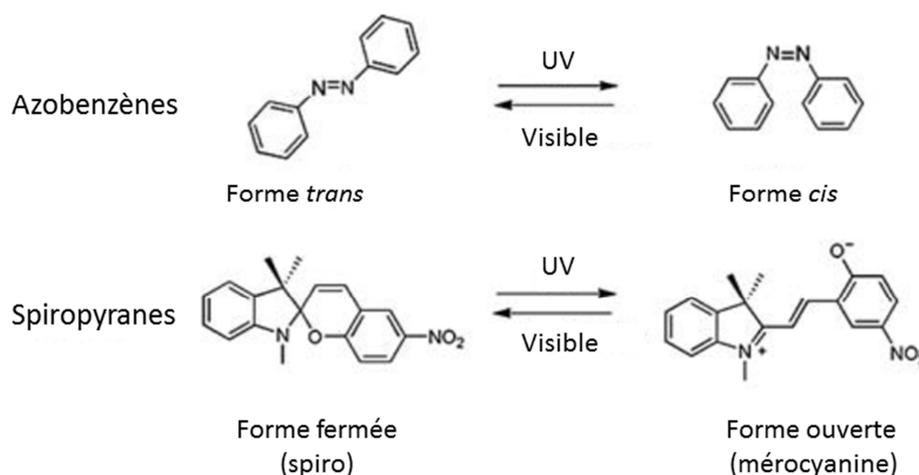


Figure 1.12 : Isomérisation réversible des groupements azobenzènes et spiropyranes en fonction de la longueur d'onde d'irradiation [57]

Les chaînes de polymères dopées avec ces groupements photosensibles et greffées sur une surface sont sensibles à la longueur d'onde d'irradiation, ce qui permet par exemple de modifier réversiblement les propriétés de mouillages de ces surfaces en fonction de la longueur d'onde d'exposition.

Motschmann et son équipe ont utilisé des surfaces de polymères greffées possédant des groupements azobenzènes et dont les chaînes se terminent par la fonction –CF₃ hydrophobe. Lorsque la surface est placée sous atmosphère humide, ils ont montré que des gouttes d'eau s'accumulaient au niveau des zones exposés aux UV contrairement aux zones non exposées. Cela est due au fait que lorsque les chaînes sont exposées aux UV, la conformation *cis* des azobenzènes permet de cacher la fonction –CF₃ hydrophobe à l'interface, la surface devient donc plus hydrophile [12].

Dans le cas de polymères greffés possédant des groupes spiropyranes, l'irradiation par des rayonnements UV permet la formation de la forme mérocyanine dont le moment dipolaire est plus élevé, ce qui rend la surface plus hydrophile. Cette modification des propriétés de mouillage est réversible lorsque la surface est réexposée aux longueurs d'ondes du visible [9, 58]. Toutefois, le changement d'angle de contact lors de la variation de la longueur d'onde d'exposition reste assez faible, avec au maximum une variation d'une dizaine de degrés.

1.1.5 Surfaces de polymères sensibles aux champs magnétiques

Les surfaces de polymères sensibles aux champs magnétiques sont des surfaces composites composées de chaînes de polymères au sein desquelles sont incorporées des particules magnétiques de taille nanométrique ou micrométrique [56, 59]. Le moment magnétique de ces particules leur permet de répondre à des stimuli magnétiques extérieurs par des effets significatifs comme la production de chaleur, la mise en mouvement, la génération d'un signal optique... Contrairement aux systèmes faisant

intervenir de la diffusion (température ou espèces chimiques), ceux soumis à des champs électromagnétiques ont des temps de réponses plus courts.

Ces matériaux polymériques dopés avec des particules magnétiques vont avoir la capacité de se déformer sous l'influence d'un champ magnétique. Il existe deux catégories de polymères déformables sous l'action d'un champ magnétique :

- les ferrogels, qui sont des hydrogels contenant des nanoparticules magnétiques, sont capables de subir des déformations macroscopiques lors de l'application de champs magnétiques [60, 61]. Ils peuvent être déformés, étirés ou compressés à l'aide d'un gradient magnétique statique [60] ou via l'application d'un champ alternatif [61]. Dans le dernier cas, les polymères utilisés sont des polymères possédant une LCST. Les particules magnétiques excitées par le champ alternatif vont produire de la chaleur qui va déformer l'hydrogel lorsque la température deviendra supérieure à la LCST.

- les élastomères magnéto-actifs sont des élastomères à base de silicone dans lesquels sont dispersés des particules de fer pur (obtenu par décomposition thermique du pentacarbonyle de fer) de taille micrométrique. Ces matériaux ont des faibles modules d'Young et se déforment facilement lors de l'application d'un gradient magnétique ou dans un champ magnétique uniforme [59]. A contrainte égale, plus le champ magnétique (uniforme) sera élevé, plus la déformation du matériau sera grande [62, 63].

L'application de champs magnétiques permet aussi l'orientation préférentielle de particules anisotropes. Ces particules sont des particules de ferrogel. Lors de l'application d'un champ magnétique, chaque particule de ferrogel, isotrope ou non, va posséder un moment dipolaire. Des interactions entre dipôles interviennent donc entre chaque particule et ces dernières s'organisent sous forme de chaînes [64]. Si les particules de ferrogel sont anisotropes, ces dernières vont s'orienter de façon préférentielle dans la chaîne : pour les particules allongées, leurs grands côtés seront alignés dans le sens du champ magnétique [64] ; pour les particules Janus, l'axe de la particule sera aligné dans le sens du champ [65].

Des particules isotropes, magnétiques et de taille micrométrique, formées de polymères, peuvent aussi être déplacées en modifiant la position de l'aimant [65] et mises en rotation à l'aide d'un champ magnétique tournant (Figure 1.13) [66, 67]. Ces particules jouent alors le rôle d'agitateur magnétique micrométrique.

Les matériaux sensibles aux champs magnétiques peuvent surtout être utiles pour des applications de libération de principe actif.

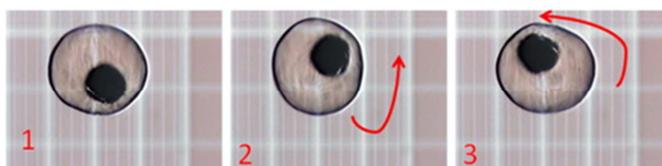


Figure 1.13 : Images de microscopie optique de la mise en rotation d'une microparticule de polymère magnétique par un champ magnétique tournant [67]

1.1.6 Surfaces multi-sensibles

Les surfaces multi-sensibles [68] répondent à plusieurs stimuli, généralement deux ou trois stimuli différents. Elles sont principalement constituées de copolymères ou de mélanges de polymères, chacun étant sensible à un stimulus particulier. Les systèmes les plus étudiés sont les systèmes sensibles au pH et à la température, mais il existe aussi d'autres possibilités.

1.1.6.1 Surfaces sensibles aux variations de pH et de température

Tout d'abord, comme il a déjà été évoqué précédemment, il existe un polymère particulier, le PDMAEMA, qui est à la fois sensible à la température et au pH puisqu'il possède une LCST et se charge positivement à pH acide [26, 28]. Les changements de conformation du PDMAEMA en fonction de la température et du pH permettent le contrôle des propriétés de friction et d'adhésion [69].

Pour la plupart des surfaces sensibles à la température et au pH, des copolymères à bloc possédant un bloc sensible à la température (généralement le PNIPAm) et un bloc sensible au pH sont greffés à la surface [36, 70, 71, 72, 73]. Les blocs sensibles au pH peuvent être des polyacides [36, 70, 71, 73] ou des polybases [72]. Pour des températures inférieures à la LCST, le bloc thermosensible est solvatoé dans la phase aqueuse et pour des températures supérieures à la LCST, ce bloc est collapsé (partie 1.1.1). Le bloc de polyacide est lui solvatoé à pH basique et collapsé à pH acide (partie 1.1.2.1). C'est le contraire pour le bloc de polybase. Il est donc possible de contrôler l'épaisseur du film de polymère suivant la température et le pH de la phase aqueuse.

Les propriétés de mouillage peuvent aussi être modifiées : lorsque la température est inférieure à la LCST et que le bloc de polyélectrolyte est chargé, la surface est mouillante contrairement à lorsque la température est supérieure à la LCST et que le bloc de polyélectrolyte est neutralisé. Des surfaces rugueuses peuvent être utilisées pour produire des revêtements permettant de passer réversiblement d'un comportement superhydrophile à un comportement superhydrophobe, en réponse à des stimuli externes [70]. Les propriétés d'adhésion sont aussi modifiées de façon réversible [71].

D'autres types de surfaces comme des hydrogels peuvent aussi être sensibles au pH et à la température. Ces hydrogels sont constitués d'un réseau tridimensionnel de copolymères possédant un bloc sensible à la température et un bloc sensible au pH [74, 75].

Fréquemment, des biopolymères, c'est-à-dire des polymères produits par des organismes vivants (comme par exemple les polypeptides) sont aussi sensibles à différents stimuli. Les travaux de Guo [76] et de ses collaborateurs ont montré qu'il était possible de modifier de façon réversible le mouillage de surfaces microstructurées de poly-L-lysine (PLL) par un changement de conformation de la PLL en modifiant la température et le pH. A pH basique et à 60°C, la PLL adopte une structure en feuillet β qui rend la surface superhydrophobe tandis qu'à pH acide et à 20°C, la PLL a une structure hélicoïdale qui rend la surface superhydrophile.

1.1.6.2 Autres surfaces multi-sensibles

En copolymérisant un bloc de N,N-diméthyl-acrylamide (DMA) thermosensible avec un bloc de 4-phénylazophényl acrylate photosensible sur une surface de silicium, Yuan et ses collaborateurs [77] ont synthétisés des surfaces sensibles à la température et à la lumière. D'une part, la mouillabilité de la surface augmente à une température inférieure à la LCST. D'autre part, l'irradiation de la surface par un rayonnement UV fait passer le groupement azobenzène d'une configuration *trans* à une configuration *cis* plus polaire, ce qui augmente la valeur de la LCST du copolymère. Ce phénomène est réversible.

Il existe aussi des surfaces sensibles à plus de deux stimuli comme des surfaces de Poly(N-isopropylacrylamide)-co-Poly(acide acrylamidophénylboronique) (PNIPAAm-co-PBA) sensibles aux variations de pH, de température et de concentration en glucose [78]. Le PBA est un polyacide qui se charge négativement à pH basique et qui forme un complexe avec le glucose lorsque ce dernier est en solution. Le glucose étant hydrophile, sa complexation avec le copolymère va rendre ce dernier plus hydrophile. La mouillabilité de surfaces de (PNIPAAm-co-PBA) dépend donc de la température, du pH et de la concentration en glucose (Figure 1.14).

Des surfaces synthétisées par Bousquet et ses collaborateurs et constituées d'un mélange de PS et de PS-b-PDMAEMA ou de PS-b-PDEAMA (PDEAEMA = poly(N,N-diéthylaminoéthylmethacrylate) sont sensibles au pH et à la température ainsi qu'à leur environnement lors de leur vieillissement [79]. La sensibilité au pH et à la température provient du PDMAEMA ou du PDEAEMA. Aussi, si le vieillissement est effectué dans de l'air sec, les blocs PS des copolymères vont migrer à la surface (la surface devient hydrophobe) tandis que si le vieillissement est effectué dans une atmosphère humide, ce sont les blocs de PDMAEMA ou de PDEAEMA qui vont migrer à la surface donnant un caractère hydrophile à la surface.

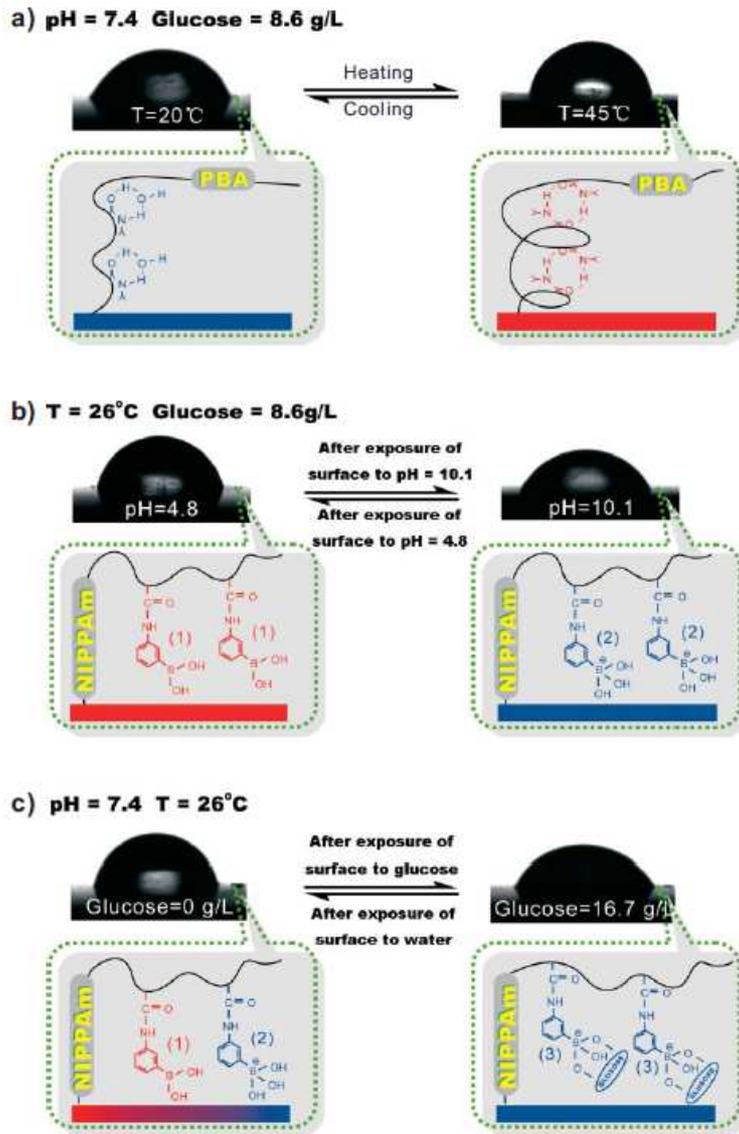


Figure 1.14 : Modification du mouillage de surfaces de (PNIPAAm-co-PBA) en fonction de la température, du pH et de la concentration en glucose [78]

Après avoir répertorié les différents stimuli pouvant être appliquées à des surfaces de polymères pour modifier leurs propriétés, quelques applications de ces surfaces intelligentes vont être énumérées. La maîtrise active des propriétés de surface des matériaux à base de polymères permettra l'incorporation de ces derniers dans divers dispositifs, ce qui explique les nombreux travaux réalisés depuis une décennie sur ce type de surface.

1.2 Applications des surfaces intelligentes à base de polymères

Comme cela a été de nombreuses fois abordé dans la partie précédente, les surfaces intelligentes de polymères sont capables de modifier de façon réversible leurs propriétés d'adhésion, de friction et de mouillage lorsqu'elles sont stimulées par des stimuli extérieurs. Il existe aussi de nombreuses autres applications où ces surfaces peuvent s'avérer très utiles.

1.2.1 Interfaces biologiques et bio-séparation

Comme indiqué précédemment, les surfaces intelligentes possèdent de nombreuses applications dans le domaine des biotechnologies et du biomédical [15, 80]. En effet, les chaînes de polymères peuvent subir des changements dynamiques de conformation en fonction de changements dans des systèmes vivants (pH, température...).

Une première application potentielle serait l'adsorption réversible des cellules ce qui permettrait la création de tissus biologiques pour la régénération et la reconstruction de tissus biologiques hôtes.

Les polymères les plus utilisés pour ce type d'applications sont les polymères thermosensibles comme le PNIPAm [81, 82]. Pour favoriser l'adhésion cellulaire sur une surface, il est souhaitable que cette dernière soit hydrophobe. En effet, les cellules n'adhèrent pas sur des surfaces hydrophiles. Pour des surfaces de PNIPAm, l'adhésion cellulaire est promue à une température supérieure à la LCST (autour de 37° [81, 82]) et la libération des cellules se produit dès que la température est abaissée à une température inférieure à la LCST. Du fait des forces de contraction exercées par les cellules entre elles, c'est finalement un film de cellules qui se détache de la surface thermosensible. La contraction du film de cellules fait perdre un dixième de la taille du film de cellules initial adhérent à la surface [83]. L'intercalation d'une matrice extracellulaire entre la surface thermosensible et le film cellulaire permet de conserver la taille de ce dernier lors du détachement. En effet, les cellules restent accrochées à cette matrice extracellulaire, qui va quant à elle se décrocher de la surface thermosensible (Figure 1.15) [81, 83].

La température à laquelle les cellules vont se détacher dépend du type de cellules adhérentes [81]. L'adhésion cellulaire et l'organisation de ces cellules sur la surface dépend de la mouillabilité de la surface mais aussi d'autres paramètres comme sa topographie, sa rugosité, sa rigidité [84] et de l'épaisseur du gel de PNIPAm [85]. Les avantages de l'utilisation de surfaces intelligentes pour la création de tissus biologiques sont :

- l'adhésion des films cellulaires fabriqués, sans besoin de points de sutures, aux tissus de l'hôte (expérience *in vivo*) [86] ;
- L'absence d'utilisation d'enzyme pour décoller le film cellulaire, les enzymes pouvant casser le film (Figure 1.15).

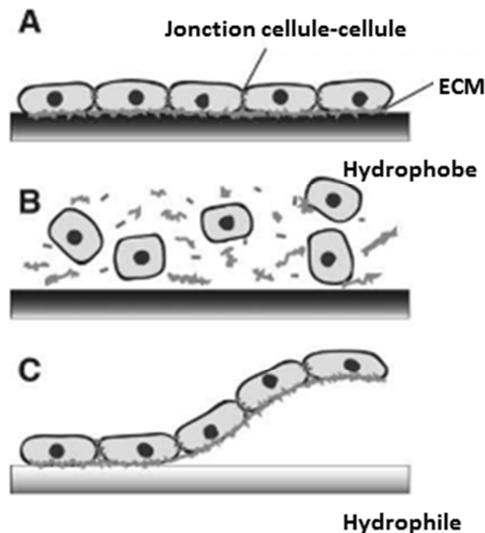


Figure 1.15 : Détachement d'un film cellulaire sur une surface thermosensible de PNIPAm : (A) cellules attachées sur le film hydrophobe via la matrice extracellulaire (ECM), (B) détachement à l'aide d'enzymes et (C) détachement par diminution de la température [81]

Une deuxième application dans le domaine de la bio-ingénierie est la possibilité d'exposer ou de cacher certaines fonctions chimiques à l'interface biologique, ce qui permet de moduler l'activité biomoléculaire. Par exemple, Nakatani et son équipe ont réussi à réversiblement fixer ou détacher un aptamère d'ARN sur des surfaces contenant des peptides (rôle de ligand) possédant des groupes azobenzènes sensibles à l'irradiation UV [87]. En fonction de la longueur d'onde d'irradiation, ces peptides subissent une réorganisation moléculaire permettant l'attache ou la libération de l'aptamère d'ARN.

Une troisième application est la bioséparation, c'est-à-dire la séparation entre plusieurs ions, plusieurs protéines, plusieurs macromolécules ou plusieurs substances chimiques de tailles différentes. L'utilisation de surfaces intelligentes sensibles au pH est très étudiée pour la séparation d'ions de charges différentes ou de protéines.

Des brosses de polyacides faibles permettent de piéger des cations au sein des chaînes chargées négativement à pH basique. Les anions, aussi présents dans la solution, peuvent donc être éliminés en pompant la solution. Dans un second temps, le rinçage de la surface par une solution acide provoque l'effondrement des brosses de polymère et la libération des cations [88].

Suivant le même principe, des surfaces mixtes contenant un polyacide faible (PAA) et une polybase faible (P2VP) peuvent, en fonction du pH, soit piéger les anions, soit piéger les cations [41]. Lorsqu'un gradient de composition est imposé sur de telles surfaces mixtes, ce qui signifie que plus on va vers un côté de la surface, plus la proportion du polyacide augmente (et donc la proportion de la polybase diminue), l'adsorption de protéines se fera préférentiellement d'un côté ou de l'autre de la surface en fonction du pH. C'est le cas de la BSA qui à pH basique ($\text{pH} > \text{pI}_{\text{BSA}}$) est chargée négativement et va s'adsorber préférentiellement du côté de la surface dense en P2VP faiblement chargée négativement (dû à la présence de quelques chaînes de PAA) [89]. Il n'y a pas d'adsorption du côté dense en PAA à pH basique du fait de la trop grande répulsion entre les protéines et les chaînes de PAA, chargées négativement. À pH acide ($\text{pH} < \text{pI}_{\text{BSA}}$) l'inverse se produit puisque dans ce cas, la BSA est chargée positivement.

La bioséparation par des chaînes de polymères permet aussi la purification de macromolécules biologiques comme des molécules d'ADN [90]. Le passage d'un flux de

sang, possédant à la fois des molécules d'ADN ainsi que d'autres biomacromolécules, sur une surface de chaînes de PNIPAm solvatées à une température inférieure à la LCST, permet de piéger les molécules d'ADN tandis que les autres biomacromolécules restent dans le flux. Cela est dû à la taille plus petite des molécules d'ADN qui leur permet de diffuser dans les brosses contrairement aux autres biomacromolécules, plus grandes. Les molécules d'ADN sont aussi très hydrophiles et réagissent via des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ces dernières jouent donc le rôle de connecteur entre les molécules d'ADN et les chaînes de PNIPAm et permettent la capture des molécules d'ADN au sein des chaînes. Les molécules d'ADN sont ensuite récupérées dans de l'eau pure en augmentant la température, ce qui cause l'effondrement des chaînes de PNIPAm (Figure 1.16).

La séparation de macromolécules en fonction de leur taille est possible via des membranes pouvant modifier de façon réversible la taille de leurs pores. Une grande partie des travaux sur ces membranes ont été réalisées avec des gels ou des brosses de PNIPAm situés à l'intérieur des pores, sur les parois [91, 92, 93]. Lorsque la température est inférieure à la LCST, les chaînes de PNIPAm sont étendues dans la solution aqueuse et les pores sont refermés tandis que lorsque la température est supérieure à la LCST, les chaînes sont collapsées et les pores sont ouverts, permettant le passage des macromolécules si leur taille est inférieure à la taille des pores. Pour cette application, il est aussi possible d'utiliser des polypeptides possédant une LCST [94].

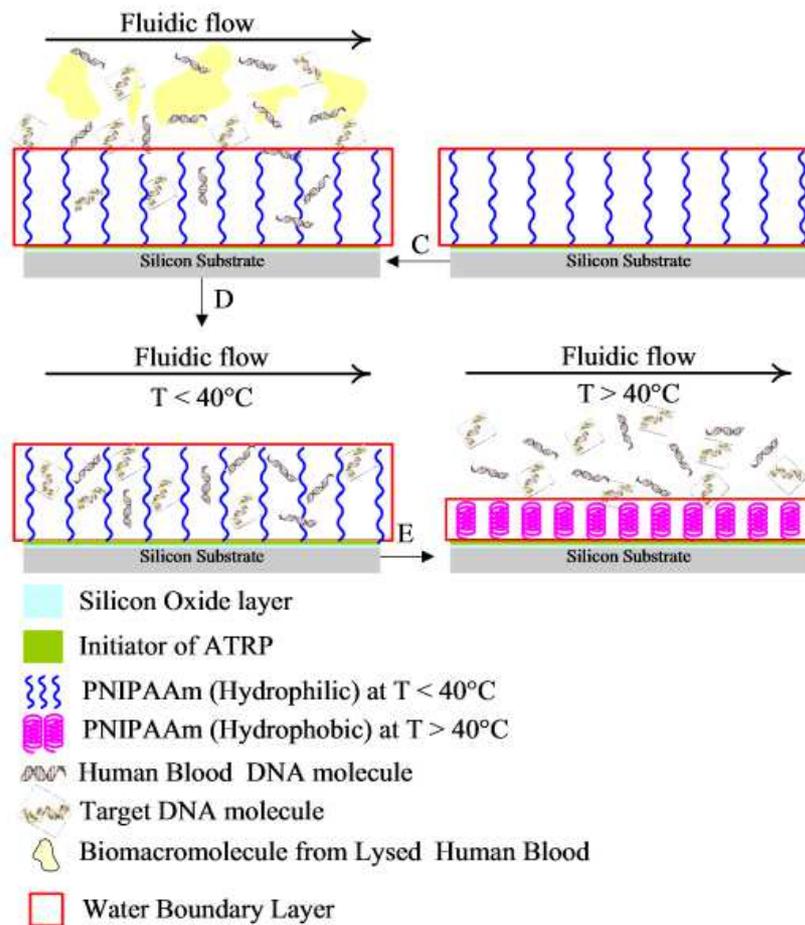


Figure 1.16 : Purification de molécules d'ADN via l'utilisation de surfaces de PNIPAm [90]

1.2.2 Micro/nano-actionneurs et capteurs

Le rôle d'un actionneur dans une machine est de transformer l'énergie qui lui est fournie en un phénomène physique qui fournit un travail. On peut donc imaginer créer des actionneurs à l'échelle micro ou nanoscopique via la conversion d'énergie chimique en un travail mécanique.

Les polymères sont des candidats bien adaptés puisque leur changement réversible de conformation en fonction de la variation de leur environnement peut produire une déformation du matériau. C'est le cas des gels de polymères ou des films de polymères contenant des groupements azobenzènes sensibles à la variation de la longueur d'onde d'irradiation. En alternant la longueur d'onde d'irradiation d'une longueur d'onde dans les UV à une longueur d'onde dans le visible, les groupements azobenzènes vont subir une isomérisation *cis-trans*. Cela provoque une modification réversible de la longueur des groupements azobenzènes et par conséquent une contraction ou une expansion du gel ou du film de polymère [95].

Dans certains cas, les actionneurs vont aussi avoir un rôle de capteur. La fonction d'un capteur est de donner des renseignements sur l'environnement physique, chimique et biologique. La législation a favorisé l'avancée des capteurs pour la détection de gaz ou vapeurs toxiques dans les lieux de travail ou pour le contrôle de la contamination de l'eau naturelle... Cela a donné lieu à la création de nombreux capteurs pour la technologie médicale et environnementale.

Comme les propriétés physico-chimiques des surfaces intelligentes à base de polymères peuvent être adaptées pour des besoins particuliers, ces surfaces sont de plus en plus étudiées pour la création de capteurs. Ces micro ou nano-actionneurs jouant aussi le rôle de capteur peuvent être des cantilevers décorés par des films de différents polymères. Chaque polymère ayant une conformation différente suivant la substance chimique à laquelle il est exposé, la déformation du cantilever variera pour différentes vapeurs de solvants. La déformation spécifique du cantilever suite à l'exposition à la vapeur chimique correspondante peut être identifiée comme une signature de cette substance. Dans ce cas, cette technique peut être utilisée comme étant un nez artificiel (détecteur chimique) [96, 97].

Ces cantilevers décorés peuvent aussi être directement immergés en solution. C'est le cas de cantilevers sur lesquels des brosses de PNIPAm sont greffées : immergés dans l'eau à 23°C (<LCST), ces cantilevers vont être déformés par la contrainte imposée par la solvatation des brosses de PNIPAm. Lorsque du méthanol est ajouté dans la solution, la qualité du solvant pour le PNIPAm diminue, ce qui peut causer son effondrement sur le cantilever et la réduction de sa déformation [98].

Il est aussi possible de modifier la déformation de cantilever via les contraintes imposées par les changements de conformations de polyélectrolytes [99] ou de polypeptides [100] lorsque le pH ou la concentration en sel sont modifiés (Figure 1.17). L'utilisation d'actionneur/capteur à base de polypeptides possède l'avantage supplémentaire de jouer le rôle de récepteurs pour des protéines ou des ligands. La fusion de ces biomolécules avec ses récepteurs pourrait alors être déterminée via la déformation engendrée sur le cantilever.

L'utilisation de cantilevers comme actionneur/capteur peut aussi être utile pour la mesure de forces lors de la déformation de gels de polyélectrolytes lorsque le pH est

modifié [101]. La déformation du cantilever induite par la contraction ou l'élongation du gel permet la mesure des forces de ces phénomènes.

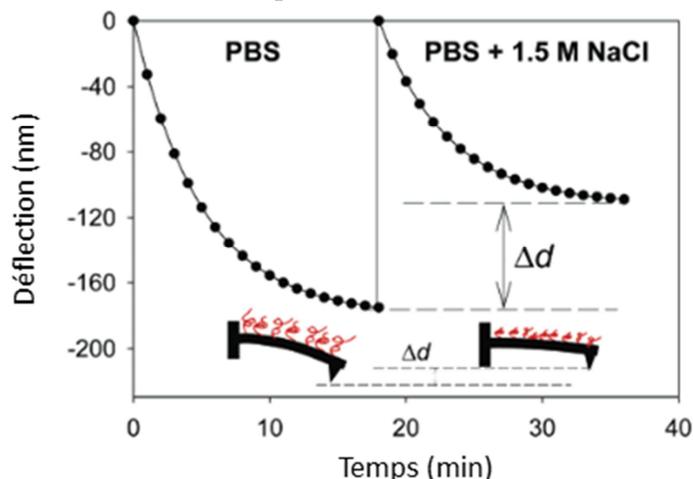


Figure 1.17 : Variation de la déflexion d'un cantilever décoré avec des brosses de polypeptides à différentes concentrations en sel (PBS = solution tampon de phosphate) [100]

Des capteurs de pH ou de solvants peuvent aussi être obtenus via la modification de conformation de chaînes de polymères greffées sur des surfaces sur lesquelles sont adsorbées des particules d'or. La détection du pH ou du changement de solvant est possible via la mesure de la résonance des plasmons de surfaces. L'excitation des plasmons de surface par une lumière de longueur d'onde à laquelle la résonance se produit crée des bandes d'absorptions de plasmons de surface. La position et l'intensité de ces bandes d'absorptions dépend du type de métal utilisé, de la taille et de la distribution des nanoparticules ainsi que de leur environnement.

Tokareva et ses collaborateurs ont mesuré un déplacement de 50nm de la bande d'absorption pour des surfaces de P2VP sur lesquelles sont adsorbées des nanoparticules d'or lors du passage d'un pH de 5 à un pH de 2 (Figure 1.18) [102]. Cela s'explique par la transition des chaînes d'un état solvaté (pH de 2) à un état collapsé (pH de 5). Ces surfaces peuvent donc être utilisées comme capteur de pH local.

L'exposition de chaînes de PS, auxquelles sont attachées chimiquement des nanoparticules d'or, à différents solvants, induit le déplacement spectral des bandes d'absorption de plasmons de surface [103]. Suivant la qualité du solvant, les brosses sont plus ou moins solvatées ce qui déplace ces bandes d'absorption. Cette fois, ces surfaces peuvent être utilisées comme détecteurs de solvants.

Alors que l'utilisation de nanoparticules d'or produit des bandes d'absorptions autour de 550nm [102, 103], l'utilisation de nanobâres d'or produira des bandes d'absorptions vers 700nm, proche de l'infrarouge [104].

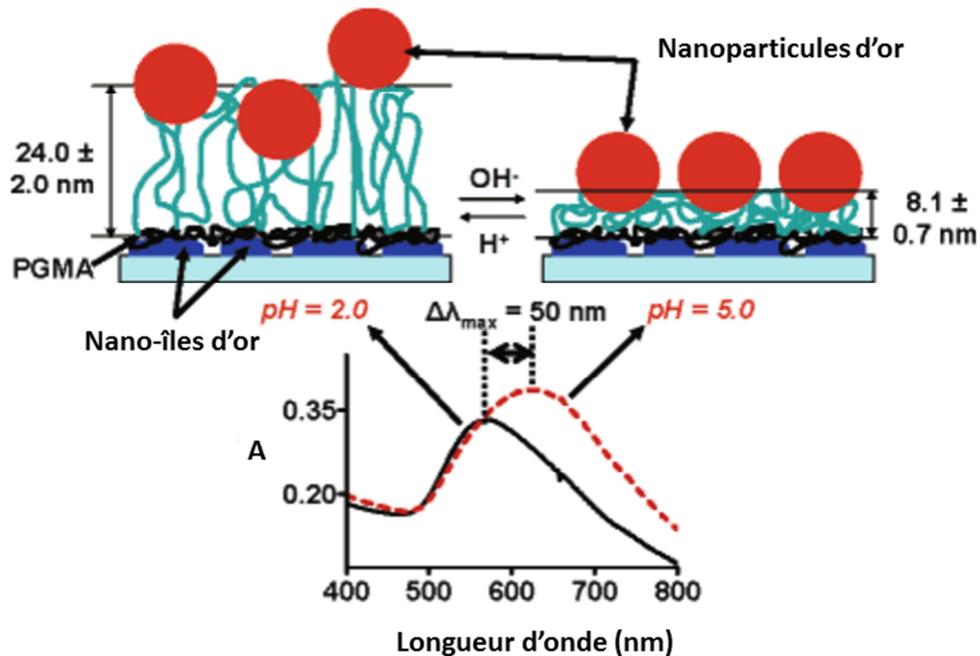


Figure 1.18 : Effet du changement de pH sur la bande d'absorption de plasmon de surfaces de P2VP sur lesquelles sont attachées des nanoparticules d'or (PGMA = Poly(Glycidyl Méthacrylate)) [102]

Une détection optique peut aussi être exploitée en utilisant des quantum dots [105] ou des fluorophores [106] au sein d'hydrogels hybrides fabriqués par assemblage couche par couche de deux polyélectrolytes de charges opposées. Ces particules ou molécules sont capables d'émettre de la lumière lorsqu'elles sont irradiées par certaines longueurs d'ondes : c'est le phénomène de photoluminescence. Cependant, le comportement de ces particules ou molécules va dépendre de leur environnement.

Lorsqu'une matrice hôte de PMMA est chargée négativement à pH basique, il y a une diminution de la fluorescence de la couche de quantum dots. Cela est dû à l'échange d'électrons et/ou d'énergie entre le PMMA chargée négativement et les quantum dots, ce qui provoque une diminution de l'émission [105]. Lorsque le pH est abaissé, la fluorescence est restaurée. L'agrégation ou non des molécules de fluorophores dans la matrice de polymère lors de la modification de la concentration en sel va aussi modifier l'émission de celles-ci [106]. Ces deux systèmes sont donc des capteurs optiques de variation de pH et de concentration en sel.

La variation de propriétés optiques de microlentilles via la modification de leurs indices de réfraction ou de leurs rayons de courbure peut aussi être employée comme capteur. La modification de la distance focale de la microlentille via l'application d'un stimulus peut être détectée en mesurant la focalisation ou la défocalisation de l'image projetée à travers la microlentille [107].

Il est par exemple possible de détecter la modification de température ou la modification de pH en utilisant des hydrogels thermosensibles (PNIPAm) ou pH-sensibles (PAA) pour modifier la forme de l'interface entre une phase aqueuse et une phase huileuse (Figure 1.19) [108]. La ligne de contact du ménisque étant fixée, la contraction ou la dilatation de ces hydrogels encerclant la phase aqueuse, via la modification de température ou de pH, produit un changement de pression qui entraîne une modification de la distance focale de la lentille. La mesure de la distance focale entre $-\infty$ et $+\infty$ (divergente à convergente) permet donc de déterminer la température ou le pH.

Les microlentilles pourraient aussi être utilisées comme biocapteur pour la détection des interactions entre des ligands et des récepteurs ou entre les antigènes et les anticorps. En effet, la forme d'une microlentille constituée d'un microgel de P(NIPAm-co-AA) est modifiée via la fixation spécifique ou non de protéines sur le microgel [109].

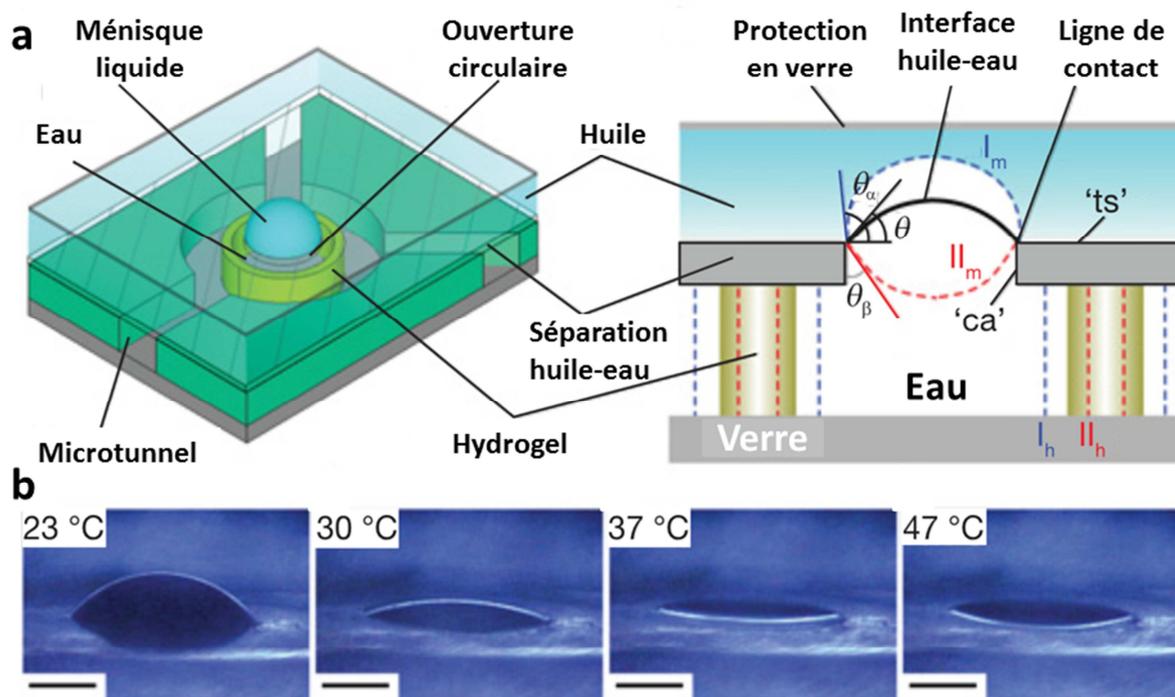


Figure 1.19 : (a) Dispositif pour la création de la microlentille à l'interface huile-eau et (b) modification de la forme de la lentille avec la température pour des hydrogels de PNIPAm [108]

1.2.3 L'administration de principes actifs

Une des applications les plus prometteuses des surfaces de polymères intelligents est la libération de principes actifs [15]. Ce sont plus particulièrement des nanoparticules ou des nanocapsules intelligentes qui seront utilisées pour cette application.

Idéalement, les nanoparticules ou nanocapsules intelligentes devront à la fois survivre à l'environnement *in vivo*, accéder à la cible et libérer le principe actif au niveau de la cible avec la cinétique voulue. La libération du principe actif sera orchestrée par une modification *in vivo* de l'environnement comme par exemple le changement de pH, la présence d'enzymes spécifiques...

Différents systèmes de transport de principe actif ont été étudiés :

- Les microcapsules creuses obtenues par assemblage couche par couche de polyélectrolytes peuvent être remplies par une solution contenant un principe actif. La libération contrôlée du principe actif peut se faire par une modification du pH ou par un stimulus physique comme par exemple l'irradiation par un laser [110]. Ces microcapsules peuvent aussi détecter le changement de pH au sein de cellules via l'encapsulation de fluorophores sensibles au pH [111]. Le défaut principal de ces capsules est la taille, de l'ordre du micron, trop grande pour l'internalisation dans les cellules sachant que la taille optimale est de l'ordre de 25 à 100nm.

- Les nanoparticules sous la forme de micelles ont une taille plus adaptée car inférieure à 100nm. Ces nanoparticules sont préparées à base de copolymères à blocs ou

de polyélectrolytes [15]. Par exemple, des micelles constituées de copolymères à bloc avec un bloc linéaire de polyéthylène glycol (PEO) et un autre bloc ramifié de polylysine ou de polyester sont sensibles aux variations de pH [112]. A un pH neutre (pH = 7.4), le principe actif est conservé à l'intérieur des micelles alors qu'à pH acide (pH = 5), le principe actif est libéré.

- Les nanogels dont la taille varie entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres sont aussi des vecteurs prometteurs. Ils sont principalement formés d'un corps constitué de chaînes d'un polymère sensible aux variations du pH et contenant le principe actif, entouré par des chaînes de PEO liées à des ligands spécifiques aux récepteurs des cellules [113, 114]. Lorsque ces nanogels atteignent les endosomes des cellules où le pH est acide, le corps du nanogel gonfle et libère son contenu.

1.3 L'apparition des surfaces de polymères électro-stimulables

Le contrôle très précis de la variation de paramètres chimiques comme le pH, la concentration en sel mais aussi de la température n'est pas des plus aisés. De plus la réaction de la surface aux variations de ces paramètres dépend de la diffusion des espèces chimiques en solution. En revanche, comme précisé dans la partie 1.1.4, l'application de champs électromagnétiques permettrait une réponse plus rapide des molécules à la surface et un meilleur contrôle des propriétés de surface. L'application d'un champ électrique peut entraîner plusieurs effets : il peut induire un mouvement des ions en solution, c'est le phénomène d'électrophorèse, ou bien induire des changements de conformations de polyélectrolytes greffés à la surface. La modification contrôlée des conformations de chaînes de polyélectrolytes pourrait alors permettre de contrôler les propriétés macroscopiques de ces surfaces.

Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été effectués sur le comportement des polyélectrolytes lors de l'application d'un champ électrique, mais très peu de travaux concernant la modification des propriétés de ces surfaces ont été réalisés.

Préalablement aux études de l'effet du champ électrique sur des films de polyélectrolytes, quelques travaux ont été menés sur des surfaces de molécules chargées comme les monocouches auto-assemblées (SAM).

Dans cette partie, l'ensemble des travaux expérimentaux concernant les surfaces électro-stimulables sera recensé. Les travaux théoriques sur les surfaces de polyélectrolytes stimulés par une tension électrique seront étudiés dans la partie suivante concernant la théorie des polyélectrolytes en surface.

1.3.1 Effet de la tension sur des monocouches auto-assemblées (SAM)

Il est connu que le greffage chimique d'alcanethiols sur des surfaces d'or forme des monocouches très ordonnées et très denses qui sont non mouillantes et très stables [115]. Ces couches sont souvent assimilées à des couches solides du fait de la configuration *trans* des chaînes carbonées. Il en va de même pour le greffage chimique de ces molécules sur des surfaces d'argent. L'application d'une tension électrique faible comprise entre 0.4V et 1.1V pour des monocouches greffées sur des surfaces d'or, et entre -0.8V et 0.2V

pour des monocouches greffées sur des surfaces d'argent, dans des solutions salées, n'a aucune influence sur l'organisation des molécules [115].

En revanche, pour des monocouches d'alcanethiols greffées sur des surfaces de platine, la densité de molécules adsorbées est plus faible. Les chaînes possèdent des défauts gauches, sont inclinées, et la monocouche n'est pas aussi compacte que sur des surfaces d'or ou d'argent [115]. L'application de tensions comprises entre -0.2V et 1.1V sur ces surfaces entraîne un changement de conformation des chaînes d'alcanethiols. Lorsque la tension est négative, les cations en solution peuvent passer à travers la monocouche pour s'approcher de la surface de platine provoquant l'étirement des chaînes. Pour une tension positive, les chaînes retrouvent leur conformation initiale. Le changement de conformation des chaînes lors de l'application de la tension négative est rendue possible par la densité, plus faible, de molécules adsorbées sur le platine, permettant aux cations de s'immiscer entre celles-ci [115].

Après l'étude de ces résultats, Lahann et ses collaborateurs ont réalisé des monocouches de molécules d'acide (16-mercaptop)hénécanoïque (MHA) sur des surfaces d'or [116]. Pour diminuer la densité de molécules adsorbées, ils ont fabriqué des dérivés du MHA en ajoutant un groupe terminal globulaire avant le greffage chimique. L'encombrement stérique imposé par la présence de ces groupes terminaux globulaires permet d'espacer les chaînes carbonées sur la surface (Figure 1.20). Après hydrolyse, les chaînes de MHA sont obtenues.

Lors de l'application de tensions électriques, ces chaînes vont subir un changement réversible de conformation à un pH de 11.5, pH pour lequel les chaînes sont déprotonées en bout de chaîne. En effet, pour une tension positive de 80mV par rapport à l'électrode au calomel saturé (80mV/ESC), les molécules collapsent par leur charge négative, attirée par la charge positive de la surface. Les chaînes carbonées hydrophobes sont alors exposées en solution. Lors de l'application d'une tension négative de -300mV/ESC la répulsion entre la surface négative de la surface et les charges négatives au bout des chaînes ré-étire ces dernières (Figure 1.20). Le passage d'une tension négative à une tension positive permet de modifier les propriétés de mouillage de ces surfaces : pour une tension négative, l'angle de recul est proche de 25° contre 45° pour une tension positive. L'angle à l'avancé n'est en revanche pas modifié (85°).

Comme attendu, aucun effet de l'application d'une tension n'est mesuré pour des surfaces de MHA denses.

Ces travaux montrent ainsi l'importance de la densité de molécules à la surface sur la réactivité de la surface au stimulus : il faut que la densité soit assez importante pour qu'une réponse soit engendrée, mais si la densité est trop élevée, l'encombrement stérique empêche tout changement de conformation des molécules à la surface.

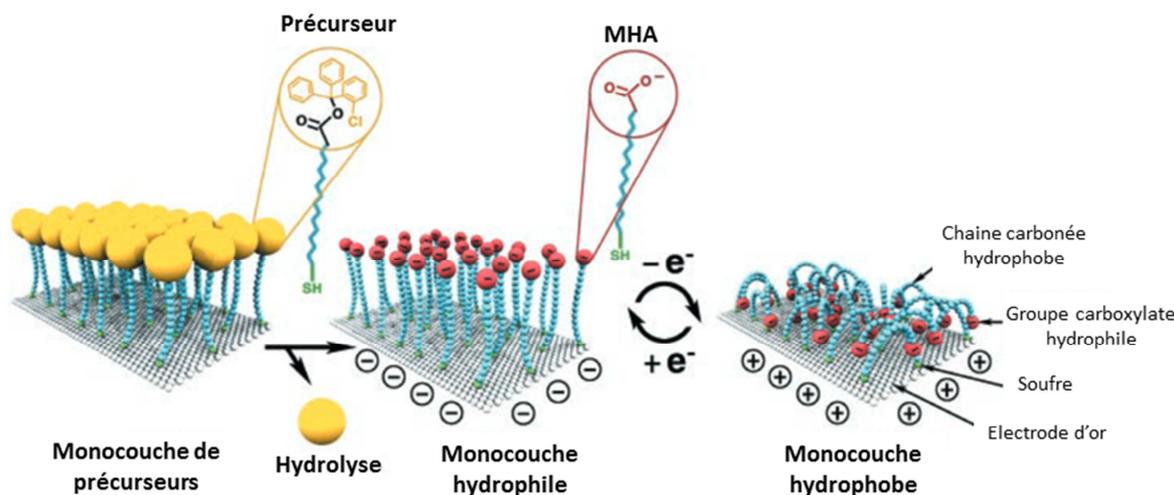


Figure 1.20 : Fabrication de monocouches peu denses de MHA et effet de la tension sur la conformation des molécules à un pH de 11.5 [116]

Les applications de telles surfaces électro-stimulables sont néanmoins limitées : les variations d'angle de contact sont assez faibles ; de plus, ce système est un système ON/OFF ne permettant pas une évolution progressive des propriétés de surface (ici le mouillage) lors de la modification progressive de la tension. C'est pourquoi l'utilisation de polyélectrolytes, plus versatiles, paraît plus appropriée pour la conception de surfaces électro-stimulables efficaces.

1.3.2 Effet de la tension sur des surfaces de polyélectrolytes : études expérimentales

En 2008, Zhou et ses collaborateurs sont les premiers à étudier expérimentalement l'effet de la variation d'une tension électrique sur le comportement des polyélectrolytes [117].

Pour cela, ils ont greffé chimiquement des brosses de chlorure de Poly[2-(méthacryloyloxy)éthyl] triméthyl ammonium (PMETAC), polyélectrolyte fort chargé positivement, sur des cantilevers d'AFM. Ils ont alors étudié la déformation du cantilever en solution pour des tensions allant de -0.5V à 0.5V. Le cantilever joue le rôle d'électrode de travail et la concentration en sel est variée dans la solution aqueuse.

Ces travaux montrent que plus la tension appliquée est négative, plus la déformation du cantilever augmente. Le cantilever se déforme aussi dans le même sens pour des tensions positives, mais la déformation est plus faible. Aucune déformation n'apparaît aux alentours de 0 à 0.2V. La déformation du cantilever pour les tensions négatives est due à la contrainte générée par l'effondrement des brosses chargées positivement sur le cantilever chargé négativement. Ils montrent dans leur étude que la densité en PMETAC augmente à proximité de la surface pour des tensions négatives.

Les auteurs ont également conclu que la faible déformation du cantilever pour des tensions positives serait due à la contrainte générée par les contre-ions qui se collapent sur le cantilever chargé positivement.

L'augmentation de la concentration en sel provoque une diminution de la déformation du cantilever pour des tensions négatives. Ceci s'explique par le fait que pour des concentrations élevées en sel, les interactions électrostatiques sont écrantées.

En 2011, Weir et ses collaborateurs ont étudié la variation d'épaisseur de surfaces de polyélectrolytes faibles soumis à une variation de la tension électrique [118]. La tension électrique est appliquée entre l'électrode, sur laquelle les chaînes de polyélectrolyte sont greffées, et la solution aqueuse, dans laquelle la surface est immergée. Les polyélectrolytes employés sont des brosses de PDMAEMA (polybase) et la solution est de l'eau distillée.

Lorsqu'une tension positive supérieure à 3V est appliquée, c'est-à-dire lorsque la surface est chargée positivement, l'épaisseur du film de PDMAEMA augmente. Les brosses s'étirent dans la solution aqueuse et la fraction volumique en PDMAEMA diminue à proximité de la surface et augmente loin de la surface. Pour des tensions élevées (supérieures à 5V), le film est endommagé car les brosses se décollent de la surface.

Pour des tensions négatives inférieures à -3V, les brosses collapsent sur la surface ce qui entraîne la diminution de l'épaisseur du film de PDMAEMA. Pour ce système, la solvatisation des brosses de PDMAEMA induite par la tension électrique est plus élevée que lors de la modification du pH, ce qui montre un avantage de plus à l'utilisation d'un champ électrique comme stimulus.

Selon les auteurs, l'interprétation la plus probable de ces résultats est que pour une tension positive, la solvatisation des brosses de PDMAEMA est le résultat des interactions répulsives entre les chaînes des polyélectrolytes et la surface, toutes deux chargées positivement. Pour une tension négative, l'attraction entre les chaînes, chargées positivement, et la surface, chargée négativement, provoque l'effondrement des chaînes sur la surface.

En 2015, Borisova et son équipe ont examiné le comportement de brosses de PAA, greffées chimiquement sur des surfaces d'or, en fonction de la variation de la tension, à l'aide du module électrochimique de la microbalance à quartz [33]. Pour leur étude ils se sont placés à un pH de 8, pH pour lequel les chaînes de PAA sont presque totalement déprotonées, et à une faible concentration en sel (10mM de NaClO_4).

Leurs travaux montrent que pour une tension négative (surface chargée négativement), les brosses de PAA se solvatent dans la solution aqueuse (Figure 1.21a). Pour une tension positive, les brosses se rétractent (Figure 1.21a). Comme pour les travaux de Weir et de ses collaborateurs, la solvatisation est plus importante que la rétractation des brosses de polyélectrolytes. En revanche, ils n'observent pas de seuil en tension à partir duquel les chaînes gonflent ou se rétractent, et les tensions appliquées sont plus faibles (entre -1V et 1V).

L'application d'un champ électrique paraît être plus efficace que la modification du pH pour solvater les chaînes, puisqu'à un pH de 8, les chaînes sont supposées être totalement déprotonées et donc déjà étendues. En effet, l'application d'une tension négative permet d'étendre encore plus les chaînes de PAA.

Enfin, contrairement aux travaux de Weir et de ses collaborateurs, les auteurs observent une relaxation des chaînes de polymères quelques minutes après le début de l'application de la tension et quel que soit le signe de celle-ci. Cette relaxation est plus lente dans le cas de tensions négatives (Figure 1.21b) et est attribuée à une réorganisation des contre-ions au sein des chaînes de polymères au cours du temps.

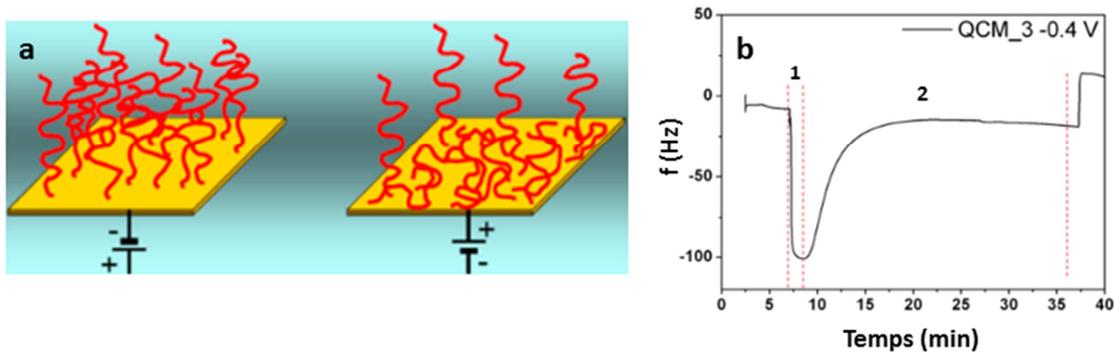


Figure 1.21 : (a) Comportement de brosses de PAA lors de l'application d'une tension négative et positive et (b) évolution de la fréquence de la troisième harmonique de vibration en fonction du temps à -0.4V : 1=solvation des chaînes de PAA et 2= relaxation [33]

Les changements de conformation des polyélectrolytes lors de la variation de la tension électrique peuvent être exploités pour modifier les propriétés macroscopiques de telles surfaces. Drummond a montré que l'application d'un champ alternatif entre deux surfaces de polystyrène-bloc-poly(acrylic acid) (PS-b-PAA) immergées dans une solution aqueuse permet de contrôler la friction entre ces deux surfaces [119]. Dans cette étude, une surface est mise en mouvement de translation par rapport à l'autre surface dans une solution à un pH de 10.1, pH pour lequel le bloc de PAA est chargé négativement.

La friction entre les deux surfaces est mesurée lorsque la force normale augmente, c'est-à-dire lorsqu'on rapproche une surface par rapport à l'autre. Lorsque la distance D entre les deux surfaces est supérieure à deux fois la longueur de la chaîne de polymère δ_0 , aucune friction n'est détectable. Lorsque les chaînes des deux surfaces s'interpénètrent ($D < 2\delta_0$), une friction apparaît et augmente au fur et à mesure que les deux surfaces se rapprochent, en l'absence de champs électrique. Lorsqu'un champ alternatif est appliqué, aucune friction n'est détectable pour des forces normales équivalentes (Figure 1.22). La variation de la friction dépend de la tension alternative appliquée et de la fréquence. Cette diminution de la friction lorsque le champ alternatif est appliqué est due aux changements rapides de conformations des chaînes de PAA, ce qui diminue l'interpénétration des chaînes de polyélectrolytes.

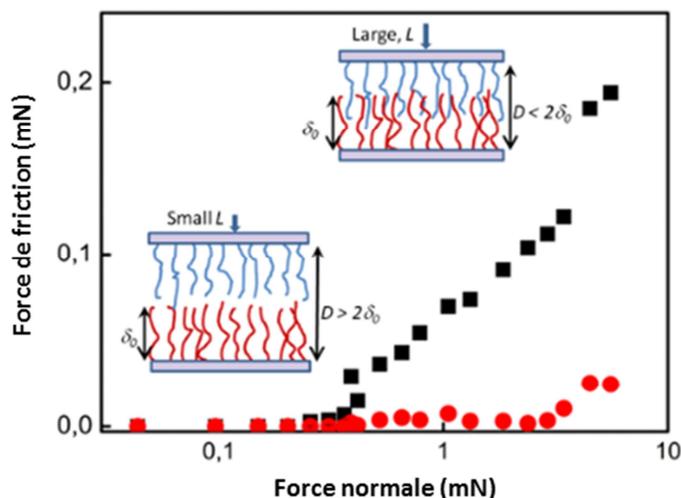


Figure 1.22 : Force de friction entre deux surfaces de PS-b-PAA en fonction de la force normale en l'absence de tension alternative (noir) et avec une tension alternative carrée (20 V_{p-p}; 450Hz) en rouge [119]

Jusqu'à aujourd'hui, ces travaux de Drummond sont les seuls concernant la modification de propriétés macroscopiques de surfaces de polyélectrolytes sous l'effet d'une tension. On peut aussi constater que la majorité de ces travaux expérimentaux ont été réalisés avec des polyélectrolytes faibles. Le comportement de ces derniers étant dépendant du pH et de la concentration en sel (sur une plus large gamme de concentration que les polyélectrolytes forts : cf. partie 1.4.1.3.2), cela permet un meilleur contrôle et une plus grande diversité de réponse de ces surfaces lors de l'application d'un champ électrique.

1.4 Théorie des polyélectrolytes greffés à l'interface

Le but de cette thèse est d'étudier la stratégie de contrôle de propriétés macroscopiques de surfaces de polyélectrolytes via l'application d'une tension électrique. Notre hypothèse est que l'application d'un champ électrique puisse induire des changements de conformations des polyélectrolytes à l'interface, et que ces changements de conformations puissent modifier les propriétés macroscopiques de surface. Cependant, les systèmes de polyélectrolytes greffés en bout de chaîne sur une surface sont des systèmes très complexes.

Tout d'abord il existe plusieurs voies de synthèses pour les surfaces de polymères. La première est la physisorption qui consiste à l'adsorption sélective d'un bloc d'un copolymère dibloc sur le substrat. Cette adsorption dépend de l'affinité de chaque bloc pour le substrat et pour le solvant [120]. Dans le cas de la physisorption c'est la méthode « grafting to » qui est utilisée : le polymère est directement adsorbé à la surface.

La seconde voie de synthèse est la chimisorption qui permet la création de liaisons covalentes entre le substrat et les chaînes de polymères. Il y a deux méthodes de synthèse possibles dans le cas de la chimisorption. La première est toujours la méthode « grafting to » qui consiste au greffage chimique d'un polymère fonctionnalisé en bout de chaîne sur une surface contenant des groupes fonctionnels complémentaires. La seconde est la méthode « grafting from » qui consiste à faire croître le polymère à partir de la surface. Cette méthode nécessite la présence d'un initiateur de la polymérisation à la surface avant la polymérisation [121].

La méthode « grafting from » permet d'obtenir une densité importante des chaînes de polymères à la surface. Ces dernières vont alors s'organiser sous forme de brosses. Avec la méthode « grafting to », la densité en polymères à la surface est généralement plus faible et ces derniers adopteront plutôt une conformation de champignon.

L'évolution de la conformation des polymères avec la densité de molécules peut d'ailleurs être facilement étudiée en réalisant, par exemple, des isothermes de compression à l'interface entre de l'eau et de l'air pour des polymères diblocs amphiphiles. Ces études montrent généralement qu'avec l'augmentation de la densité de polymères à l'interface ces derniers adoptent une conformation de pancake, puis une conformation champignon et enfin une conformation de brosse [122].

La conformation des polymères greffés en surface va aussi dépendre de la qualité du solvant pour ces derniers. Dans le cas de bons solvants, les interactions entre les chaînes et le solvant sont plus fortes que les interactions entre les segments de chaînes. Suivant la densité de greffage des chaînes, les polymères adoptent alors une conformation champignon (faible densité) ou une conformation brosse (forte densité) [123]. Dans le cas de mauvais solvant, les interactions entre les segments de chaînes de polymères sont plus fortes que les interactions entre les chaînes et le solvant. Cela provoque le collapse

des chaînes qui adoptent alors une conformation globulaire [124]. Il existe enfin une qualité de solvant particulière nommée solvant θ pour laquelle les chaînes agissent comme des chaînes idéales, c'est-à-dire que les interactions entre les segments de chaînes et les interactions entre les chaînes et le solvant sont équivalentes.

Dans le cas des polyélectrolytes, le système se complexifie encore puisque ces polymères sont chargés. Des interactions électrostatiques vont donc aussi intervenir. De plus, il existe deux catégories de polyélectrolytes :

- les polyélectrolytes forts dont la fraction de charge f est fixe quel que soit le pH de la solution. C'est le cas par exemple du sulfate de polystyrène (PSS).
- les polyélectrolytes faibles dont la fraction de charge f dépend du pH de la solution. Les polyacides faibles sont chargés négativement à pH basique et les polybases faibles sont chargées positivement à pH acide. Parmi ces polymères on retrouve le PAA, le PDMAEMA et le P2VP.

L'ensemble de ces polyélectrolytes vont donc être sensibles à la concentration en sel et/ou au pH de la solution.

Dans l'optique de créer des surfaces sensibles à la variation de la tension électrique, il est primordiale d'étudier en amont l'effet de ces paramètres sur le comportement des polyélectrolytes greffés en surface. Pour cela, de nombreux travaux théoriques ont été réalisés. La première sous partie (1.4.1) concerne ainsi le comportement de ces systèmes prédit par la théorie en fonction des paramètres cités précédemment. Une deuxième sous partie (1.4.2) abordera le comportement prédit par la théorie de ces systèmes de polyélectrolytes greffés lorsqu'ils sont soumis à une tension électrique. Toute cette étude est indispensable pour guider la fabrication de nos surfaces de polyélectrolytes et pour la compréhension des résultats expérimentaux.

1.4.1 Comportement des polyélectrolytes en l'absence de tension électrique

1.4.1.1 Rappel du comportement des polymères neutres

Avant l'étude de surfaces de polyélectrolytes, il est préférable de rappeler le comportement de polymères neutres greffés sur une surface. En condition de bon solvant, les monomères de la chaîne exercent une répulsion les uns par rapport aux autres entraînant un étirement de la chaîne. Cette répulsion entraîne une perte d'entropie de la chaîne et est contrebalancée par l'élasticité de cette dernière qui s'oppose à l'étirement. Aussi, le comportement des chaînes va dépendre des interactions avec ses chaînes voisines.

Ce sont Alexander [125] et de Gennes [126] qui ont été les pionniers dans la description du comportement de polymères greffés en bout de chaîne à la surface. Dans le cas de faibles densités de greffage σ , chaque chaîne occupe une demi-sphère de rayon comparable au rayon de Flory (R_f) pour une chaîne en bon solvant (Figure 1.23a) :

$$R_f \simeq a N^{3/5} \quad (1.1)$$

où a est la longueur de Kuhn et N le nombre de monomères Kuhn de la chaîne.

Ces demi-sphères ne se recouvrent pas ($D = a \sigma^{-1/2} > R_f$ sur la Figure 1.23), ce qui donne :

$$R_f^2 < a^2 \sigma^{-1} \quad (1.2)$$

En insérant l'équation (1.1) dans l'équation (1.2) on obtient la condition :

$$\sigma < N^{-6/5} \quad (1.3)$$

Pour une densité de greffage inférieure à $N^{-6/5}$, les chaînes auront donc une conformation champignon. Dans le cas de densités plus élevées ($D < R_f$ ou $\sigma > N^{-6/5}$), Alexander a montré que les chaînes adoptent une conformation de brosse. Chaque chaîne de longueur L peut être subdivisée en blobs de taille D , chaque blob contenant g_d monomères (Figure 1.23b) [125]. Les interactions à l'intérieur d'un blob sont régies par les effets d'exclusion de volume.

La longueur de la chaîne L est donnée par [126] :

$$L \simeq N a \sigma^{1/3} \quad (1.5)$$

La longueur des brosses de polymère est donc proportionnelle au nombre de monomères N . On retrouve bien $L = R_f = a N^{3/5}$ à la limite du recouvrement où $\sigma = N^{-6/5}$.

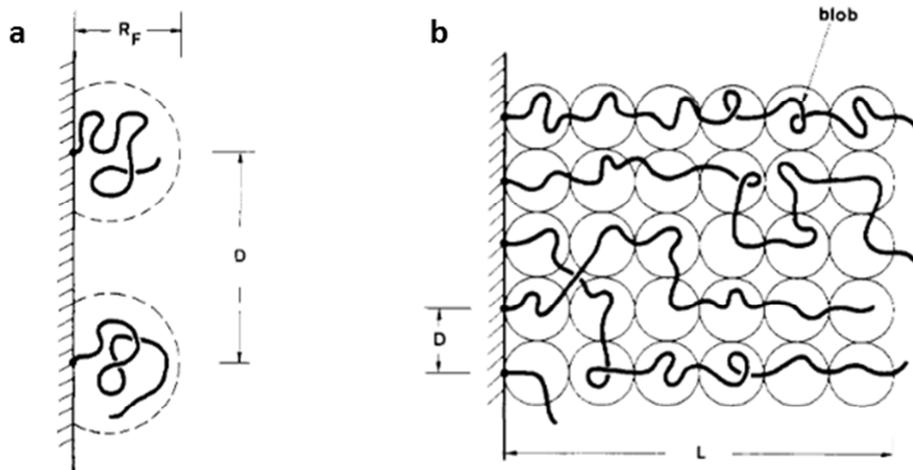


Figure 1.23 : (a) Conformation champignon pour des faibles densités de greffage et (b) conformation brosse pour des fortes densités de greffage [126]

1.4.1.2 Comportement des polyélectrolytes en l'absence de sel

En l'absence de sel, les chaînes de polyélectrolytes peuvent être caractérisées par deux longueurs caractéristiques [123] :

- la longueur des chaînes L
- la portée du nuage des contre ions H

Deux scénarios sont possibles (Figure 1.24) : soit le nuage de contre-ions peut s'étendre au-delà des chaînes de polyélectrolytes ($H > L$, Figure 1.24a), soit il est confiné au sein de ces chaînes ($H \approx L$, Figure 1.24b). Le cas $H > L$ correspond aux polyélectrolytes faiblement chargés tandis que le cas $H \approx L$ correspond aux polyélectrolytes fortement chargés. Les

degrés de liberté des chaînes de polyélectrolytes et des contre-ions vont à la fois dépendre des interactions stériques et des interactions électrostatiques.

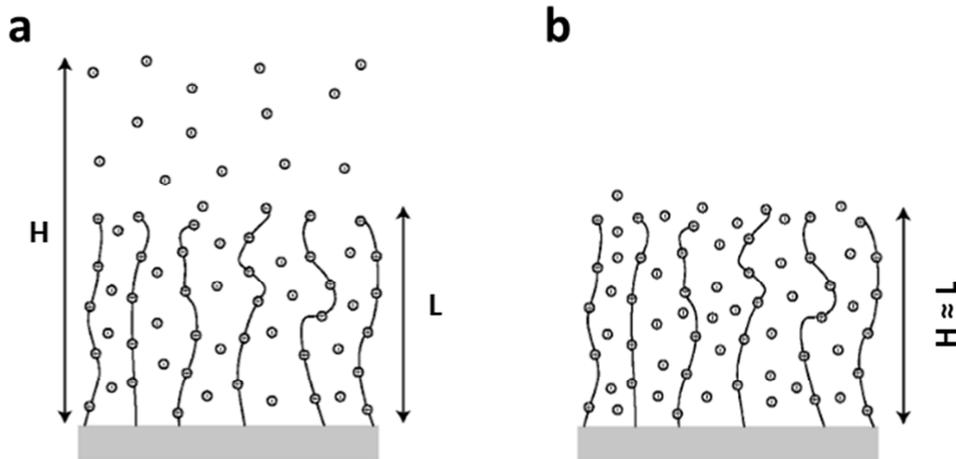


Figure 1.24 : Schéma de la structure des chaînes de polyélectrolytes avec (a) $H > L$ et (b) $H \approx L$ [123, 127]

Afin de déterminer le comportement des polyélectrolytes greffés sur une surface, les différentes contributions énergétiques intervenant dans l'expression de l'énergie libre doivent être prises en considération [123, 127]. L'énergie libre par unité de surface F du système est la somme de ces contributions énergétiques :

$$F = F_{osm} + F_{el} + F_{v2} + F_{st} \quad (1.6)$$

où F_{osm} est la contribution osmotique des contre-ions, F_{el} la contribution des interactions électrostatiques entre les chaînes et les contre-ions et F_{v2} et F_{st} les contributions des polymères. F_{v2} est la contribution des répulsions stériques entre les monomères d'une chaîne en bon solvant qui tendent à étirer la chaîne tandis que l'énergie F_{st} est la contribution de l'élasticité de la chaîne qui contrebalance la perte d'entropie due à l'étirement. F_{osm} , F_{el} et F_{v2} sont des contributions répulsives tandis que F_{st} est une contribution attractive.

L'énergie libre F_{osm} associée au coût entropique du confinement des contre-ions dans la couche d'épaisseur H est :

$$F_{osm} \simeq \frac{N f \sigma}{z} \ln \left(\frac{N f \sigma}{z H} \right) \quad (1.7)$$

où N est le nombre de monomères de la chaîne, f la fraction de charge sur la chaîne, σ la densité de greffage et z la valence des contre-ions.

La contribution des interactions électrostatiques F_{el} , qui ont lieu lorsque les chaînes de polyélectrolytes ne sont pas localement neutres (Figure 1.24a), est exprimée par l'équation :

$$F_{el} \simeq \frac{2\pi l_B (N f \sigma)^2 (H - L)^2}{3 H} \quad (1.8)$$

où $l_B = e^2/[4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T]$ est la longueur de Bjerrum, distance à laquelle l'énergie des interactions électrostatiques entre deux charges est comparable à l'énergie thermique $k_B T$.

La contribution des répulsions stériques F_{v2} entre les monomères est :

$$F_{v2} \simeq \frac{1}{2} L v_2 \left(\frac{N \sigma}{L} \right)^2 \quad (1.9)$$

où v_2 est le second coefficient de Viriel du couple polymère/solvant, représentant les interactions entre les monomères suivant la qualité du solvant. Comme l'hypothèse faite est que le solvant est un bon solvant pour les chaînes de polyélectrolytes, v_2 est positif (interactions répulsives).

La dernière contribution F_{st} , liée à la perte d'entropie lors de l'étirement des chaînes, est égale à :

$$F_{st} \simeq \frac{3 L^2}{2 N a^2} \sigma \quad (1.10)$$

En considérant maintenant le cas $H > L$, l'énergie libre F peut être minimisée par rapport à H en minimisant $F_{osm} + F_{el}$. Pour cela la fonction $F_{osm} + F_{el}$ est dérivée par rapport à H et on trouve :

$$H \simeq \frac{3}{2\pi z l_B N f \sigma} = 3\tau \quad (1.11)$$

avec τ la longueur de Gouy-Chapman, distance pour laquelle l'énergie d'agitation thermique d'un ion est égale à son énergie d'interaction électrostatique avec une surface uniformément chargée.

H est proportionnel à τ pour des contre-ions z -valents à la surface d'une surface de densité de charge $Nf\sigma$. Pour le cas $H > L$, les interactions électrostatiques dominent les interactions stériques. Il est ainsi possible de minimiser F en minimisant la somme $F_{el} + F_{st}$. On obtient alors la longueur des chaînes dans le régime des brosses de Pincus :

$$L \simeq N^3 \sigma a^2 l_B f^2 \quad (1.12)$$

On retrouve la longueur L initialement proposée par Pincus [128].

Pour le cas $H \approx L$, les brosses de polyélectrolytes sont considérées comme neutres et les interactions électrostatiques sont nulles ($F_{el}=0$). Ce sont donc les interactions stériques qui dominent. Il existe 2 possibilités pour minimiser l'énergie libre. La première consiste à minimiser la somme $F_{osm} + F_{st}$. On obtient alors la longueur des polyélectrolytes constituant le régime osmotique :

$$L \simeq \frac{N a f^{\frac{1}{2}}}{(3z)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.13)$$

Là encore, cette valeur est identique à celle proposée par Pincus [128].

La seconde possibilité consiste à minimiser la somme $F_{st}+F_{v2}$, ce qui donne la longueur :

$$L \simeq N a \left(\frac{v_2 \sigma}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.14)$$

Les polyélectrolytes constituant ce régime ont un comportement de brosses de polymères neutres puisque L est proportionnelle au nombre de monomères et à $\sigma^{1/3}$, tout comme l'équation (1.5) pour les polymères neutres.

En comparant les valeurs de L des différents régimes obtenus, on obtient le diagramme de phase de la Figure 1.25 qui classe les différents comportements des brosses de polymères en fonction de la densité de greffage et de la fraction de charge en l'absence de sel.

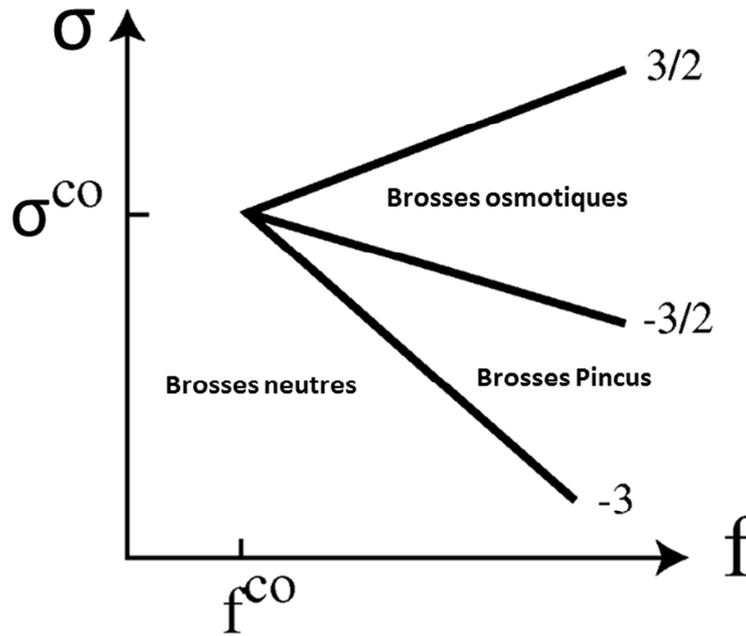


Figure 1.25 : Graphe log-log du comportement de brosses de polyélectrolytes en fonction de la densité de greffage et de la fraction de charge [123, 127]

Les 3 régimes coexistent pour des valeurs de f et de σ égales à :

$$f^{co} \simeq \left(\frac{z v_2}{n^2 a^2 l_B} \right)^{1/3} \quad (1.15)$$

$$\sigma^{co} \simeq \frac{1}{N l_B^{\frac{1}{2}} v_2^{\frac{1}{2}}} \quad (1.16)$$

Dans le régime de Pincus, la couche des contre-ions est plus grande que celle de polyélectrolytes alors que dans le régime osmotique et le régime neutre les contre-ions sont confinés au sein des brosses de polyélectrolytes. Dans le régime osmotique il y a un équilibre entre l'énergie de la pression osmotique des contre-ions et celle de l'élasticité de la chaîne. Dans le régime neutre, aucun effet des charges n'est présent et il y a un équilibre entre l'énergie de répulsion stérique des monomères et celle de l'élasticité de la chaîne.

Des études de simulation ont montré par la suite que pour des brosses de polymères fortement chargées et de faible densité de greffage, ces dernières se retrouvaient dans un régime collapsé [129].

1.4.1.3 Comportement des polyélectrolytes avec l'ajout de sel monovalent ($z=1$)

Deux cas vont être étudiés pour cette étude du comportement des polyélectrolytes lors de l'ajout de sel : les polyélectrolytes forts et les polyélectrolytes faibles.

1.4.1.3.1 Cas des polyélectrolytes forts

L'ajout de sel dans le système provoque l'écrantage des interactions électrostatiques entre les chaînes de polyélectrolytes. Cet écrantage des interactions électrostatique est matérialisé par la longueur de Debye Hückel λ_D (définie dans le chapitre II) qui peut être assimilée à l'épaisseur de la double couche électrique. Lorsque la concentration en sel ajoutée en solution est faible, de telle sorte que $\lambda_D^{-1}\tau \ll 1$, on parle de régime de faible écrantage. Le sel ajouté perturbe uniquement la zone extérieure ($>L$) des brosses de polyélectrolytes [128]. La longueur des chaînes est alors identique à celle des brosses de Pincus [130]. Dans le cas $\lambda_D^{-1}\tau \gg 1$, l'ajout de sel diminue la pression osmotique des contre-ions au sein des chaînes. La pression osmotique des contre-ions étant responsable de l'étirement des chaînes, il y a donc une diminution de la longueur des chaînes avec la concentration en sel suivant la relation suivante [128, 130] :

$$L = N a \sigma^{1/3} f^{2/3} C_s^{-1/3} \quad (1.18)$$

où C_s est la concentration molaire sel.

Ce régime est appelé le régime de fort écrantage ou régime salé. Lorsque $\varphi_s = 1$, on retrouve le comportement de brosses de polymères neutres en bon solvant. Ainsi, à forte fraction de sel ajouté, les polyélectrolytes se comportent comme les polymères neutres.

Finalement, le diagramme de phase suivant est obtenu pour les polyélectrolytes forts en présence de sel :

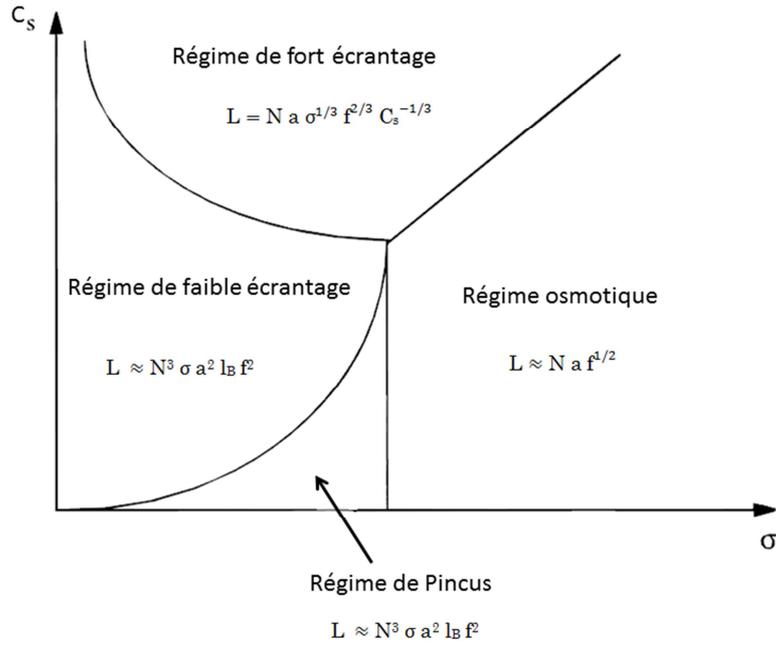


Figure 1.26 : Diagramme de phase pour une surface de polyélectrolytes forts lors de l'ajout de sel [130]

Pour résumer, l'ajout d'une faible concentration en sel ne modifie pas le comportement des polyélectrolytes. A partir d'une certaine concentration, la longueur des chaînes diminue avec la concentration en sel C_s ($L \sim C_s^{-1/3}$) mais ces dernières ne collapsent pas sur la surface. Ce résultat a été confirmé expérimentalement pour des brosses de PSS ou de PTMAEMA (poly(2-(triméthylamino)éthyl méthacrylate)) dans les travaux de Tran et de son équipe [130, 131].

1.4.1.3.2 Cas des polyélectrolytes faibles

Les études de Borisov [132] et de Fler [133], ainsi que leurs équipes, prédisent que, comme pour les brosses de polyélectrolytes forts, la longueur L des brosses de polyélectrolytes faibles diminue de façon identique ($L \sim C_s^{-1/3}$) lorsque la concentration en sel dans la solution est supérieure à la concentration en contre-ions. En revanche, pour des faibles concentrations en sel, le comportement des brosses de polyélectrolytes faibles est différent. La longueur des chaînes de polyélectrolytes faibles L dépend du taux d'ionisation α via la relation [132] :

$$L \sim \alpha^{1/2} \quad (1.19)$$

Contrairement aux polyélectrolytes forts, dans le cas de faibles concentrations en sel, le taux d'ionisation α va dépendre de cette concentration [132] :

$$\alpha \sim C_s^{2/3} \quad (1.20)$$

En recombinaison des équations (1.19) et (1.20) on obtient que la longueur L augmente avec la puissance 1/3 de la valeur de la concentration en sel C_s :

$$L \sim C_s^{1/3} \quad (1.21)$$

Dans le cas de faibles concentrations en sel, la longueur L des chaînes de polyélectrolytes augmente donc avec l'augmentation de la concentration en sel. Cette augmentation de la longueur des chaînes est due au remplacement des protons (ou des ions hydroxydes) par les ions apportés en solution au sein des chaînes. Il y a donc une diminution locale de la concentration en protons (ou en ions hydroxydes) dans les brosses ce qui augmente leurs ionisations (équation 1.20). Dans le cas des polyélectrolytes faibles on distingue donc 2 régimes en fonction de la concentration en sel (Figure 1.27) :

- le régime osmotique pour de faibles concentrations en sel et dans lequel la longueur des chaînes L augmente avec la concentration en sel ;
- le régime salé pour de fortes concentrations en sel et dans lequel la longueur des chaînes L diminue avec la concentration en sel.

Des travaux plus récents de Borisov et de son équipe ont montré que dans le régime osmotique, l'ionisation des chaînes de polyélectrolytes faibles avec l'augmentation de la concentration en sel n'était pas homogène : les extrémités des chaînes vont s'ioniser plus facilement que les parties des chaînes proches de la surface [134].

On peut donc résumer le comportement des brosses de polyélectrolytes faibles et des polyélectrolytes forts avec la Figure 1.27, même si en réalité le comportement des chaînes de polyélectrolytes est plus complexe [132].

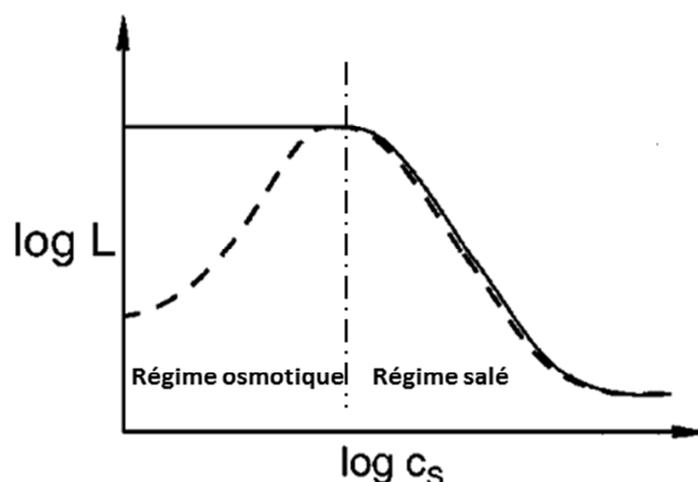


Figure 1.27 : Evolution de la longueur de chaîne L en fonction de la concentration en sel C_s pour des brosses de polyélectrolytes forts (trait plein) et pour des brosses de polyélectrolytes faibles (pointillés) [135]

Expérimentalement, de nombreuses études ont été faites sur des brosses de PAA [136, 137] ou de PMMA [135, 138]. Si l'ensemble de ces études confirme la solvatation des chaînes dans le régime osmotique ainsi que la rétractation des chaînes dans le régime salé, les lois d'échelles trouvées expérimentalement sont différentes de la théorie.

1.4.2 Comportement des polyélectrolytes soumis à une tension électrique

Pour l'application d'une tension, la configuration suivante est étudiée : la tension est appliquée entre deux électrodes, la première est celle où sont greffées les brosses de polyélectrolytes et la deuxième se situe en solution. Suivant le signe de la tension appliquée, la charge de l'électrode sur laquelle les chaînes sont greffées peut être de

même signe ou de signe opposé à la charge des polyélectrolytes. Les deux cas de figure sont étudiés dans cette partie. Il est également important de noter que, contrairement aux travaux expérimentaux, pour lesquels les polyélectrolytes étudiés sont majoritairement des polyélectrolytes faibles, dans le cas des travaux théoriques et de simulations, les polyélectrolytes étudiés sont principalement des polyélectrolytes forts. Cela peut se comprendre du fait de la complexité accrue du comportement des polyélectrolytes faibles en fonction de différents paramètres comme la concentration en sel et la variation de pH.

1.4.2.1 Solvatation des brosses de polyélectrolytes

Dans cette partie, nous sommes dans la configuration où la charge de la surface est de même signe que les charges présentes sur les chaînes des polyélectrolytes comme sur l'exemple ci-dessous :

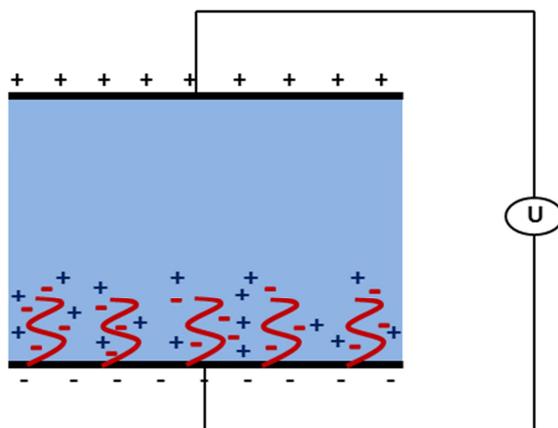


Figure 1.28 : Surface chargée de même signe que les charges sur les chaînes des polyélectrolytes. Rouge : charges sur les chaînes ; bleu : contre-ions.

Plus la tension est élevée, plus la surface est chargée. Le comportement des chaînes de polyélectrolytes va dépendre de plusieurs paramètres tels que la densité de greffage, la fraction de charge des polyélectrolytes, la valeur de la tension appliquée ainsi que de la concentration en sel dans la solution.

1.4.2.1.1 Effet de la densité de greffage

Dans cette partie, l'ensemble des informations présentées sur le comportement des polyélectrolytes sont obtenues en l'absence de sel en solution.

La densité de greffage est un paramètre qui va fortement influencer le comportement des polyélectrolytes soumis à l'application d'un champ électrique. C'est tout d'abord Borisov et ses collaborateurs qui ont montré que, dans le cas de polyélectrolytes forts, la diminution de la densité de greffage provoquait un étirement des chaînes de polyélectrolytes dans la direction perpendiculaire à la surface [139]. Des études numériques ont aussi prouvé que plus la densité de greffage des polyélectrolytes forts à la surface était importante, plus la tension appliquée devait être élevée pour réussir à étirer les chaînes à la surface. Pour des densités de greffage trop élevées, les chaînes deviennent insensibles à l'application d'une tension électrique [140].

Hsiao, Slater et leurs équipes [141] ont fait une étude de simulations de dynamique moléculaire extrêmement complète de l'effet de la densité de greffage lors de l'application d'une tension sur des surfaces de polyélectrolytes forts. Ils ont élaboré un diagramme de phase (Figure 1.29) pour le comportement des chaînes en fonction de la valeur de la tension et de la densité de greffage.

Pour une faible densité de greffage (les chaînes ne sont pas en contact), ils montrent que les chaînes vont s'étirer avec l'augmentation de la tension électrique. De plus, les interactions électrostatiques attractives entre la surface et les contre-ions lors de l'application de la tension vont faire migrer ces derniers à la surface.

Pour des densités de greffages intermédiaires (les chaînes commencent à se recouvrir), à partir d'une tension plus élevée, une partie des chaînes va s'étirer tandis que les autres conservent leur taille initiale. Il existe donc deux phases, avec rapidement une majorité des chaînes qui est étirée. Finalement pour de plus fortes tensions, toutes les brosses se retrouvent étirées, il n'y a donc plus qu'une seule phase. Alors que les contre-ions sont initialement répartis entre les chaînes, plus la tension va augmenter, plus ces derniers vont s'accumuler à la surface ainsi qu'autour des chaînes.

Enfin, pour de fortes densités de greffage (les chaînes se recouvrent), à partir d'une certaine tension, quelques chaînes vont s'étirer. Deux phases sont donc obtenues, mais cette fois la majorité des chaînes conserve sa taille initiale. Il est prédit que pour une très forte tension appliquée il pourrait être possible d'étirer l'ensemble des chaînes mais cela n'a pas été montré. Les contre-ions restent au sein des chaînes où les interactions électrostatiques attractives avec ses dernières sont fortes. Cela provoque l'écrantage des interactions électrostatiques répulsives entre les chaînes et la surface. Cette étude établit même une loi d'échelle entre la tension de seuil E^* , à laquelle les chaînes commencent à s'étirer, et la densité de greffage :

$$E^* \sim \sigma^{1/3} \quad (1.22)$$

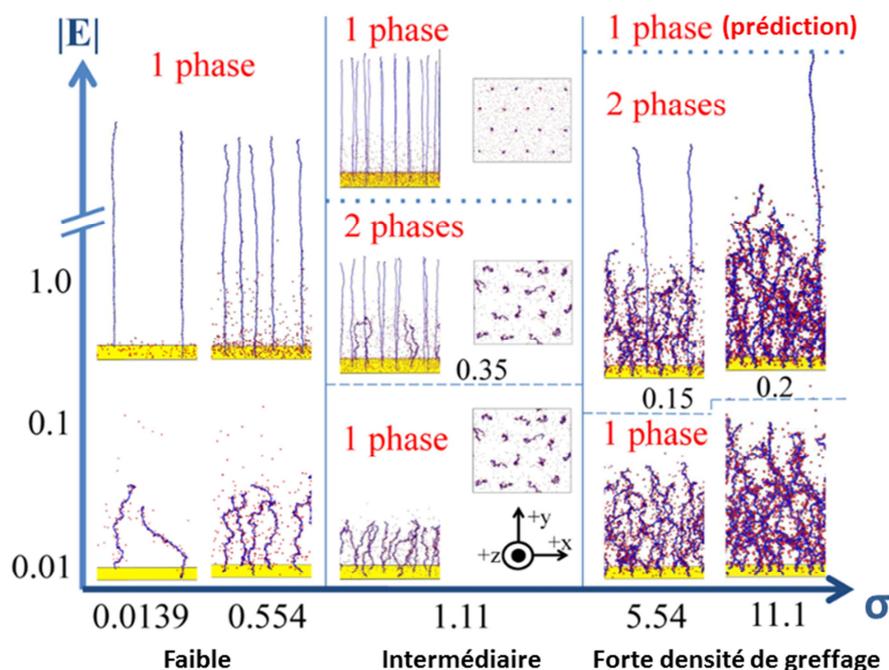


Figure 1.29 : Comportement de polyélectrolytes forts en fonction de la tension appliquée et de la densité de greffage [141]

Une autre étude de simulation de dynamique moléculaire effectuée par Zhe et son équipe confirment ce comportement des chaînes de polyélectrolytes forts soumis à un champ électrique [142].

Dans le cas de polyélectrolytes faibles, des études numériques ont montré que pour des faibles densités de greffage, les chaînes s'étirent avec l'application de la tension. Lorsque la densité de greffage augmente, les chaînes ne sont plus sensibles à l'application de la tension [143].

Il est donc important de retenir de cette partie que lorsque la densité de greffage des polyélectrolytes à la surface est trop élevée, l'effet de la tension sur la conformation des chaînes diminue voire devient inexistant.

1.4.2.1.2 Effet de la concentration en sel

Comme il a été montré sur la Figure 1.27, à partir d'une certaine concentration en sel ajoutée en solution, la longueur des chaînes de polyélectrolytes forts diminue.

Des études de simulations de dynamique moléculaire ont permis l'analyse du comportement de ces polyélectrolytes forts lors de l'application d'une tension électrique pour des concentrations élevées en sel ajoutées en solution [144]. Ces études montrent que l'augmentation de la concentration en sel provoque la réduction de l'effet de la tension électrique sur l'étirement des chaînes de polyélectrolytes. Cela est expliqué par le fait qu'avec l'augmentation de la concentration en sel, l'agrégation des cations ou des anions à la surface (suivant le signe de la tension appliquée) entraîne la création d'un champ électrique dans le sens opposé au champ électrique appliqué, ce qui provoque une résistance à la solvatation des chaînes de polyélectrolytes [144]. Des études numériques ont confirmé ces résultats en montrant que l'étirement des chaînes de polyélectrolytes avec l'application d'un champ électrique est plus faible dans le cas de fortes concentrations en sel que lorsque la concentration en sel est nulle [140].

Pour les polyélectrolytes faibles, il a été montré (Figure 1.27) que dans le régime osmotique, la longueur des chaînes augmente avec la concentration en sel. Dans ce régime osmotique, on peut donc envisager que l'augmentation de la concentration en sel va avoir un effet sur le comportement des polyélectrolytes lors de l'application d'un champ électrique. Dans ses travaux, Tong a montré que dans le cas de faibles concentrations en sel ajoutées en solution, l'augmentation de cette dernière exaltait l'effet de la tension électrique appliquée sur l'étirement des chaînes (Figure 1.30) [143]. Cela pourrait être justifié par l'augmentation du taux d'ionisation des chaînes lors de l'ajout de sel, dans le régime osmotique, ce qui provoquerait une répulsion plus élevée avec la surface de même charge [145].

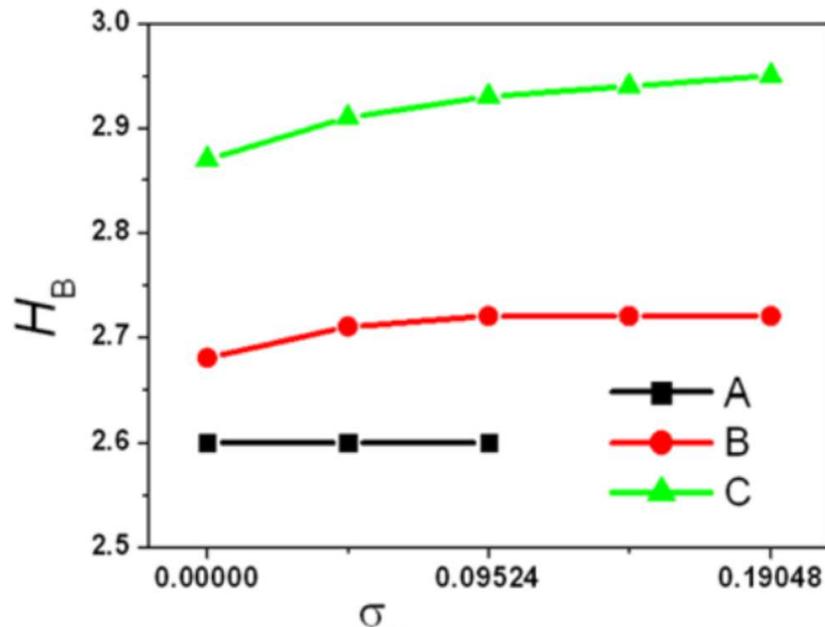


Figure 1.30 : Evolution de la longueur des chaînes de polyélectrolytes H_B en fonction de la densité surfacique de charge σ pour 3 concentrations en sel différentes : A : $\phi_s = 0.000021$; B : $\phi_s = 0.00021$; C : $\phi_s = 0.0021$ [143]

Cette partie montre que dans le cas de polyélectrolytes faibles, dans le régime osmotique, l'ajout de sel permettrait d'augmenter la sensibilité des polyélectrolytes greffés lors de l'application d'un champ électrique. On peut supposer que, comme dans le cas des polyélectrolytes forts, une concentration en sel trop élevée provoquerait l'écrantage des interactions électrostatiques ce qui diminuerait la réponse des chaînes de polyélectrolytes faibles lors de la variation de tension.

1.4.2.1.3 Effet de la fraction de charge des chaînes

Dans leurs travaux, Zhe et son équipe ont étudié le comportement, lors de l'application d'un champ électrique, de chaînes de polyélectrolytes possédant une densité de greffage intermédiaire et une fraction de charge variable [142]. Dans le cas de faibles tensions appliquées, la longueur des chaînes augmente rapidement avec la fraction de charge pour des faibles fractions de charge ($f < 0.2$). Pour des fractions de charges supérieures ($f > 0.2$), la longueur des chaînes augmente ensuite linéairement avec la fraction de charge (Figure 1.31, E=1 ; E=2 ; E=3).

Lors de l'application de plus fortes tensions (Figure 1.31, E=4 ; E=5), la longueur des chaînes augmente fortement avec l'augmentation de la fraction de charge (pour de faibles fractions de charges), atteignant un maximum, puis décroît ensuite avec l'augmentation de la fraction de charge, atteignant une longueur d'équilibre. Cette évolution est la conséquence de la compétition entre les forces électrostatiques répulsives entre les chaînes et la surface chargée de même signe, qui tendent à l'étirement des chaînes, et les forces électrostatiques attractives entre les chaînes et les contre-ions qui tendent à réduire l'extension de ces dernières. En effet, l'augmentation de la tension attire plus de contre-ions à la surface augmentant les interactions attractives entre ces derniers et les monomères chargés, surtout lorsque la fraction de charge des chaînes augmente.

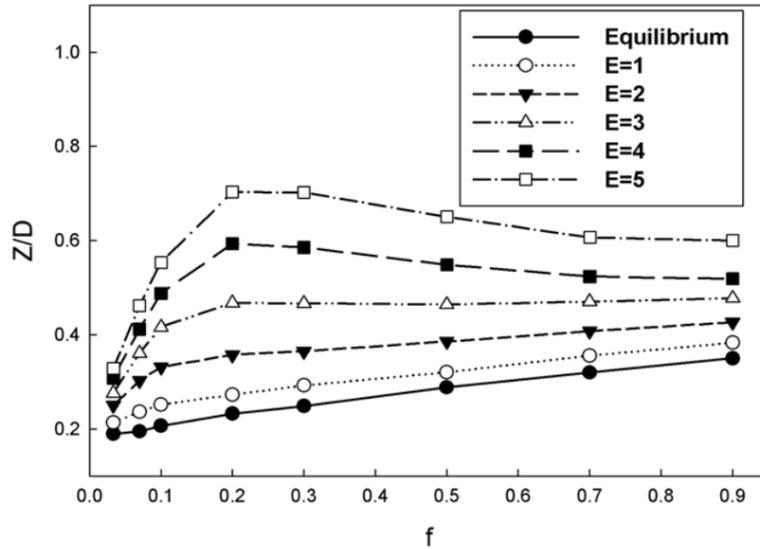


Figure 1.31 : Evolution de la longueur des chaînes de polyélectrolytes Z (par rapport à la distance entre les deux électrodes D) en fonction de la fraction de charge f des chaînes pour différentes tensions E appliquées

1.4.2.2 Collapse des brosses de polyélectrolytes

Dans cette partie, nous sommes dans la configuration où la charge de la surface est de signe opposé à celui des charges sur les chaînes des polyélectrolytes comme sur l'exemple ci-dessous :

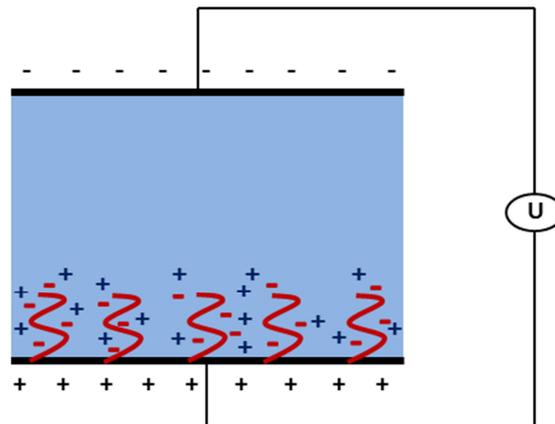


Figure 1.32 : Surface chargée de signe opposé aux charges sur les chaînes des polyélectrolytes. Rouge : charges sur les chaînes ; bleu : contre-ions.

Les travaux de simulation de dynamique moléculaire et de théorie du champ moyen de Sommer et de son équipe ont montré qu'en l'absence de sel, et dans le cas où la charge de la surface est opposée aux charges sur les chaînes de polyélectrolytes forts, une partie des chaînes s'effondrent sur la surface [146]. Le effondrement d'une partie des chaînes permet d'écranter les charges opposées de la surface.

De façon comparable au cas où la charge de la surface est de même signe que les charges des polyélectrolytes forts, l'effet de la tension sur l'effondrement des chaînes sur la surface est de moins en moins important avec l'augmentation de la densité de greffage [140].

L'ajout de sel en solution va aussi avoir des effets sur l'effondrement des chaînes de polyélectrolytes. Yamamoto et Pincus [147] ont étudié le cas de polyélectrolytes forts à faible et à forte concentration en sel. Ils ont montré que dans le cas de faibles concentrations en sel, c'est-à-dire lorsque $\lambda_D > \tau$, la longueur des chaînes décroît de façon exponentielle avec la valeur de la tension. Cela s'explique par le fait que le nombre de contre-ions expulsés des brosses augmente de façon exponentielle avec l'augmentation du voltage. Ces contre-ions viennent compenser les charges de la seconde électrode. Les chaînes vont alors se collapser pour écranter les charges de l'électrode sur laquelle elles sont greffées.

Dans le cas d'une forte concentration en sel ($\lambda_D < \tau$), le comportement des chaînes est différent : leur longueur décroît linéairement avec la valeur de la tension. L'effondrement des chaînes sur la surface est donc moins brutal. Cela est la conséquence de l'écrantage des charges de la seconde électrode par le sel ajouté. La tension entre les deux électrodes chute à cause de cette double couche électrique qui joue le rôle de condensateur. En résumé, lorsque l'on passe dans le régime salé, l'effet de la tension sur l'effondrement des chaînes de polyélectrolytes forts diminue, comme c'était le cas aussi pour la solvation.

Cette diminution de l'effet de la tension sur l'effondrement des chaînes de polyélectrolytes forts lors de l'ajout d'une forte concentration en sel a été vérifiée par d'autres travaux théoriques [140, 144].

Dans le cas de polyélectrolytes faibles, dans le régime osmotique, l'augmentation de la concentration en sel semble n'avoir que peu d'effet sur l'effondrement des chaînes. Avec l'ajout de sel, l'effet de l'augmentation de la tension sur l'effondrement des chaînes semble diminuer légèrement (Figure 1.33) [143].

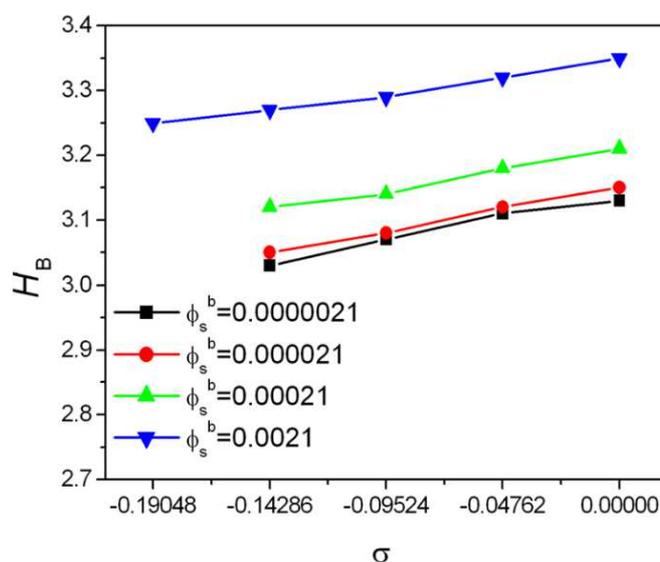


Figure 1.26 : Evolution de la longueur des chaînes de polyélectrolytes H_b en fonction de la densité surfacique de charge σ pour quatre concentrations en sel différentes [144]

Il faut donc retenir de cette partie qu'une densité de greffage trop importante de polyélectrolytes à la surface limiterait les effets du champ électrique appliqué sur la modification de conformation des polyélectrolytes. Pour les polyélectrolytes faibles, cas qui nous intéresse plus particulièrement, un faible ajout de sel en solution (régime osmotique) permettrait d'exalter les effets du champ électrique, surtout lors de la

solvatation des chaines, tandis qu'une trop forte concentration en sel (régime salé) aurait l'effet contraire.

Bibliographie

- [1] J. B. Sanderson. Leaf of *Dionaea muscipula* Which Accompany Irritation of the Note on the Electrical Phenomena. *Proceedings of the Royal Society of London*, **21**, 495-496 (1872)
- [2] J. M. Macfarlane. Contributions to the history of *Dionaea muscipula* Ellis. 1 ed., Contributions from the Botanical laboratory of the University of Pennsylvania, 7-44 (1892)
- [3] W. H. Brown and L. W. Sharp. The Closing Response in *Dionaea*. *Botanical Gazette*, **49**, 290-302 (1910)
- [4] D. Hodick and A. Sievers. On the mechanism of trap closure of Venus flytrap (*Dionaea muscipula* Ellis). *Planta*, **179**, 32-42 (1989)
- [5] [En ligne]. Available: <https://blogs.scientificamerican.com/artful-amoeba/the-venus-flytrap-can-count-past-2/>.
- [6] N. S. Pesika, H. Zeng, K. Kristiansen, B. Zhao, Y. Tian, K. Autumn and J. Israelachvili. Gecko adhesion pad: a smart surface? *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 1-6 (2009)
- [7] Y. Xia, X. Yin, N. A. D. Burke, and H. D. H. Stöver. Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **38**, 5937-5943 (2005)
- [8] F. Zhou and W. T. S. Huck. Three-stage switching of surface wetting using phosphate-bearing polymer brushes. *Chem. Commun.*, 5999-6001 (2005)
- [9] S. Samanta and J. Locklin. Formation of Photochromic Spiropyran Polymer Brushes via Surface-Initiated, Ring-Opening Metathesis Polymerization: Reversible Photocontrol of Wetting Behavior and Solvent Dependent Morphology Changes. *Langmuir*, **24**, 9558-9565 (2008)
- [10] T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang and D. Zhu. Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 357-360 (2004)
- [11] C. L. Feng, Y. J. Zhang, J. Jin, Y. L. Song, L. Y. Xie, G. R. Qu, L. Jiang and D. B. Zhu. Reversible Wettability of Photoresponsive Fluorine-Containing Azobenzene Polymer in Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir*, **17**, 4593-4597 (2001)
- [12] G. Möller, M. Harke and H. Motschmann. Controlling Microdroplet Formation by light. *Langmuir*, **14**, 4955-4957 (1998)
- [13] D. Julthongpiput, Y.-H. Lin, J. Teng, E. R. Zubarev and V. V. Tsukruk. Y-Shaped Polymer Brushes: Nanoscale Switchable Surfaces. *Langmuir*, **19**, 7832-7836 (2003)
- [14] B. Zhao and W. J. Brittain. Synthesis, Characterization, and Properties of Tethered Polystyrene-b-polyacrylate Brushes on Flat Silicate Substrates. *Macromolecules*, **33**, 8813-8820 (2000)
- [15] M. A. Cohen Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov,... Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature Materials*, **9**, 101-113 (2010)
- [16] J. Seuring and S. Agarwal. Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution. *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 1898-1920 (2012)
- [17] V. O. Aseyev, H. Tenhu and F. M. Winnik. Temperature Dependence of the Colloidal Stability of Neutral Amphiphilic Polymers in Water. *Adv. Polym. Sci.*, **196**, 1-85 (2006)
- [18] C. de las Heras Alarcon, S. Pennadam and C. Alexander. Stimuli responsive polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 276-285 (2005)

- [19] A. Percot, X. X. Zhu and M. Lafleur. A Simple FTIR Spectroscopic Method for the Determination of the Lower Critical Solution Temperature of N-Isopropylacrylamide Copolymers and Related Hydrogels. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **38**, 907-915 (2000)
- [20] S.-Y. Lin, K.-S. Chen and L. Run-Chu. Thermal micro ATR/FT-IR spectroscopic system for quantitative study of the molecular structure of poly(N-isopropylacrylamide) in water. *Polymer*, **40**, 2619-2624 (1999)
- [21] Y. Katsumoto, T. Tanaka, H. Sato and Y. Ozaki. Conformational Change of Poly(N-isopropylacrylamide) during the Coil-Globule Transition Investigated by Attenuated Total Reflection/Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3429-3435 (2002)
- [22] K. N. Plunkett, X. Zhu, J. S. Moore and D. E. Leckband. PNIPAM Chain Collapse Depends on the Molecular Weight and Grafting Density. *Langmuir*, **22**, 4259-4266 (2006)
- [23] X. Zhu, C. Yan, F. M. Winnik and D. Leckband. End-Grafted Low-Molecular Weight PNIPAM Does Not Collapse above the LCST. *Langmuir*, **23**, 162-169 (2007)
- [24] F.-J. Schmitt, C. Park, J. Simon, H. Ringsdorf and J. Israelachvili. Direct Surface Force and Contact Angle Measurements of an Adsorbed Polymer with a Lower Critical Solution Temperature. *Langmuir*, **14**, 2838-2845 (1998)
- [25] Y. G. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, Y. Sakurai and T. Okano. Dynamic Contact Angle Measurement of Temperature-Responsive Surface Properties for Poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Surfaces. *Macromolecules*, **27**, 6163-6166 (1994)
- [26] M. Zhang, L. Liu, H. Zhao, Y. Yang, G. Fu and B. He. Double-responsive polymer brushes on the surface of colloid particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **301**, 85-91 (2006)
- [27] S. B. Lee, A. J. Russell and K. Matyjaszewski. ATRP Synthesis of Amphiphilic Random, Gradient, and Block Copolymers of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate and n-Butyl Methacrylate in Aqueous Media. *Biomacromolecules*, **4**, 1386-1393 (2003)
- [28] F. A. Plamper, M. Ruppel, A. Schmalz, O. Borisov, M. Ballauff and A. H. E. Müller. Tuning the Thermoresponsive Properties of Weak Polyelectrolytes: Aqueous Solutions of Star-Shaped and Linear Poly(N,N-dimethylaminoethyl Methacrylate). *Macromolecules*, **40**, 8361-8366 (2007)
- [29] A. S. Hoffman, P. S. Stayton, V. Bulmus, G. Chen, J. Chen, C. Cheung, A. Chilkoti... Really smart bioconjugates of smart polymers and receptor proteins *J. Biomed. Mater. Res*, **52**, 577-586 (2000)
- [30] G. Chen and A. S. Hoffman. Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH. *Nature*, **373**, 49-52 (1995)
- [31] R. Dong, M. Lindau and C. K. Ober. Dissociation Behavior of Weak Polyelectrolyte Brushes on a Planar Surface. *Langmuir*, **25**, 4774-4779 (2009)
- [32] A. Drechsler, A. Synytska, P. Uhlmann, M. M. Elmahdy, M. Stamm and F. Kremer. Interaction Forces between Microsized Silica Particles and Weak Polyelectrolyte Brushes at Varying pH and Salt Concentration. *Langmuir*, **26**, 6400-6410 (2010)
- [33] O. V. Borisova, L. Billon, R. P. Richter, E. Reimhult and O. V. Borisov. pH- and Electro-Responsive Properties of Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid)-block-poly(acrylic acid-grad-styrene) Brushes Studied by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Langmuir*, **31**, 7684-7694 (2015)

- [34] D. Aulich, O. Hoy, I. Luzinov, M. Brücher, R. Hergenröder, E. Bittrich, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann, M. Stamm, N. Esser and K. Hinrichs. In Situ Studies on the Switching Behavior of Ultrathin Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Brushes in Different Aqueous Environments. *Langmuir*, **26**, 12926-12932 (2010)
- [35] S. Sanjuan and Y. Tran. Stimuli-Responsive Interfaces Using Random Polyampholyte Brushes. *Macromolecules*, **41**, 8721-8728 (2008)
- [36] S. B. Rahane, J. Alaina Floyd, A. T. Metters and S. Michael Kilbey. Swelling Behavior of Multiresponsive Poly(methacrylic acid)-block-poly(N-isopropylacrylamide) Brushes Synthesized Using Surface-Initiated Photoiniferter-Mediated Photopolymerization. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1232-1240 (2008)
- [37] Y. Zhu, M. Shi, X. Wu and S. Yang. Amphiphilic copolymer grafted "smart surface" enhanced by surface roughness. *Journal of Colloid and Interface Science*, **315**, 580-58 (2007)
- [38] D. Li, Q. He, Y. Cui and J. Li. Fabrication of pH-Responsive Nanocomposites of Gold Nanoparticles/Poly(4-vinylpyridine). *Chem. Mater.*, **19**, 412-417 (2007)
- [39] Y. Mikhaylova, L. Ionov, J. Rappich, M. Gensch, N. Esser, S. Minko, K.-J. Eichhorn, M. Stamm and K. Hinrichs. In Situ Infrared Ellipsometric Study of Stimuli-Responsive Mixed Polyelectrolyte Brushes. *Anal. Chem.*, **79**, 7676-7682 (2007)
- [40] K. Hinrichs, D. Aulich, L. Ionov, N. Esser, K.-J. Eichhorn, M. Motornov, M. Stamm, and S. Minko. Chemical and Structural Changes in a pH-Responsive Mixed Polyelectrolyte Brush Studied by Infrared Ellipsometry. *Langmuir*, **25**, 10987-10991 (2009)
- [41] M. Motornov, T. K. Tam, M. Pita, I. Tokarev, E. Katz and S. Minko. Switchable selectivity for gating ion transport with mixed polyelectrolyte brushes: approaching 'smart' drug delivery systems. *Nanotechnology*, **20**, 1-10 (2009)
- [42] L. Ionov, N. Houbenov, A. Sidorenko and M. Stamm. Inverse and Reversible Switching Gradient Surfaces from Mixed Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir*, **20**, 9916-9919 (2004)
- [43] F. Hofmeister. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol*, **24**, 247-260 (1888)
- [44] Y. Zhang and P. S. Cremer. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology*, **10**, 658-663 (2006)
- [45] O. Azzaroni, A. A. Brown and W. T. S. Huck. Tunable Wettability by Clicking Counterions Into Polyelectrolyte Brushes. *Adv. Matter.*, **19**, 151-154 (2007)
- [46] S. Moya, O. Azzaroni, T. Farhan, V. L. Osborne and W. T. S. Huck. Locking and Unlocking of Polyelectrolyte Brushes: Toward the Fabrication of Chemically Controlled Nanoactuators. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4578-4581 (2005)
- [47] O. Azzaroni, S. Moya, T. Farhan, A. A. Brown and W. T. S. Huck. Switching the Properties of Polyelectrolyte Brushes via "Hydrophobic Collapse". *Macromolecules*, **38**, 10192-10199 (2005)
- [48] H. S. Lim, S. G. Lee, D. H. Lee, D. Y. Lee, S. Lee and K. Cho. Superhydrophobic to Superhydrophilic Wetting Transition with Programmable Ion-Pairing Interaction. *Adv. Matter.*, **20**, 4438-4441 (2008)
- [49] J.-K. Chen, C.-Y. Hsieh, C.-F. Huang, P.-M. Li, S.-W. Kuo and F.-C. Chang. Using Solvent Immersion to Fabricate Variably Patterned Poly(methyl methacrylate) Brushes on Silicon Surfaces. *Macromolecules*, **41**, 8729-8736 (2008)

- [50] J.-K. Chen, C.-Y. Hsieh, C.-F. Huang and P.-M. Li. Characterization of patterned poly(methyl methacrylate) brushes under various structures upon solvent immersion. *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**, 428-434 (2009)
- [51] J.-K. Cheng and A.-L. Zhuang. Fabrication of a Highly Dense Line Patterned Polystyrene Brush on Silicon Surfaces Using Very Large Scale Integration Processing. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11801-11809 (2010)
- [52] M. K. Vyas, K. Schneider, B. Nandan and M. Stamm. Switching of friction by binary polymer brushes. *Soft Matter*, **4**, 1024-1032 (2008)
- [53] S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke and M. Stamm. Two-Level Structured Self-Adaptive Surfaces with Reversibly Tunable Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3896-3900 (2003)
- [54] K. Yu, H. Wang and Y. Han. Motion of Integrated CdS Nanoparticles by Phase Separation of Block Copolymer Brushes. *Langmuir*, **23**, 8957-8964 (2007)
- [55] R. Sheparovych, M. Motornov and S. Minko. Low Adhesive Surfaces that Adapt to Changing Environments. *Adv. Mater.*, **21**, 1840-1844 (2009)
- [56] J.-K. Chen and C.-J. Chang. Fabrications and Applications of Stimulus-Responsive Polymer Films and Patterns on Surfaces: A Review. *Materials*, **7**, 805-875 (2014)
- [57] F. Ercole, T. P. Davis and R. A. Evans. Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. *Polym.Chem.*, **1**, 37-54 (2010)
- [58] A. Athanassiou, M. I. Lygeraki, D. Pisignano, K. Lakiotaki, M. Varda, E. Mele, C. Fotakis,... Photocontrolled Variations in the Wetting Capability of Photochromic Polymers Enhanced by Surface Nanostructuring. *Langmuir*, **22**, 2329-2333 (2006)
- [59] J. Thévenot, H. Oliveira, O. Sandre and S. Lecommandoux. Magnetic responsive polymer composite materials. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7099-7116 (2013)
- [60] M. Zrinyi, L. Barsi, and A. Büki. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. *J. Chem. Phys.*, **104**, 8750-8756 (1996)
- [61] S. Ghosh and T. Cai. Controlled actuation of alternating magnetic field-sensitive tunable hydrogels. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 415504-415513 (2010)
- [62] G.V. Stepanov, S.S. Abramchuk, D.A. Grishin, L.V. Nikitin, E.Y. Kramarenko and A.R. Khokhlov. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. *Polymer*, **48**, 488-495 (2007)
- [63] G. V. Stepanov, D. Y. Borin, Y. L. Raikher, P. V. Melenev and N. S. Perov. Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 204121-204126 (2008)
- [64] D. Kun Hwang, D. Dendukuri and P. S. Doyle. Microfluidic-based synthesis of non-spherical magnetic hydrogel microparticles. *Lab Chip*, **8**, 1640-1647 (2008)
- [65] K. P. Yuet, D. Kun Hwang, R. Haghgooie and P. S. Doyle. Multifunctional Superparamagnetic Janus Particles. *Langmuir*, **26**, 4281-4287 (2010)
- [66] C.-H. Chen, A. R. Abate, D. Lee, E. M. Terentjev and David A. Weitz. Microfluidic Assembly of Magnetic Hydrogel Particles with Uniformly Anisotropic Structure. *Adv. Mater.*, **21**, 3201-3204 (2009)

- [67] J. Rodriguez-Lopez, H. C. Shum, L. Elvira, F. Montero de Espinosa and D. A. Weitz. Fabrication and manipulation of polymeric magnetic particles with magnetorheological fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **326**, 220-224 (2013)
- [68] G. Pasparakis and M. Vamvakaki. Multiresponsive polymers: nano-sized assemblies, stimuli-sensitive gels and smart surfaces. *Polym. Chem.*, **2**, 1234-1248 (2011)
- [69] N. Nordgren and M. W. Rutland. Tunable Nanolubrication between Dual-Responsive Polyionic Grafts. *Nano Lett.*, **9**, 2984-2990 (2009)
- [70] F. Xia, L. Feng, S. Wang, T. Sun, W. Song, W. Jiang and L. Jiang. Dual-Responsive Surfaces That Switch between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity. *Adv. Mater.*, **18**, 432-436 (2006)
- [71] X. Wang, X. Xiao, X. Wang, J. Zhou, L. Li, J. Xu and B. Guo. Reversibly Switchable Double-Responsive Block Copolymer Brushes. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 828-833 (2007)
- [72] J. Lindqvist, D. Nyström, E. Östmark, P. Antoni, A. Carlmark, M. Johansson, A. Hult, ... Intelligent Dual-Responsive Cellulose Surfaces via Surface-Initiated ATRP; *Biomacromolecules*, **9**, 2139-2145 (2008)
- [73] T. Peng and Y.-L. Cheng. PNIPAAm and PMAA co-grafted porous PE membranes: living radical co-grafting mechanism and multi-stimuli responsive permeability. *Polymer*, **42**, 2091-2100 (2001)
- [74] D. Matsukuma, K. Yamamoto and T. Aoyagi. Stimuli-Responsive Properties of N-Isopropylacrylamide-Based Ultrathin Hydrogel Films Prepared by Photo-Cross-Linking. *Langmuir*, **22**, 5911-5915 (2006)
- [75] M. Guenther, D. Kuckling, C. Corten, G. Gerlach, J. Sorber, G. Suchanek and K.-F. Arndt. Chemical sensors based on multiresponsive block copolymer hydrogels. *Sensors and Actuators B*, **126**, 97-106 (2007)
- [76] Y. Guo, F. Xia, L. Xu, J. Li, W. Yang and L. Jiang. Switchable Wettability on Cooperative Dual-Responsive Poly-L-lysine Surface. *Langmuir*, **26**, 1024-1028 (2010)
- [77] W. Yuan, G. Jiang, J. Wang, G. Wang, Y. Song and L. Jiang. Temperature/Light Dual-Responsive Surface with Tunable Wettability Created by Modification with an Azobenzene-Containing Copolymer. *Macromolecules*, **39**, 1300-1303 (2006)
- [78] F. Xia, H. Ge, Y. Hou, T. Sun, L. Chen, G. Zhang and L. Jiang. Multiresponsive Surfaces Change Between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity. *Adv. Mater.*, **19**, 2520-2524 (2007)
- [79] A. Bousquet, E. Ibarboure, E. Papon, C. Labrugère and J. Rodriguez-Hernandez. Structured Multistimuli-Responsive Functional Polymer Surfaces Obtained by Interfacial Diffusion of Amphiphilic Block Copolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **48**, 1952-1961 (2010)
- [80] C. Alexander and K. M. Shakesheff. Responsive Polymers at the Biology/Materials Science Interface. *Adv. Mater.*, **18**, 3321-3328 (2006)
- [81] N. Matsuda, T. Shimizu, M. Yamato and T. Okano. Tissue Engineering Based on Cell Sheet Technology. *Adv. Mat.*, **19**, 3089-3099 (2007)
- [82] R. M.P. da Silva, J. F. Mano and R. L. Reis. Smart thermoresponsive coatings and surfaces for tissue engineering: switching cell-material boundaries. *TRENDS in Biotechnology*, **25**, 577-583 (2007)

- [83] T. Shimizu, M Yamato, A. Kikuchi and T. Okano. Two-Dimensional Manipulation of Cardiac Myocyte Sheets Utilizing Temperature-Responsive Culture Dishes Augments the Pulsatile Amplitude. *Tissue Eng.*, **7**, 141-151 (2004)
- [84] N. M. Alves, I. Pashkuleva, R. L. Reis and J. F. Mano. Controlling Cell Behavior Through the Design of Polymer Surfaces. *Small*, **6**, 2208-2220 (2010)
- [85] Y. Akiyama, A. Kikuchi, M. Yamato and T. Okano. Ultrathin Poly(N-isopropylacrylamide) Grafted Layer on Polystyrene Surfaces for Cell Adhesion/Detachment Control. *Langmuir*, **20**, 5506-5511 (2004)
- [86] K. Nishida, M. Yamamoto, Y. Hayashida, K. Watanabe, K. Yamamoto, E. Adachi, S. Nagai... Corneal Reconstruction with Tissue-Engineered Cell Sheets Composed of Autologous Oral Mucosal Epithelium. *N. Engl. J. Med.*, **351**, 1187-1196 (2004)
- [87] G. Hayashi, M. Hagihara, C. Dohno and K. Nakatani. Photoregulation of a Peptide-RNA Interaction on a Gold Surface. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8678-8679 (2007)
- [88] V. N. Wong, G. Fernando, A. R. Wagner, J. Zhang, G. R. Kinsel, S. Zauscher and D. J. Dyer. Separation of Peptides with Polyionic Nanosponges for MALDI-MS Analysis. *Langmuir*, **25**, 1459-1465 (2009)
- [89] L. Ionov, N. Houbenov, A. Sidorenko, M. Stamm and S. Minko. Stimuli-responsive command polymer surface for generation of protein gradient. *Biointerphases*, **4**, 45-49 (2009)
- [90] J.-K. Chen and J.-Y. Li. Detection of specific DNA using a microfluidic device featuring tethered poly(N-isopropylacrylamide) on a silicon substrate. *Applied physics letters*, **97**, 1-3 (2010)
- [91] I. Lokuge, X. Wang and P. W. Bohn. Temperature-Controlled Flow Switching in Nanocapillary Array Membranes Mediated by Poly(N-isopropylacrylamide) Polymer Brushes Grafted by Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, **23**, 305-311 (2007)
- [92] S. J. Lue, J.-J. Hsu and T.-C. Wei. Drug permeation modeling through the thermo-sensitive membranes of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted onto micro-porous films. *Journal of Membrane Science*, **321**, 146-154 (2008)
- [93] G. V. Rama Rao and G. P. Lopez. Encapsulation of Poly(N-Isopropyl Acrylamide) in Silica: A Stimuli-Responsive Porous Hybrid Material That Incorporates Molecular Nano-Valves. *Adv. Mater.*, **12**, 1692-1695 (2000)
- [94] G. V. Rama Rao, S. Balamurugan, D. E. Meyer, A. Chilkoti and G. P. Lopez. Hybrid Bioinorganic Smart Membranes That Incorporate Protein-Based Molecular Switches. *Langmuir*, **18**, 1819-1824 (2002)
- [95] Y. Yu and T. Ikeda. Photodeformable Polymers: A New Kind of Promising Smart Material for Micro- and Nano-Applications. *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1705-1708 (2005)
- [96] M.K. Baller, H.P. Lang, J. Fritz, C. Gerber, J.K. Gimzewski, U. Drechsler, H. Rothuizen,... A cantilever array-based artificial nose. *Ultramicroscopy*, **82**, 1-9 (2000)
- [97] A. Bietsch, J. Zhang, M. Hegner, H. P. Lang and C. Gerber. Rapid functionalization of cantilever array sensors by inkjet printing. *Nanotechnology*, **15**, 873-880 (2004)
- [98] N.I. Abu-Lail, M. Kaholek, B. LaMattina, R. L. Clark and S. Zauscher. Micro-cantilevers with end-grafted stimulus-responsive polymer brushes for actuation and sensing. *Sensors and Actuators B*, **114**, 371-378 (2006)
- [99] F. Zhou, W. Shu, M. E. Welland and W. T. S. Huck. Highly Reversible and Multi-Stage Cantilever

- Actuation Driven by Polyelectrolyte Brushes. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5326-5327 (2006)
- [100] A. Valiaev, N. I. Abu-Lail, D. W. Lim, A. Chilkoti and S. Zauscher. Microcantilever Sensing and Actuation with End-Grafted Stimulus-Responsive Elastin-Like Polypeptides. *Langmuir*, **23**, 339-344 (2007)
- [101] J. R. Howse, P. Topham, C. J. Crook, A. J. Gleeson, W. Bras, R. A. L. Jones and A. J. Ryan. Reciprocating Power Generation in a Chemically Driven Synthetic Muscle. *Nano Lett.*, **6**, 73-77 (2006)
- [102] I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler and E. Hutter. Nanosensors Based on Responsive Polymer Brushes and Gold Nanoparticle Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15950-15951 (2004)
- [103] S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, F. Simon, U. Oertel and M. Stamm. Gold Nanoparticles Immobilized on Stimuli Responsive Polymer Brushes as Nanosensors. *Macromolecules*, **41**, 8152-8158 (2008)
- [104] V. Kozlovskaya, E. Kharlampieva, B. P. Khanal, P. Manna, E. R. Zubarev and V. V. Tsukruk. Ultrathin Layer-by-Layer Hydrogels with Incorporated Gold Nanorods as pH-Sensitive Optical Materials. *Chem. Mater.*, **20**, 7474-7485 (2008)
- [105] E. Kharlampieva, V. Kozlovskaya, O. Zavgorodnya, G. D. Lilly, N. A. Kotov and V. V. Tsukruk. pH-responsive photoluminescent LbL hydrogels with confined quantum dots. *Soft Matter*, **6**, 800-807 (2010)
- [106] K. Mitamura, T. Imae, S. Tian and W. Knoll. Surface Plasmon Fluorescence Investigation of Energy-Transfer-Controllable Organic Thin Films. *Langmuir*, **24**, 2266-2270 (2008)
- [107] G. R. Hendrickson and L. A. Lyon. Bioresponsive hydrogels for sensing applications. *Soft Matter*, **5**, 29-35 (2009)
- [108] L. Dong, A. K. Agarwal, D. J. Beebe and H. Jiang. Adaptive liquid microlenses activated by stimuli-responsive hydrogels. *Nature*, **442**, 551-554 (2006)
- [109] J. Kim, N. Singh, and L. A. Lyon. Influence of Ancillary Binding and Nonspecific Adsorption on Bioresponsive Hydrogel Microlenses. *Biomacromolecules*, **8**, 1157-1161 (2007)
- [110] A. G. Skirtach, A. Muñoz Javier, O. Kreft, K. Köhler, A. Piera Alberola, H. Möhwald, W. J. Parak... Laser-Induced Release of Encapsulated Materials inside Living Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4612-4617 (2006)
- [111] O. Kreft, A. Muñoz Javier, G. B. Sukhorukov and W. J. Parak. Polymer microcapsules as mobile local pH-sensors. *J. Mater. Chem.*, **17**, 4471-4476 (2007)
- [112] E. R. Gillies, T. B. Jonsson and J. M. J. Fréchet. Stimuli-Responsive Supramolecular Assemblies of Linear-Dendritic Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11936-11943 (2004)
- [113] M. Oishi, H. Hayashi, M. Iijima and Y. Nagasaki. Endosomal release and intracellular delivery of anticancer drugs using pH-sensitive PEGylated nanogels. *J. Mater. Chem.*, **17**, 3720-3725 (2007)
- [114] E. S. Lee, D. Kim, Y. S. Youn, K. T. Oh and Y. H. Bae. A Virus-Mimetic Nanogel Vehicle. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2418-2421 (2008)
- [115] M. A. Hines, J. A. Todd and P. Guyot-Sionnest. Conformation of Alkanethiols on Au, Ag(111), and Pt(111) Electrodes: A Vibrational Spectroscopy Study. *Langmuir*, **11**, 493-497 (1995)
- [116] J. Lahann, S. Mitragotri, T.-N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer,... A Reversibly Switching Surface. *Science*, **299**, 371-374 (2003)

- [117] F. Zhou, P. M. Biesheuvel, E.-Y. Choi, W. Shu, R. Poetes, U. Steiner and W. T. S. Huck. Polyelectrolyte Brush Amplified Electroactuation of Microcantilevers. *Nano Lett.*, **8**, 725-730 (2008)
- [118] M. P. Weir, S. Y. Heriot, S. J. Martin, A. J. Parnell, S. A. Holt, J. R. P. Webster and R. A. L. Jones. Voltage-Induced Swelling and Deswelling of Weak Polybase Brushes. *Langmuir*, **27**, 11000-11007 (2011)
- [119] C. Drummond. Electric-Field-Induced Friction Reduction and Control. *Physical Review Letters*, **109**, 154302 (1-5) (2012)
- [120] E. Parsonage, M. Tirrell, H. Watanabe and R. G. Nuzzo. Adsorption of Poly(2-vinylpyridine)-Poly(styrene) Block Copolymers from Toluene Solutions. *Macromolecules*, **24**, 1987-1995 (1991)
- [121] W. J. Brittain and S. Minko. A Structural Definition of Polymer Brushes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3505-3512 (2007)
- [122] X. Wang, X. Ma and D. Zhang. Aggregation behavior of polystyrene-b-poly(acrylic acid) at the air-water interface. *Soft Matter*, **9**, 443-453 (2013)
- [123] R. R. Netz and D. Andelman. Neutral and charged polymers at interfaces. *Physics reports*, **380**, 1-95 (2003)
- [124] V. Koutsos, E. W. van der Vegte, E. Pelletier, A. Stamouli and G. Hadziioannou. Structure of Chemically End-Grafted Polymer Chains Studied by Scanning Force Microscopy in Bad-Solvent Conditions. *Macromolecules*, **30**, 4719-4726 (1997)
- [125] S. Alexander. Adsorption of chain molecules with a polar head: a scaling description. *J. Phys. (France)*, **38**, 983-987 (1977)
- [126] P. G. de Gennes. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules*, **13**, 1069-1075 (1980)
- [127] A. Naji, C. Seidel and R. R. Netz. Theoretical Approaches to Neutral and Charged Polymer Brushes. *Adv. Polym. Sci.*, **198**, 149-183 (2006)
- [128] P. Pincus. Colloid Stabilization with Grafted Polyelectrolytes. *Macromolecules*, **24**, 2912-2919 (1991)
- [129] F. S. Csajka and C. Seidel. Strongly Charged Polyelectrolyte Brushes: A Molecular Dynamics Study. *Macromolecules*, **33**, 2728-2739 (2000)
- [130] Y. Tran, P. Auroy and L-T Lee. Determination of the Structure of Polyelectrolyte Brushes. *Macromolecules*, **32**, 8952-8964 (1999)
- [131] S. Sanjuan, P. Perrin, N. Pantoustier and Y. Tran. Synthesis and Swelling Behavior of pH-Responsive Polybase Brushes. *Langmuir*, **23**, 5769-5778 (2007)
- [132] E. B. Zhulina, T. M. Birshtein and O. V. Borisov. Theory of Ionizable Polymer Brushes. *Macromolecules*, **28**, 1491-1499 (1995)
- [133] R. Israels, F. A. M. Leermakers and G. J. Fleer. On the Theory of Grafted Weak Polyacids. *Macromolecules*, **27**, 3087-3093 (1994)
- [134] E. B. Zhulina and O. V. Borisov. Poisson-Boltzmann Theory of pH-Sensitive (Annealing) Polyelectrolyte Brush. *Langmuir*, **27**, 10615-10633 (2011)

- [135] M. Biesalski, D. Johannsmann and J. R uhe. Synthesis and swelling behavior of a weak polyacid brush. *J. Chem. Phys.*, **117**, 4988-4994 (2002)
- [136] B. Lego, W. G. Skene and S. Giasson. Swelling Study of Responsive Polyelectrolyte Brushes Grafted from Mica Substrates: Effect of pH, Salt, and Grafting Density. *Macromolecules*, **43**, 4384-4393 (2010)
- [137] E. P. K. Currie, A. B. Sieval, G. J. Fleer and M. A. Cohen Stuart. Polyacrylic Acid Brushes: Surface Pressure and Salt-Induced Swelling. *Langmuir*, **16**, 8324-8333 (2000)
- [138] A. J. Parnell, S. J. Martin, C. C. Dang, M. Geoghegan, R. A. L. Jones, C. J. Crook, J. R. Howse,... Synthesis, characterization and swelling behaviour of poly(methacrylic acid) brushes synthesized using atom transfer radical polymerization. *Polymer*, **50**, 1005-1014 (2009)
- [139] O. V. Borisov, F. A. M. Leersmaker, G. J. Fleer and E. B. Zhulina. Polyelectrolytes tethered to a similarly charged surface. *J. Chem. Phys.*, **114**, 7700-7712 (2001)
- [140] C. Tong. Numerical self-consistent field theory study of the response of strong polyelectrolyte brushes to external electric fields. *J. Chem. Phys.*, **143**, 1-9 (2015)
- [141] Y.-F. Ho, T. N. Shendruk, G. W. Slater and P.-Y. Hsiao. Structure of Polyelectrolyte Brushes Subject to Normal Electric Fields. *Langmuir*, **29**, 2359-2370 (2013)
- [142] H. Ouyang, Z. Xia and J. Zhe. Static and dynamic responses of polyelectrolyte brushes under external electric field. *Nanotechnology*, **20**, pp. 195703 (1-7) (2009)
- [143] C. Tong. Numerical Study of Weak Polybase Brushes Grafted on Neutral or Charged Spherical Surface by the Self-Consistent Field Theory. *Langmuir*, **30**, 15301-15308 (2014)
- [144] Q. C ao, C. Zuo, L. Li and G. Yan. Effects of chain stiffness and salt concentration on responses of polyelectrolyte brushes under external electric field. *Biomicrofluidics*, **5**, 1-12 (2011)
- [145] O. V. Borisov, A. B. Boulakh and E. B. Zhulina. Annealing polyelectrolytes at charged interfaces. *Eur. Phys. J. E*, **12**, 543-551 (2003)
- [146] H. Merlitz, C. Li, C. Wu and J.-U. Sommer. Polyelectrolyte brushes in external fields: molecular dynamics simulations and mean-field theory. *Soft Matter*, **11**, 5688-5696 (2015)
- [147] T. Yamamoto and P. A. Pincus. Collapse of polyelectrolyte brushes in electric field. *EPL*, **95**, 48003 (1-6) (2011)

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans cette partie, les différents polymères utilisés au cours de cette thèse seront tout d'abord énumérés. Il sera ensuite montré que les surfaces de polyélectrolytes ont été préparées de deux façons différentes : soit par transfert des molécules sur la surface via l'utilisation de la balance de Langmuir soit par greffage direct à la surface via la méthode d'auto-assemblage. L'utilisation de la balance de Langmuir est utile pour contrôler précisément la densité de greffage des polyélectrolytes à la surface mais a nécessité au préalable la création, via spin-coating, d'un film de polystyrène (PS) pour pouvoir encrer les polyélectrolytes à la surface. Au contraire, la méthode d'auto-assemblage est plus rapide, plus simple et elle permet de se débarrasser du film de PS, ce qui pourrait permettre de diminuer la tension appliquée pour stimuler les chaînes de polyélectrolytes. Cependant, la densité de greffage n'est pas contrôlée avec cette technique.

Enfin nous présenterons les différentes techniques de caractérisation de surfaces utilisées pour mesurer des épaisseurs de films et des potentiel-zêta de surface, pour réaliser des images de topographie de surface et pour déterminer les propriétés de mouillage et d'adhésion des surfaces.

Sommaire

2.1 MATERIEL	59
2.1.1 POLYSTYRENE (PS).....	59
2.1.2 COPOLYMERES	59
2.1.2.1 Polystyrène-bloc-poly(acide acrylique) (PS-b-PAA).....	59
2.1.2.2 polystyrène-bloc-poly(vinyl-2-pyridine) (PS-b-P2VP)	60
2.1.3 HOMOPOLYMERES	61
2.1.3.1 (PAA ₄₇) ₂ S ₂	61
2.1.3.2 (PDMAEMA ₉₀) ₂ S ₂	62
2.1.3.3 (P2VP) ₂₄ -SH.....	62
2.2 FABRICATION DES SURFACES.....	63
2.2.1. WAFER DE SILICIUM.....	63
2.2.2. FABRICATION DES SURFACES D'OR	63
2.2.3 SPIN-COATING DE FILMS DE POLYSTYRENE (PS).....	65
2.2.4 TRANSFERT DES MOLECULES DE PS-B-PAA ET PS-B-P2VP	67
2.2.4.1 Nettoyage de la balance de Langmuir.....	70
2.2.4.2 Protocole expérimental pour le PS-b-PAA	70
2.2.4.3 Protocole expérimental pour le PS-b-P2VP.....	71
2.2.5 ADSORPTION DES MOLECULES (PAA ₄₇) ₂ S ₂ ET (PDMAEMA) ₂ S ₂ SUR DES SURFACES D'OR	71
2.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES SURFACES	72
2.3.1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	72
2.3.1.1 Mode contact	73
2.3.1.2 Mode tapping.....	74
2.3.1.3 Courbes de force.....	74
2.3.1.4 Application d'une tension électrique avec l'AFM.....	75
2.3.2 SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS)	76
2.3.3 POTENTIEL ZETA	77
2.3.3.1 Le modèle de la double couche électrique.....	77
2.3.3.2 Potentiel d'écoulement.....	81
2.3.3.3 Partie expérimentale	82
2.3.4 MICROBALANCE A QUARTZ AVEC DISSIPATION (QCM-D).....	83
2.3.4.1 Le cristal de quartz et l'effet piézoélectrique.....	83
2.3.4.2 Principe de la microbalance à quartz (QCM).....	84
2.3.4.3 Procédé expérimental.....	87
2.3.5 ANGLE DE CONTACT ET ELECTRO-MOILLAGE.....	89
2.3.5.1 Principe de la mesure de l'angle de contact.....	89
2.3.5.2 Procédé expérimental pour l'angle de contact.....	91
2.3.5.3 Principe de l'électro-mouillage	93
2.3.5.4 Procédé expérimental pour l'électro-mouillage	94
2.3.5.4.1 Electro-mouillage dans une atmosphère humide.....	94
2.3.5.4.2 Electro-mouillage en milieu liquide	95
BIBLIOGRAPHIE	97

2.1 Matériel

2.1.1 Polystyrène (PS)

Le polystyrène est un homopolymère de formule brut $(C_8H_8)_n$ qui fait partie de la catégorie des thermoplastiques. Sa structure est donnée sur la Figure 2.1. Il possède une température de transition vitreuse autour de 100°C et est soluble dans les solvants organiques apolaires.

Dans le cadre de cette étude, le polystyrène est utilisé en tant que diélectrique ($\epsilon_r = 2.5$) entre une surface d'or conductrice et les molécules de copolymères à bloc qui seront stimulés via l'application de tensions électriques. Il a été choisi, malgré le fait que ce soit un diélectrique avec une faible rigidité diélectrique (20mV/nm [1]), puisqu'il va être indispensable pour pouvoir ancrer nos molécules de copolymères à bloc qui possèdent un bloc PS.

Le polystyrène utilisé est un polystyrène atactique commercial (provenant de chez ACROS Organics) possédant une masse molaire moyenne en masse de 250 kg/mol .

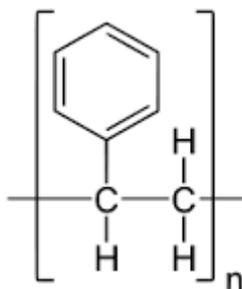


Figure 2.1 : Structure de la molécule de polystyrène

2.1.2 Copolymères

Les copolymères à bloc utilisés vont chacun posséder un bloc hydrophobe (bloc de polystyrène) et un bloc hydrophile (un bloc poly(acide acrylique) (PAA) ou un bloc poly(vinyl-2-pyridine) (P2VP)). Ce sont donc des molécules amphiphiles. De plus, ils font partie de la catégorie des polyélectrolytes faibles car leurs parties hydrophiles (PAA ou P2VP) se chargent en milieux aqueux en fonction du pH (le PAA se charge négativement pour un pH basique et le P2VP se charge positivement pour un pH acide).

2.1.2.1 Polystyrène-bloc-poly(acide acrylique) (PS-b-PAA)

Le copolymère à bloc polystyrène-bloc-poly(acide acrylique) constitué de 36 monomères de styrène et 125 monomères d'acide acrylique (noté $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$: $M_n=12756.9\text{g/mol}$) nous a gracieusement été synthétisé par l'équipe du Dr. Juan Rodríguez-Hernández (Institut des Sciences et Technologie des Polymères à Madrid).

Le $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ a été synthétisé en deux étapes successives de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [2]. L'ATRP permet d'obtenir de façon contrôlée des polymères avec de grandes masses moléculaires. L'utilisation d'un catalyseur à base d'un métal de transition permet le contrôle de la réaction en limitant la concentration

d'espèces radicalaires dans le milieu, ce qui limite les réactions secondaires. Il n'y a donc pas de réaction de terminaison.

La première étape consiste à la préparation du macro-initiateur de polystyrène à partir du (2-bromoéthyl)benzène (PhEBr) qui joue le rôle d'initiateur. La réaction a été réalisée sous atmosphère inerte (N_2) avec la stœchiométrie suivante : [styrène] : [PhEBr] : [CuBr] : [ligand] = 250 : 1 : 1 : 2, le ligand étant la bipyridine. La polymérisation se fait à une température constante de 110°C à l'aide d'un bain d'huile thermostaté.

Après la polymérisation, le mélange réactionnel est laissé à refroidir, puis dilué dans le dichlorométhane, et enfin passé dans une colonne d'alumine pour éliminer les sels de cuivre. Après évaporation, les polymères sont précipités dans l'éthanol, filtrés, lavés, et séchés sous vide. Le produit obtenu est le PS-Br.

La deuxième ATRP est réalisée avec l'acrylate de tert-butyle (tBA), le PS-Br jouant le rôle de macro-initiateur. La polymérisation se fait à 65°C avec la stœchiométrie suivante : [tBA] : [PS-Br] : [CuBr] : [ligand] = 400 : 1 : 1 : 1, le ligand étant le pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA). Le copolymère de PS-b-PtBA est formé lors de cette synthèse.

Enfin une hydrolyse du PS-b-PtBA avec de l'acide trifluoroacétique effectuée pendant 3 jours sous agitation permet d'obtenir finalement le PS-b-PAA.

2.1.2.2 polystyrène-bloc-poly(vinyl-2-pyridine) (PS-b-P2VP)

Le copolymère à bloc polystyrène-bloc-poly(vinyl-2-pyridine) constitué de 72 monomères de styrène et 119 monomères de 2-vinylpyridine (PS₇₂P2VP₁₁₉ : $M_n=20010.5g/mol$) est un copolymère commercial provenant de Polymer Source™. Ce copolymère a été synthétisé par polymérisation anionique dont le schéma réactionnel est présenté sur la Figure 2.2.

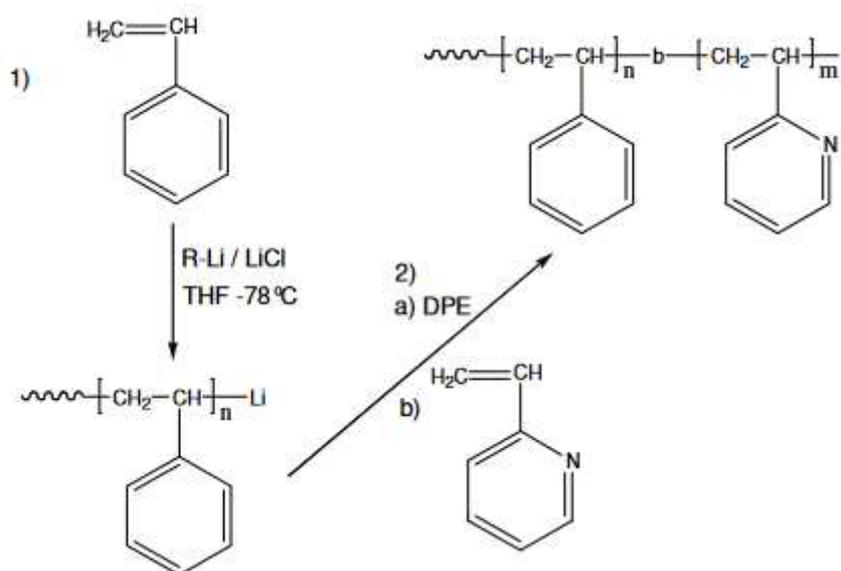


Figure 2.2 : Polymérisation anionique du PS_nP2VP_m avec n=72 et m=119

Cette réaction est inspirée des travaux d'Eisenberg [3, 4] pour le polystyrène-bloc-poly(vinyl-4-pyridine). La polymérisation se fait à $-78^\circ C$ dans le THF. La première étape consiste en la formation des macroanions de polystyrène en présence de LiCl et de α -méthylstyrillithium (R-Li) qui jouent le rôle d'initiateurs. Une extrémité des

macroanions de polystyrène est ensuite bloquée par l'ajout de diphényléthylène avant que l'autre extrémité ne soit polymérisée par l'ajout de 2-vinylpyridine formant finalement le copolymère à bloc PS-b-P2VP.

2.1.3 Homopolymères

Les homopolymères utilisés sont des polyacides faibles (PAA) et des polybases faibles (Poly (2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate : PDMAEMA et le P2VP). Ils possèdent en bout de chaîne des fonctions disulfides ou des fonctions thiols permettant la chimisorption des polymères directement sur des surfaces d'or. Le PAA et le PDMAEMA ont été synthétisés par l'équipe du Dr. Juan Rodríguez-Hernández.

2.1.3.1 (PAA₄₇)₂S₂

La synthèse du (PAA₄₇)₂S₂ se fait en deux étapes. La première étape est une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). La réaction est réalisée sous atmosphère inerte (N₂) à 50°C pendant 6 heures avec la stœchiométrie suivante : [tBA] : [(BiBOE)₂S₂] : [CuBr] : [ligand] = 143.5 : 1 : 1.5 : 2. Le ligand est PMDETA et l'initiateur est le (BiBOE)₂S₂ (bis [2-(2'-bromoisobutyryloxy) éthyl] disulfide). Après l'arrêt de la réaction, le mélange réactionnel est dilué dans du chloroforme puis purifié par le passage dans une colonne d'alumine pour éliminer le catalyseur de cuivre. Le polymère est précipité dans du méthanol puis séché. La deuxième étape est la déprotection du (PtBA₄₇)₂S₂ par hydrolyse avec de l'acide trifluoroacétique. Le mélange est agité pendant 72 heures à température ambiante. Un précipité blanc apparaît. Le solvant est éliminé par filtration et la poudre est rincée 5 fois avec du dichlorométhane pour éliminer les résidus acides.

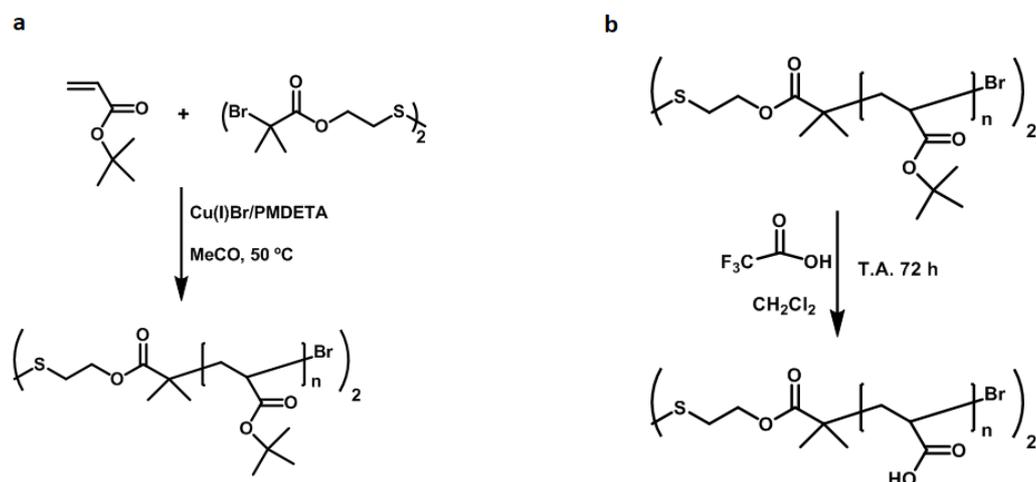


Figure 2.3 : Schémas réactionnels de l'ATRP pour l'obtention du (tBA₄₇)₂S₂ (a) et de l'hydrolyse du (tBA₄₇)₂S₂ (b)

2.1.3.2 (PDMAEMA_{~90})₂S₂

Le (PDMAEMA_{~90})₂S₂ est aussi obtenu par ATRP. La réaction (Figure 2.4) est réalisée sous atmosphère inerte (N₂) à 60°C pendant 2 heures avec la stœchiométrie suivante : [DMAEMA] : [(BiBOE)₂S₂] : [CuBr] : [ligand] = 72 : 1 : 1.5 : 2. Le ligand est le PMDETA. Après l'arrêt de la réaction, le mélange réactionnel est dilué dans du chloroforme puis purifié par le passage dans une colonne d'alumine. Le polymère est précipité dans de l'hexane puis séché. Sa masse molaire en nombre est comprise entre 27000 et 32000 g/mol correspondant à un nombre de monomère compris entre 85 et 100.

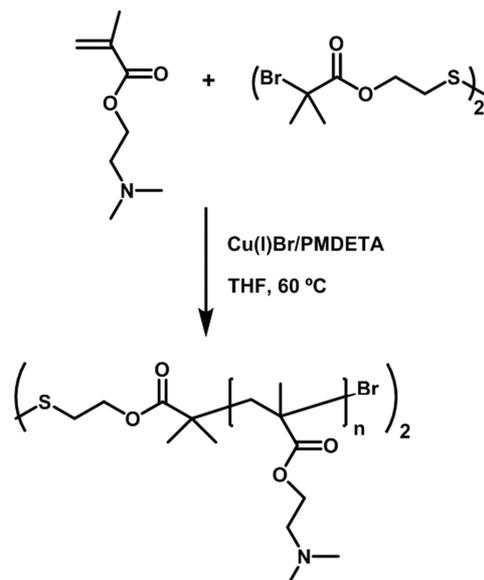


Figure 2.4 : Schéma réactionnel de l'ATRP pour l'obtention du (PDMAEMA_n)₂S₂

2.1.3.3 (P2VP)₂₄-SH

L'homopolymère de P2VP est un homopolymère commercial fournit par Polymer SourceTM. Il est constitué de 24 monomère de 2-vinyl pyridine ($M_n=2500\text{g/mol}$). Il a été synthétisé par polymérisation anionique dans du THF. La synthèse de l'ajout de la fonction thiol en bout de chaîne n'est pas spécifiée par le fournisseur. Le schéma de la réaction est présenté sur la Figure 2.5.

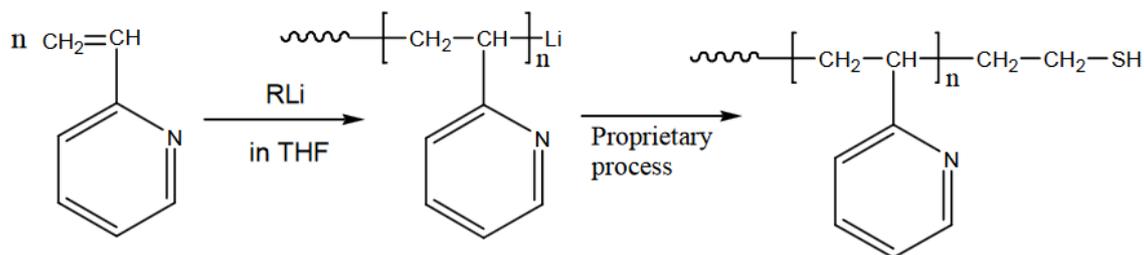


Figure 2.5 : Schéma réactionnel de la polymérisation anionique du (P2VP)₂₄-SH

2.2 Fabrication des surfaces

2.2.1. Wafer de silicium

Pour l'ensemble des substrats, nous avons utilisé des wafers de silicium polis de 100mm de diamètre (Siegert Wafer) avec une orientation $\langle 100 \rangle$ du réseau cristallin, dopés avec du bore et possédant une résistivité comprise entre 5 et 10 Ωcm .

Le wafer est d'abord rincé à l'éthanol puis placé sous UV-ozone (UVOCS INC, model T0606E) pendant 20 minutes. Ce procédé permet d'éliminer les impuretés organiques à la surface du wafer de silicium [5, 6]. Une lampe à vapeur de mercure à basse pression recouverte d'une enveloppe en quartz permet l'émission simultanée de deux rayonnements Ultraviolet (UV) dont les longueurs d'ondes sont de 254 et de 185nm. Le rayonnement de la longueur d'onde de 185nm est absorbé par les molécules de dioxygène et permet la création de molécules d'ozone. Le rayonnement de la longueur d'onde de 254nm est absorbé par les molécules organiques, ce qui les excite, mais aussi par les molécules d'ozone. Ces dernières vont former des molécules de dioxygène et des atomes d'oxygène. Ces atomes d'oxygène réagissent avec les molécules organiques excitées pour former du dioxyde de carbone et de l'eau sous forme de gaz. Dans ce procédé, les molécules d'ozone sont donc simultanément formées et détruites. Une fois le traitement UV-ozone terminé, le wafer de silicium est rincé une deuxième fois à l'éthanol.

2.2.2. Fabrication des surfaces d'or

Une fois le wafer de silicium traité, une fine couche de chrome de 10nm puis une couche d'or de 70nm sont déposées physiquement par phase vapeur (PVD). Il a été démontré expérimentalement que la fine couche de chrome permet de mieux fixer l'or sur le substrat [7].

Pour les métaux, les techniques de PVD les plus utilisées sont l'évaporation thermique, l'évaporation par faisceau d'électrons, la projection thermique via un plasma et la pulvérisation cathodique. Dans notre cas, la technique utilisée est l'évaporation thermique (Figure 2.8). Cette dernière se fait à une pression de l'ordre de 10^{-6}mbar . Cette pression étant bien plus faible que 10^{-3}mbar , les atomes métalliques de la phase vapeur traversent la chambre à vide d'une ligne directe sans percuter de molécules de gaz jusqu'à ce qu'ils atteignent la surface où ils s'accumulent.

Pour obtenir de si faibles pressions, il est nécessaire d'utiliser une pompe turbomoléculaire (Figure 2.6) [8]. Une pompe turbomoléculaire est une pompe de transfert cinétique qui entraîne les molécules vers la sortie. Elle est composée d'une succession d'étages, chacun étant constitué d'un rotor et d'un stator. Chaque étage a un taux de compression modeste, mais étant donné le nombre très important d'étages, le taux de compression final est élevé. Sachant que le taux de compression K est proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire M de la molécule de gaz ($K \sim M^{1/2}$), le taux de compression sera plus élevé pour des molécules de gaz plus lourdes. La partie à haute pression de la pompe est reliée à une pompe à vide primaire pour maintenir une pression faible. Aussi, avant la mise en route de cette pompe turbomoléculaire, la pression dans la chambre à vide est abaissée à 0.2mbar à l'aide d'une pompe à vide primaire.

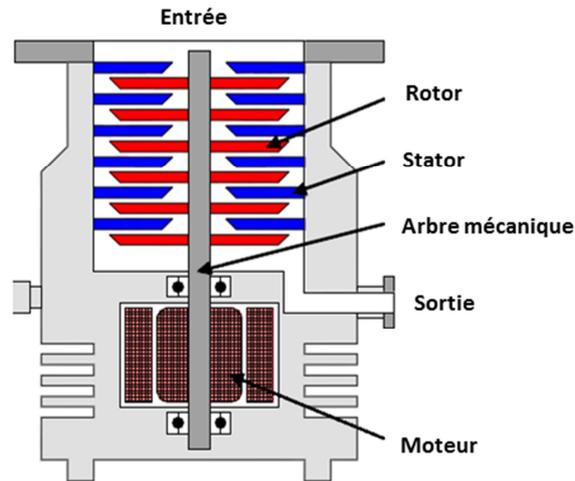


Figure 2.6 : Schéma d'une pompe turbomoléculaire [8]

Les différents métaux sont contenus dans des creusets en tungstène chauffés par effet Joule via l'application d'un courant électrique [9]. La première couche de chrome est difficile à obtenir car le processus mis en œuvre est la sublimation. En effet le chrome passe de la phase solide à la phase vapeur à une température inférieure à sa température de fusion. Il possède donc des pressions de vapeur faibles pour des températures autour de 1000°C (Figure 2.7) [9]. Au contraire, l'or passe par la phase liquide et est ensuite évaporé. Il possède des pressions de vapeurs plus élevées que le chrome pour des températures comparables. Ainsi, le dépôt d'or se fera rapidement à une vitesse d'environ 1Å par seconde.

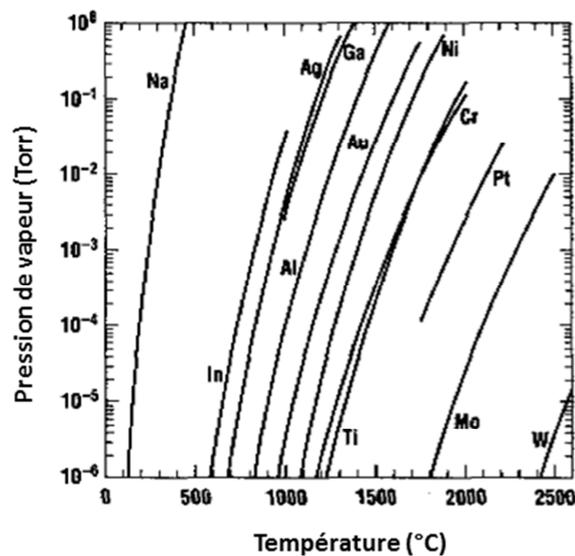


Figure 2.7 : Pressions de vapeur de différents métaux en fonction de la température [9]

Une fois la couche d'or déposée, le wafer est laissé dans la chambre à vide (toujours à une pression autour de 10⁻⁶mbar) le temps que la cloche en verre refroidisse (45 minutes environ), puis le vide est cassé et l'échantillon enlevé. La cloche en verre est alors remise et la pression abaissée de nouveau pour maintenir la chambre à vide propre.

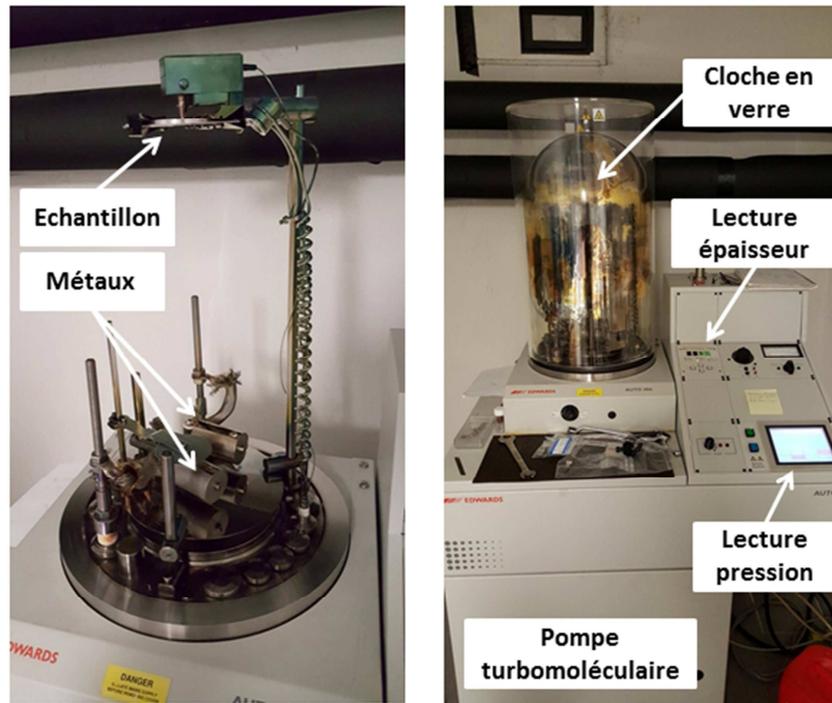


Figure 2.8 : Photos de l'évaporateur (Edwards Auto 306) utilisé

2.2.3 Spin-coating de films de polystyrène (PS)

Une fois le wafer recouvert d'or, il est découpé en carrés de surfaces comprises entre 1 et 2cm². Ces surfaces subissent ensuite le même protocole de lavage que celui décrit pour le wafer de silicium dans la partie 2.1. Un film de 50nm d'épaisseur de PS a ensuite été déposé sur les surfaces par la méthode de spin-coating.

Le spin-coating (Figure 2.9) est une des techniques les plus utilisées dans les domaines de la nanotechnologie et de l'électronique organique pour déposer des films fins sur des substrats.

Tout d'abord, les molécules qui vont composer le futur film sont solubilisées dans un solvant adéquat. Dans notre cas, le PS est dissous dans du toluène anhydre. La concentration massique de la solution de PS préparée est de 1%. La solution est alors laissée à agiter pendant une nuit pour bien solubiliser le PS. On place ensuite une surface dans le spin-coater et on recouvre entièrement la surface avec la solution de PS, filtrée par un filtre Nalgène de pores de 0.2µm en bout de seringue pour éviter la présence d'impuretés. La surface est mise en rotation à une vitesse de 4000 tours par minute (tr/min) pendant 60 secondes avec une accélération de 0 tr/min à 4000 tr/min qui se fait en 3 secondes. De même, la décélération se fait en 3 secondes.

Le procédé de fabrication du film est le suivant : pendant l'accélération et le début de la rotation constante à 4000 tr/min, une majeure partie de la solution est expulsée de la surface. Ensuite, au cours de la rotation, le solvant est évaporé de façon uniforme sur toute la surface. La concentration en PS à la surface est donc de plus en plus grande et le film se fige une fois que sa viscosité est telle que la force radiale ne permet plus le mouvement de la solution. L'épaisseur du film formé ne va alors plus varier.

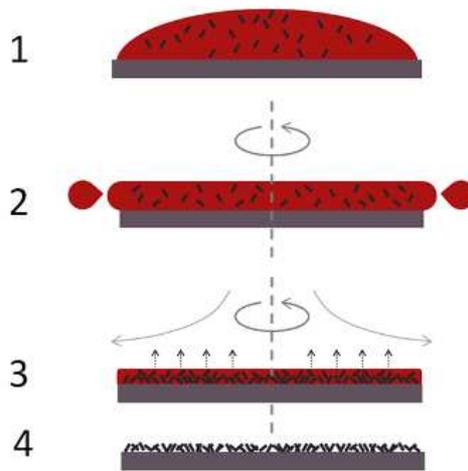


Figure 2.9 : Etapes de formation d'un film par spin-coating [10]

En général, l'épaisseur de film formé H est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse angulaire ω : $H \sim \omega^{-1/2}$. Cette épaisseur va aussi dépendre de paramètres comme la concentration de la solution et du taux d'évaporation du solvant (qui dépend de la viscosité du solvant, de la pression de vapeur, de la température et de l'humidité locale) [10].



Figure 2.10 : Spin coater (Specialty Coating Systems, SCS) utilisé pour la fabrication des surfaces de polystyrène

Après le spin-coating, les surfaces sont placées dans un four à 95°C pendant la nuit pour évaporer les traces de toluène restantes. L'épaisseur finale du film de PS est d'environ 50 nm.

Pour connaître les paramètres à fixer (concentration de la solution de PS et vitesse de rotation (en tr/min)) pour obtenir un film de 50nm de PS, nous avons fait au préalable des mesures d'épaisseur de film par la technique d'ellipsométrie (Horiba Jovin Yvon) pour différentes concentrations de la solution de PS et différentes vitesses de rotation (Figure 2.11a). Comme le montre l'image de microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping dans l'air (Figure 2.11b), les surfaces de polystyrènes fabriquées sont lisses et homogènes.

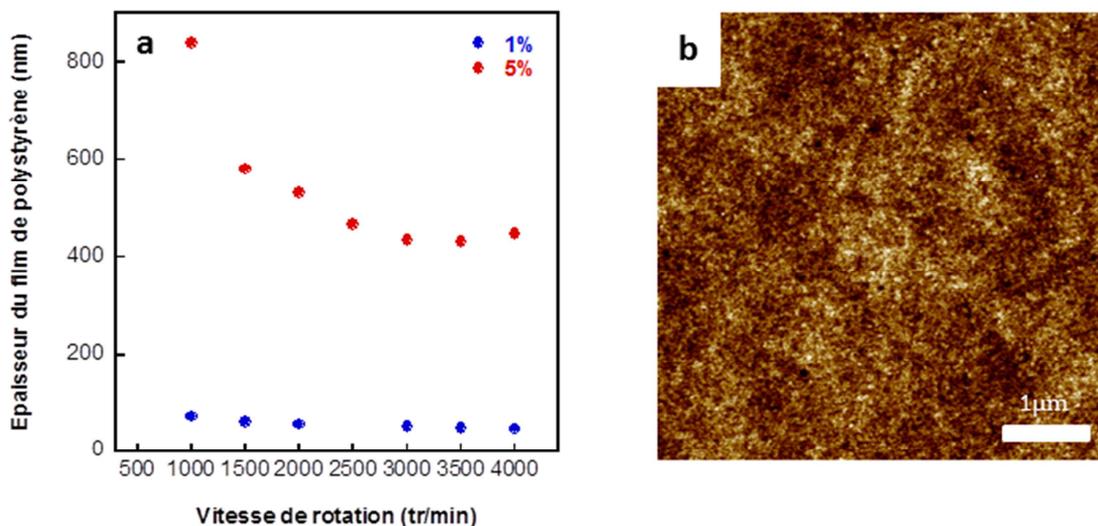


Figure 2.11 : (a) Effet de la vitesse de rotation sur l'épaisseur de films de PS pour des solutions de PS à différentes concentrations et (b) image AFM d'un film de PS en mode tapping

2.2.4 Transfert des molécules de PS-b-PAA et PS-b-P2VP

Ces deux copolymères à blocs ont été transférés sur le film de polystyrène en utilisant la balance de Langmuir (Figure 2.12) via la méthode de Langmuir-Schaefer. La balance de Langmuir est constituée d'une cuve en Téflon dans laquelle est contenue une solution aqueuse. Le Téflon étant hydrophobe, l'eau ne déborde pas de la cuve. Les molécules amphiphiles sont ensuite déposées à l'interface entre l'eau et l'air à l'aide d'une seringue et des barrières en Téflon situées aux extrémités de la cuve vont permettre de comprimer ce film de molécules à l'interface entre l'eau et l'air. Ces molécules étant insolubles dans l'eau, elles restent à l'interface et ne peuvent pas passer dans le volume. La compression de ce film de molécules qui occupe toute la surface se fait une fois que le solvant est évaporé (environ 30 minutes après le dépôt des molécules à l'interface). Lorsque l'on comprime le film de molécules à l'interface entre l'eau et l'air, il est possible de mesurer la pression de surface à l'aide d'une plaque de Wilhelmy partiellement immergée dans la cuve.

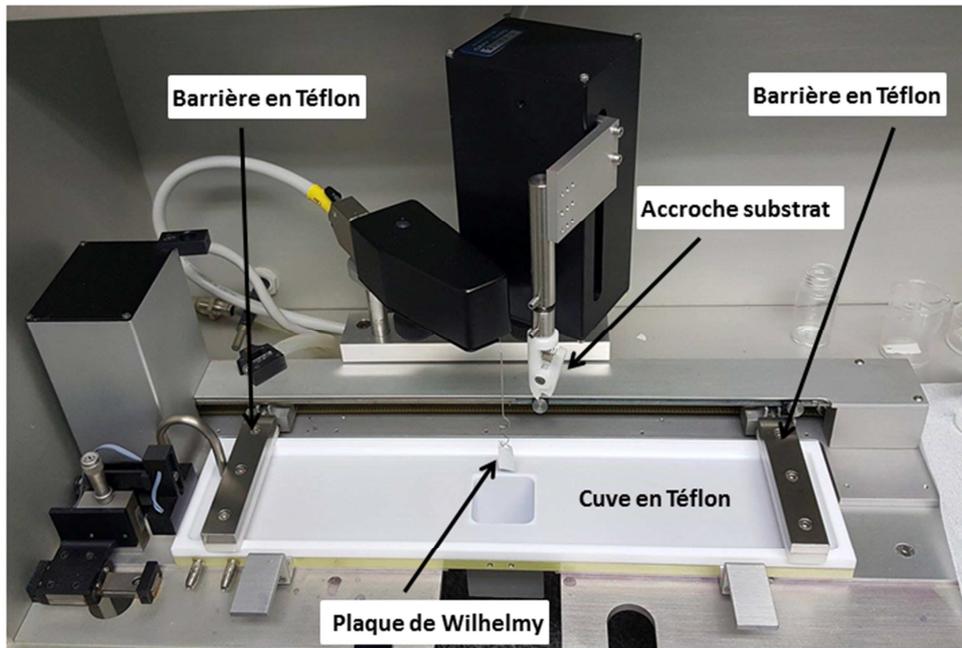


Figure 2.12 : Photo de la balance de Langmuir utilisée

La pression de surface π est la différence entre la tension superficielle γ_0 de l'interface pure (sans molécules) et la tension superficielle γ de l'interface contenant les molécules amphiphiles :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.1)$$

La force exercée sur la plaque de Wilhelmy suspendue et partiellement immergée dans la phase aqueuse est donnée par [11] :

$$F = \rho_w g l \omega t + 2\gamma (t + \omega) \cos\theta - \rho_l g t \omega h \quad (2.2)$$

Avec l , ω et t la longueur, la largeur et l'épaisseur de la plaque de Wilhelmy, ρ_w la densité de la plaque, g l'accélération de la pesanteur, γ la tension de surface du liquide, ρ_l la densité du liquide et h la longueur de la plaque qui est immergée dans la phase aqueuse. Généralement on choisit une plaque de Wilhelmy qui sera complètement mouillée par le liquide ($\cos\theta = 1$). Dans ce cas, et pour une plaque très fine ($t \ll \omega$), la variation de la force est reliée à la variation de tension de surface par :

$$\pi = \Delta\gamma = \frac{\Delta F}{2\omega} \quad (2.3)$$

Lorsque le film de molécules est comprimé, la présence des molécules amphiphiles diminue la tension superficielle entre l'eau et l'air, ainsi la pression de surface augmente.

En connaissant la surface de la cuve ainsi que le volume épanché de la solution de molécules amphiphiles (dont la masse molaire est connue), il est possible de suivre la pression de surface en fonction de l'aire par molécule lors de la compression. On peut tracer ce graphe qui s'appelle une isotherme de compression. Un exemple d'isotherme de

compression pour des molécules de PS-b-PAA à l'interface entre l'eau et l'air est présenté Figure 2.13.

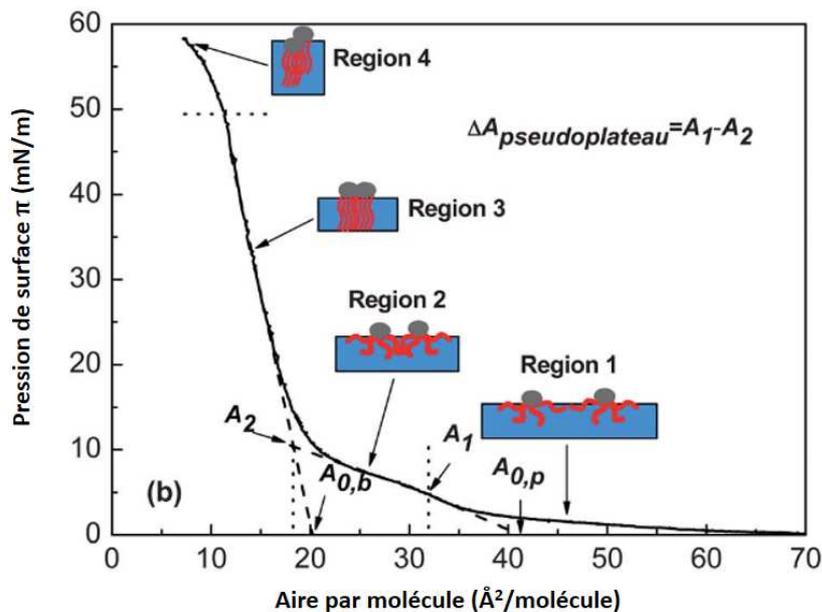


Figure 2.13 : Isotherme de compression de molécules de PS-b-PAA à l'interface entre de l'eau pure et l'air [12]

Les isothermes de compression donnent des informations sur l'organisation des molécules à l'interface entre l'eau et l'air. Par exemple, les molécules de PS-b-PAA s'organisent sous forme de micelles à l'interface [12] (Figure 2.13). Lorsque les micelles sont éloignées les unes des autres elles n'interagissent pas (Région 1) et les chaînes de PAA ont une conformation champignon. La pression n'augmente que légèrement durant la compression du film. Lorsque le film est comprimé, les chaînes commencent à interagir et les répulsions entre celles-ci provoquent leur transition en conformation brosse (Région 2). Le passage des chaînes de PAA de la conformation champignon à la conformation brosse est détecté par la présence d'un pseudo-plateau. Enfin le film devient presque incompressible à faible aire par molécule (Région 3) jusqu'au recouvrement des parties polystyrène (Région 4) et une structure qui devient condensée. Le transfert d'une monocouche de molécules de l'interface eau-air au substrat est un procédé délicat qui va dépendre de plusieurs paramètres comme la pression de surface, la vitesse à laquelle on approche le substrat, la composition, le pH et la température de la phase aqueuse... Nous avons utilisé la méthode de Langmuir-Schaefer qui consiste à approcher le substrat parallèlement à l'interface eau-air. Le transfert se fait à une pression de surface fixe afin de contrôler la densité de molécules transférées sur le substrat. Les avantages de cette technique sont :

- un contrôle précis de la densité de molécules transférées ;
- une déposition homogène des molécules sur le substrat sur de grandes distances ;
- la possibilité de faire des multicouches.

2.2.4.1 Nettoyage de la balance de Langmuir

Avant chaque utilisation de la balance de Langmuir, la plaque de Wilhelmy en papier est laissée totalement immergée dans de l'eau MilliQ pendant 1h. La cuve ainsi que les barrières en Téflon sont nettoyées avec de l'éthanol à l'aide de papier Joseph qui permet le nettoyage sans laisser de particules ou de fibres. De plus, il n'est pas traité avec des agents de blanchiment comme d'autres types de papier.

Une fois le transfert des molécules terminé, la phase aqueuse est aspirée à l'aide d'une pompe à vide. Cette pompe sert aussi à aspirer l'eau à la surface lorsqu'il y a des contaminations avant l'expérience. Une fois la cuve vidée, elle est nettoyée à l'éthanol avec du papier Joseph exactement comme avant la manipulation. Il en va de même pour les barrières en Téflon.

2.2.4.2 Protocole expérimental pour le PS-b-PAA

Pour la réalisation de films de PS₃₆PAA₁₂₅, il a fallu au préalable réaliser une solution à 1g/L de ce copolymère dans un mélange de dioxane et de toluène (60% de dioxane et 40% de toluène) [13, 14, 15]. Pour cela, 5mg de PS₃₆PAA₁₂₅ ont été pesés avec une balance de précision et déposés dans une fiole jaugée de 5mL. Le solide a ensuite été dissous dans 3mL de dioxane pendant 48 heures à une température de 60°C. Au bout de 2 jours, 2mL de toluène anhydre ont été ajoutés pour obtenir une solution de PS₃₆PAA₁₂₅ à 1g/L dans un mélange 60% dioxane / 40% toluène. La solution est conservée au réfrigérateur à 4°C pour éviter l'évaporation des solvants.

La cuve de la balance de Langmuir, possédant une surface de 243cm², est alors remplie avec une solution aqueuse possédant 0.1M de NaCl. Après avoir vérifié qu'il n'y ait pas d'impureté à la surface eau/air ($\pi < 0.5\text{mN/m}$ lorsque les 2 barrières en Téflon sont le plus proche possible), 24 μL de la solution de PS₃₆PAA₁₂₅ sont déposés à l'interface à l'aide d'une seringue Hamilton de 100 μL (préalablement rincée plusieurs fois à l'éthanol puis plusieurs fois avec la solution de PS₃₆PAA₁₂₅). L'aire par molécule initiale A_0 correspondante est obtenue par le calcul suivant :

$$A_0 = \frac{A_{cuve}}{N_{cuve}} \quad (2.4)$$

$$A_0 = \frac{A_{cuve}}{N_{fiole} \frac{V_{ep}}{V_{fiole}}} = \frac{A_{cuve}}{\left(\frac{c}{M}\right) V_{fiole} N_A \left(\frac{V_{ep}}{V_{fiole}}\right)} = \frac{A_{cuve}}{\left(\frac{c}{M}\right) N_A V_{ep}} \quad (2.5)$$

avec A_{cuve} l'aire de la cuve, N_{cuve} le nombre de molécules à la surface de la cuve, N_{fiole} le nombre de molécules dans la fiole, V_{ep} le volume de solution mère de PS₃₆PAA₁₂₅ épandue à l'interface, V_{fiole} le volume de solution dans la fiole jaugée, c la concentration massique de PS₃₆PAA₁₂₅ dans la fiole jaugée, M la masse molaire du PS₃₆PAA₁₂₅ (12756.9g/mol) et N_A le nombre d'Avogadro. A partir de l'équation 2.4, on obtient donc une aire par molécule initiale de 21.4 nm²/molécule.

Avant de réaliser des isothermes de compression, le solvant est laissé à évaporer pendant 30 minutes.

Les isothermes de compression sont effectuées à une vitesse des barrières de 5mm/min avant que les molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ soient finalement transférées sur les substrats de polystyrène à pression de surface fixe. Les surfaces sont ensuite séchées sous flux d'azote puis mises au four à 110°C (>T_g du polystyrène) pendant 10 minutes pour permettre l'ancrage de la partie PS des molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ dans le film de polystyrène [15].

2.2.4.3 Protocole expérimental pour le PS-b-P2VP

Le protocole utilisé pour le PS₇₂P2VP₁₁₉ est le même que pour le PS₃₆PAA₁₂₅ à quelques changements près. La solution de départ de PS₇₂P2VP₁₁₉ a une concentration de 0.5g/L dans du chloroforme (bon solvant pour les deux blocs) [16]. 2.5mg de PS₇₂P2VP₁₁₉ sont pesés à l'aide d'une balance de précision puis dissous dans 5mL de chloroforme. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur à 4°C.

Pour l'étude du PS₇₂P2VP₁₁₉, plusieurs pH et concentrations en NaCl pour la solution aqueuse ont été étudiés :

- pH égal à 3, 4, 6, 10 avec une concentration en NaCl de 0.1M
- pH égal à 2 sans sel et avec une concentration de NaCl de 0.1M

Pour la plupart des expériences, 17µL de solution de PS₇₂P2VP₁₁₉ (M_n=20010.5g/mol) ont été épanchées à l'interface, ce qui correspond à une aire par molécule initiale de 95nm²/molécule.

2.2.5 Adsorption des molécules (PAA₄₇)₂S₂ et (PDMAEMA)₂S₂ sur des surfaces d'or

Les travaux de Ralph G. Nuzzo et de ses collaborateurs [17, 18] ont montré qu'il était possible d'adsorber par chimisorption, via des groupements disulfides, des molécules sur de l'or fraîchement déposé par évaporation sur des wafers en silicium. Ils ont prouvé que les liaisons entre l'or et les molécules organiques se faisaient par leur groupement disulfide. Différentes molécules organiques ont été irréversiblement adsorbées après l'immersion des surfaces d'or dans des solutions de concentrations variant de 10⁻² à 10⁻³M dans des solvants appropriés pendant quelques minutes jusqu'à quelques heures. Il a été déduit de ces travaux la présence d'interactions fortes entre les molécules adsorbées et l'or via les atomes de soufre mais aussi la présence de grandes densités de molécules greffées à la surface proches des densités de phases condensées. La présence des molécules adsorbées à la surface a été vérifiée avec le changement de mouillabilité des surfaces en fonction du groupement terminal des molécules greffées [17].

Dans notre cas, le (PAA₄₇)₂S₂ a été dissous dans de l'éthanol pour obtenir une solution à 1mM. La concentration de la solution de (PDMAEMA)₂S₂ était quant à elle de 0.1mM dans de l'éthanol.

Les surfaces d'or ont été ensuite immergées pendant une heure dans les solutions puis rincées abondamment à l'éthanol et séchées sous flux d'azote.

2.3. Techniques de caractérisation des surfaces

2.3.1 Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM (Figure 2.14) est une technique qui permet de mesurer des propriétés de surface sur une échelle de quelques angströms jusqu'à une centaine de micromètres. La conception de l'AFM [19] en 1985 par Binnig, Quate et Gerber est basée sur le microscope à effet tunnel (STM) développé par Binnig et Rohrer [20] qui ont reçu le prix Nobel de physique en 1986. Le STM permet d'obtenir la topographie, en 3 dimensions (3D), de surfaces conductrices en maintenant constant le courant tunnel entre la surface conductrice et une pointe fine conductrice, le tout se faisant sous vide pour éviter l'oxydation du métal. L'AFM a été inventée dans le but de pouvoir surpasser les limites imposées par le STM comme par exemple étudier une plus grande diversité de surfaces (conductrices ou isolantes) et travailler en milieu liquide. D'autres techniques existaient déjà pour faire de la topographie en 3D de surfaces non conductrices comme par exemple le profilomètre à stylet (SP) [21]. Cette technique permettait une résolution latérale de $1\mu\text{m}$ (taille qui correspondait au rayon du stylet) et une résolution verticale de 10\AA . La force appliquée sur le stylet était autour de 10^{-4}N et des déformations de surface survenaient à cause du frottement du stylet sur cette surface. L'AFM permet, quant à elle, de mesurer des forces beaucoup plus faibles pouvant aller jusqu'à 10^{-18}N (dans le vide à une température de 300mK) grâce à un cantilever suffisamment mou. Il est ainsi possible de mesurer les forces d'interactions entre les atomes (la force d'une liaison covalente est de l'ordre du nN), et donc de faire de la topographie de surface, en mesurant la force intervenant entre la pointe et la surface. L'avantage de cette technique est la résolution verticale qui est de l'ordre de l'angström alors que la résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (limitée par le diamètre de la pointe qui est de l'ordre de $10\text{-}20\text{nm}$). L'élément clé de l'AFM est le cantilever, possédant en son bout une pointe fine (de forme conique ou pyramidale), et qui permet de détecter la force entre la pointe et la surface. Le cantilever doit être assez mou pour pouvoir être déformé mais aussi assez rigide pour pouvoir vibrer à de hautes fréquences de résonance pour négliger les fréquences dues aux bruits extérieurs ($\sim 100\text{Hz}$). Le cantilever est constitué de silicium ou de nitrure de silicium et possède une longueur comprise entre 100 et $500\mu\text{m}$ pour une épaisseur comprise entre 0.5 et $5\mu\text{m}$. Aujourd'hui, ces cantilevers sont issus de la microfabrication.

L'AFM ne se limite pas à la topographie de surface : elle permet aussi de détecter des domaines avec des propriétés magnétiques ou électriques en surface différentes sur l'échantillon en utilisant une pointe magnétique (mode magnétique) ou électriquement chargée (mode électrique). Il est aussi possible d'étudier les forces d'adhésion entre la pointe et l'échantillon et les propriétés viscoélastiques de ce dernier.

Au cours de cette thèse, de nombreuses images de topographies de surfaces ont été effectuées. Pour cela deux modes de travail de l'AFM ont été utilisés.

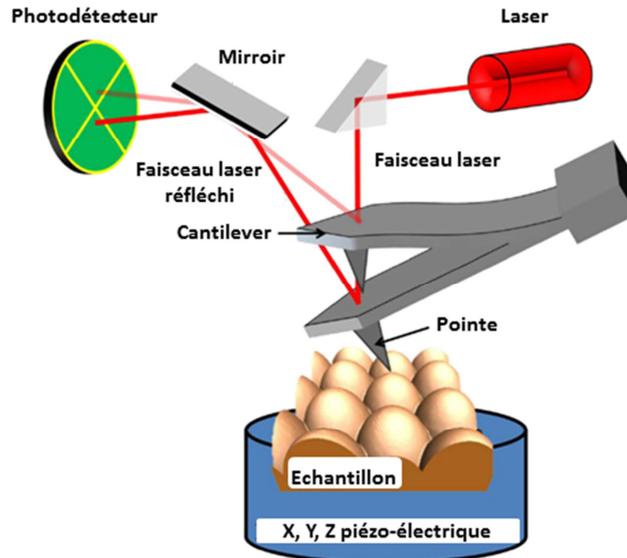


Figure 2.14 : Éléments constituant un AFM

2.3.1.1 Mode contact

Dans le mode contact, la pointe est en permanence en contact avec l'échantillon lors du balayage horizontal. La force entre la pointe et la surface est maintenue constante : la pointe est maintenue au contact de la surface via une boucle d'asservissement qui mesure l'interaction entre la pointe et la surface.

L'échantillon (ou la pointe) est mis(e) en mouvement dans les trois dimensions de l'espace via l'utilisation d'un piézo-électrique, autre élément indispensable à l'AFM pour pouvoir effectuer des mouvements à l'échelle subnanométrique. Au cours du balayage, le cantilever se déforme. La déformation du cantilever traduit la force des interactions qui ont lieu entre la pointe et l'échantillon matérialisée par la loi de Hooke :

$$F = k z \quad (2.6)$$

où k est la constante de raideur du cantilever et z la déformation verticale du cantilever. Pour détecter cette déformation du cantilever lors du balayage, une méthode optique est utilisée : un faisceau laser est envoyé sur le dos du cantilever, ce dernier réfléchissant le faisceau sur un photodétecteur (Figure 2.14). Lors de la déformation du cantilever, la position du faisceau sur le photodétecteur est modifiée. Ce changement de position du faisceau sur le photodétecteur est converti en signal électrique. Ce signal électrique est transmis à la boucle d'asservissement qui, par retour d'information, va modifier la position verticale de l'échantillon (ou de la pointe) via le piézo-électrique afin de maintenir une déformation constante du cantilever.

La hauteur de l'échantillon (ou de la pointe) est alors tracée dans le plan x-y pour obtenir la topographie de l'échantillon.

Les pointes généralement utilisées pour le mode contact ont des constantes de raideur comprises entre 0.001 et 1N/m. Le mode contact permet un balayage rapide de l'échantillon et est très utile en milieu liquide car il permet de s'affranchir des artefacts hydrodynamiques liés aux oscillations de la pointe en milieu liquide. C'est aussi le seul mode de l'AFM qui permet la résolution atomique. L'inconvénient de cette technique est la détérioration des échantillons mous et/ou de la pointe induit par le frottement.

Dans notre cas, le mode contact sera utilisé pour faire de la topographie de nos surfaces de polyélectrolytes en milieu aqueux. Dans la plupart des cas, l'AFM utilisée sera le Multimode Nanoscope IIIa. Une cellule liquide sera alors utilisée pour immerger l'échantillon et la pointe dans le milieu liquide et un joint en silicone permettra de conserver l'étanchéité de cette cellule. Avant utilisation, la cellule et le joint sont nettoyés à l'éthanol puis séchés à l'azote.

Dans le cas où une tension sera appliquée entre le substrat et le milieu aqueux, nous utiliserons l'AFM Veeco Icon P-Series qui permet de manipuler des échantillons de plusieurs centimètres. Pour ces expériences, la solution aqueuse est directement placée sur la surface à l'aide d'une propipette et la tête de mesure de l'AFM est protégée par la présence d'une petite cellule liquide qui sera préalablement nettoyée à l'éthanol et séchée à l'azote.

2.3.1.2 Mode tapping

Dans le mode tapping, la pointe est excitée à une fréquence proche de sa fréquence de résonance à une distance très proche de l'échantillon. La pointe vient donc toucher la surface par intermittence lors du balayage. Dans ce cas il n'y a pas de dégradation de l'échantillon puisque la pointe n'effectue aucun frottement sur la surface contrairement au mode contact [22]. Au cours du balayage horizontal de la surface, c'est l'amplitude des oscillations qui est maintenue constante par la boucle d'asservissement. Avec cette technique, deux images sont typiquement obtenues :

- une image de la variation d'amplitude des oscillations du cantilever dans le plan x-y, ce qui correspond à la topographie de la surface ;
- une image de phase dans le plan x-y, qui correspond au décalage de phase par rapport à l'excitation, du mouvement sinusoïdal de la pointe, et qui nous renseigne de manière qualitative sur les propriétés mécaniques de l'échantillon.

Ce mode sera utilisé sur l'AFM Veeco Icon P-Series pour toutes les images de topographie dans l'air de nos surfaces de polymères.

L'AFM n'a pas uniquement été utilisée pour réaliser la topographie des surfaces de polymères, elle nous a aussi permis d'étudier les propriétés d'adhésion de ces surfaces via la réalisation de courbes de force.

2.3.1.3 Courbes de force

L'AFM permet la mesure des interactions entre la pointe et la surface. Pour cela on effectue des cycles d'approche puis de retrait de la pointe et on mesure la déflexion du cantilever en fonction du déplacement du piezo-électrique. La Figure 2.15a montre la déflexion du cantilever (en volts), qui est la valeur de la tension proportionnelle au déplacement du faisceau sur le photodétecteur, en fonction de la position du piézo-électrique. On convertit ensuite la déflexion du cantilever en nanomètres en prenant la valeur de la pente (en V/nm) lorsque la pointe et la surface sont en contact (zone entre 750 et 800nm sur la Figure 2.15a). Cela est possible car si l'indentation de la pointe est négligeable lorsque la pointe et la surface sont en contact, le déplacement de la pointe est imposée par le piézo-électrique. Ainsi, la déflexion augmente linéairement avec le déplacement. Enfin, en redressant cette pente à la verticale en $x=0$, on obtient la Figure 2.15b représentant la déflexion du cantilever en nanomètres en fonction de la distance

de séparation (en nanomètres) entre la pointe et la surface. Lors de l'approche, lorsque la pointe et la surface sont suffisamment éloignées (a), l'interaction entre ces dernières est très faible et la déflexion du cantilever est négligeable. Une fois que la pointe se rapproche de la surface (b), l'interaction entre la pointe et la surface augmente : cette interaction peut être répulsive comme c'est le cas sur ce graphe, mais elle peut aussi être attractive. La pointe et la surface entrent ensuite en contact (c) et le déplacement de la pointe est lié au déplacement du piezo-électrique. Lors du retrait de la pointe, cette dernière peut adhérer à la surface (d). Le cantilever dépasse alors sa position d'équilibre et la déflexion est négative. S'en suit ensuite un décrochage brusque de la pointe puis un retour à la position (a). Lorsqu'aucune adhésion n'est observée, la courbe d'approche et de retrait sont superposées.

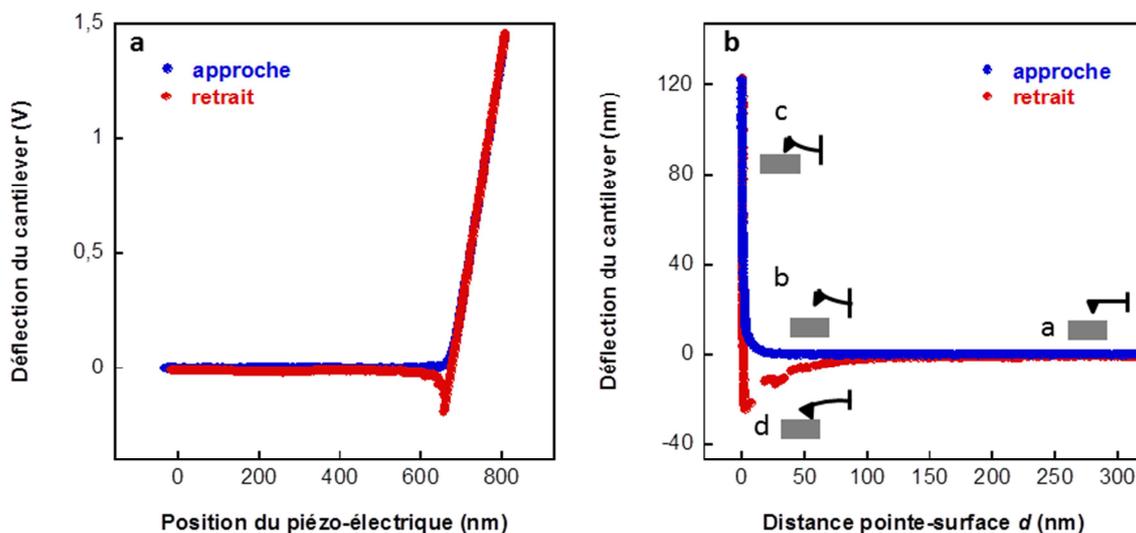


Figure 2.15 : Courbes de force obtenues avant (a) et après traitement (b)

2.3.1.4 Application d'une tension électrique avec l'AFM

Quelques images d'AFM ainsi que de très nombreuses courbes de force ont été effectuées avec l'AFM Veeco Icon P-Series pendant qu'une tension était appliquée entre l'électrode d'or (sur laquelle il y a le film de polystyrène et la couche de polyélectrolytes) et le milieu aqueux (Figure 2.16a). Le dispositif pour appliquer la tension électrique est illustré sur la Figure 2.16b : la surface est collée sur un support en verre et une petite partie du film de polystyrène est enlevée sur un coté avec du toluène dans le but de laisser une partie de l'électrode d'or libre. Un fil conducteur est alors soudé ou collé avec de la colle époxy conductrice sur la partie d'or libre. L'autre électrode est un fil de platine qui sera juste au-dessus de la surface. Les deux électrodes seront reliées à un générateur et une goutte d'eau sera déposée sur la surface au niveau du fil de platine. Il faut bien prendre le soin de ne pas étaler la goutte d'eau sur la partie de la surface où l'or est libre pour éviter un court-circuit.

Pour effectuer des courbes de force, les pointes utilisées sont des pointes commerciales (sQuBE type CP-PNPL-SiO-A) possédant une particule colloïdale de silice de 2 μ m de diamètre collée au bout du cantilever. En milieu aqueux, pour un pH supérieur à 2, ces pointes sont chargées négativement. Elles peuvent être fonctionnalisées avec de l'APTES ((3-aminopropyl)triéthoxysilane) pour obtenir une pointe chargée positivement à pH

acide. Dans ce cas la pointe est plongée 15min dans une solution d'APTES à 20mM dans du toluène anhydre, puis rincée et conservée dans de l'eau MilliQ [23].

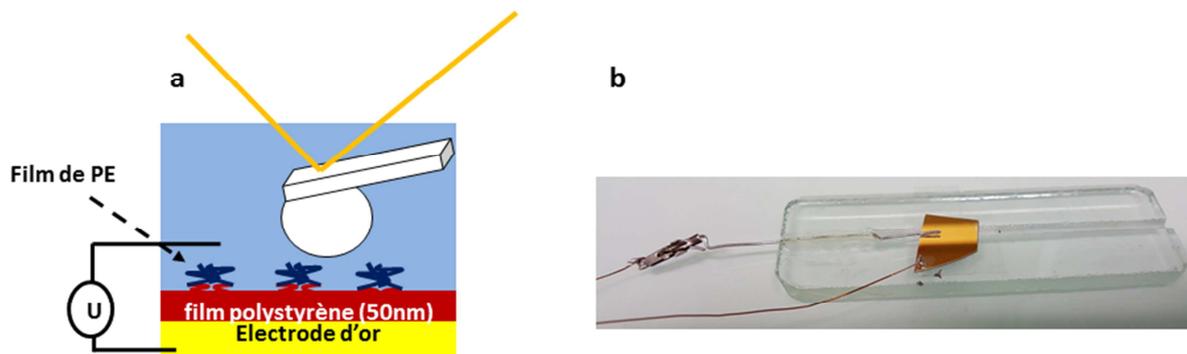


Figure 2.16 : (a) Schéma de la réalisation de courbes de force avec l'application d'une tension et (b) dispositif pour appliquer la tension

2.3.2 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse chimique de surface qui permet de connaître la composition élémentaire et l'état électronique des éléments chimiques contenus dans les 1 à 10 premiers nanomètres de la surface. Elle a été mise au point par Kai Siegbahn qui reçut le prix Nobel de physique en 1981 pour sa conception. Cette technique d'analyse de surface utilise l'effet photoélectrique expliqué par Einstein au début des années 1900 : lorsqu'une surface est frappée par des photons, cela va produire une émission d'électrons. Expérimentalement, l'échantillon est placé sous un haut vide (autour de 10^{-8} mbar) et est irradié par un rayonnement monochromatique de photons X. Les sources sont soit le magnésium ($K_{\alpha} = 1253\text{eV}$), soit l'aluminium ($K_{\alpha} = 1486\text{eV}$). Ces photons interagissent avec les électrons des orbitales atomiques des éléments à la surface de l'échantillon et leurs procurent une énergie supérieure à leurs énergies de liaison ce qui va permettre leur éjection du matériau. Chaque électron éjecté possède une énergie cinétique (E_c) qui lui est propre et égale à :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi \quad (2.7)$$

où $h\nu$ l'énergie du photon incident avec h la constante de Planck et ν la fréquence du photon, E_l l'énergie de liaison de l'électron et Φ la fonction de travail.

Les électrons arrivent ensuite au niveau du spectromètre d'électrons où l'application d'un champ électrique permet de sélectionner les électrons par leur valeur d'énergie cinétique. Les électrons sélectionnés sont collectés au niveau du détecteur et le signal est traité par l'analyseur [24] (Figure 2.17a).

Il est alors obtenu un spectre donnant le nombre de coups par seconde en fonction de l'énergie de liaison en eV. Chaque énergie de liaison étant propre à une orbitale atomique d'un élément, la présence de pics permet de déterminer les éléments chimiques présents à la surface. Pour le spectre d'un film de polystyrène de 50nm (Figure 2.17b), la présence du pic à 286.7 eV est significative de l'orbitale 1s de l'atome de carbone.

Dans le cas où plusieurs éléments sont présents, il est possible de déterminer le pourcentage de chaque élément à la surface. Pour cela il faut diviser l'aire de chaque pic par leur facteur de Scofield qui est unique pour chaque orbital d'un élément donné [24].

Ce facteur introduit le fait que chaque élément et chaque orbitale a une probabilité différente d'interagir avec le rayonnement X.

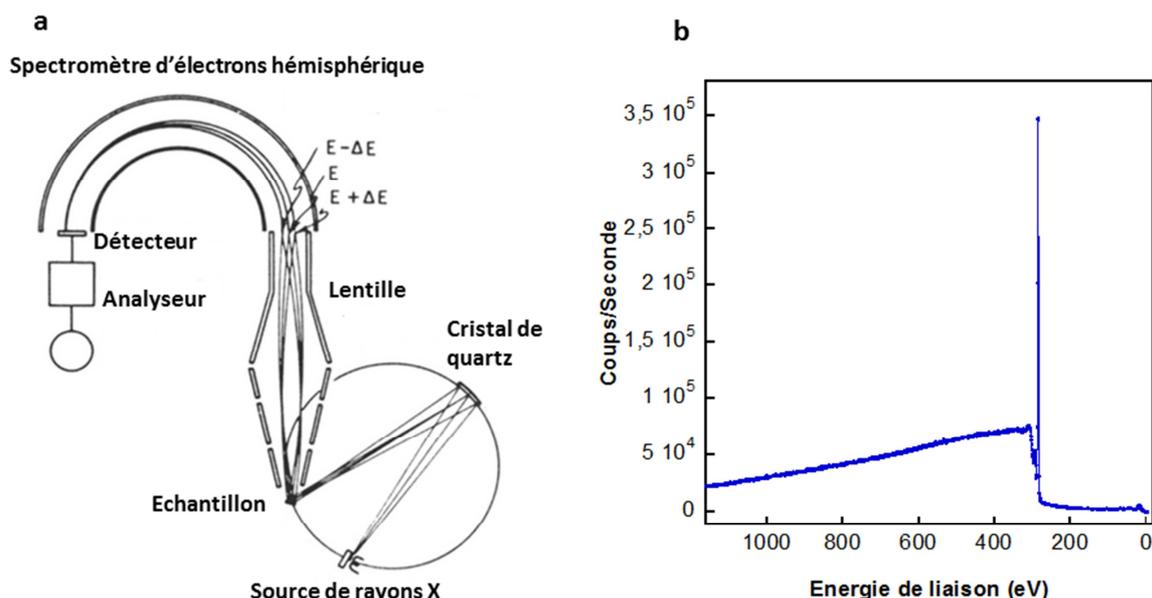


Figure 2.17 : (a) Schéma du fonctionnement de l'XPS [24] et (b) spectre XPS d'un film de PS de 50nm

Dans le cadre de cette thèse, la technique d'XPS a été utilisée pour caractériser les éléments chimiques présents à la surface des films de PS-P2VP formés à l'aide de la balance de Langmuir via la méthode de Schaefer (voir partie 2.2.4).

2.3.3 Potentiel Zêta

Quand deux phases sont en contact, plusieurs mécanismes entraînent spontanément une séparation des charges :

- l'affinité de chacune des phases pour les électrons ;
- la différence d'affinité de ces deux phases pour les ions de charges positives ou négatives ;
- l'ionisation de groupes fonctionnels à la surface ;
- le piégeage physique de charges immobiles dans une phase.

Alors que le premier mécanisme est surtout important lors du contact entre deux métaux, il n'aura pas d'influence lors du contact entre une phase solide et un liquide, ce qui sera notre cas.

Afin de matérialiser cette séparation des charges, le modèle de la double couche électrique a été introduit par Helmholtz à la fin du XIX^{ème} siècle puis a été développé au fil des années.

2.3.3.1 Le modèle de la double couche électrique

Dans ce modèle, la séparation des charges qui a lieu à l'interface entre deux phases est appelée la double couche électrique car elle est constituée, de façon idéale, de deux régions de charges opposées. C'est Helmholtz qui a été le premier à donner un modèle de la double couche électrique en 1879 : il a considéré que les deux couches de charges

opposées étaient placées dans deux plans fixes et parallèles pour former un condensateur moléculaire (Figure 2.18).

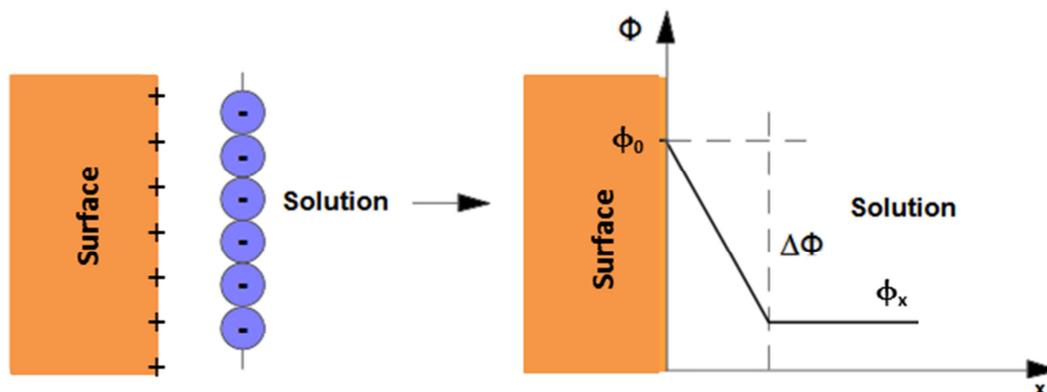


Figure 2.18 : Schéma du modèle de Helmholtz (inspiré de [25])

Cependant, ce modèle a été reconnu comme inadéquat du fait que si les charges d'une surface solide peuvent être contenues dans un plan, au contraire, dans un liquide, ces charges subissent l'effet de diffusion thermique. La théorie d'une double couche diffuse a été développée indépendamment par Gouy (1910) et Chapman (1913) et est illustrée Figure 2.19.

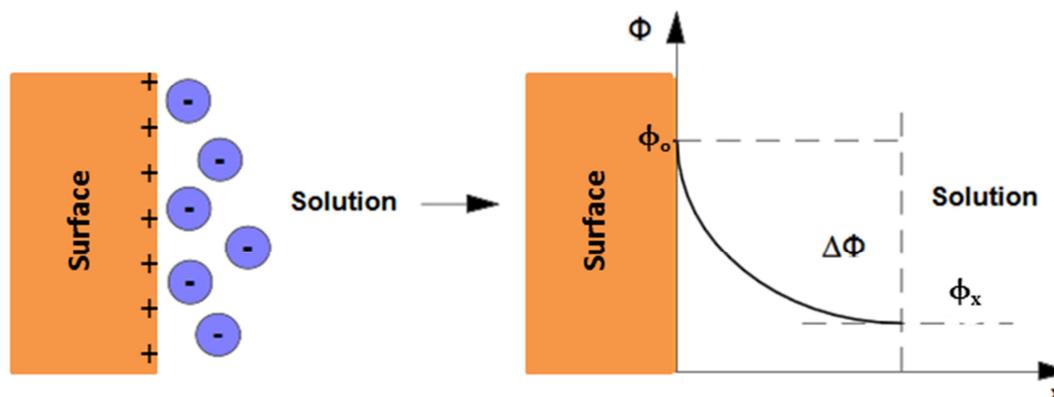


Figure 19 : Schéma du modèle de Gouy-Chapman (inspiré de [25])

En faisant l'hypothèse que la surface solide est équipotentielle et que la permittivité dans le milieu liquide est la même quelle que soit la position, les ions sont répartis selon la distribution statistique de Boltzmann :

$$n_i(x) = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \phi(x)}{k T}\right) \quad (2.8)$$

où $n_i(x)$ est le nombre d'ions de type i par unité de volume à une distance x de la surface, n_i^0 le nombre d'ions de type i par unité de volume loin de la surface (où $\phi=0$), z_i la valence de l'ion i , e la charge élémentaire, $\phi(x)$ le potentiel en x , k la constante de Boltzmann et T la température (en Kelvin).

Si le potentiel ϕ est positif (surface chargée positivement), la région près de la surface est majoritairement composée d'anions ($n_i(\text{anions}) > n_i^0$) et la concentration en cations est faible ($n_i(\text{cations}) < n_i^0$).

L'évolution du potentiel dans la double couche électrique est donnée par l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \phi(x)}{k T}\right) \quad (2.9)$$

où ε est la permittivité de la phase liquide ($\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r^{\text{liquide}}$).

La solution de l'équation de Poisson-Boltzmann est la suivante [26]:

$$\phi(x) \simeq \frac{4 k T}{z e} \gamma \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (2.10)$$

où

$$\gamma = \tanh\left(\frac{z e \phi_0}{4 k T}\right) \quad (2.11)$$

avec ϕ_0 le potentiel à l'interface et λ_D la longueur de Debye-Hückel :

$$\lambda_D^{-1} = \sqrt{\left(\frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\varepsilon k T}\right)} \quad (2.12)$$

La longueur de Debye-Hückel λ_D dépend donc principalement de la concentration en électrolyte. Pour un sel symétrique monovalent, on obtient :

$$\lambda_D^{-1} = \sqrt{\frac{2 e^2 n_i^0}{\varepsilon k T}} \quad (2.13)$$

En augmentant la concentration en sel, la longueur de Debye-Hückel λ_D diminue, ce qui entraîne une diminution rapide du potentiel avec la distance x .

Dans le cas de faibles potentiels de surface ($\phi < \frac{25}{z}$ mV) la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann peut être approximée à :

$$\phi(x) = \phi_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (2.14)$$

A partir des équations (2.8) et (2.10), on peut donc obtenir l'évolution du potentiel $\phi(x)$ ainsi que la distribution des ions en fonction de la distance à l'interface x (Figure 2.20).

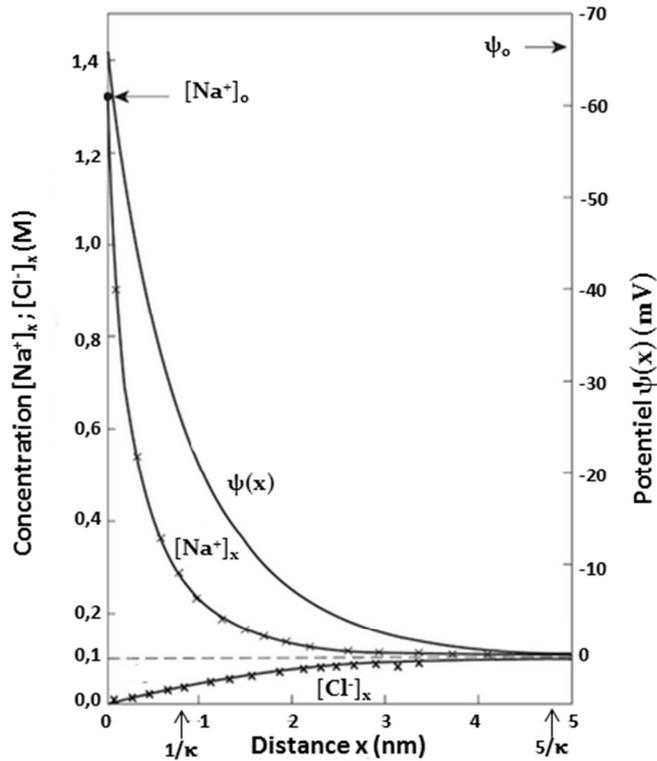


Figure 2.20 : Profil du potentiel et de la concentration ionique pour une solution de NaCl à 0.1M à proximité d'une surface de densité de charge -0.0621 C.m^{-1} [26]

Le modèle de la double couche électrique de Gouy-Chapman n'est pas parfait et accepte des concentrations en contre-ions très élevées et non réalistes aux abords de l'interface. Or, la concentration en ions à l'interface est limitée par la taille de ces derniers mais aussi par la taille des molécules d'eau qui sont présentes à proximité de l'interface.

Stern, en 1924, a établi un modèle encore plus élaboré de la double couche électrique. Ce modèle reprend les idées des deux modèles précédents : une première couche compacte (couche de Stern), proche de l'interface, où le profil de concentration des ions et celui du potentiel électrostatique dépendent de la taille des ions et de leurs interactions à courte portée ; et une deuxième couche diffuse où le profil de distribution des ions est régi par la statistique de Boltzmann (Figure 2.21).

Au niveau de la couche de Stern, des ions peuvent s'adsorber à l'interface. Souvent ces ions sont des anions puisqu'ils sont moins facilement hydratés que les cations. L'orientation du dipôle des molécules d'eau dépendra de la charge de la surface et des interactions avec ces anions. Le plan coupant les centres de masse de ces anions est appelé le plan interne d'Helmholtz (PIH) et le potentiel de ce plan est ϕ_i . Le plan externe d'Helmholtz (PEH), lui aussi contenu dans la couche de Stern est le plan passant par le centre de masse des contre-ions (cations, Figure 2.21) les plus proches de l'interface. Il possède un potentiel ϕ_e .

La couche diffuse se situe aux distances supérieures au PEH. Elle contient le plan de glissement (PG), très proche du PEH, dont le potentiel sera le potentiel zêta (ζ). Le potentiel zêta ζ est un paramètre qui permet de décrire la distribution des charges à l'interface entre la phase solide et la phase liquide en contact. C'est le potentiel électrique dans la double couche électrique entre le plan de glissement et un point loin de l'interface dans la phase liquide. Le plan de glissement est une surface imaginaire qui

est proche de la surface solide. Le liquide contenu entre ce plan et la surface solide est considéré comme stationnaire dans des études électrocinétiques [27].

Il existe différentes techniques pour déterminer le potentiel zêta :

- la mesure de la mobilité du fluide par électro-osmose ;
- la mesure du potentiel d'écoulement généré par le déplacement des ions lors de l'application d'une pression dans un conduit ;
- la mesure de déplacement des particules sous l'influence d'un champ électrique.

Dans notre cas, les potentiels zêta de surfaces de PS-b-PAA ont été déterminés via la mesure du potentiel d'écoulement.

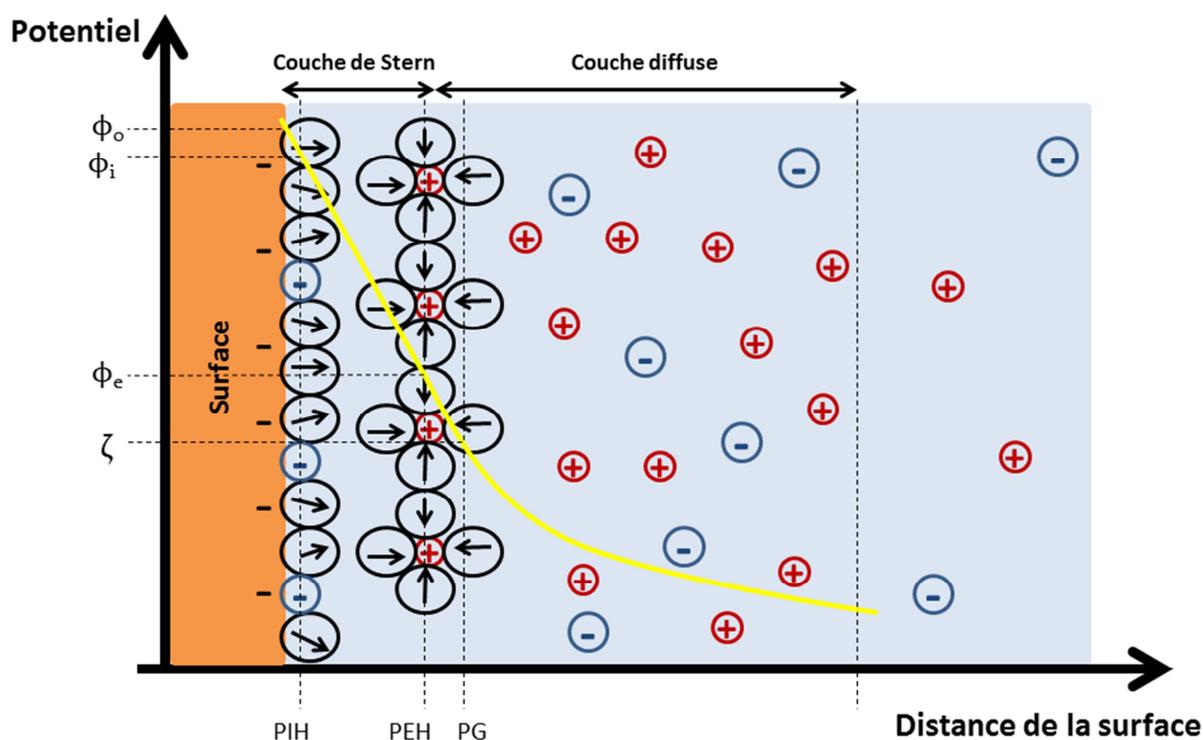


Figure 2.21 : Représentation schématique du modèle de Stern avec l'évolution du potentiel (en jaune) en fonction de la distance à la surface ; PIH : plan interne d'Helmholtz ; PEH : plan externe d'Helmholtz ; PG : plan de glissement

2.3.3.2 Potentiel d'écoulement

Le potentiel d'écoulement est une technique qui permet de mesurer le potentiel zêta de surfaces planes. Pour cela, on place deux surfaces planes à environ 1mm de distance l'une de l'autre et on les immerge dans une solution aqueuse au sein d'une cellule. Une différence de pression est appliquée entre les deux extrémités de la cellule ce qui entraîne le déplacement des ions de la double couche électrique et du volume à l'autre extrémité de la cellule (Figure 2.22a). Ce déplacement des ions crée un courant d'écoulement ainsi qu'une accumulation de charges à une extrémité. Cette accumulation de charges crée un champ électrique entre les deux extrémités. Un potentiel d'écoulement apparaît ainsi qu'un courant de conduction dans le sens opposé à celui du courant d'écoulement [27, 28]. Pour un écoulement laminaire et lorsque la somme des deux courants créés s'annule (état d'équilibre), le potentiel d'écoulement peut être mesuré en fonction de la pression imposée :

$$\frac{E}{P} = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta \lambda_0} \quad (2.15)$$

où E est le potentiel d'écoulement, P le gradient de pression, ζ le potentiel zêta, ε , η et λ_0 la permittivité, la viscosité et la conductivité du milieu.

Le potentiel zêta s'obtient donc en calculant la pente de l'évolution de E en fonction de P :

$$\zeta = \frac{\eta E \lambda_0}{\varepsilon P} \quad (\text{Figure 2.22b}) \quad (2.16)$$

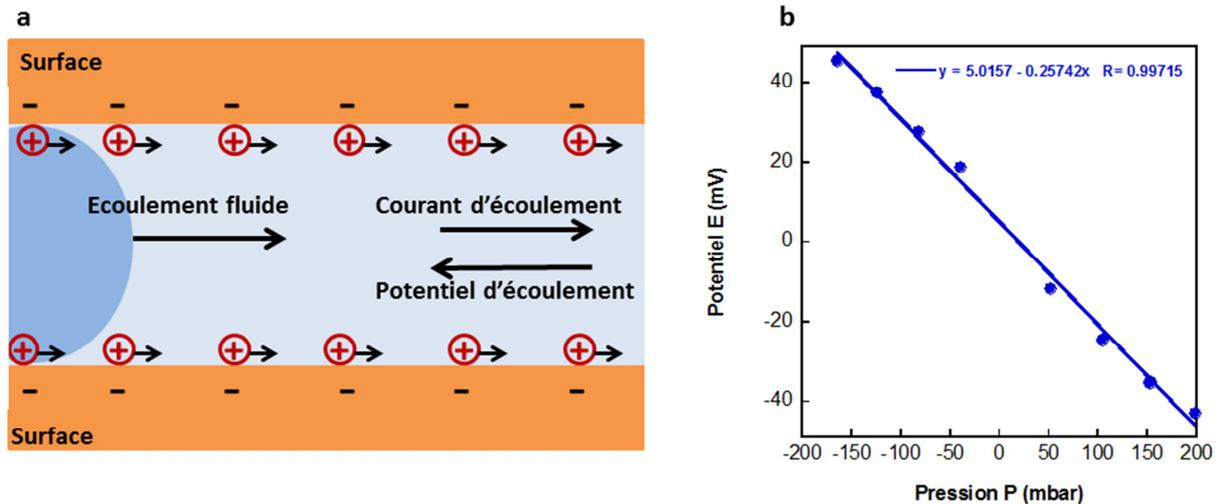


Figure 2.22 : (a) Schéma de la technique de potentiel d'écoulement et (b) linéarité de l'évolution de E avec P pour des wafers de silicium dans une solution aqueuse à pH=9 et $[KCl]=5.10^{-4}M$ ($\zeta=-30mV$)

2.3.3.3 Partie expérimentale

Dans le cadre de cette thèse, la mesure du potentiel d'écoulement s'est faite avec l'appareil ZetaCAD-DC (Figure 2.23a). Cet appareil mesure la conductivité de la solution, la température et le potentiel d'écoulement correspondant à l'application de gradients de pression plus ou moins élevés. Le gradient de pression est appliqué successivement dans une direction puis dans l'autre en augmentant progressivement sa valeur. Cela permet d'obtenir la pente dE/dP à partir de laquelle sera calculée le potentiel zêta ζ (exemple Figure 2.22b).

Les surfaces étudiées par cette technique ont été des wafers de silicium et des surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅. Des études à différents pH et différentes concentrations en sel (KCl) ont été effectuées. La cellule utilisée pour ces manipulations est illustrée dans les Figures 2.23b et 2.23c.

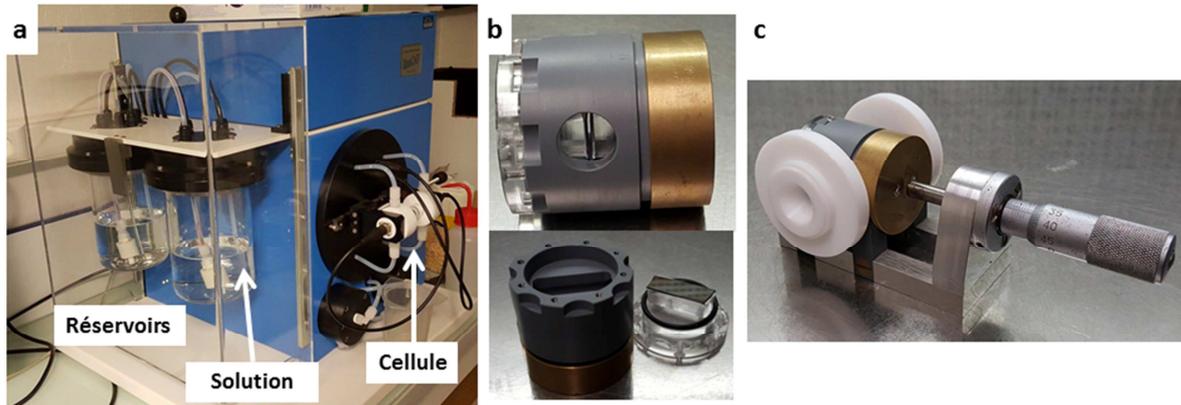


Figure 2.23 : (a) ZetaCAD-DC, (b) intérieur de la cellule et (c) cellule une fois montée

2.3.4 Microbalance à quartz avec dissipation (QCM-D)

La microbalance à quartz (QCM) est une technique qui permet de mesurer de très faibles masses, de l'ordre du nanogramme jusqu'au microgramme. Le principe de mesure repose sur la variation de fréquence de vibration d'un cristal de quartz.

2.3.4.1 Le cristal de quartz et l'effet piézoélectrique

Certains matériaux possèdent la propriété de se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique une tension. Cet effet appelé l'effet piézoélectrique a été découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie. Il est dû à une séparation des charges au sein du matériau lorsqu'on lui applique une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct) ou une tension (effet piézoélectrique inverse) : le centre de masse des charges positives et celui des charges négatives ne coïncident plus, provoquant la création d'un dipôle électrique. Les matériaux piézoélectriques sont aujourd'hui très utiles pour la conception de capteurs (via l'effet direct) ou d'actionneurs de précision (via l'effet inverse).

Le quartz est un des matériaux piézoélectriques les plus utilisés. L'application d'un champ électrique aux extrémités d'un cristal de quartz provoque sa déformation qui est proportionnelle à la tension appliquée (Figure 2.24). Le sens de la déformation du cristal de quartz dépend de plusieurs paramètres :

- son usinage qui permet de fixer le mode de travail (mode de cisaillement, mode de flexion,...) ;
- la polarité de la tension appliquée. Une tension alternative provoquera la vibration du cristal de quartz [29].

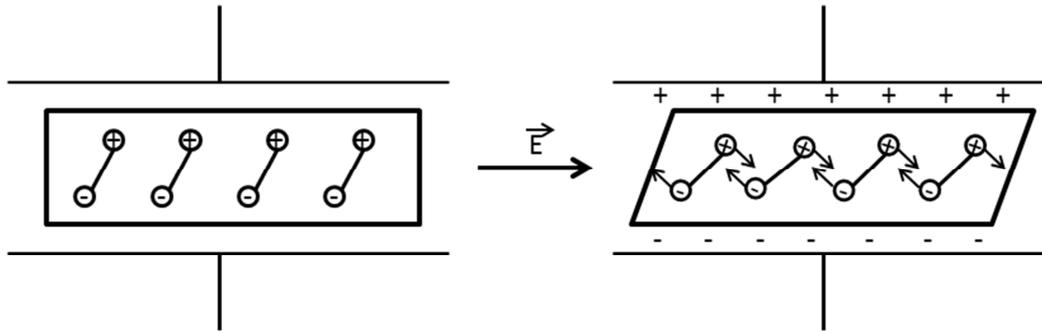


Figure 2.24 : Principe de l'effet piezoélectrique

2.3.4.2 Principe de la microbalance à quartz (QCM)

Le principe de la QCM repose sur la mise en vibration d'un résonateur de quartz via l'effet piézoélectrique. Pour cela un disque de quartz fin est recouvert de chaque côté par des électrodes entre lesquelles une tension alternative est appliquée. Cela va créer une onde acoustique qui se propage dans toute l'épaisseur du cristal de quartz. Il est donc possible de mesurer la fréquence de résonance du fondamental ainsi que les différentes harmoniques.

Le quartz est le matériau privilégié pour la QCM parce qu'il offre une faible résistance à la propagation des ondes, il est stable chimiquement et on peut en obtenir des cristaux purs aisément.

Lorsqu'un film uniforme est déposé sur le cristal de quartz, l'onde acoustique va se propager aussi au sein de ce film. Si on fait l'hypothèse que les propriétés acoustiques de ce film sont identiques à celle du quartz, on obtient donc un résonateur avec une plus grande épaisseur. La distance parcourue par l'onde acoustique va donc être plus grande, ce qui va entraîner une diminution de la fréquence de résonance (Figure 2.25).

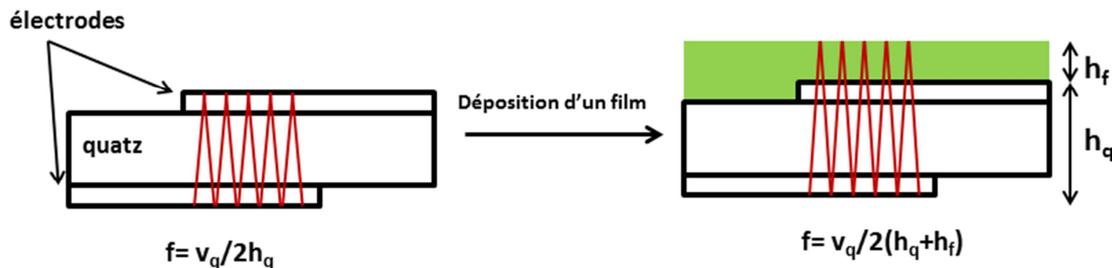


Figure 2.25 : Variation de la fréquence de l'onde acoustique après le dépôt d'un film sur le quartz (v_q vitesse du son dans le quartz, h_q épaisseur du quartz et des électrodes et h_f épaisseur du film déposé)

Lorsque l'on connaît la densité ρ_q du quartz ainsi que l'aire active A du piézoélectrique, il est possible d'obtenir la masse du film déposé. C'est Sauerbrey, en 1959, qui a quantifié cette variation de masse avec l'équation qui porte son nom [30] :

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A \rho_q v_q} \Delta m \quad (2.17)$$

où f_0 est la fréquence de résonance du quartz.

En connaissant la densité du film adsorbé ainsi que la surface d'adsorption il est possible d'obtenir l'épaisseur du film adsorbé à partir de la masse adsorbée calculée.

A cette époque, la QCM permettait uniquement la mesure de masse dans l'air ou dans le vide. Les mesures de variations de fréquence d'un quartz en milieu liquide ont pour la première fois été effectuées en 1980 [31] pour des solutions aqueuses et en 1982 [32] pour des solvants organiques avec les travaux de Nomoura. Ces travaux ont montré qu'il était possible d'obtenir une fréquence de vibration stable du quartz en milieu liquide. Pour des solutions aqueuses, la fréquence dépend de la densité et de la viscosité de la solution ainsi que de sa conductivité alors que pour les solvants organiques, sans électrolyte, la fréquence de résonance dépend de la densité et de la viscosité du fluide. La QCM a alors pu être utilisée pour faire de l'électrochimie ou étudier l'adsorption de protéines en biologie.

Cependant, en milieu liquide, l'équation de Sauerbrey n'est pas toujours valable : la couche adsorbée aura des propriétés viscoélastiques qui feront que les propriétés acoustiques de ce film seront différentes de celles du quartz. Pour appliquer l'équation de Sauerbrey, le film déposé doit être rigide, de faible masse, homogène et intimement lié au quartz. Dans le cas contraire un modèle qui prend en compte les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée doit être utilisé pour l'analyse des données. Le cristal de quartz est considéré comme un oscillateur harmonique amorti. Son facteur de qualité, Q , défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée dans le résonateur sur l'énergie dissipée par période, est très élevé, atteignant le million dans l'air. Cela est dû aux faibles pertes d'énergie par le résonateur. Si le cristal est en contact avec un solvant ou si un film viscoélastique est adsorbé, Q est fortement réduit.

Pour mesurer la dissipation d'énergie, la QCM-D soumet le cristal de quartz à une impulsion électrique. Lorsque l'alimentation est coupée, les oscillations sont amorties et le régime pseudo périodique est établi :

$$A(t) = A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sin(2\pi f t + \phi) \quad (2.18)$$

où $A(t)$ est l'amplitude à l'instant t , A_0 l'amplitude initiale, τ le temps caractéristique, f la fréquence de résonance et ϕ la phase.

A partir de cette équation, f et τ sont déterminés et il est alors possible d'obtenir le facteur de dissipation D défini par [33] :

$$D = \frac{1}{Q} = \frac{E_{dissipée}}{2\pi E_{stockée}} = \frac{1}{\pi f \tau} \quad (2.19)$$

où $E_{dissipée}$ est l'énergie dissipée et $E_{stockée}$ l'énergie emmagasinée par le résonateur pendant une période.

Il est possible de relier la variation de fréquence de résonance Δf ainsi que la dissipation D aux caractéristiques du film adsorbé. Pour cela on modélise le système [quartz + film adsorbé] par un circuit mécanique : le modèle de Voigt (représenté Figure 2.26b). Le modèle de Voigt est un modèle mécanique permettant de décrire des matériaux viscoélastiques. Il est constitué d'un ressort (propriétés élastiques) et d'un amortisseur (propriétés visqueuses) mis en parallèle.

Notre système (Figure 2.26a) est constitué d'un cristal de quartz de masse volumique ρ_0 et de module élastique μ_0 sur lequel est déposé le film viscoélastique (le film de polyélectrolytes) de masse volumique ρ_1 , de module élastique μ_1 et de viscosité η_1 .

L'ensemble est immergé dans la solution aqueuse de masse volumique ρ_2 et de viscosité η_2 . Comme on mesure des différences de fréquence de résonance et des différences de dissipation lors d'un changement d'environnement (pH, concentration en sel...) en milieu aqueux, le film de PS n'est pas pris en compte dans notre système. En effet, ce dernier ne va avoir aucune influence sur la variation de fréquence de résonance ni sur la variation de dissipation lors d'un changement de pH ou de concentration en sel. Seul le film de polyélectrolytes sera responsable des modifications de fréquence de résonance et de dissipation via les changements de conformation de leurs chaînes. Avec cette représentation, le film de polystyrène est compris dans l'épaisseur du quartz.

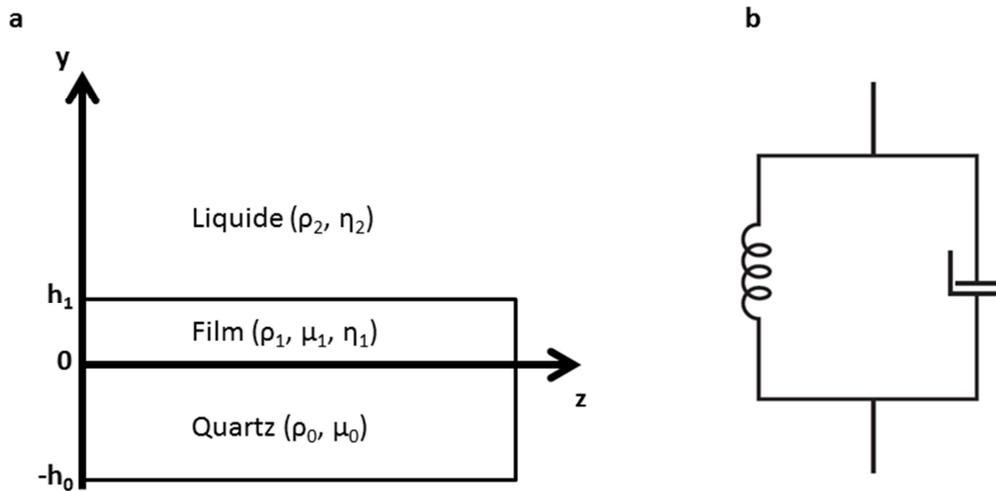


Figure 2.26 : (a) Schéma descriptif du système étudié et (b) modèle de Voigt pour un matériau viscoélastique

Dans le système de Voigt, la contrainte totale est égale à la somme des contraintes de l'amortisseur et du ressort, ce qui donne :

$$\sigma_{xy} = \mu \frac{\partial u_x(y,t)}{\partial y} + \eta \frac{\partial v_x(y,t)}{\partial y} \quad (2.20)$$

avec σ_{xy} la contrainte de cisaillement, μ le module élastique du film, η la viscosité du film et u_x et v_x le déplacement et la vitesse de la couche selon x .

L'équation d'onde correspondante s'écrit [34] [35] :

$$\mu^* \frac{\partial^2 u_x(y,t)}{\partial y^2} = -\rho \omega^2 u_x(y,t) \quad (2.21)$$

avec $\mu^* = \mu' + i\mu'' = \mu + i\omega\eta$ le module de cisaillement complexe et $\omega = 2\pi f_0$ avec f_0 la fréquence de résonance.

Si nous adaptons la résolution de Voinova et de ses collaborateurs de l'équation (2.21) à notre système, on obtient les équations [34] :

$$\Delta f \approx -\frac{1}{2\pi\rho_0(-h_0)} \left\{ \frac{\eta_2}{\delta_2} + h_1\rho_1\omega - 2h_1 \left(\frac{\eta_2}{\delta_2} \right)^2 \frac{\eta_1 \omega^2}{\mu_1 + \omega^2\eta_1^2} \right\} \quad (2.22)$$

$$\Delta D \approx \frac{1}{2\pi f \rho_0(-h_0)} \left\{ \frac{\eta_2}{\delta_2} + 2h_1 \left(\frac{\eta_2}{\delta_2} \right)^2 \frac{\mu_1 \omega}{\mu_1^2 + \omega^2 \eta_1^2} \right\} \quad (2.23)$$

Avec $\delta_2 = \sqrt{\frac{2\eta_2}{\rho_2 \omega}}$

Si nous appliquons les équations (2.22) et (2.23) au cas d'un film non viscoélastique dans l'air, on obtient : $\Delta f \approx \frac{h_1 \rho_1 \omega}{2\pi f \rho_0(-h_0)}$ et $D \approx 0$, soit l'équation de Sauerbrey.

2.3.4.3 Procédé expérimental

La microbalance de quartz utilisée est l'appareil QCM-D E1 commercialisé par Q-sense et piloté par le logiciel Qsoft (Qsense). Cet appareil a une sensibilité en détection de masse de liquide de l'ordre de 1.8ng/cm² et de 0.1x10⁻⁶ en dissipation, ce qui le rend très performant.

Les résonateurs utilisés sont des cristaux de quartz AT-cut QSX 301 de chez Qsense possédant une électrode métallique sur chaque face (Figure 2.27b). Sur la face active, une fine couche d'or de 100nm va permettre de jouer le rôle de substrat (Figure 2.27a). La fréquence de résonance fondamentale du cristal est de 5MHz.

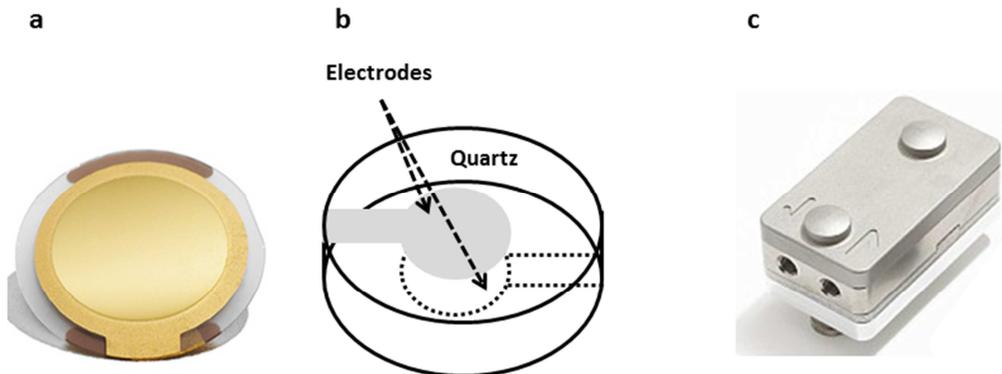


Figure 2.27 : (a) Cristal de quartz avec surface active en or (Qsense), (b) schéma du cristal de quartz avec les 2 électrodes et (c) cellule de QCM-D E1 (Qsense)

Avant le dépôt de films de polymères, le cristal de quartz est nettoyé avec la procédure décrite précédemment pour le nettoyage des wafers de silicium dans la partie 2.1.

La cellule liquide utilisée (Figure 2.27c) est thermostatée et permet un contrôle précis de la température. Le cristal est excité dans l'air afin de déterminer le pic de résonance du fondamental ainsi que quelques harmoniques (harmoniques impaires de n=1 à n=13). Il est ensuite excité à sa fréquence de résonance et les évolutions de la fréquence ainsi que la dissipation d'énergie, dans le temps, pour le fondamental et les harmoniques, sont mesurées.

Une fois l'ensemble stabilisé, le liquide peut être introduit dans la cellule. Cette cellule permet un échange de fluides sans perturbation et un circuit en amont du cristal permet la mise en température adéquate du liquide avant l'atteinte du cristal de quartz. La circulation du fluide se fait à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec IP 4) qui aspire le

liquide à une vitesse contrôlée. Pour nos expériences, la vitesse du fluide est fixée à 0.1mL/min.

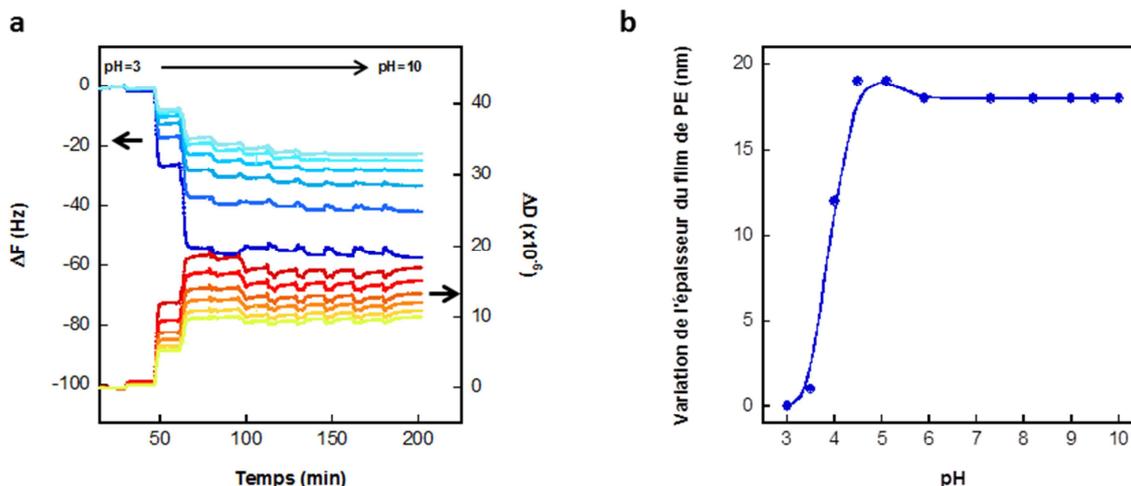


Figure 2.28 : (a) Evolution de ΔF et ΔD en fonction du temps et (b) de l'épaisseur du film de polyélectrolyte (PE) lors de la variation du pH ($[KCl]=8.10^{-3}M$), pour une surface de $PS_{36}PAA_{125}$ pour laquelle les molécules de $PS_{36}PAA_{125}$ ont été transférées à 0.2mN/m

Au cours de cette thèse, de nombreuses études à différents pH et à différentes concentrations en sel ont été effectuées pour l'ensemble des surfaces de polyélectrolytes. Un exemple de la mesure de Δf et de ΔD en fonction du temps, pour les différentes harmoniques de vibration, lors de variations du pH de la solution aqueuse, est donné Figure 2.28a pour un film de $PS_{36}PAA_{125}$. A partir des variations de fréquence ΔF et de dissipation ΔD , on peut calculer la variation d'épaisseur du film lors de la modification de l'environnement (Figure 2.28b). Ce calcul est réalisé avec le logiciel QTM conçu par Johannsmann.

Aussi, des mesures de variations d'épaisseurs de films de polyélectrolytes lors de l'application d'une tension électrique ont été effectuées. Pour cela, une autre cellule liquide a été utilisée (Figure 2.29). Cette cellule possède un module électrochimique qui permet l'application d'un champ électrique au sein d'un montage à 3 électrodes : une électrode de travail qui sera la fine couche d'or sur le cristal de quartz sur laquelle est présent le film de polyélectrolytes à étudier, une électrode de référence Ag/AgCl produite par WPI et une contre-électrode en platine. A l'aide d'un potentiostat (CH Instrument), une tension continue est imposée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail tandis qu'aucun courant ne traverse l'électrode de travail.

Les tensions imposées seront comprises entre -500mV et 500mV. Le comportement des films de polyélectrolytes sous tension a été étudié à différents pH.

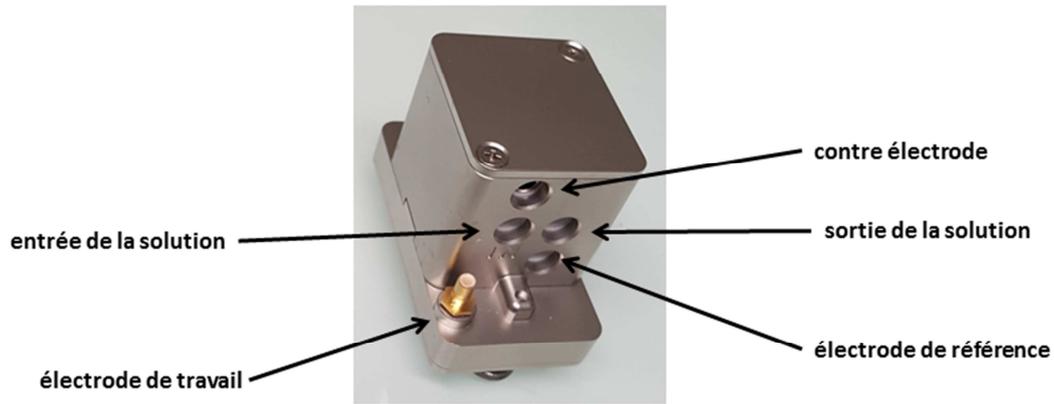


Figure 2.29 : Cellule pour l'application d'un champ électrique avec 3 électrodes

2.3.5 Angle de contact et électro-mouillage

2.3.5.1 Principe de la mesure de l'angle de contact

L'angle de contact est un paramètre qui va définir la mouillabilité d'une surface par un liquide. Lorsqu'on dépose une goutte d'un liquide sur une surface, la goutte va adopter une forme particulière qui va dépendre des interactions entre les différentes phases en présence : solide, liquide et gazeuse (air). En l'absence de réaction chimique, le système évolue vers une configuration d'énergie libre minimale caractérisée par un angle d'équilibre θ_E (Figure 2.30). L'équilibre au niveau de la ligne triple est traduit par la relation de Young-Dupré [36, 37] :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta_E \quad (2.24)$$

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont respectivement les tensions interfaciales entre la phase solide et la phase vapeur, la phase solide et la phase liquide, la phase liquide et la phase vapeur. L'angle à l'équilibre est donc défini par :

$$\cos\theta_E = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.25)$$

Pour le reste de cette partie, le liquide considéré sera une solution aqueuse.

Lorsque l'angle θ_E est nul on parle de mouillage total. Dans le cas contraire, le mouillage est partiel : si $\theta_E < 90^\circ$, la surface est dite hydrophile tandis que si $\theta_E > 90^\circ$, la surface est dite hydrophobe.

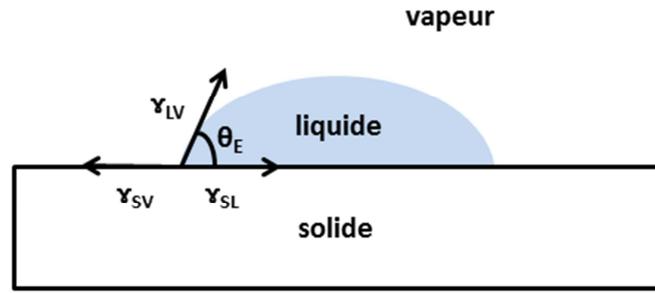


Figure 2.30 : Angle de contact sur une surface solide dans l'air.

La relation de Young-Dupré est valable dans le cas de surfaces idéales, c'est-à-dire atomiquement lisses et chimiquement homogènes. Dans la pratique, toute surface solide est rugueuse et non homogène chimiquement. Deux modèles permettent de décrire l'influence de la morphologie des surfaces sur le mouillage : le modèle de Wenzel pour les surfaces rugueuses et le modèle de Cassie-Baxter pour les surfaces composites.

Le modèle de Wenzel (Figure 2.31a), établi en 1936, considère le cas d'un liquide qui épouse parfaitement une surface de rugosité r faible devant la taille de la goutte. L'angle de contact apparent θ^* défini par Wenzel est alors égal à [38] :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_E \quad (2.26)$$

Le facteur de rugosité r est défini comme le rapport entre l'aire de la surface réelle et l'aire d'une surface lisse de mêmes dimensions.

Dans le cas d'une surface hydrophile ($\theta_E < 90^\circ$), on obtient $\theta^* < \theta_E$ et inversement pour une surface hydrophobe ($\theta_E > 90^\circ$). La rugosité accentue donc le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface.

Le modèle de Cassie-Baxter (Figure 2.31b) permet de décrire le mouillage de surfaces composites. Pour cela, Cassie et Baxter ont considéré une surface constituée de deux composants de natures chimiques différentes. Le composant 1 occupe une fraction f_1 de la surface et possède un angle de contact θ_1 vis-à-vis de l'eau. De même le composant 2 occupe une fraction f_2 de la surface et possède un angle de contact θ_2 vis-à-vis de l'eau. L'angle apparent est alors défini par [39] :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.27)$$

Le cosinus de l'angle apparent est donc une moyenne des angles de Young-Dupré des phases 1 et 2.

Lorsque la rugosité est importante et que la surface est hydrophobe, on suppose que la goutte d'eau repose sur une surface composite constitué du solide et d'air (Figure 2.31b). En notant ϕ_s la fraction de solide, $(1 - \phi_s)$ la fraction d'air et avec $\cos \theta_{\text{air}} = -1$ on obtient la relation suivante à partir de l'équation (2.27) :

$$\cos \theta^* = -1 + \phi_s (\cos \theta_E + 1) \quad (2.28)$$

avec θ_E l'angle de Young-Dupré du solide vis-à-vis de l'eau.

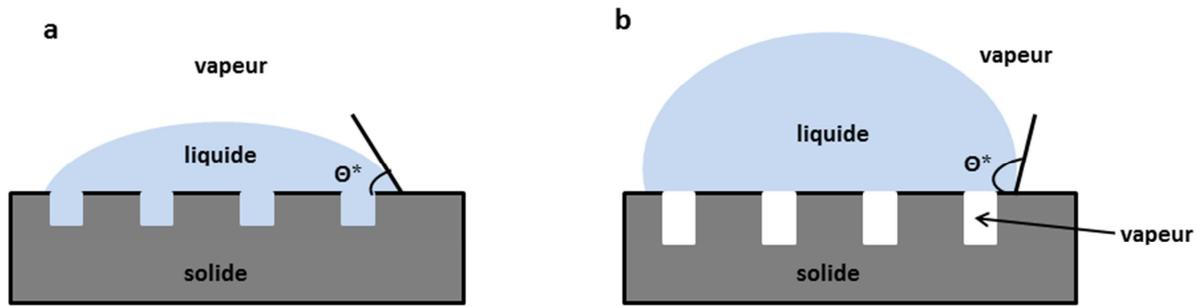


Figure 2.31 : (a) Schéma du modèle de Wenzel et (b) schéma du modèle de Cassie-Baxter

En résumé, expérimentalement, il y a une dispersion de l'angle de contact autour d'une valeur moyenne. Pour obtenir une valeur moyenne de l'angle de contact il faudrait donc faire plusieurs mesures sur la même surface et non pas une mesure unique.

Une autre solution est de faire des mesures de l'angle de contact en mode dynamique. Dans ce mode, la goutte de liquide est alternativement gonflée et dégonflée. Dès que le diamètre de la goutte varie, l'angle est alors mesuré : dans le cas de l'augmentation du volume de la goutte, on obtient un angle appelé l'angle à l'avancé tandis que lorsqu'on diminue le volume de la goutte, l'angle obtenu, plus faible, est appelé l'angle de recul. On peut donc calculer un angle de contact moyen θ_m à partir des angles à l'avancé θ_a et de recul θ_r , expérimentalement mesurés :

$$\theta_m = \frac{\theta_a + \theta_r}{2} \quad (2.29)$$

On définit aussi l'hystérèse de l'angle de contact $\Delta\theta$ comme étant la différence entre l'angle de contact à l'avancé et l'angle de contact de recul :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (2.30)$$

2.3.5.2 Procédé expérimental pour l'angle de contact

Les mesures d'angles de contact effectuées au cours de ces travaux ont été réalisées en mode dynamique. Le tensiomètre optique utilisé est un tensiomètre commercial TECLIS possédant une source de lumière, une caméra CCD et un porte échantillon (Figure 2.32) :

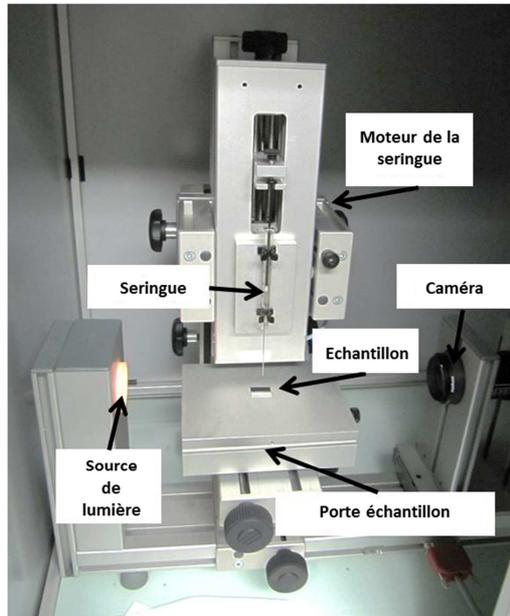


Figure 2.32 : Tensiomètre optique TECLIS

Les surfaces qui ont été étudiées sont des surfaces de polystyrène (film de 50nm) ainsi que les surfaces de différents polyélectrolytes décrits dans la partie 2.1 de ce chapitre.

Pour la formation de la goutte, l'aiguille de la seringue est approchée à une faible distance de la surface étudiée. Une goutte avec un diamètre de 3mm est formée sur la surface. La goutte est alors alternativement gonflée et dégonflée à l'aide du moteur de la seringue. La vitesse de gonflement et de dégonflement de la goutte est de $0.1\text{mm}^3/\text{s}$. Dès que le diamètre de la goutte varie de 3% du diamètre de la goutte initial, l'angle à l'avancé (respectivement l'angle de recul) est mesuré et le volume de liquide est automatiquement diminué (respectivement augmenté) grâce au moteur de la seringue. L'évolution de l'angle de contact est mesurée en continu de chaque côté de la goutte en fonction du temps (Figure 2.33). On calcule finalement l'angle à l'avancé et l'angle de recul moyen ainsi que l'erreur sur la moyenne à partir des valeurs obtenues pour les deux angles de la goutte.

Ces expériences ont été effectuées à différents pH et différentes concentrations en sel afin d'interpréter l'effet de ces paramètres sur le mouillage de ces surfaces.

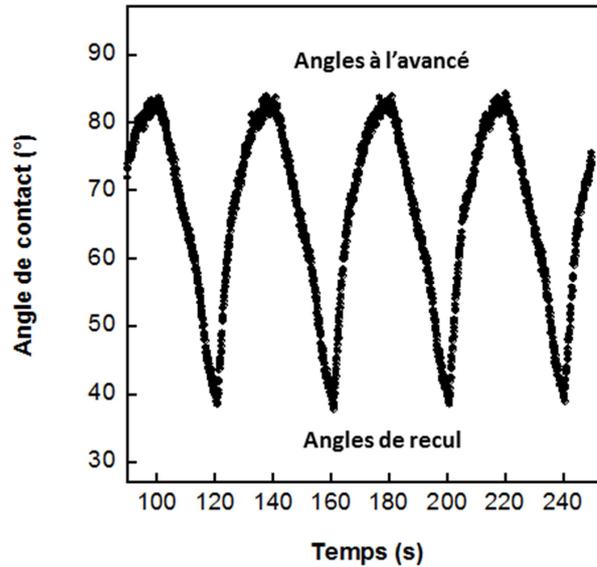


Figure 2.33 : Evolution de l'angle de contact en mode dynamique pour une surface de PS₃₆PAA₁₂₅ transférée à 1mN/m et pour une goutte d'eau MilliQ à pH=12

2.3.5.3 Principe de l'électro-mouillage

L'électro-mouillage a été intensivement étudié par des chercheurs de différents domaines comme la physique appliquée, la physico-chimie, l'électrochimie et l'ingénierie électrique. Cette technique consiste à étudier l'effet de l'application d'une tension électrique sur l'angle de contact. C'est Gabriel Lippmann qui fut le pionnier de ces études avec ses travaux sur l'électrocapillarité. Il a montré en 1875 que la dépression capillaire du mercure au contact d'une solution d'électrolytes pouvait être modifiée via l'application d'une tension électrique entre le mercure et la solution [40]. Pendant plus de 100 ans, de nombreux travaux ont été effectués sur l'électro-mouillage entre un métal et une solution d'électrolytes directement en contact. Le problème majeur de ce système est qu'au-delà de quelques centaines de milliVolts, le phénomène d'électrolyse de l'eau apparaît. C'est Berge qui, au début des années 1990, propose l'idée de séparer l'électrode métallique de la solution par un film diélectrique fin. Ce concept est appelé électro-mouillage sur diélectrique (Figure 2.34a).

L'ajout d'une couche diélectrique entre l'électrode et la solution d'électrolytes forme un condensateur (Figure 2.34a). L'énergie interfaciale totale entre le diélectrique et la solution aqueuse est la somme de l'énergie interfaciale entre le diélectrique et la solution aqueuse, lorsqu'aucune tension n'est appliquée, et de l'énergie de la décharge du condensateur :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^0 - \frac{1}{2}CU^2 \quad (2.31)$$

où U est la tension appliquée en Volt et C la capacité par unité d'aire du condensateur égale à :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{D} \quad (2.32)$$

avec ϵ_r la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité du vide et D l'épaisseur de la couche diélectrique.

L'équation de Young-Dupré donne alors :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL}^0 - \frac{1}{2}CU^2 + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (2.33)$$

On en déduit l'angle de contact θ :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}^0}{\gamma_{LV}} + \frac{1}{2\gamma_{LV}}CU^2 = \cos\theta_E + \frac{1}{2\gamma_{LV}}CU^2 \quad (2.34)$$

où θ_E est l'angle à l'équilibre lorsqu'aucune tension n'est appliquée.

Le second terme de cette équation traduit la modification des forces capillaires à l'interface solide/liquide par l'application de la tension. La valeur de l'angle de contact θ est donc plus faible que celle de l'angle à l'équilibre θ_E en l'absence de tension appliquée. Plus la tension est forte, plus l'angle θ va diminuer. Le fait que l'angle évolue avec le carré de la tension fait que l'évolution de cet angle de contact est indépendante de la polarité de la tension (Figure 2.34b).

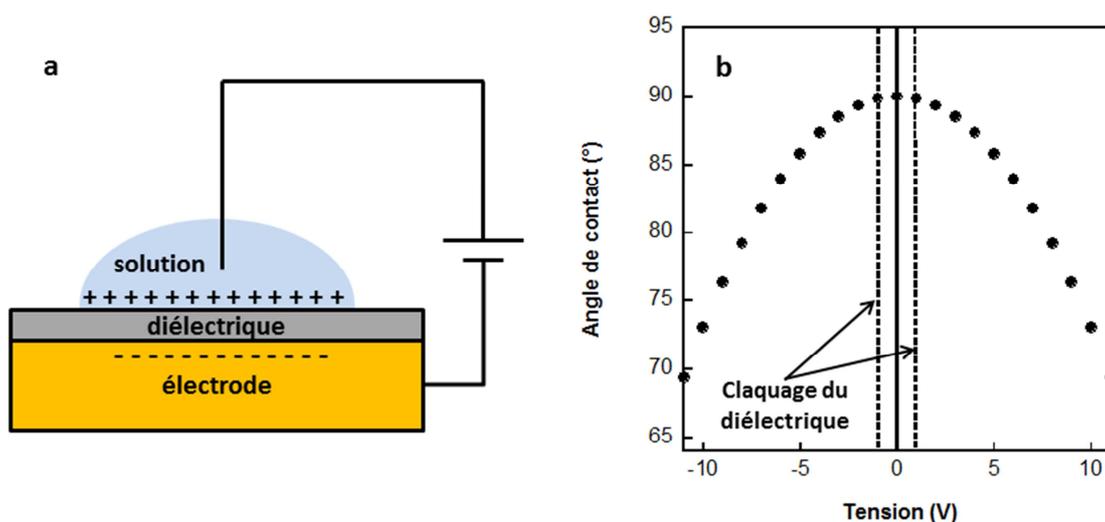


Figure 2.34 : (a) Schéma d'électro-mouillage avec une couche diélectrique et (b) évolution de l'angle de contact pour un film de polystyrène fin de 50nm d'après l'équation (3.23)

2.3.5.4 Procédé expérimental pour l'électro-mouillage

2.3.5.4.1 Electro-mouillage dans une atmosphère humide

L'appareil utilisé pour ces expériences est le même que pour les expériences d'angle de contact classique. Les mesures d'angles de contact sont faites en mode dynamique avec le même protocole que pour la mesure d'angle de contact classique. Les deux électrodes sont l'électrode d'or située sous le film de 50nm de polystyrène et l'aiguille de la seringue qui est métallique et plongée dans la goutte (car on est en mode dynamique). Le contact électrique au niveau de l'électrode d'or se fait dans un coin de la surface par une soudure ou avec de la colle conductrice après avoir enlevé préalablement la couche de polystyrène avec du toluène dans ce coin.

Sachant que la rigidité diélectrique du polystyrène est de 20mV/nm [1] et que le film a une épaisseur de 50nm, ce dernier se détériore pour des tensions inférieures à -1V et supérieures à 1V. C'est pourquoi nous nous sommes restreints à des tensions comprises entre ces deux valeurs. Lorsqu'on applique une tension négative, le pôle négatif est l'électrode d'or, la seringue étant reliée à la masse. La surface est donc chargée négativement.

Les expériences sont réalisées sous atmosphère humide dans un caisson hermétique. Pour cela la surface est entourée d'une rigole remplie d'eau et chauffée à 30° (Figure 2.35). La température est contrôlée via un contrôleur de température (Wavelength electronics) qui possède un régulateur PID. Un flux d'eau à température ambiante permet de refroidir la résistance électrique. Nous nous sommes placés en milieu humide pour essayer de mieux contrôler l'hystérèse entre l'angle de recul et l'angle à l'avancé : la surface mouillée lors de l'obtention de l'angle de contact à l'avancée reste constamment mouillée même après le retrait de la goutte pour la mesure de l'angle de contact de recul. Cela est important dans notre cas car la conformation des polyélectrolytes est complètement différente à l'air et dans l'eau et cette option permet une meilleure fluidité du mouvement de la goutte à la surface. Les tensions ont été appliquées dans l'ordre suivant : 0mV, 200mV, -200mV, 400mV, -400mV, 600mV, -600mV, 800mV, -800mV, 1V, -1V.

Ces expériences ont été réalisées à différents pH et à différentes concentrations en sel dans la goutte.

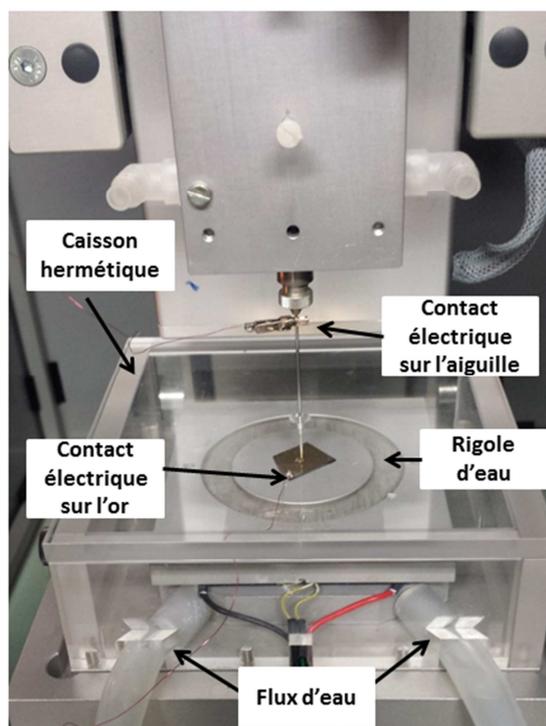


Figure 2.35 : Montage expérimental de l'électro-mouillage en atmosphère humide

2.3.5.4.2 Electro-mouillage en milieu liquide

Quelques expériences d'électro-mouillage ont aussi été réalisées en milieu liquide. Dans cette configuration, la surface est totalement immergée dans la solution aqueuse et une goutte d'huile (1-bromododécane) est déposée à la surface (Figure 2.36). Le 1-

bromododécane a été choisi car sa densité est proche de celle de l'eau (1.04 à 25°C) et son indice de réfraction (1.46) est différent de celui de l'eau (1.33), ce qui permet de faire la distinction entre l'eau et l'huile avec la caméra CCD. La tension électrique est toujours appliquée entre la surface d'or et la solution aqueuse (une électrode métallique est plongée dans l'eau).

Expérimentalement, la surface est placée dans une cuve en verre rectangulaire puis cette cuve est remplie avec la solution aqueuse de pH et de concentration en sel fixés. L'aiguille de la seringue est immergée dans l'eau loin de la surface et une goutte d'huile est formée. La goutte est amenée à la surface avec l'aiguille puis gonflée jusqu'à obtenir un diamètre de goutte de 3mm. L'étude est faite en mode dynamique et le protocole pour appliquer la tension est le même que précédemment. Une expérience en mode statique a aussi été réalisée.

Dans cette configuration ce sont les polyélectrolytes présents à l'extérieure de la goutte qui sont stimulés par la tension électrique contrairement au cas de l'électro-mouillage sous atmosphère humide où ce sont les polyélectrolytes dans la goutte qui sont stimulés.

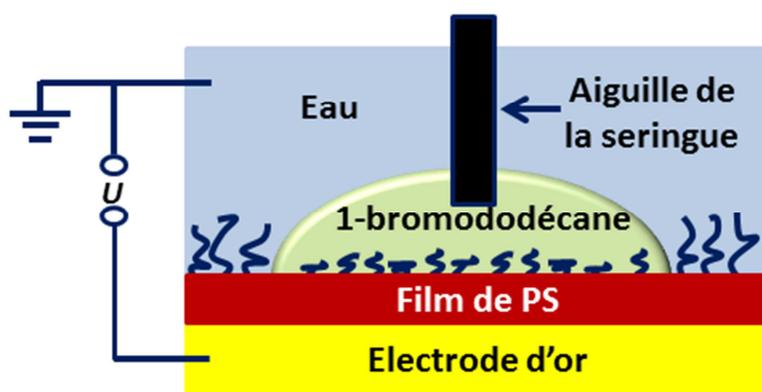


Figure 2.36 : Schéma du montage de l'électro-mouillage en milieu liquide

Bibliographie

- [1] W. T. Shugg. Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials. New York: Van Nostrand Reinhold (1986)
- [2] A. Bousquet, E. Ibarboure, F. J. Teran, L. Ruiz, M. T. Garay, J. M. Laza, ... pH Responsive Surfaces with Nanoscale Topography. *Journal of Polymer Science*, **48**, 2982-2990 (2010)
- [3] S. K. Varshney, X. F. Zhong and A. Eisenberg. Anionic homopolymerization and block copolymerization of 4-vinylpyridine and its investigation by high-temperature size-exclusion chromatography in N-methyl-2-pyrrolidinone. *Macromolecules*, **26**, 701-706 (1993)
- [4] Z. Gao, S. K. Varshney, S. Wong and A. Eisenberg. Block Copolymer « Crew-Cut » Micelles in Water. *Macromolecules*, **27**, 7923-7927 (1994)
- [5] J. R. Vig. UV/Ozone cleaning of surfaces. US army laboratory command (1986)
- [6] W. Kern. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1887-1892 (1990)
- [7] A.-L. Tiensuu, M. Bexell, J.-A. Schweitz, L. Smith and S. Johansson. Assembling three-dimensional microstructures using gold-silicon eutectic bonding. *Sensors and actuators*, **45**, 227-236 (1994)
- [8] [En ligne]. Available: <https://www2.ee.washington.edu/research/microtech/cam/PROCESSES/PDF%20FILES/VacuumSystems.pdf>.
- [9] S. A. Campbell. The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, 2 éd. Oxford University Press (2001)
- [10] Ossila. Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques. [En ligne]. Available: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-general-theory>.
- [11] M. C. Petty. Langmuir-Blodgett film. An introduction. 1 éd., Cambridge University Press, 12-30 (1996)
- [12] X. Wang, X. Ma and D. Zhang. Aggregation behavior of polystyrene-b-poly(acrylic acid) at the air-water interface. *Soft Matter*, **9**, 443-453 (2013)
- [13] E. P. K. Currie, A. B. Sieval, M. Avena, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter and M. A. Cohen Stuart. Weak Polyacid Brushes: Preparation by LB Deposition and Optically Detected Titrations. *Langmuir*, **15**, 7116-7118 (1999)
- [14] E. P. K. Currie, A. B. Sieval, A. G. J. Flier and M. A. Cohen Stuart. Polyacrylic Acid Brushes: Surface Pressure and Salt-Induced Swelling. *Langmuir*, **16**, 8324-8333 (2000)
- [15] O. Hollmann and C. Czeslik. Characterisation of a Planar Poly(Acrylic acid) Brush as a Materials Coating for Controlled Protein Immobilization. *Langmuir*, **22**, 3300-3305 (2006)
- [16] B. Chung, M. Choi, M. Ree, J. C. Jung, W. C. Zin and T. Chang. Subphase pH Effect on Surface Micelle of Polystyrene-b-poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymers at the Air-Water Interface. *Macromolecules*, **39**, 684-689 (2006)
- [17] R. G. Nuzzo and D. L. Allara. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481-4483 (1983)

- [18] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco and D. L. Allara. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2358-2368 (1987)
- [19] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, **56**, 930-933 (1986)
- [20] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning Tunneling Microscopy. *Surface Science*, **126**, 236-244 (1983)
- [21] E. C. Teague, F. E. Scire, S. M. Baker and S. W. Jensen. Three-Dimensional Stylus Profilometry. *Wear*, **83**, 1-12 (1982)
- [22] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller and V. B. Elings. Fractured polymer / silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science Letter*, **290**, 688-692 (1993)
- [23] C. K. Riener, C. M. Stroh, A. Ebner, C. Klampfl, A. A. Gall, C. Romanin, Y. L. Lyubchenko,... Simple test system for single molecule recognition force microscopy. *Analytica Chimica Acta*, **479**, 59-75 (2003)
- [24] J. D. Andrade. Surface and interfacial aspects of biomedical polymers. 1 éd., New-York: Plenum Press (1985)
- [25] [En ligne]. Available: <http://www.cefracor.org/doc/cours-02.pdf>.
- [26] J. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces. 3 éd., Academic Press (1985)
- [27] R. J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Academic Press (1981)
- [28] A. Watillon and R. De Backer. Potentiel d'écoulement, courant d'écoulement et conductance de surface à l'interface eau-verre. *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 181-196 (1970)
- [29] D. A. Buttry and M. D. Ward. Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Chem. Rev.*, **92**, 1355-1379 (1992)
- [30] G. Sauerbrey. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, **155**, 206-222 (1959)
- [31] T. Nomura and O. Hattori. Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector. *Analytica Chimica Acta*, **115**, 323-326 (1980)
- [32] T. Nomura and M. Okuhara. Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids. *Analytica Chimica Acta*, **142**, 281-284 (1982)
- [33] M. Rodahl, F. Höök, A. Krozer, P. Brzezinski and B. Kasemo. Quartz crystal microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3924-3930 (1995)
- [34] M. V. Voinova, M. Rodahl, M. Jonson and B. Kasemo. Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach. *Physica Scripta*, **59**, 391-396 (1999)
- [35] C. E. Reed, K. K. Kanazawa and J. H. Kaufman. Physical description of a viscoelastically loaded AT-cut quartz resonator. *J. Appl. Phys.*, **68**, 1993-2001 (1990)
- [36] J.-C. Joud and M.-G. Barthès-Labrousse. Physico-chimie des surfaces et acido-basicité. iSTE editions (2015)

- [37] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions Belin (2002)
- [38] R. N. Wenzel. Surface roughness and contact angle. *J. Phys. Colloid. Chem.*, **53**, 1466-1467 (1949)
- [39] A. B. D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944)
- [40] G. Lippmann. Relations entre les phenomenes electriques et capillaries *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 494-549 (1875)

Chapitre III

Etude de l'organisation moléculaire de films de Langmuir-Schaefer de copolymères diblocs amphiphiles de polystyrène-b-polymère ionique

Dans cette partie l'organisation des molécules de copolymères à blocs de PS₃₆PAA₁₂₅ et de PS₇₂P2VP₁₁₉ sur les substrats solides est étudiée après le transfert via la méthode de Schaefer. Cette organisation est une empreinte de l'organisation de ces derniers, à l'interface entre l'eau et l'air, avant le transfert, dans la balance de Langmuir. Nous montrerons l'influence du pH et de la concentration en sel dans la sous-phase ainsi que l'effet de la compression des films de polymères sur l'organisation que vont adopter ces derniers.

Sommaire

3.1 FILMS DE COPOLYMERE A BLOC DE PS₃₆PAA₁₂₅ PREPARES PAR TRANSFERT DE SCHAEFER	103
3.1.1 PS ₃₆ PAA ₁₂₅ A L'INTERFACE ENTRE L'EAU ET L'AIR : ISOTHERMES DE COMPRESSION.....	103
3.1.2 MORPHOLOGIE DES FILMS DE COPOLYMERES A BLOC DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	105
3.2 FILMS DE COPOLYMERES A BLOC DE PS₇₂P2VP₁₁₉ PREPARES PAR LA METHODE DU TRANSFERT DE SCHAEFER.....	109
3.2.1 FILM DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ A L'INTERFACE EAU/AIR : ISOTHERMES DE COMPRESSION	109
3.2.2 ORGANISATION DES MOLECULES DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ POUR UNE SOLUTION AQUEUSE A UN PH SUPERIEUR A 4 (0.1M NaCl)	110
3.2.3 ORGANISATION DES MOLECULES DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ POUR UNE SOLUTION AQUEUSE DE PH EGAL A 2 (0.1M NaCl).....	113
3.2.4 ORGANISATION DES MOLECULES DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ A L'INTERFACE POUR UNE SOLUTION AQUEUSE A UN PH DE 2 ET EN ABSENCE DE SEL.....	118
3.2.5 FORMATION DES AGREGATS PERCES POUR UNE SOUS-PHASE ACIDE CONTENANT 0.1M NaCl	120
BIBLIOGRAPHIE	123

3.1 Films de copolymère à bloc de PS₃₆PAA₁₂₅ préparés par transfert de Schaefer

Dans cette partie nous allons nous intéresser au comportement des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ à l'interface entre l'eau et l'air via l'étude de différentes isothermes de compression. Nous allons, dans un second temps, analyser l'organisation des films de ce polymère sur un substrat solide, après le transfert, en utilisant l'AFM. L'organisation des polymères sur le substrat est supposé identique à celle de l'interface entre l'eau et l'air avant le transfert puisque le transfert des molécules de l'interface eau/air à la surface est supposé parfait et sans distorsion.

3.1.1 PS₃₆PAA₁₂₅ à l'interface entre l'eau et l'air : isothermes de compression

Dans une expérience typique avec la balance de Langmuir, les molécules déposées à l'interface entre l'eau et l'air vont être comprimées à l'aide des barrières en téflon. Grâce au capteur de pression, il est possible de suivre l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire disponible par molécule : c'est ce qu'on appelle une isotherme de compression (voir partie 2.2.4).

La Figure 3.1 représente deux isothermes de compression effectuées successivement pour des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅. Ces deux isothermes de compression se superposent (Figure 3.1), ce qui signifie que le système est réversible : il n'y a pas de perte de molécules dans le volume lors de la compression du film à l'interface [1, 2, 3].

La sous phase étant de l'eau MilliQ, le pH est d'environ 5.5. La concentration en sel de la sous-phase est quant à elle égale à 0.1M. Pour cette concentration en sel, la longueur de Debye-Hückel λ_D du système est à peine égale à 1nm, l'écrantage des interactions électrostatiques est donc important. Pour des longueurs de chaînes comparables, Currie et ses collaborateurs ont montré que les chaînes de PAA se situaient dans le régime salé [1]. Le taux d'ionisation α des chaînes de PAA adsorbées à l'interface est proche du taux d'ionisation α_b du PAA dans le volume qui peut être approximé à environ 0.5 pour un pH de 5.5 et une concentration en KCl de 0.1M [1].

Des études précédentes de diffraction des rayons X aux petits angles (GISAXS) ont montré qu'à l'interface entre une solution aqueuse et de l'air, les molécules de PS-b-PAA s'organisent sous forme de micelles [2] (schéma Figure 3.1).

Les isothermes de la Figure 3.1 montrent que pour des grandes aires disponibles par molécule (jusqu'au point X₁), la pression de surface ne varie que faiblement, ce qui signifie que les copolymères n'interagissent que très peu. Dans leur étude, Currie et ses collaborateurs ont montré que les blocs de PS, collapsés car en mauvais solvant, ne contribuaient pas à l'évolution de la pression de surface [1]. L'évolution de la pression de surface est uniquement gouvernée par les interactions entre les chaînes de PAA. Lorsque les micelles sont éloignées les unes des autres, les chaînes de PAA n'interagissent donc que très peu à l'interface.

Les travaux de Currie et de ses collaborateurs ont montré que les chaînes de PAA vont se solvater lorsque l'aire par molécule va diminuer, passant d'une conformation de pelote hydratée, à faible compression, à une conformation de brosse, à forte compression [1]. Les brosses de PAA ne commencent ainsi à interagir à l'interface que lorsqu'elles se

recouvrent pour des faibles aires par molécule (inférieures à X_1). D'après les travaux de Lennox et de son groupe, l'évolution monotone de la pression de surface avec la diminution de l'aire disponible par molécule signifie que les chaînes de PAA sont principalement solvatées, même avant le début de la compression.

L'extrapolation de la partie linéaire (au niveau des fortes pressions de surface) de l'isotherme de compression donne une valeur d'aire limite par molécule A_0 égale à $5.5\text{nm}^2/\text{molécule}$. L'aire limite par molécule de PS à l'interface entre l'eau et l'air peut être calculée à partir de l'équation empirique obtenue par Kimaki [4]:

$$A_0 = 0,04 M \quad (3.1)$$

avec M la masse moléculaire.

Pour une chaîne de 36 monomères de styrène, l'aire limite par molécule obtenue serait donc égale à $1.5\text{nm}^2/\text{molécule}$. Le fait que l'aire limite par molécule des chaînes de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ soit plus élevée que l'aire limite par molécule qu'aurait une chaîne de PS de 36 monomères signifie que la partie PAA du copolymère interagit toujours à l'interface. On peut donc penser que les chaînes de PAA ne sont que partiellement immergées en solution, autrement, nous aurions pu obtenir des chaînes de PAA avec une plus grande densité de greffage. Par exemple, Genzer et ses collaborateurs ont synthétisés des surfaces de brosses de PAA possédant une densité de greffage bien plus importante que la densité de molécules de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ à l'interface entre l'eau et l'air que nous avons obtenu [5]. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Bakker et de son équipe qui ont montré que pour des concentrations élevées en sel dans la sous-phase, les chaînes de PAA possédant un taux d'ionisation α proche de 0.5 vont toujours être présentes à l'interface, due à l'écrantage des interactions électrostatiques [6].

L'évolution de l'organisation des chaînes de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ avec la diminution de l'aire disponible par molécule est schématisée sur la Figure 3.1. On peut identifier cette organisation à des micelles de type « méduses partielles » [7]. Si les chaînes de PAA avaient été fortement présentes à l'interface, elles auraient eu une conformation de pancake et un pseudo-plateau aurait été observé sur les isothermes de compression [8]. L'ensemble de ces interprétations pour l'étude d'isothermes de Langmuir ont cependant été nuancées récemment par les travaux de Guennouni et ses collaborateurs [9].

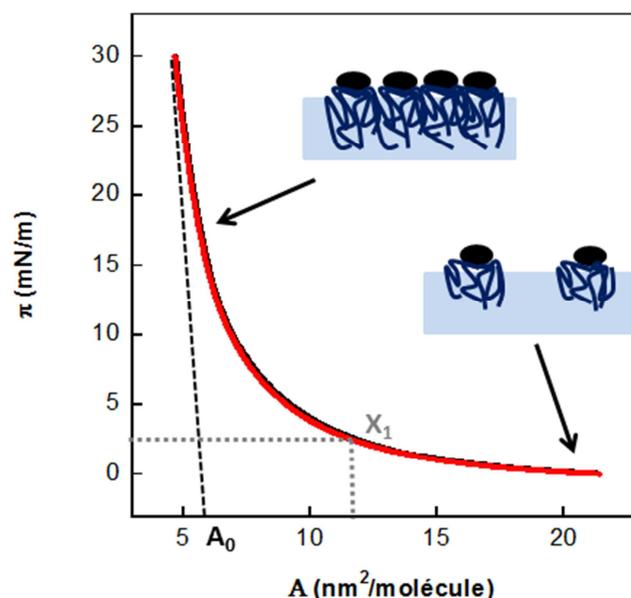


Figure 3.1 : Isothermes de compression de molécules PS₃₆PAA₁₂₅. Courbe noire : 1ère isotherme ; courbe rouge : 2ème isotherme. Sous phase : eau à pH neutre et 0.1M NaCl

Les travaux de Théodoly et de son équipe ont également montré que ces micelles ne sont pas figées : au cours de la compression, certaines molécules de PS-b-PAA peuvent migrer des micelles pour aller à l'interface. On a ainsi, à l'interface, la présence d'un film hybride constitué de micelles et de brosses de PS-b-PAA [2]. Cela serait dû à une réorganisation du système pour minimiser les répulsions entre les chaînes de PAA.

Nous pensons donc que les molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ s'agrègent sous forme de micelles à l'interface entre la solution aqueuse et l'air. L'observation, via l'utilisation de l'AFM, de la morphologie de films de PS₃₆PAA₁₂₅ transférées à différentes pressions de surfaces va pouvoir nous indiquer sur la véracité de cette affirmation et sur l'évolution de la morphologie des films avec l'augmentation de la densité de greffage.

3.1.2 Morphologie des films de copolymères à bloc de PS₃₆PAA₁₂₅

Nous avons effectué de nombreux transferts de films de PS₃₆PAA₁₂₅ à différentes pressions de surface via la méthode de Schaefer (partie 2.2.4). Des images AFM de ces surfaces, effectuées dans l'air en mode tapping, sont présentées Figure 3.2. Ces images correspondent aux transferts réalisés aux pressions de surface indiquées par des flèches sur l'isotherme de compression de cette même Figure.

Pour des transferts à faibles pressions de surface (0.2mN/m à 1mN/m), on peut observer la présence de micelles avec un cœur de PS, d'épaisseur comprise entre 3 et 4nm dans l'air, correspondant aux sphères claires sur les images. A l'air, les chaînes de PAA sont collapsées sur la surface. Ces images confirment l'organisation micellaire de la chaîne, discutée dans la partie précédente, et est en accord avec des images AFM réalisées dans une autre étude [3].

Pour un transfert réalisé à une pression de surface de 0.2mN/m, les micelles sont éloignées les unes des autres. L'aire par molécule correspondante est de 19nm²/molécule. Dans nos conditions de transfert (pH neutre ; 0.1M NaCl), le rayon de giration R_g des

chaines de PAA est compris entre 4 et 5 nanomètres [10, 11]. La densité de molécules à l'interface pour des faibles compressions est donc proche de la densité correspondante à la transition de la conformation de pelote à la conformation brosse des chaines de PAA. Plus la pression de surface à laquelle est effectué le transfert est élevée, plus les micelles vont être proches (Figure 3.2b à 3.2e) et la densité de molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ élevée (14nm²/molécule pour un transfert à 1mN/m). Pour des transferts opérés à de grandes pressions de surface (9mN/m, Figure 3.2f), on obtient des surfaces très denses (environ 7nm²/molécule) en PS₃₆PAA₁₂₅ avec la présence de défauts (entourés en gris sur la Figure 3.2f) d'environ 15nm d'épaisseur. C'est dans ce régime de pression que la migration des chaines de PS-b-PAA, des micelles à l'interface, a été observée [2].

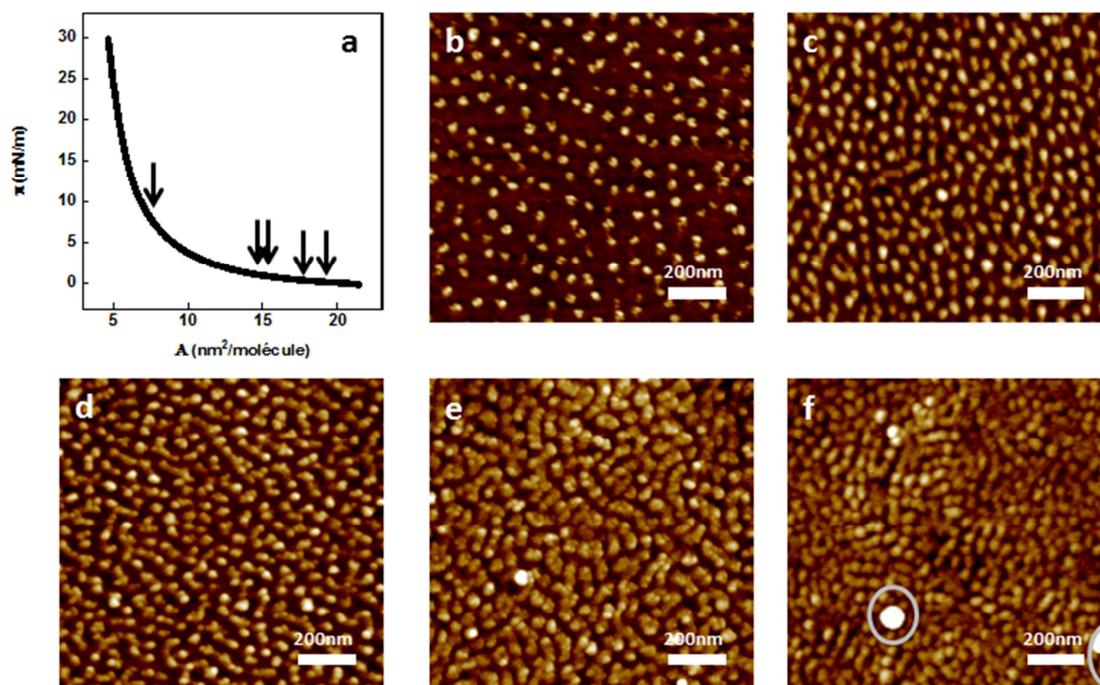


Figure 3.2 : Isotherme de compression de molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ à l'interface entre l'eau (pH neutre ; 0.1M NaCl) et l'air (a) ; les flèches indiquent les pressions de surface correspondantes aux images AFM. Images AFM de hauteur en mode tapping dans l'air des surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅ pour des transferts à des pressions de surface de 0.2mN/m (b), 0.4 mN/m (c), 0.8mN/m (d), 1.0 mN/m (e) et 9mN/m (f)

A l'aide des images AFM réalisées aux plus faibles pressions de surface (Figure 3.2a à 3.2e), il est possible de calculer le nombre d'agrégation N_{ag} des micelles de PS₃₆PAA₁₂₅. Il existe plusieurs méthodes de calcul de N_{ag} [12]. Dans notre cas, nous avons pris la méthode la plus simple qui consiste à déterminer l'aire disponible par micelle (obtenue en comptant le nombre de micelles sur chaque image) puis à diviser ce nombre par l'aire disponible par molécule obtenue à partir de l'isotherme de compression :

$$N_{ag} = \frac{\text{aire/micelle}}{\text{aire/molécule}} \quad (3.2)$$

En utilisant cette méthode, on assume que l'organisation du film de molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ est identique à celle des molécules à l'interface entre l'eau et l'air et que le transfert s'est effectué sans distorsion du film.

Cette étude a été effectuée pour des surfaces dont le transfert de molécules a été réalisé à des pressions de surfaces de 0.2mN/m, 0.6mN/m et 0.8mN/m. Pour chaque pression de

transfert, 4 images AFM différentes ont été utilisées pour calculer l'aire disponible par micelle. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3.1. Ce nombre d'agrégation moyen est du même ordre de grandeur pour les 3 différentes densités.

Pression de transfert	N_{ag} moyen	Distance moyenne entre micelles
0,2 mN/m	238 ± 26	58 ± 17nm
0,4 mN/m	197 ± 29	47 ± 8nm
0,8 mN/m	178 ± 22	39 ± 7nm

Tableau 3.1 : Valeurs du nombre d'agrégation N_{ag} moyen et des distances moyennes entre micelles de $PS_{36}PAA_{125}$ transférées à différentes pressions de surfaces

Le nombre d'agrégation N_{ag} des micelles dépend de la longueur des chaînes, du ratio entre la longueur du bloc hydrophobe (PS) et la longueur de la partie hydrophile (PAA) ainsi que des conditions de solvants.

Les nombres d'agrégation moyens N_{ag} calculés sont dix fois plus grands que celui obtenu dans les travaux de Théodoly et de ses collaborateurs, pour un nombre de monomère d'acide acrylique similaire. Cependant dans leur étude, la sous-phase de la balance de Langmuir était de l'eau pure. Les chaînes de PS-b-PAA étaient donc dans le régime osmotique [2]. D'autres calculs de N_{ag} ont été effectués pour d'autres polymères diblocs à l'interface entre l'eau et l'air. Même si les longueurs de chaînes des polymères diffèrent de celle du $PS_{36}PAA_{125}$, on peut constater que dans chacun de ces travaux, les nombres d'agrégation sont du même ordre de grandeur que ceux que nous avons obtenu dans nos travaux pour les molécules de $PS_{36}PAA_{125}$ [12, 13, 14, 15].

Nous avons estimé la longueur L d'une chaîne de PAA afin de comparer la distance entre les micelles avec la distance $2L$, ce qui pourrait nous renseigner sur le comportement des chaînes à l'interface. Comme nous sommes dans le régime salé, la longueur d'une chaîne de PAA augmente avec l'augmentation de la densité de greffage (équation 1.18 du chapitre I). Les chaînes de polymère s'agrègent sous forme de micelles à l'interface, la densité des chaînes de PAA (au sein de ces micelles) est très élevée. Nous supposons donc que les chaînes de PAA sont complètement étirées et que leur longueur L est ainsi égale à :

$$L \approx N a \approx 31nm \quad (3.3)$$

où N est le nombre de monomères et a la taille d'un monomère (autour de 0.25nm [16, 17]).

Quelle que soit la pression de surface du transfert, la distance moyenne entre 2 micelles est donc de l'ordre de $2L$ ou inférieure à $2L$, ce qui peut signifier deux choses :

- soit les chaînes sont partiellement solvatées et ne sont pas uniquement placées à l'interface ;
- soit les chaînes sont déjà en train d'interagir à cette faible pression de surface et sont donc forcées de se solvater.

Or, la faible évolution de la pression de surface dans cette gamme d'aire par molécule (Figure 3.1) et le fait que les micelles ne soient pas du tout organisées à la surface

(Figure 3.2 b-d) nous fait penser que ces dernières n'interagissent que faiblement pour ces densités de molécules. La première hypothèse paraît donc la plus réaliste et confirmerait aussi notre argumentation de la partie précédente.

Lorsque les surfaces de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ sont immergées en solution aqueuse, les chaînes de PAA, partiellement chargées, se solvatent, tandis que les cœurs hydrophobes des micelles, constitués de PS, restent sur la surface. Ceci est illustré sur la Figure 3.3 pour une surface sur laquelle les molécules de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ ont été transférées à une pression de surface de 0.2mN/m . Sur cette image AFM effectuée dans un environnement aqueux, les creux noirs (dont 3 sont identifiés par des flèches blanches) représentent les cœurs de PS et la texture claire représente les chaînes de PAA solvatées.

Le comportement des films de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ en milieu aqueux est examiné en détail dans le chapitre IV.

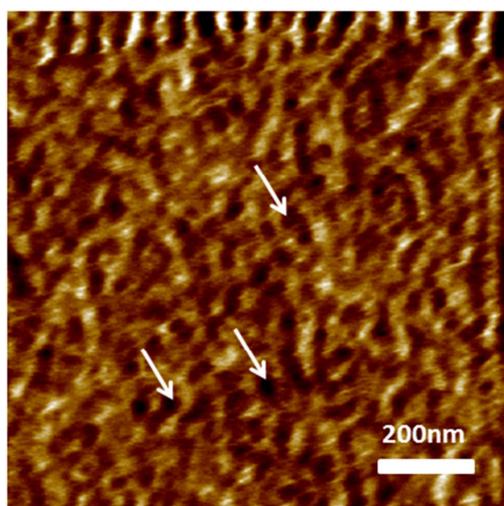


Figure 3.3 : Image AFM de hauteur en mode contact d'une surface de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ (transférée à une pression de surface de 0.2mN/m) immergée dans de l'eau à un pH de 4 et de concentration en KCl de 2mM . Les flèches représentent quelques cœurs de PS collapsés.

L'utilisation de la balance de Langmuir pour la création de films de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ nous permet de contrôler précisément la densité de molécules à la surface et donc le nombre de charges à la surface en milieu aqueux. Ces paramètres sont très importants pour la fabrication de surfaces électro-stimulables car, comme il a été évoqué dans la partie 1.4.2, ils déterminent la réponse des chaînes de PAA lors de l'application d'un champ électrique.

Après avoir étudié l'organisation des films de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ obtenues par la méthode de Schaefer, une étude similaire a été faite pour les surfaces de $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$.

3.2 Films de copolymères à bloc de PS₇₂P2VP₁₁₉ préparés par la méthode du transfert de Schaefer

3.2.1 Film de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface eau/air : isothermes de compression

Pour les études de films de PS₇₂P2VP₁₁₉, nous nous sommes principalement appuyés sur les travaux de Chang et de son équipe qui ont réalisé des isothermes de compression et des transferts de films de PS-b-P2VP à différents pH pour la sous-phase aqueuse [15]. Nous avons tout d'abord effectué des isothermes de compression de films de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface entre l'air et une solution aqueuse de 0.1M en NaCl à différents pH. Les résultats sont exposés sur la Figure 3.4. Avant compression, l'aire disponible par molécule est de 90nm².

En solution, la transition de la conformation de pelote, à pH acide, à la conformation de globule, à pH basique, des chaînes de P2VP se produit à un pH proche de 4 [18, 19]. Les pelotes de P2VP de degré de polymérisation égal à 119 auraient un rayon hydrodynamique proche de 4 nanomètres tandis que les globules de P2VP auraient un rayon hydrodynamique autour de 3 nanomètres [19]. On en déduit qu'avant compression, les chaînes de P2VP n'interagiraient pas à l'interface.

Pour des valeurs de pH de la sous-phase inférieures au pH de la transition pelote-globule du P2VP, l'augmentation de la pression de surface est faible jusqu'à des aires par molécules supérieures à celle du point X₁ (dans le cas d'un pH de 2.1, Figure 3.4). La pression de surface augmente ensuite brutalement pour des aires par molécules inférieures à X₁.

Pour les solutions aqueuses de pH supérieur au pH de la transition pelote-globule du P2VP, la pression de surface augmente continuellement jusqu'au point X₂ lors de la compression (pour la courbe à un pH de 4.1). Un pseudo-plateau est ensuite présent entre le point X₂ et X₃, ce qui marque une transition de phase des molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface. Pour des aires par molécules inférieures à celle du point X₃, la pression de surface augmente brutalement.

Pour un pH supérieur à 5.9, les isothermes de compressions se superposent, ce qui veut dire que le comportement des molécules à l'interface est identique. Cela peut se justifier par le fait que pour un pH supérieur à 5.9, les molécules de P2VP ne sont plus protonées. Comme pour les films de PS₃₆PAA₁₂₅ à l'interface entre l'eau et l'air, il est possible de déterminer l'aire limite par molécule par extrapolation de la partie linéaire de l'isotherme de compression pour les fortes pressions de surface (Figure 3.4). On remarque que cette aire limite par molécule diminue avec la diminution du pH ($A_0 < A_1 < A_2$) ce qui signifie que plus le pH diminue, plus il est possible de compresser le film de molécules à l'interface. Cela s'explique par le fait que lorsque le pH diminue, les chaînes de P2VP se chargent positivement et se solvatent plus facilement dans la sous-phase. Ils interagissent donc moins à l'interface. A partir d'un pH égal à 5.9, l'aire limite par molécule devient constante du fait que les chaînes sont totalement neutralisées (Figure 3.4b).

Pour un pH de 2.1, cette aire limite par molécule est égale à 21 nm²/molécule. Sachant que le bloc de PS contenant 72 monomères posséderait une aire limite par molécule de 3nm²/molécule (équation 3.1), on peut donc supposer que même à un pH de 2.1, le bloc de

P2VP interagit à l'interface et n'est donc que partiellement immergé. Cette hypothèse sera étudiée dans une partie ultérieure.

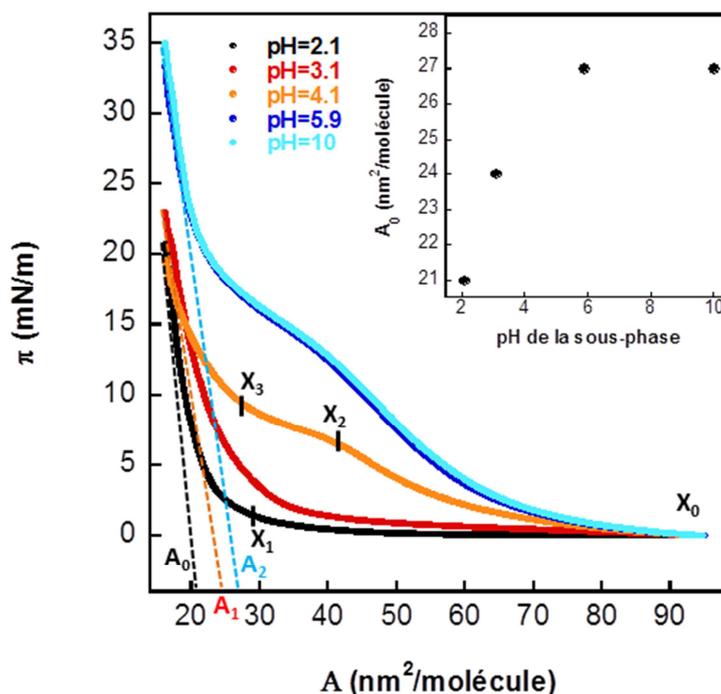


Figure 3.4 : Isothermes de compression de molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface entre de l'air et une solution aqueuse de concentration en NaCl de 0.1M à différents pH

Dans la suite de cette partie, le comportement des molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface entre l'eau et l'air en fonction du pH de la sous-phase va être expliqué et des images d'AFM seront présentées pour étudier la morphologie des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ obtenues après transfert.

3.2.2 Organisation des molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ pour une solution aqueuse à un pH supérieur à 4 (0.1M NaCl)

Pour une sous-phase à un pH de 9, les blocs de P2VP du copolymère ne sont pas chargés. Ces derniers vont donc principalement se retrouver à l'interface entre l'eau et l'air et interagir à l'interface [15, 20]. Les blocs de PS, collapsés à cause des interactions non favorables avec l'eau, prennent peu de place à l'interface.

Deux isothermes de compression successives sont présentées sur la Figure 3.5. L'allure de la première isotherme (en noir), possédant un pseudo-plateau, est en accord avec de nombreux travaux précédents pour lesquels le pH de la sous-phase était supérieur au pH de la transition pelote-globule du P2VP [7, 15, 21] et pour une fraction molaire de P2VP sur la chaîne supérieure à 14% [7]. Après le dépôt des molécules à l'interface, ces dernières vont s'agréger sous forme de micelles à l'interface [15], comme c'était le cas pour le PS-b-PAA. Les chaînes de P2VP, non chargées pour un pH de la sous-phase supérieur au pK_b du P2VP, se situeraient principalement à l'interface [7, 15, 22]. Les micelles formées seraient donc des micelles de type « étoile de mer » [7] (schéma a de la Figure 3.5).

Entre le point X₀ et le point X₁, l'augmentation monotone de la pression de surface avec la réduction de l'aire par molécule est la conséquence des interactions stériques de plus

en plus fortes entre les chaînes de P2VP des micelles adjacentes, à l'interface. A partir du point X_1 , il n'y a plus de surface disponible à l'interface : toute la surface est occupée par les chaînes de P2VP.

La présence du pseudo-plateau confirme que les chaînes de P2VP vont subir une transition à l'interface. Entre les points X_1 et X_2 , les chaînes de P2VP sont forcées à se solubiliser partiellement dans le volume et l'organisation micellaire sera de type « méduse partielle » [7] (schéma b Figure 3.5). Ce film de micelles de type « méduse partielle » est pratiquement incompressible puisque, pour des aires par molécule supérieures au point X_2 , la pression de surface augmente fortement pour des faibles variations d'aires par molécule.

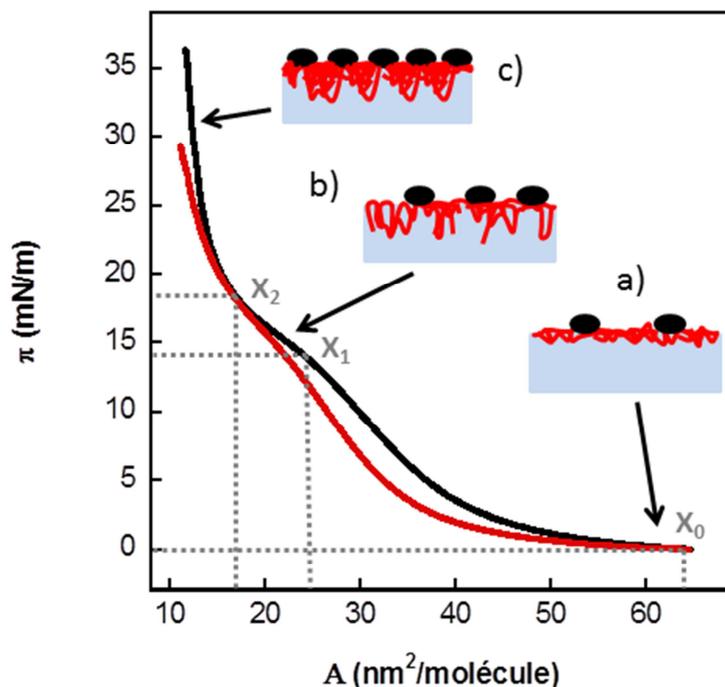


Figure 3.5 : Première (noir) et deuxième (rouge) isotherme de compression de molécules de $PS_{72}P_{2VP}_{119}$ à l'interface entre l'eau (pH = 9 ; 0.1M NaCl) et l'air et représentations schématiques des différentes organisations de ces molécules à l'interface durant la compression

Si nous comparons maintenant les deux isothermes de compression successives, on peut observer qu'elles sont différentes. En effet, le pseudo-plateau de la 2^{ème} isotherme de compression (courbe rouge) est pratiquement inexistant : il y a une forte hystérèse entre les deux isothermes de compression. Cette hystérèse a aussi été observée dans différents travaux précédents. Elle est expliquée par le fait que le retour à l'organisation initiale des molécules à l'interface, après avoir subi la transition de conformation des chaînes de P2VP (pseudo-plateau), possède une barrière cinétique qui est trop grande [7, 21]. En raison de la condition de mauvais solvant pour les deux blocs, une partie des agrégats formés ne sont donc pas dissociés lors de la décompression. En revanche, si la compression s'était arrêtée avant le point X_1 de la première isotherme de compression, le comportement des molécules à l'interface (et l'isotherme de compression) aurait été réversible [7, 21].

Nous avons effectué plusieurs images AFM (dans l'air) de films de $PS_{72}P_{2VP}_{119}$ pour des transferts réalisés à différentes pressions de surface. Ces images sont présentées Figure 3.6. La pression de surface des transferts des films est indiquée sur la Figure 3.6a.

Pour des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ dont le transfert a été opéré à des pressions de surfaces inférieures à celle de la transition, on obtient bien des objets nanométriques, suggérant la présence de micelles à l'interface, comme discuté précédemment. Les cœurs des micelles constitués de PS sont représentés en clair et les chaînes de P2VP collées sur la surface sont sombres sur les images.

Pour des transferts opérés à des pressions de surface supérieures à celle du point de transition (X_1), on obtient une organisation plus structurée de type « labyrinthe » déjà obtenue dans la littérature pour des films de PS-*b*-P2VP [21] (Figures 3.6e et 3.6f).

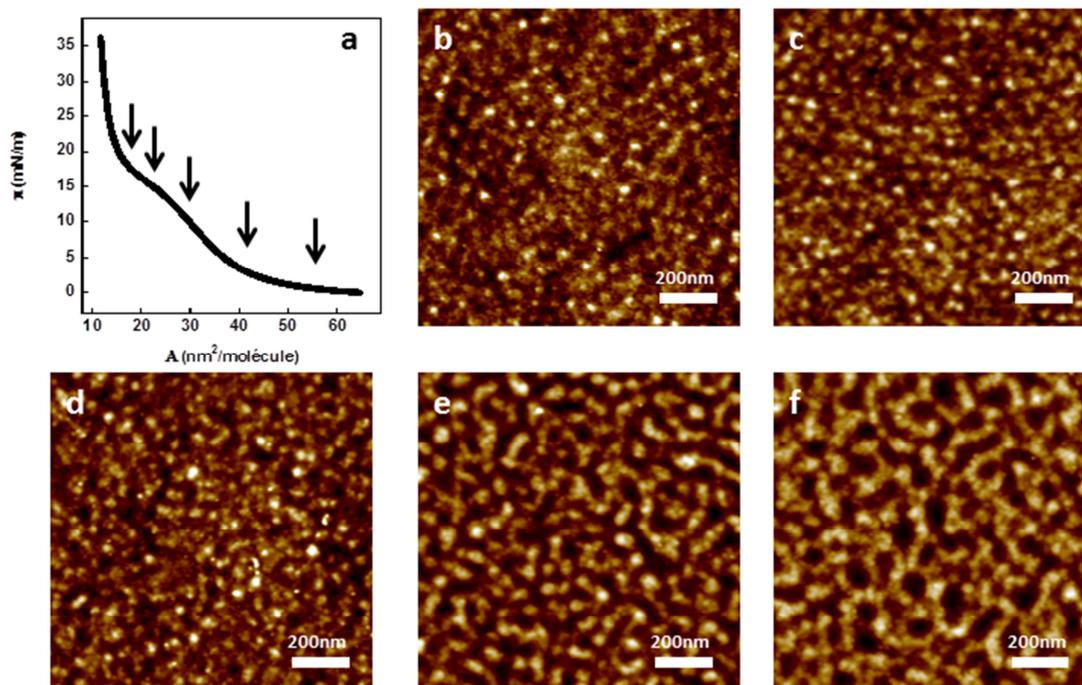


Figure 3.6 : (a) Isotherme de compression de molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface entre l'eau (pH = 9 ; 0.1M NaCl) et l'air. Les flèches indiquent les pressions de surface et les aires par molécule pour les transferts dont sont obtenues les images (b) à (f). (b) à (f) : images AFM de hauteur en mode tapping pour des molécules transférées à (b) 0.5mN/m, (c) 3mN/m, (d) 10mN/m, (e) 15mN/m et (f) 18mN/m

Dans le cas de l'organisation des chaînes de PS₇₂P2VP₁₁₉ sous forme de micelles (films transférés à des pressions de surface inférieures ou égales à 10mN/m), il est possible de déterminer le nombre d'agrégation ainsi que la distance moyenne entre ces dernières à l'aide des images AFM. Ces données sont répertoriées dans le Tableau 3.2. Le calcul du nombre d'agrégation N_{ag} est très approximatif à cause du faible contraste sur les images. Nous avons donc considéré une forte erreur sur la mesure, soit 50%. Pour des films transférés à 0.5mN/m et à 3mN/m, N_{ag} semble du même ordre de grandeur. N_{ag} est plus élevé pour un film transféré à 10mN/m. Cette augmentation peut s'expliquer par une diminution du nombre de micelles comptées sur l'image AFM car les blocs de PS commencent à s'agréger. Les distances entre ces micelles sont quant à elles de plus en plus faibles au fur et à mesure que la pression de surface de transfert est grande (Tableau 3.2).

Pression du transfert	N_{ag}	Distance moyenne entre micelles
0.5mN/m	20±10	60nm
3mN/m	36±18	56nm
10mN/m	52±26	50nm

Tableau 3.2 : Nombres d'agrégation N_{ag} et distances moyennes entre micelles calculées pour des films de $PS_{72}P2VP_{119}$ transférés à différentes pressions de surface

Nous avons aussi réalisé des images AFM de films de $PS_{72}P2VP_{125}$ transférées à partir d'une sous-phase à un pH de 4 et contenant 0.1M de NaCl (Figure 3.7). La même évolution de l'organisation des molécules de $PS_{72}P2VP_{119}$ à l'interface a été trouvée. Les nombres d'agrégation n'ont pas été calculés du fait du faible contraste.

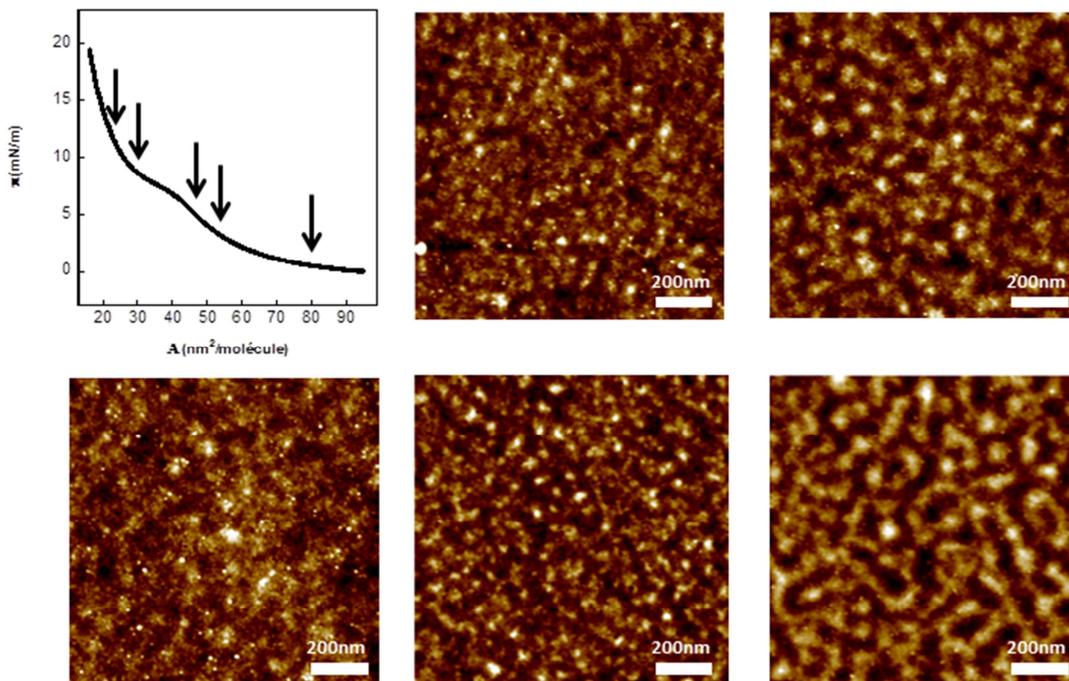


Figure 3.7 : (a) Isotherme de compression de films de $PS_{72}P2VP_{119}$ à l'interface entre l'eau (pH = 4 ; 0.1M NaCl) et l'air. Les flèches indiquent les pressions de surface et les aires par molécule pour les transferts dont sont obtenues les images AFM. (b) à (f) : images AFM de hauteur en mode tapping pour des molécules transférées à (b) 0.5mN/m, (c) 4mN/m, (d) 6mN/m, (e) 10mN/m et (f) 12mN/m

3.2.3 Organisation des molécules de $PS_{72}P2VP_{119}$ pour une solution aqueuse de pH égal à 2 (0.1M NaCl)

Pour un pH de la sous-phase égal à 2, les chaînes de P2VP sont chargées positivement. Les deux isothermes de compression de la Figure 3.8, réalisées successivement, montrent que le système peut être comprimé jusqu'à de faibles aires par molécule (point X_1) sans que la pression de surface n'augmente significativement. Les interactions à l'interface sont donc plus faibles que dans le cas d'un pH de la sous-phase supérieur au pH de transition pelote-globule du P2VP. Les chaînes de P2VP interagissent donc moins à l'interface. Comme il a été discuté précédemment, les chaînes de P2VP sont

probablement partiellement immergées en solution. Une étude précédente de films de P2VP à l'interface eau/air a d'ailleurs montré que pour un pH acide, les molécules de P2VP se solubilisent dans la sous-phase [23].

On se retrouverait avec des micelles de type « méduse partielle » [7] (schéma Figure 3.8). Pour des aires par molécule inférieures à celle du point X_1 , le système devient ensuite pratiquement incompressible avec une très forte augmentation de la pression de surface. Les deux isothermes de compression successives se superposent, ce qui signifie que l'évolution de l'organisation des molécules de $PS_{72}P2VP_{119}$ à l'interface est réversible lors de la décompression.

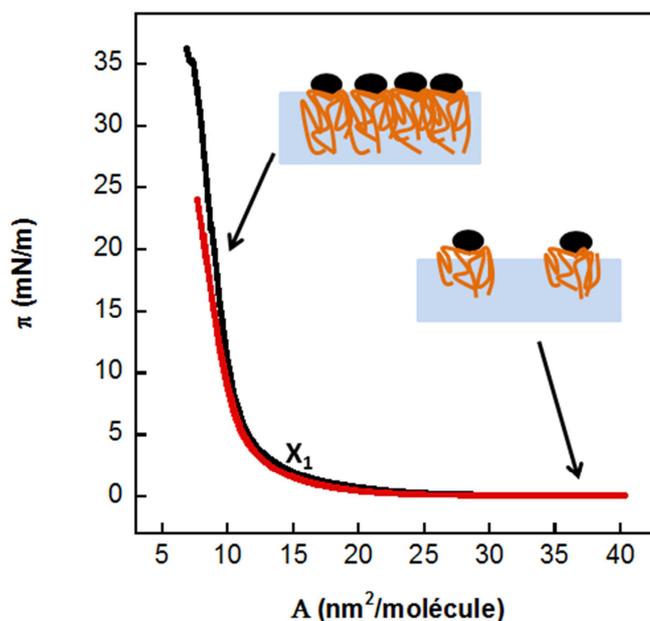


Figure 3.8 : Première (noir) et deuxième (rouge) isotherme de compression de films de $PS_{72}P2VP_{119}$ à l'interface entre l'eau (pH = 2 ; 0.1M NaCl) et l'air. Les schémas représentent les micelles de type "méduse partielle" obtenues à faible et forte pression de surface.

Les images AFM de la Figure 3.9 montrent qu'à faible compression (Figure 3.9b), on a bien la formation de micelles à l'interface entre l'eau et l'air. Lorsqu'on comprime légèrement le film à l'interface, on distingue l'apparition d'agrégats percés (Figure 3.9c), de tailles comprises entre 20 et 25nm de diamètre, qui coexistent avec les micelles. En augmentant la pression de surface du transfert, les micelles disparaissent et la taille de ces agrégats percés augmente. On peut aussi trouver quelques agrégats percés de grandes tailles pour des films transférés à de faibles pressions de surface, mais leur nombre est beaucoup moins important.

Pour des fortes pressions de surface (Figure 3.9f), on observe également des objets carrés de tailles proches de 200nm qui pourraient être la conséquence d'un phénomène de démouillage à la surface. On peut alors remarquer une coexistence de phase entre ces carrés de 200nm de diamètre et une organisation de type « bâtonnet ». Cette dernière organisation a déjà été rapportée pour le PS - b - $P2VP$ à l'interface entre l'eau et l'air [7]. En revanche, à notre connaissance, la présence des agrégats percés n'a jamais été observée auparavant.

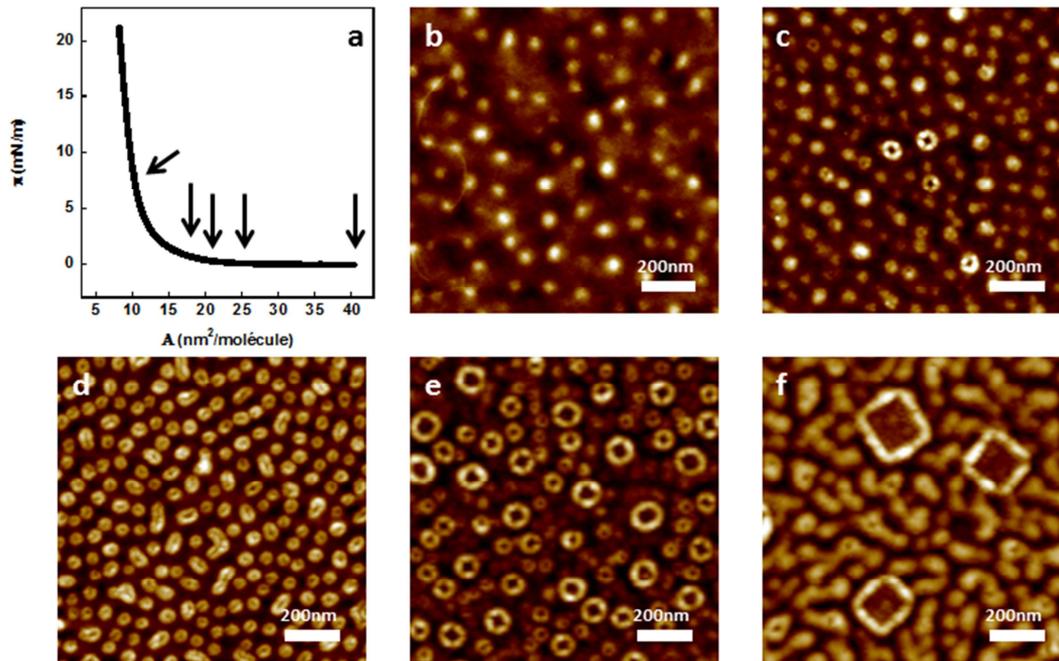


Figure 3.9 : (a) Isotherme de compression de molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface entre l'eau (pH = 2 ; 0.1M NaCl) et l'air. Les flèches représentent les pressions de surface et les aires par molécule auxquelles ont été effectués les transferts. (b)-(f) Images AFM de hauteur en mode tapping de surface de PS₇₂P2VP₁₁₉ transférées avant compression (b), à 0.2mN/m (c), à 0.5mN/m (d), à 1mN/m (e) et à 7mN/m (f).

La Figure 3.10 présente un exemple de la comparaison de l'épaisseur entre une micelle et un agrégat percé dans l'air. Sur cet exemple, une seule mesure de taille par objet est présentée par soucis de clarté, mais dans les deux cas les distributions des tailles des micelles et des agrégats percés sont étroites. Ces mesures montrent que les épaisseurs des deux types d'agrégats formés sont très proches.

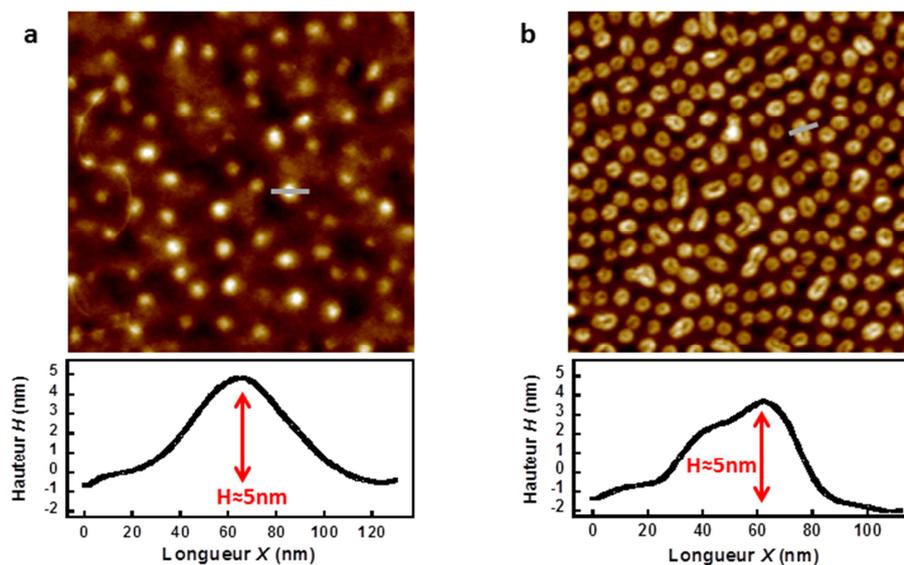


Figure 3.10 : Images AFM en mode tapping et mesure de l'épaisseur des micelles (a) et des agrégats percés (b) pour un film de PS₇₂P2VP₁₁₉ transféré avant compression (a) et à 0,5 mN/m (b)

Le Tableau 3.3 répertorie les nombres d'agrégations et les distances entre agrégats calculés pour des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ avant compression et à 0.5mN/m. On peut remarquer que les nombres d'agrégation N_{ag} sont comparables pour les deux types

d'agrégats. Ces nombres d'agrégation sont beaucoup plus grands que ceux calculés pour les micelles obtenues pour un pH de la sous-phase basique (et sont comparables à ceux mesurés pour le PS₃₆PAA₁₂₅ pour le pH neutre). Ceci peut s'expliquer par la différence d'affinité du bloc P2VP pour l'eau lorsqu'il est chargé ou lorsqu'il est neutre.

La longueur des chaînes de P2VP a également été calculée. Pour cela, nous avons considéré que nous étions dans le régime salé pour une concentration en NaCl de 0.1M (le taux de protonation α des chaînes greffées est égal à celui α_b des chaînes en solution c'est-à-dire environ 0.65 [24]). Pour les mêmes raisons que pour le PS₃₆PAA₁₂₅ (densité très élevées des chaînes dans une micelle), nous supposons que les chaînes de P2VP sont complètement étirées. Nous avons donc repris l'équation (3.3) et nous avons approximé la taille du monomère a à 0.25nm [17]. Nous obtenons alors une longueur de chaîne L de 30nm.

Pour des faibles compressions, la distance entre les micelles est supérieure à la distance $2L$ et ces dernières n'interagissent que faiblement à l'interface (π stable avec la diminution de A). On remarque que lorsque la phase d'agrégats percés apparaît la distance entre les agrégats est inférieure à $2L$. Bien que la distance entre les agrégats est plus faible que la distance $2L$, les interactions entre les chaînes de PS₇₂P2VP₁₁₉ sont toujours faibles (faible augmentation de π , Figure 3.9a). Cela confirmerait que les chaînes sont bien partiellement solvatées.

Pression du transfert	N_{ag}	Distance moyenne entre agrégats
Avant compression	≈ 280	$82 \pm 15 \text{nm}$
0.5mN/m	≈ 300	$31 \pm 10 \text{nm}$

Tableau 3.3 : Nombres d'agrégation N_{ag} et distances moyennes entre agrégats pour des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ transférés avant compression et à 0.5mN/m

De précédents travaux constatent l'apparition de « nano-donuts » de polymères triblocs P2VP-PS-P2VP à l'interface entre l'eau et l'air [25]. Contrairement à nos résultats, ces agrégats percés sont obtenus pour une sous-phase possédant un pH basique, pH pour lequel les chaînes de P2VP sont principalement situées à l'interface car non chargées. Dans le cas d'une sous-phase aqueuse à pH acide, ils ont obtenu une organisation micellaire.

Nous nous sommes alors demandé si ces structures nanométriques pouvaient être dues à des résidus de NaCl présents après le transfert, malgré le lavage des surfaces avec de l'eau MilliQ avant les expériences d'AFM. Pour répondre à cette question nous avons effectué des expériences d'XPS sur des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ (molécules transférées à 1, 2 et 4mN/m) ainsi que sur un film témoin de PS. La Figure 3.11 montre un exemple de spectre XPS pour un film de PS₇₂P2VP₁₁₉ transféré à une pression de surface de 4mN/m ainsi que le pourcentage d'atomes de carbone et d'atomes d'azote pour les films de PS₇₂P2VP₁₁₉ étudiés. Pour les films de PS₇₂P2VP₁₁₉, on retrouve principalement l'atome de carbone à la surface (environ 96-97%). Ceci s'explique par la présence du film de PS. Le pourcentage d'atomes d'azote à la surface, qui correspond à la présence du copolymère, augmente avec l'augmentation de la pression de surface du transfert. Ceci est dû à l'augmentation de la densité en P2VP à la surface. Enfin, des traces d'oxygène

sont toujours présentes à cause de contaminations lorsque les échantillons sont gardés exposés à l'air. Pour un film de PS, aucune trace d'atomes d'azote n'a été détectée à la surface.

Pour l'ensemble de ces échantillons, aucune trace d'atomes de chlore ou d'atome de sodium n'a été détectée. Ce résultat important signifie que les structures visualisées sur les images AFM ne sont pas dues à des traces de sel restées sur la surface après le transfert mais bien à une organisation particulière des molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉.

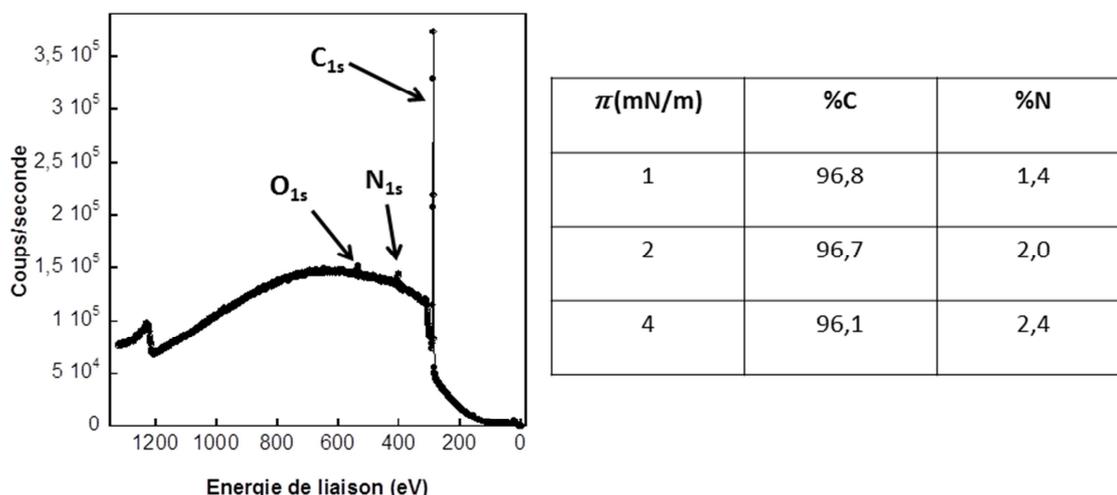


Figure 3.11 : Spectre XPS pour une surface de PS₇₂P2VP₁₁₉ dont les molécules ont été transférées à 4mN/m et pourcentages de carbone et d'azote pour différents films de PS₇₂P2VP₁₁₉.

Nous avons ensuite réalisé de l'imagerie de ces surfaces de PS₇₂P2VP₁₁₉ dans l'eau en utilisant le mode contact de l'AFM. Le but de cette expérience est de savoir si ces agrégats percés allaient être modifiés par la solvatation des chaînes de P2VP ou au contraire resteraient figés. La Figure 3.12 montre des images dans l'air (a), dans l'eau MilliQ (b) et dans de l'eau à pH2 (c) d'une surface sur laquelle ont été transférées des molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ à une pression de surface de 1mN/m (la déformation des objets nanométriques présents à la surface est un artefact expérimental dû à la résistance du joint, présent pour conserver l'étanchéité du système, sur le mouvement de l'échantillon dans l'AFM).

Les agrégats percés de petites tailles (20-25nm) présents à la surface dans l'air semblent en partie disparaître lorsque la surface est immergée dans l'eau. Cela se repère surtout avec l'image AFM effectuée à un pH de 2, plus nette que celle réalisée dans l'eau MilliQ. En revanche, les grandes structures carrées sont toujours présentes lorsque la surface est immergée dans l'eau, que ce soit à un pH pour lequel les chaînes sont neutres (eau MilliQ) ou à un pH pour lequel elles sont chargées (pH = 2). De plus, comme le montre la Figure 3.12, la profondeur des trous n'est pas modifiée par l'ajout d'eau ou par la modification du pH. Cela conforterait l'idée que ces grandes structures carrées d'environ 200nm de côté sont issues d'un phénomène de démouillage. Si des chaînes de P2VP avaient été présentes dans ces trous, elles se seraient gonflées en solution et à pH acide, ce qui aurait diminué la profondeur des trous.

La présence des agrégats percés, d'une vingtaine de nanomètres de diamètre pour des films transférés à des faibles pressions de surface, n'est cependant toujours pas claire.

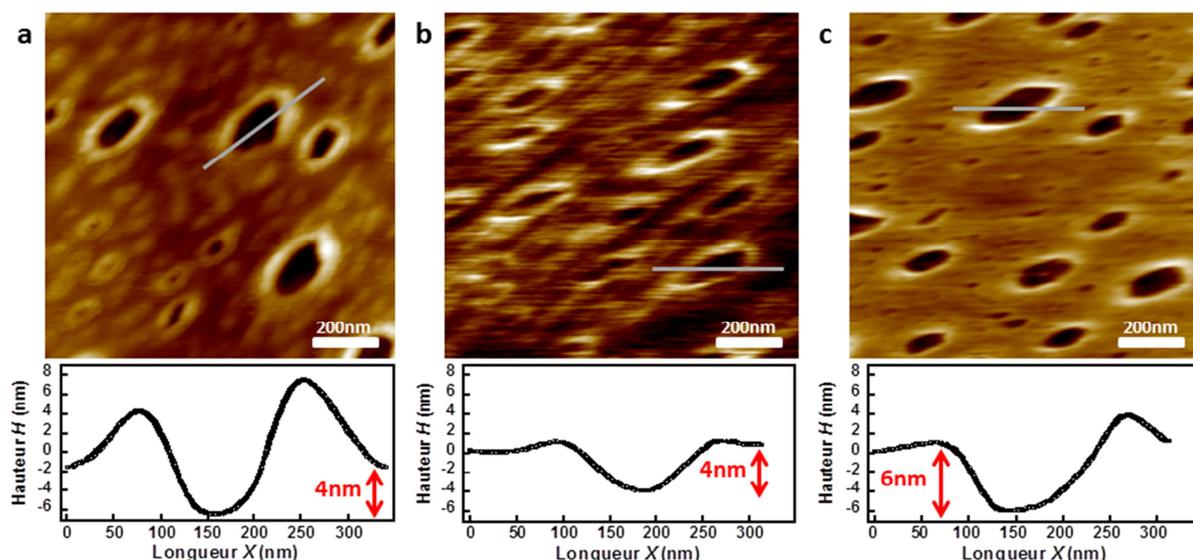


Figure 3.12 : Images AFM de hauteur en mode contact dans l'air (a), dans l'eau MilliQ (b) et dans l'eau à un pH de 2 (c) de surfaces sur lesquelles les molécules de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ ont été transférées à 1mN/m. Les mesures de hauteur correspondent à une tranche des trous désignés par les traits gris sur les images AFM.

Dans le but de comprendre la nature des agrégats percés constitués de molécules de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ à l'interface entre l'eau et l'air, nous avons examiné l'effet de la concentration en sel dans la sous-phase, à pH acide, sur leur formation. Nous avons donc décidé d'étudier l'organisation des molécules de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ à l'interface entre l'air et de l'eau à pH égal à 2 et en absence de sel ajouté. Nous considérons qu'à un pH de 2 nous sommes toujours dans le régime salé même si aucun sel n'est ajouté en solution (la force ionique est égale à 0.01M). Ce qui va changer par rapport à l'étude précédente est l'écrantage des répulsions électrostatiques, qui sera plus faible entre les chaînes de P2VP.

3.2.4 Organisation des molécules de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ à l'interface pour une solution aqueuse à un pH de 2 et en absence de sel

Pour une sous-phase à un pH égal à 2, les chaînes de P2VP sont chargées positivement, et devraient donc être majoritairement solvatées dans le volume et former des micelles de type « méduse partielle ».

La Figure 3.13 présente deux isothermes de compression successives pour des molécules de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ à l'interface entre l'air et l'eau à un pH de 2. La courbe en pointillés est un rappel de l'isotherme de compression obtenue dans le cas d'une sous phase à un pH de 2 et possédant une concentration en NaCl de 0.1M.

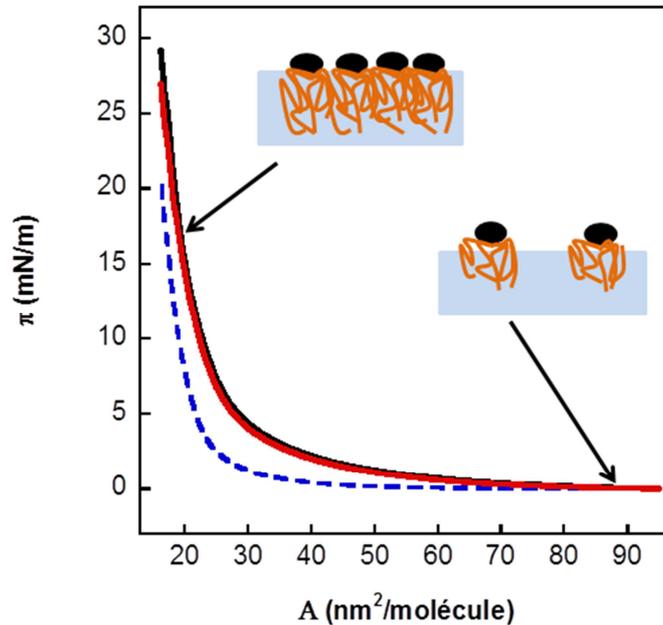


Figure 3.13 : Première (noir) et Seconde (rouge) isothermes de compression de molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface entre l'eau (pH = 2 ; sans sel) et l'air. La courbe en pointillés bleus est un rappel de l'isotherme de compression obtenue pour une sous-phase avec 0.1M de NaCl. Les schémas représentent les micelles de type "méduse partielle" obtenues à faible pression de surface.

Les deux isothermes de compression successives sont superposées ce qui signifie que l'évolution de l'organisation des molécules à l'interface lors de la compression est réversible lors de la décompression. L'allure de ces isothermes est comparable à celle réalisée avec la présence de sel dans la sous-phase. On pourrait donc s'attendre à une évolution de l'organisation des chaînes de PS₇₂P2VP₁₁₉ comparable au cas précédent, lorsque du sel était présent en solution. La différence est que la pression de surface augmente plus rapidement lors de la compression lorsqu'aucun sel n'est ajouté dans la sous-phase. Cette augmentation plus rapide de la pression de surface peut trouver deux explications :

- soit les chaînes sont plus présentes à l'interface et interagissent stériquement ;
- soit cette évolution est due à l'augmentation des interactions électrostatiques entre les chaînes.

Sachant que la longueur de Debye-Hückel λ_D est plus grande en l'absence de sel ($\lambda_D = 3\text{nm}$ contre 1nm avec 0.1M de KCl) et que l'augmentation de la pression de surface est faible, on peut supposer que la deuxième hypothèse est plus probable que la première.

Les images AFM obtenues pour des molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ transférées sur les surfaces de PS sont présentées Figure 3.14. Les pressions de surface et les aires par molécule correspondantes sont indiquées par les flèches sur l'isotherme de compression de la Figure 3.14a. Pour les transferts effectués à faible pression de surface (Figure 3.14b et 3.14c), il semblerait que des micelles soient formées. Pour des surfaces plus denses, on peut distinguer une autre structure : les cœurs de PS des micelles semblent être proches les uns des autres et former des structures circulaires sans réellement fusionner, comme schématisé sur la Figure 3.14.

Cette structure particulière pourrait être expliquée par un équilibre entre les forces hydrophobes attractives des cœurs de PS et les forces électrostatiques répulsives des chaînes de P2VP en solution, comme dans les travaux de Chang et de son équipe [15]. Cependant la différence avec leurs résultats est que dans leur cas, l'équilibre de ces

forces entraine une structure de type « labyrinthe » (Figure 3.14e) pour un ratio $M_{PS}/M_{P2VP} < 1$. Dans leur étude, les chaines de P2VP sont deux à cinq fois plus longues que dans notre cas. Les interactions électrostatiques répulsives entre les chaines sont alors plus importantes, ce qui pourrait empêcher la formation d'un assemblage de faible rayon de courbure, ainsi les micelles privilégieraient une organisation linéaire.

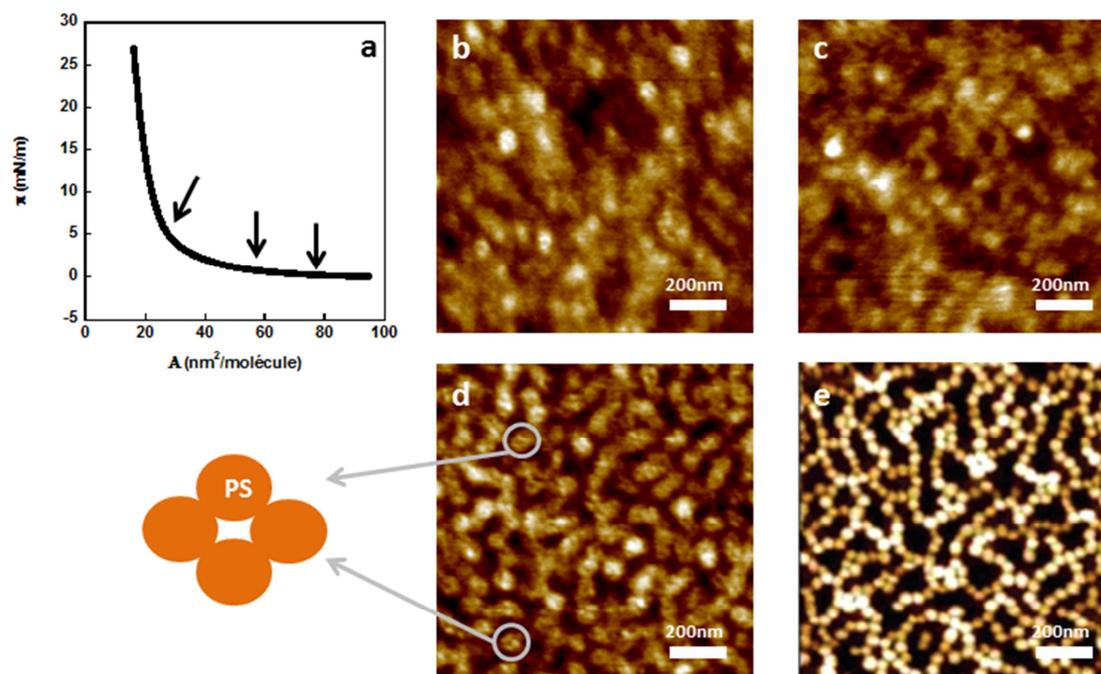


Figure 3.14 : (a) Isotherme de compression de molécules de $PS_{72}P2VP_{119}$ à l'interface entre l'eau (pH = 2, sans sel) et l'air. Les flèches représentent les pressions de surface et aires par molécules auxquelles ont été effectués les transferts. (b)-(d) : images AFM de hauteur en mode tapping de films de $PS_{72}P2VP_{119}$ transférées à (b) 0.2mN/m, (c) 1mN/m et (d) 5mN/m (avec le schéma de l'organisation des micelles à l'interface). L'image AFM (e) correspond à un transfert à 2mN/m de molécules de $PS_{269}P2VP_{266}$ préalablement à l'interface entre l'air et de l'eau à pH=1.8 (0.2M d'une solution tampon de phosphate) obtenue par Chang et son équipe [15]

La comparaison de ces résultats avec les résultats obtenus dans le cas où la sous-phase contient 0.1M de NaCl permet de faire des hypothèses sur la formation des agrégats percés lorsque du sel est présent dans la sous-phase.

3.2.5 Formation des agrégats percés pour une sous-phase acide contenant 0.1M NaCl

Comme le montre la comparaison des isothermes de compression des molécules de $PS_{72}P2VP_{119}$ à l'interface entre l'eau et l'air (Figure 3.13), en l'absence de sel dans l'eau, la répulsion électrostatique entre les chaines de P2VP en solution serait plus forte que lorsque 0.1M de NaCl est présente dans la sous-phase. Lorsque les chaines commencent à interagir, en l'absence de sel dans la sous-phase, les interactions hydrophobes attractives entre les cœurs de PS tendraient à rapprocher ces derniers alors que les interactions électrostatiques répulsives entre les chaines de P2VP empêcheraient leur fusion. Les micelles de $PS_{72}P2VP_{119}$ seraient donc organisées comme sur la Figure 3.15a : elles formeraient des objets nanométriques circulaires, sans fusionner. Lorsque 0.1M de NaCl est ajouté dans la sous-phase, à un pH égal à 2, la compression des micelles à

l'interface formerait rapidement des agrégats percés. Comme dans le cas précédent (sans sel) les interactions hydrophobes entre les cœurs de PS entraineraient le rapprochement des micelles. Cependant, le sel écranterait les interactions électrostatiques entre les chaînes de P2VP dans la sous-phase ($\lambda_D = 1\text{nm}$), entrainant une diminution de la répulsion entre elles. Les cœurs de PS pourraient alors fusionner à l'interface pour former les agrégats percés (Figure 3.15b). On formerait ainsi des « nano-donuts » de PS à l'interface avec des chaînes de P2VP partiellement solvatées dans la sous-phase.

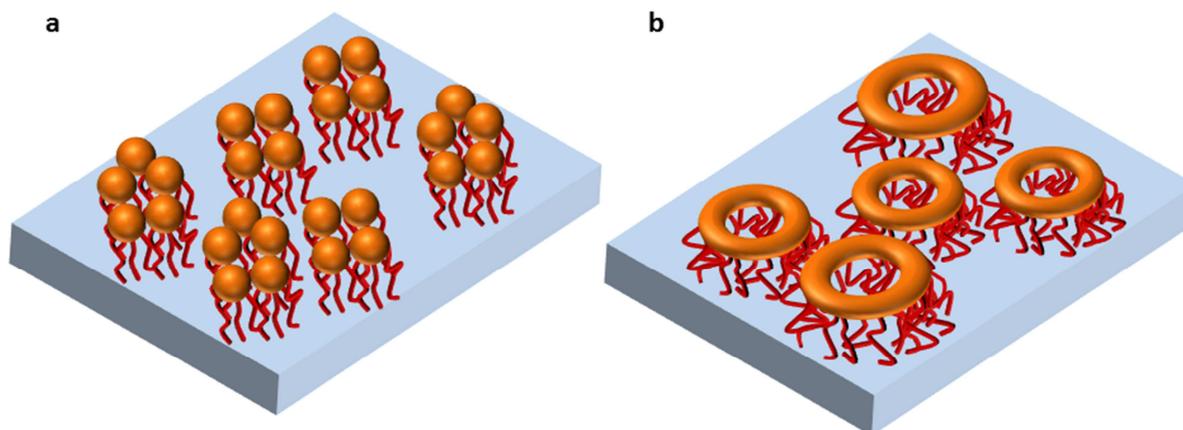


Figure 3.15 : Schémas de l'organisation des micelles de PS₇₂P2VP₁₁₉ pour une sous-phase à un pH de 2 sans sel (a) et une sous-phase à un pH de 2 avec 0.1M de NaCl (b)

L'image AFM de phase (Figure 3.16) d'une surface de PS₇₂P2VP₁₁₉ transférée à 0.2mN/m pour une sous-phase contenant 0.1M de NaCl (pH = 2) prouverait bien que les agrégats percés qui commencent à se former à l'interface seraient la conséquence de l'agrégation de plusieurs micelles. De plus les calculs de hauteur effectués pour les micelles et les agrégats percés (Figure 3.10) viennent appuyer cette hypothèse.

Cependant, cette hypothèse doit être nuancée. En effet, le nombre d'agrégation N_{ag} ainsi que la réversibilité des isothermes de compression pour ce système contredit cette affirmation. Ces observations montrent plutôt que cette phase de « nano-donuts » pourrait être une phase à l'équilibre thermodynamique. Elle pourrait alors s'apparenter à des micelles toroïdales dont la formation spontanée en solution a été prouvée théoriquement et expérimentalement pour des polymères diblocs amphiphiles [26, 27]. Cette phase de micelles toroïdales pourrait être obtenue car son coût énergétique serait plus faible qu'une phase de micelles cylindriques par exemple. En effet, pour cette dernière, les cœurs en PS en bout de cylindre auraient été exposés à l'eau, mauvais solvant pour le PS.

Nous pouvons remarquer sur les Figures 3.9d et 3.9e que la taille de ces agrégats percés augmente avec l'augmentation de la densité. Cette augmentation de taille pourrait être due à l'agrégation des agrégats percés lors de la compression. En revanche, la présence des carrés de tailles d'environ 200nm de côté semblent être plutôt le résultat d'un phénomène de démouillage (Figure 3.12).

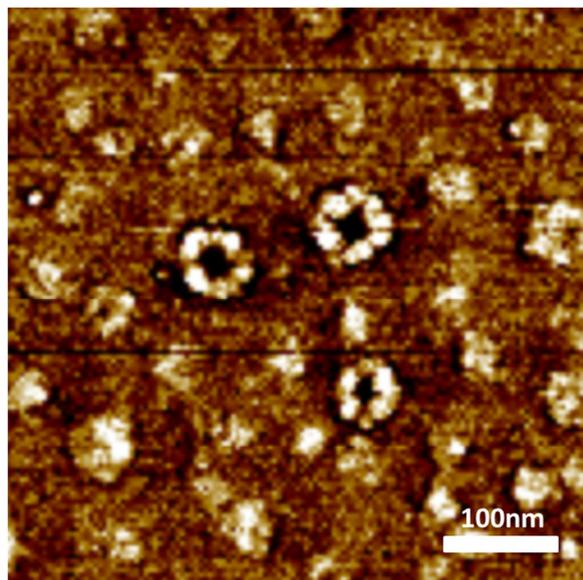


Figure 3.16 : Image AFM de phase d'une surface de molécules de PS₇₂P2VP₁₁₉ transférées à 0.2mN/m pour une sous-phase à un pH de 2 avec 0.1M de NaCl

Dans ce chapitre, nous avons montré que les copolymères de PS₃₆PAA₁₂₅ et de PS₇₂P2VP₁₁₉ s'organisent sous forme de micelles à l'interface entre l'eau et l'air lorsqu'aucune compression n'est exercée (les micelles sont éloignées et n'interagissent pas entre elles).

Lorsque la sous-phase possède un pH pour lequel les chaînes de polyélectrolytes sont chargées, il n'y a pas de pseudo-plateau détecté sur l'isotherme de compression. Les chaînes de polyélectrolytes sont alors partiellement immergées dans la solution et les micelles formées sont de type « méduse partielle ».

Dans le cas d'une sous-phase à pH basique, les chaînes de P2VP sont neutres et se situent principalement à l'interface formant des micelles de type « étoile de mer ». Cela est confirmé par la présence d'un pseudo-plateau au niveau de l'isotherme de compression.

Pour les films de PS₃₆PAA₁₂₅ à l'interface, nous avons vu que plus la compression est importante, plus les micelles se rapprochent les unes des autres jusqu'à ce que le film devienne incompressible.

Pour les films de PS₇₂P2VP₁₁₉ à l'interface entre l'eau basique et l'air, nous avons montré que lors de la compression, lorsque l'interface est totalement occupée par les chaînes de P2VP, ces dernières vont être forcées à se solubiliser partiellement en solution entraînant une transition de phase des molécules à l'interface (pseudo-plateau). Lorsque la sous-phase possède un pH acide, il semblerait que les micelles puissent fusionner lors de la compression pour former des « nano-donuts ». L'apparition de cette fusion serait conditionnée par la compétition entre des forces hydrophobes attractives entre les blocs de PS et les forces électrostatiques répulsives entre les chaînes de P2VP.

Bibliographie

- [1] E. P. K. Currie, A. B. Sieval, G. J. Fleer and M. A. Cohen Stuart. Polyacrylic Acid Brushes: Surface Pressure and Salt-Induced Swelling. *Langmuir*, **16**, 8324-8333 (2000)
- [2] O. Theodoly, A. Checco and P. Muller. Charged diblock copolymers at interfaces: Micelle dissociation upon compression. *EPL*, **90**, 28004 (1-6) (2010)
- [3] P. Muller, G. Sudre and O. Theodoly. Wetting Transition on Hydrophobic Surfaces Covered by Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir*, **24**, 9541-9550 (2008)
- [4] J. Kumaki. Monolayer of Polystyrene Monomolecular Particles on a Water Surface Studied by Langmuir-Type Film Balance and Transmission Electron Microscopy. *Macromolecules*, **21**, 749-755 (1988)
- [5] T. Wu, P. Gong, I. Szleifer, P. Vlcek, V. Subr and J. Genzer. Behavior of Surface-Anchored Poly(acrylic acid) Brushes with Grafting Density Gradients on Solid Substrates: 1. Experiment. *Macromolecules*, **40**, 8756-8764 (2007)
- [6] P. Balzerowski, K. Meister, J. Versluis and H. J. Bakker. Heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy of polyacrylic acid at the air/water-interface. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **18**, 2481-2487 (2016)
- [7] J. Zhu, A. Eisenberg and R. B. Lennox. Interfacial Behavior of Block Polyelectrolytes. 5. Effect of Varying Block Lengths on the Properties of Surface Micelles. *Macromolecules*, **25**, 6547-6555 (1992)
- [8] X. Wang, X. Ma and D. Zang. Aggregation behavior of polystyrene-b-poly(acrylic acid) at the air-water interface. *Soft Matter*, **9**, 443-453 (2013)
- [9] Z. Guennouni, F. Cousin, M.-C. Fauré, P. Perrin, D. Limagne, O. Konovalov and M. Goldmann. Self-Organization of Polystyrene-b-polyacrylic Acid (PS-b-PAA) Monolayer at the Air/Water Interface: A Process Driven by the Release of the Solvent Spreading. *Langmuir*, **32**, 1971-1980 (2016)
- [10] R. Schweins, J. Hollmann and K. Huber. Dilute solution behaviour of sodium polyacrylate chains in aqueous NaCl solutions. *Polymer*, **44**, 7131-7141 (2003)
- [11] D. Reith, B. Müller, F. Müller-Plathe and S. Wiegand. How does the chain extension of poly(acrylic acid) scale in aqueous solution? A combined study with light scattering and computer simulation. *J. Chem. Phys.*, **116**, 9100-9106 (2002)
- [12] J. Zhu, R. B. Lennox and A. Eisenberg. Interfacial Behavior of Block Polyelectrolytes. 2. Aggregation Numbers of Surface Micelles. *Langmuir*, **7**, 1579-1684 (1991)
- [13] S. Li, S. Hanley, I. Khan, S. K. Varshney, A. Eisenberg and R. B. Lennox. Surface Micelle Formation at the Air/Water Interface from Nonionic Diblock Copolymers. *Langmuir*, **9**, 2243-2246 (1993)
- [14] B. Lin and S. A. Rice. Static and dynamic evanescent wave light scattering studies of diblock copolymers adsorbed at the air/water interface. *J. Chem. Phys.*, **99**, 8308-8324 (1993)
- [15] B. Chung, M. Choi, M. Ree, J. C. Jung, W. C. Zin and T. Chang. Subphase pH Effect on Surface Micelle of Polystyrene-b-poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymers at the Air-Water Interface. *Macromolecules*, **39**, 684-689 (2006)
- [16] P. Gong, T. Wu, J. Genzer and I Szleifer. Behavior of Surface-Anchored Poly(acrylic acid) Brushes with Grafting Density Gradients on Solid Substrates: 2. Theory. *Macromolecules*, **40**, 8765-8773

(2007)

- [17] O. Borozenko, C. Ou, W. G. Skene and S. Giasson. Polystyrene-block-poly(acrylic acid) brushes grafted from silica surfaces: pH- and salt- dependent switching studies. *Polym. Chem.*, **5**, 2242-2252 (2014)
- [18] C.-H. Huang, Y.-C. Li, Y.-Q. Yeh, U-Ser Jeng, H.-H. Wei and J.-S. Jan. Probing conformational transitions of polymer chains by microrheology. *Polymer*, **55**, 3168-3177 (2014)
- [19] S. Wang and Y. Zhu. Conformation transition and electric potential of single weak polyelectrolyte: molecular weight dependence. *Soft Mater*, **7**, 7410-7415 (2011)
- [20] Y.-S. Seo, K. S. Kim, A. Galambos, R. G. H Lammertink, G. J. Vancso, J. Sokolov and M. Rafailovich. Nanowire and Mesh Conformations of Diblock Copolymer Blends at the Air/Water Interface. *Nano Letters*, **4**, 483-486 (2004)
- [21] G. Wen, B. Chung and T. Chang. Effect of spreading solvents on Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett films of PS-b-P2VP. *Polymer*, **47**, 8575-8582 (2006)
- [22] I. Choi, R. Gunawidjaja, R. Suntivich, C. Tsitsilianis and V. V. Tsukruk. Surface Behavior of P_{Sn}(P2VP-b-PtBA)_n Heteroarm Stars. *Macromolecules*, **43**, 6818-6828 (2010)
- [23] I. R. Miller. Properties of polyelectrolyte monolayers. *Journal of Colloid Science*, **9**, 579-590 (1954)
- [24] J. D. Roach, M. M. Bondaruk, A. Al-Abdulghani and Z. Shahriri. Counterion Binding in Aqueous Solutions of Poly(vinylpyridines) as Assessed by Potentiometric Titration. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **6**, 249-261 (2016)
- [25] J. Y. Park, M. Liu, J. Mays, M. Dadmunb and R. Advincula. Nano-donuts from pH-dependent block restructuring in amphiphilic ABA triblock copolymer vesicles at the air-water interface. *Soft Matter*, **5**, 747-749 (2009)
- [26] X. He and F. Schmid. Spontaneous Formation of Complex Micelles from a Homogeneous Solution. *PRL*, **100**, 137802 (1-4) (2008)
- [27] H. Huang, B. Chung, J. Jung, H.-W. Park and T. Chang. Toroidal Micelles of Uniform Size from Diblock Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4594-4597 (2009)

Chapitre IV

Effet du pH et de la concentration en sel sur des films de polyélectrolytes faibles

Dans ce chapitre, nous allons étudier le comportement de surfaces de chaînes greffées de polyélectrolytes faibles, lors de la modification du pH ou de la concentration en sel monovalent. Nous avons choisi trois polymères avec des constantes d'acidités différentes, dans le but d'étudier et de développer des surfaces stimulables adaptées à des conditions d'opération diversifiées. Les polyélectrolytes étudiés sont des polyacides (polymères à base de PAA) et des polybases (polymères à base de P2VP et homopolymère de PDMAEMA). Le but de cette partie est d'évaluer les modifications contrôlées des propriétés de surfaces en réponse aux changements de l'environnement local. Ces études sont nécessaires pour trouver les conditions de pH et de concentration en sel pour lesquelles ces surfaces pourraient être le plus sensible à l'application d'un champ électrique externe.

Sommaire

4.1 ETUDE DE FILMS DE PS₃₆PAA₁₂₅ ET DE (PAA₄₇)₂S₂	127
4.1.1 VARIATION DE L'ÉPAISSEUR DE FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅ ET DE (PAA ₄₇) ₂ S ₂ LORS DE VARIATIONS DE PH ET DE CONCENTRATION EN SEL	127
4.1.1.1 <i>Effet de la concentration en KCl sur la solvation des chaînes de PAA du copolymère dibloc de PS₃₆PAA₁₂₅.....</i>	127
4.1.1.2 <i>Effet du pH sur la solvation des chaînes de PAA du copolymère dibloc de PS₃₆PAA₁₂₅.....</i>	128
4.1.2 POTENTIEL ZETA D'UN FILM DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	138
4.1.3 EFFET DU PH SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGE DE FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	139
4.2 ETUDE DES FILMS DE PS₇₂P2VP₁₁₉	141
4.2.1 EFFET DU PH SUR LA SOLVATATION DES CHAINES DE P2VP DU COPOLYMERE DIBLOC DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉	141
4.2.2 EFFET DU PH SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGE DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉	142
4.3 ETUDE DE FILMS DE (PDMAEMA₋₉₀)₂S₂	143
BIBLIOGRAPHIE	145

4.1 Etude de films de PS₃₆PAA₁₂₅ et de (PAA₄₇)₂S₂

4.1.1 Variation de l'épaisseur de films de PS₃₆PAA₁₂₅ et de (PAA₄₇)₂S₂ lors de variations de pH et de concentration en sel

Les mesures de la variation de l'épaisseur effective de films de polyélectrolytes lors de la modification du pH ou de la concentration en sel ont été effectuées en utilisant la microbalance à quartz avec dissipation (QCM-D, cf partie 2.3.4). Il a été montré dans la partie 2.3.4 que l'on pouvait estimer les épaisseurs de films de polyélectrolytes à partir des valeurs de Δf et de ΔD mesurées expérimentalement. Nous présenterons donc, ici, directement les valeurs d'épaisseurs effectives des films, calculées comme nous l'avons précisé dans la partie 2.3.4.

Nous allons dans un premier temps étudier l'effet de la concentration en sel sur l'épaisseur de films de PS₃₆PAA₁₂₅ préparés selon la méthode décrite dans le chapitre précédent. Ensuite, nous étudierons l'effet du pH sur l'épaisseur de films de PS₃₆PAA₁₂₅ possédant différentes densités de greffage. Finalement, la même étude sera effectuée sur des films de PAA obtenus par auto-assemblage. Cette deuxième méthode de préparation présente l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre bien que cela ne permette qu'un contrôle limité de la densité de greffage.

4.1.1.1 Effet de la concentration en KCl sur la solvatisation des chaînes de PAA du copolymère dibloc de PS₃₆PAA₁₂₅

L'évolution de l'épaisseur effective d'un film de PS₃₆PAA₁₂₅ transféré à une pression de surface de 0.2mN/m est présentée Figure 4.1. Il est important de rappeler que, étant donné que les brosses de polymères ont été préparés au préalable, la valeur nulle pour la variation d'épaisseur ΔL est arbitraire. Elle correspond à l'état pour lequel le film de PS₃₆PAA₁₂₅ est le moins hydraté. Les barres d'erreur représentent l'incertitude de la mesure liée à l'appareil. Le pH de la solution pour la mesure d'épaisseur est égal au pH de l'eau MilliQ, soit environ 5.5.

Pour de faibles concentrations en sel, l'épaisseur effective du film de polyélectrolytes augmente en raison de l'hydratation des chaînes de polymère et atteint un maximum pour une concentration en KCl comprise entre 2mM et 10mM. L'épaisseur de ce film va ensuite diminuer avec l'augmentation de la concentration en KCl jusqu'à revenir à la même épaisseur que lorsque le polyélectrolyte n'est pas chargé (pH = 3).

Ce comportement est en accord avec les résultats théoriques rapportés dans la littérature [1, 2, 3]. Lorsque la concentration en sel est nulle, la concentration en protons au sein des chaînes de polyélectrolytes est forte, pour assurer l'électroneutralité du système. Ainsi, même une faible densité de charges des chaînes de polymère (faible taux d'ionisation) engendre une concentration locale de protons élevée, qui s'oppose à une dissociation supplémentaire. Le degré d'ionisation est donc faible et les interactions dominantes sont les interactions stériques intramoléculaires et les interactions attractives dues à l'élasticité des chaînes (régime neutre, cf. partie 1.4.1.2 Figure 1.25). Les chaînes sont donc peu solvatées.

Lors de l'augmentation de la concentration en sel, un échange s'effectue entre une partie des protons et les contre-ions augmentant progressivement le taux d'ionisation des

chaines de polyélectrolytes. La pression osmotique due au confinement des contre-ions force ainsi les chaines de polyélectrolytes à se solvater. C'est le régime osmotique. Lorsque la concentration en KCl devient trop importante (supérieure à 10^{-2} M ici), les charges des chaines sont écrantées par les contre-ions et les répulsions électrostatiques entre les monomères de chaque chaine diminuent entraînant la diminution de l'épaisseur du film de polyélectrolytes. C'est le régime salé.

Cette évolution de la longueur de brosses de polyélectrolytes faibles a déjà été mise en évidence par les résultats d'autres études expérimentales [4, 5, 6, 7, 8].

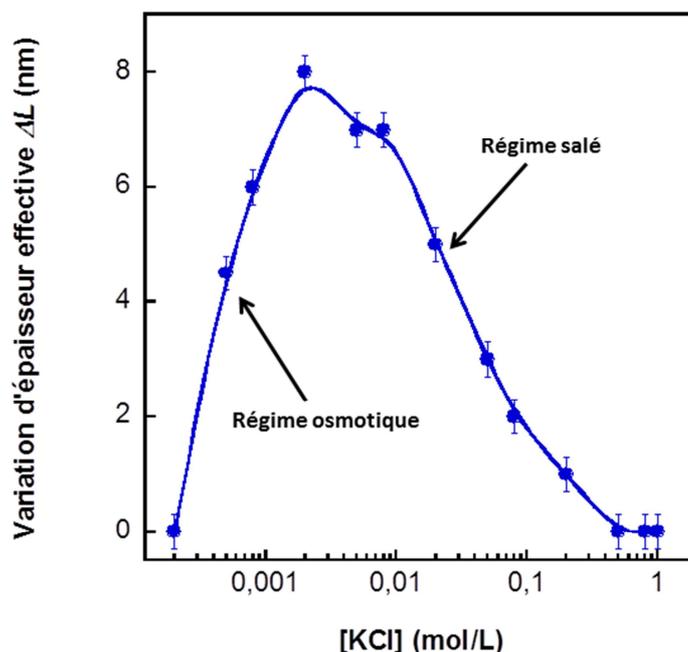


Figure 4.1 : Evolution de la variation d'épaisseur effective ΔL (en nm) d'un film de PS₃₆PAA₁₂₅ transféré préalablement à une pression de surface de 0.2mN/m. pH \approx 5.5

On retrouve un comportement analogue pour des films de PS₃₆PAA₁₂₅ dont les molécules ont été transférées à 0.6 et 1mN/m.

4.1.1.2 Effet du pH sur la solvatisation des chaines de PAA du copolymère dibloc de PS₃₆PAA₁₂₅

Les molécules de PAA sont des polyélectrolytes faibles. Le nombre de charges sur chaque chaine de PAA dépend donc des conditions de pH. De nombreux travaux ont montré que pour des chaines de PAA greffées à une de leurs extrémités, l'augmentation progressive du pH provoque la dissociation des groupements acides carboxyliques des chaines [9]. La dissociation des fonctions acides entraîne une solvatisation des chaines due à l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les monomères chargés. L'épaisseur effective des films de PAA augmente donc avec l'augmentation de pH [5, 10, 11].

4.1.1.2.1 Film de PS₃₆PAA₁₂₅ avec une densité de greffage σ égale à 0.05 chaine/nm² (transfert à 0.2mN/m)

Lors de notre étude, nous avons mesuré l'évolution de l'épaisseur effective de films de PS₃₆PAA₁₂₅ à l'aide de la QCM-D, en fonction du pH, pour différentes concentrations en KCl dans la solution aqueuse. La modification du pH a uniquement été effectuée via l'ajout de HCl ou de KOH. Nous n'avons pas utilisé de solution tampon pour minimiser le nombre d'espèces chimiques présentes en solution. Les résultats sont répertoriés sur la Figure 4.2 pour une surface de PS₃₆PAA₁₂₅ dont les molécules ont été transférées à 0.2mN/m ($\sigma = 0.05$ chaine/nm²). Il ne faut pas oublier que la valeur nulle de ΔL est arbitraire, ainsi le 0 correspondant à la Figure 4.1 n'est pas identique à celui de la Figure 4.2 mais est indiqué par une flèche sur cette Figure 4.2.

On remarque, comme attendu, que quelle que soit la concentration en KCl, l'épaisseur du film de PS₃₆PAA₁₂₅ augmente avec l'augmentation du pH. Cependant, il existe des différences dans le comportement des chaînes de polyélectrolytes en fonction de la concentration en KCl.

Pour une concentration en KCl faible ($\leq 6.10^{-4}$ M), l'épaisseur du film de polyélectrolytes augmente continûment jusqu'à un pH de 4.5, puis un plateau apparaît jusqu'à un pH de 7 ou 8. Pour des pH supérieurs, l'épaisseur du film augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre une variation d'épaisseur effective ΔL maximale d'environ 20nm. A titre de comparaison, la longueur de contour L_c de la chaîne de PAA est d'environ 30nm. Dans ces cas de figure, on ne peut pas déterminer de pK_a de surface précis du fait de la présence du plateau.

Pour des concentrations en sel supérieures, on retrouve le même comportement des chaînes que celui décrit dans la littérature [10], c'est-à-dire une augmentation progressive de l'épaisseur effective du film avec le pH jusqu'à ce que tous les groupes acides carboxyliques soient dissociés. L'épaisseur est alors maximale et est stable avec l'augmentation du pH. Dans ces cas de figure, on peut déterminer le pK_a de la surface de PS₃₆PAA₁₂₅ qui se situe autour d'un pH de 4.5, en accord avec le résultat trouvé par Ober et son équipe [9]. Nous définissons ici le pK_a de la surface comme le pH pour lequel s'effectue la transition entre le film de polymère peu hydraté ($\Delta L = 0$) et le film de polymère totalement hydraté (ΔL maximum).

Pour des concentrations en KCl élevées ($\geq 5.10^{-2}$ M), on se situe dans le régime salé puisque l'épaisseur maximale du film de polyélectrolytes à pH basique est de plus en plus faible avec l'augmentation de la concentration en sel. Ceci est dû à l'écrantage des charges négatives des chaînes, ce qui diminue les interactions électrostatiques répulsives entre les monomères chargés au sein de ces chaînes.

A partir de la Figure 4.2, on peut faire l'hypothèse que pour un pH égal à 3, les chaînes vont avoir une conformation de type pelote peu hydratée. Pour un pH basique, lorsque le film atteint son épaisseur maximale, 2 types de conformations sont obtenus : pour les faibles concentrations en sel les chaînes adoptent une conformation de brosse, tandis que pour des fortes concentrations en sel, ces dernières vont plutôt adopter une conformation de pelote hydratée (Figure 4.2).

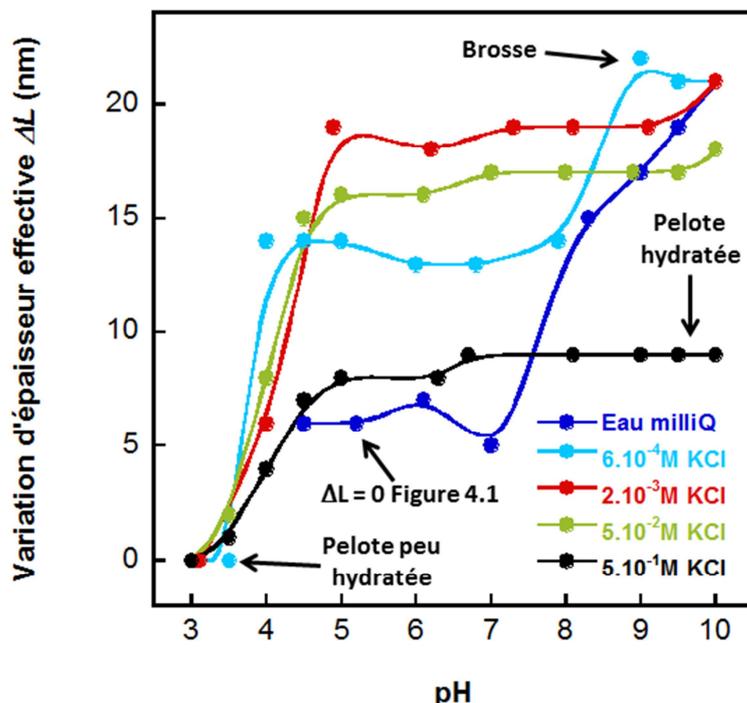


Figure 4.2 : Evolution de la variation d'épaisseur effective ΔL (en nm) d'un film de $PS_{36}PAA_{125}$ ($\sigma = 0.05$ chaîne/nm²), mesurée à l'aide de la QCM-D, en fonction du pH, pour différentes concentrations en KCl

La présence de ce plateau pour de faibles concentrations en sel laisse présager l'existence d'une phase intermédiaire entre la phase collapsée à pH acide et la phase solvatée à pH basique. Pour confirmer cette hypothèse nous avons réalisé des images de topographies en mode contact avec l'AFM, en milieu aqueux, pour différentes conditions de pH et de sel, pour une surface de $PS_{36}PAA_{125}$ dont les molécules ont été transférées à 0.2mN/m. Ces images, ainsi que toutes les images AFM de ce chapitre ont été effectuées en solution aqueuse à l'aide d'une pointe de contact de modèle SNL (Veeco), triangulaire, de fréquence de résonance comprise entre 12 et 24kHz et de constante de raideur k de l'ordre de 0.06N/m. Les résultats sont exposés Figure 4.3.

Hormis pour l'image b, l'échelle de hauteur est identique pour les images c, d, e et f. La surface a d'abord été placée dans une solution aqueuse à un pH de 3, avec une concentration en KCl de $6.10^{-4}M$. Comme le montre l'image b de la Figure 4.3, dans ces conditions, les chaînes de PAA sont peu solvatées en solution, laissant apparent des creux correspondant au film de PS.

Nous avons ensuite injecté une solution possédant un pH de 5 avec toujours une concentration en KCl de $6.10^{-4}M$. On se situe donc dans la région intermédiaire (plateau) de l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du pH (Figure 4.3a). Dans ce cas, les chaînes de PAA sont plus solvatées, on distingue moins le film de PS à la surface. On peut aussi remarquer la présence de nombreuses surépaisseurs à la surface comme les 3 exemples entourés sur la Figure 4.3c. Il semblerait qu'il y ait donc 2 populations qui coexistent.

Lorsque la surface est immergée dans une solution de pH 10, avec toujours la même concentration en KCl, les chaînes de PAA sont totalement solvatées et la surface présente, à nouveau, un aspect homogène (Figure 4.3d).

Lorsque la même surface est placée dans une solution aqueuse possédant une concentration en KCl de 8mM, il n'y a aucune évolution de l'organisation des chaînes de

PAA à la surface lors du passage d'un pH de 7 (Figure 4.3e) à un pH de 10 (Figure 4.3f). Ces dernières sont complètement solvatées dans la solution.

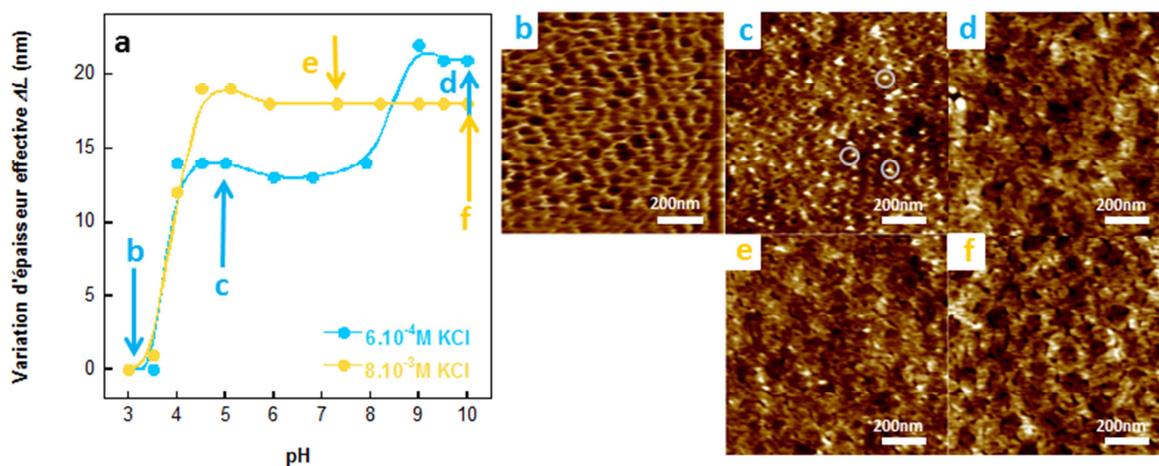


Figure 4.3 : (a) Evolution de la variation d'épaisseur effective du film de PS₃₆PAA₁₂₅ en fonction du pH à différentes concentrations en sel ; (b) à (f) images AFM en mode contact de la surface dans les conditions correspondantes à celles indiquées sur la Figure a.

Ces différentes images AFM semblent être cohérentes avec notre hypothèse sur l'apparition d'un régime intermédiaire pour des pH compris entre 4.5 et 7 pour des faibles concentrations en KCl.

Nous allons maintenant décrire les résultats observés pour des surfaces avec une densité de greffage de PS₃₆PAA₁₂₅ plus importante.

4.1.1.2.2 Film de PS₃₆PAA₁₂₅ avec une densité de greffage σ égale à 0.06 chaîne/nm² (transfert à 0.6mN/m)

La variation d'épaisseurs effectives d'un film de PS₃₆PAA₁₂₅, dont les molécules ont été transférées à une pression de surface de 0.6mN/m, en fonction du pH et pour différentes concentrations en KCl dans la solution, est présentée Figure 4.4.

Lorsque la concentration en KCl en solution est nulle, on peut, là encore, remarquer la présence d'un plateau lors de l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du pH, même si ce plateau est moins marqué que pour la surface de plus faible densité en PS₃₆PAA₁₂₅. Pour une concentration en KCl de 2mM, ce plateau est moins marqué, et l'évolution de l'épaisseur effective du film de polymère devient progressive et continue sur cette gamme de pH.

Pour les concentrations en sel supérieures, on se situe dans le régime salé : l'épaisseur maximale obtenue à pH basique diminue avec l'augmentation de la concentration en sel. Comme dans le cas de la surface moins dense, lorsqu'on se situe dans le régime salé, le plateau disparaît et on peut définir un pK_a de surface proche d'une valeur de pH de 4-4.5.

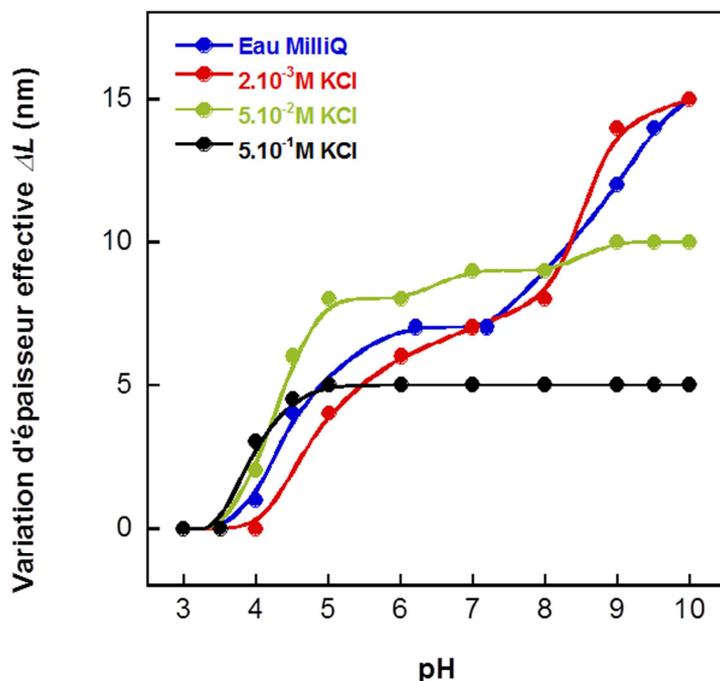


Figure 4.4 : Evolution de la variation d'épaisseur effective ΔL (en nm) d'un film de $PS_{36}PAA_{125}$ ($\sigma = 0.06$ chaîne/nm²), mesurée à l'aide de la QCM-D, en fonction du pH, pour différentes concentrations en KCl dans la solution

Etant donné que le plateau était moins marqué dans ce cas ci, nous avons donc décidé de réaliser la même étude pour une surface de $PS_{36}PAA_{125}$ encore plus dense.

4.1.1.2.3 Film de $PS_{36}PAA_{125}$ avec une densité de greffage σ égale à 0.07 chaîne/nm² (transfert à 1mN/m)

La variation d'épaisseur d'un film de $PS_{36}PAA_{125}$, dont les molécules ont été transférées à une pression de surface de 1mN/m, en fonction du pH et pour différentes concentrations en KCl dans la solution, est présentée Figure 4.5.

Cette fois, l'évolution de l'épaisseur du film de $PS_{36}PAA_{125}$ est monotone avec l'augmentation du pH lorsque la concentration en sel est nulle en solution. Aucun plateau n'est détecté. Pour une concentration en KCl de 2mM, l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du pH est pratiquement identique à celle sans sel. Les chaînes passent d'une conformation de pelote peu hydratée à pH acide à une conformation de brosse à pH basique.

Enfin, pour des concentrations en KCl supérieures, on se situe dans le régime salé avec une épaisseur effective maximale, à pH basique, qui est de plus en plus faible avec l'augmentation de la concentration en KCl. Les chaînes adoptent alors une conformation de pelote hydratée.

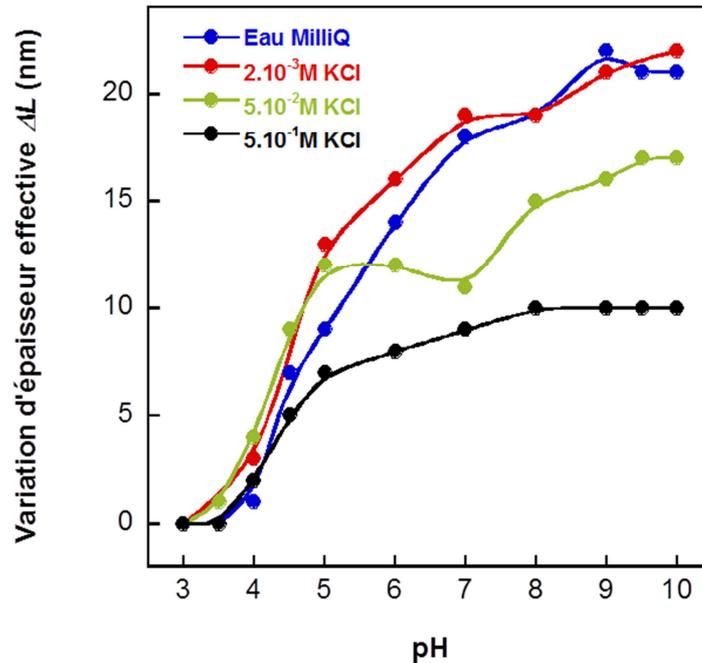


Figure 4.5 : Evolution de la variation d'épaisseur effective ΔL (en nm) d'un film de $PS_{36}PAA_{125}$ ($\sigma = 0.07$ chaîne/nm²), mesurée à l'aide de la QCM-D, en fonction du pH, pour différentes concentrations en KCl dans la solution

Des images de topographie de cette surface, en solution aqueuse, pour différentes concentrations en KCl et pour différents pH, ont été effectuées à l'aide de l'AFM en mode contact. Ces résultats sont présentés Figure 4.6.

Lorsque la surface est immergée dans une solution aqueuse possédant une concentration en KCl de $6.10^{-4}M$, le passage d'un pH égal à 3 (Figure 4.6a) à un pH égal à 7 (Figure 4.6b) puis à un pH égal à 10 (Figure 4.6c), semble modifier la texture de la surface. Cela pourrait être dû au gonflement des chaînes de PAA avec l'augmentation du pH. Contrairement aux images réalisées pour la surface de $PS_{36}PAA_{125}$ possédant une densité de greffage σ égale à 0.05 chaîne/nm², il n'y a pas de phase intermédiaire observée pour un pH compris entre 4.5 et 8. L'évolution du film de $PS_{36}PAA_{125}$ avec l'augmentation du pH est similaire pour une concentration en KCl de 8mM (Figure 4.6d, e et f). Il ne semble donc pas y avoir de différence notable de comportement des chaînes de PAA avec l'augmentation de la concentration en sel pour cette surface.

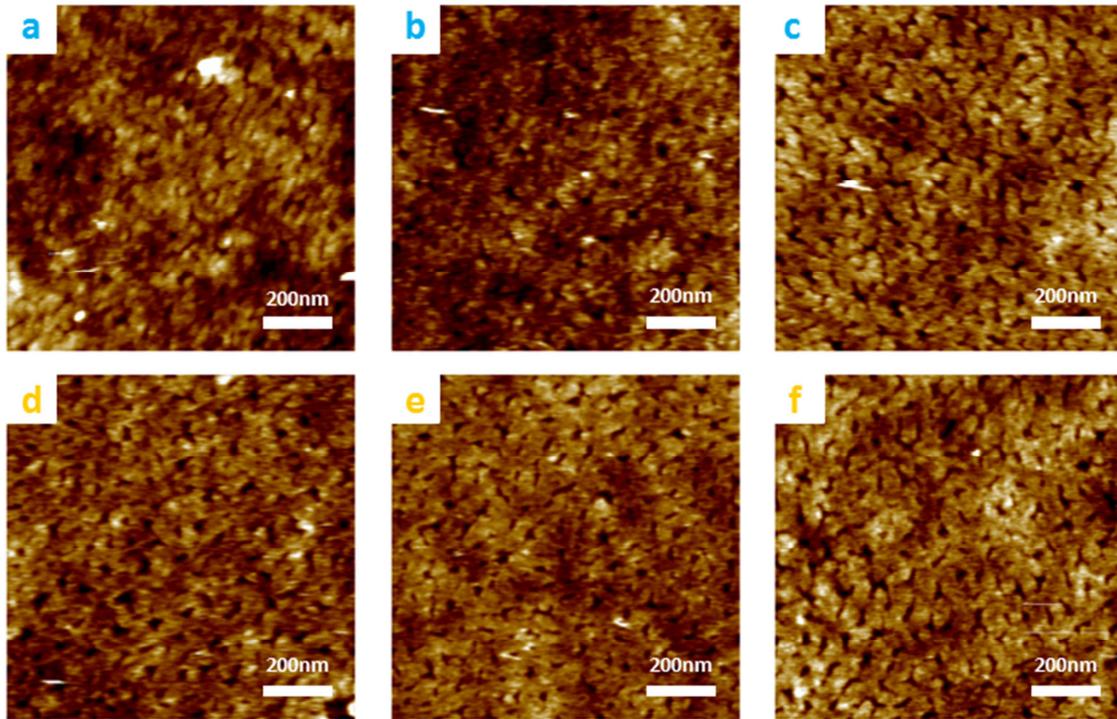


Figure 4.6 : Images AFM dans l'eau en mode contact d'une surface de PS₃₆PAA₁₂₅ dont les molécules ont été transférées à 1mN/m. (a) pH=3 ; [KCl]=6.10⁻⁴M ; (b) pH=7 ; [KCl]=6.10⁻⁴M ; (c) pH10 ; [KCl]=6.10⁻⁴M ; (d) pH=3 ; [KCl]=8.10⁻³M ; (e) pH=7 ; [KCl]=8.10⁻³M ; (f) pH=10 ; [KCl]=8.10⁻³M

Pour tenter de mettre en évidence le gonflement progressif des chaînes de PAA avec l'augmentation du pH, nous avons mesuré, par l'AFM, les forces d'interaction entre la surface de chaînes greffées de PAA et une pointe fine de silice. La pointe en silice est chargée négativement pour un pH supérieur à 3. Les courbes d'approche de la pointe vers la surface, réalisées pour une concentration en sel égale à 8mM, sont présentées Figure 4.7.

Pour un pH égal à 3, lorsque les chaînes de PAA ne sont pas chargées, on remarque que ces dernières n'interagissent que très peu avec la pointe puisque la déformation du cantilever est faible jusqu'à ce que le système devienne instable et que la pointe touche la surface (Figure 4.7a).

Au contraire, pour un pH supérieur ou égal à 7, on observe une augmentation progressive de la déformation du cantilever (dans les valeurs positives) lorsque la distance d diminue (Figure 4.7b). Les interactions entre les 2 surfaces sont donc répulsives. Lorsque la déformation du cantilever est tracée en échelle log, on obtient le graphe b'. Les courbes obtenues pour les 2 valeurs de pH peuvent être ajustées par une mono-exponentielle décroissante dont la pente correspond à la longueur caractéristique λ de la répulsion entre la pointe et la surface.

Pour un pH de 7, λ est égal à 6nm tandis que pour un pH de 10, λ est égal à 7nm. Ces valeurs sont 2 fois plus grandes que la longueur de Debye-Hückel attendue pour nos conditions expérimentales ($\lambda_D = 3,4\text{nm}$). Cela signifie qu'en plus de la répulsion électrostatique présente entre les 2 surfaces chargées négativement, une répulsion stérique s'exerce aussi à longue portée. Une discussion approfondie à ce sujet est réalisée dans le chapitre V (partie 5.3.1) dans lequel de nombreuses courbes de force ont été étudiées. Cette répulsion additionnelle observée est ainsi la conséquence du gonflement des chaînes de PAA.

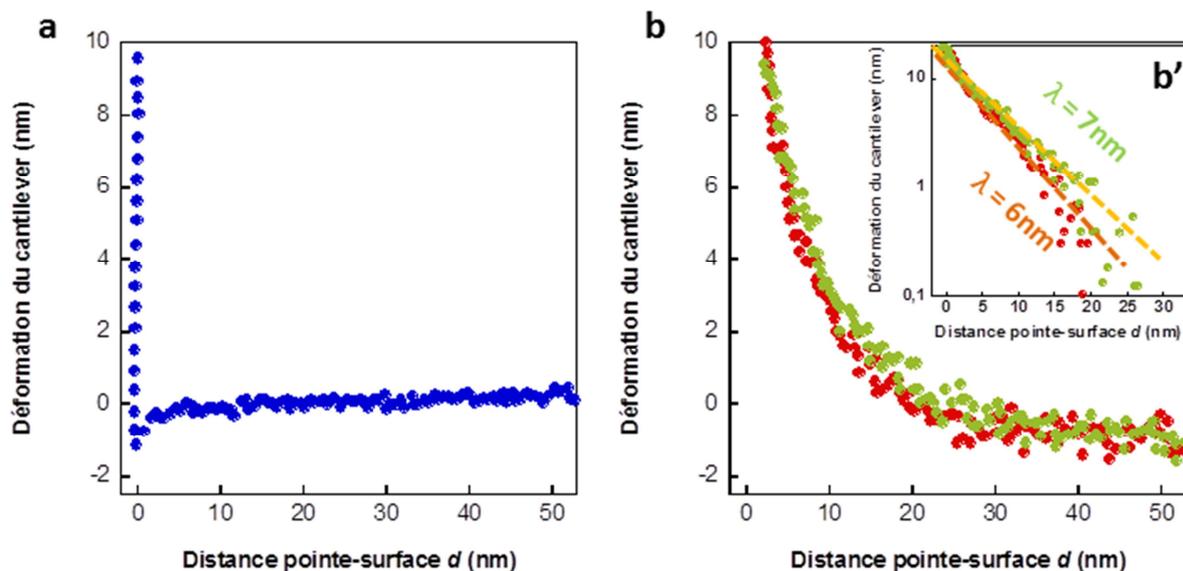


Figure 4.7 : Courbes d'interactions entre la pointe de silice et un film de PS₃₆PAA₁₂₅ pour un pH de 3 (bleu) (a) et pour des pH de 7 (rouge) et de 10 (vert) (b). Pour le graphe b', la déformation du cantilever est tracée en échelle log ; ([KCl] = 8mM).

L'ensemble de ces résultats ont montré que pour une densité de greffage en PS₃₆PAA₁₂₅ plus élevée, aucun régime intermédiaire n'est observée, quelle que soit la concentration en sel dans la solution. L'hydratation des chaînes de PAA est donc progressive et continue avec l'augmentation du pH et l'ionisation des chaînes.

Nous avons montré que pour de faibles densités de greffage de molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ à la surface ($\sigma = 0.05$ chaîne/nm² et $\sigma = 0.06$ chaîne/nm²), une phase intermédiaire apparaissait lors de l'évolution de l'épaisseur du film de PS₃₆PAA₁₂₅ en fonction du pH, pour de faibles concentrations en KCl.

Nous allons maintenant réaliser la même étude avec des molécules de (PAA₄₇)₂S₂ directement greffées sur une surface d'or. Cette méthode dite « grafting to » permet d'obtenir une densité de macromolécules faible à la surface [12, 13, 14, 15], comparable aux densités de molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ transférées à de faibles pressions de surface. Ces surfaces possèdent aussi l'avantage d'être plus simple à produire et de s'affranchir du film de PS.

4.1.1.2.4 Film de (PAA₄₇)₂S₂ obtenue par la méthode « grafting to » (cf. partie 2.2.5)

La variation d'épaisseur d'un film de (PAA₄₇)₂S₂ en fonction du pH pour différentes concentrations en KCl est présentée sur la Figure 4.8.

Pour une concentration en sel nulle, la transition d'un film collapsé à un film solvaté se fait à un pH de 7, pH plus élevé que pour les surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅ précédentes. Le pK_a de la surface est environ égal à 8.5. Cela s'explique, comme il a été évoqué précédemment, par le fait qu'en l'absence de sel, les chaînes se chargent plus difficilement.

Pour une concentration en KCl de 6.10⁻⁴M, un plateau apparaît sur la courbe de variation d'épaisseur du film en fonction du pH, comme pour les surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅

de faibles densités. On peut donc faire l'hypothèse de l'apparition, là aussi, de la même transition de phase que pour les surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅ de faibles densités.

Cette transition est moins marquée pour une concentration en KCl plus élevée égale à 2mM et disparaît totalement pour les concentrations en KCl encore plus grandes (8mM). Les chaînes de PAA passent alors de la conformation de pelote peu hydratée à pH acide à la conformation de brosse pour un pH basique. On retrouve un pK_a de la surface environ égal à 4.5 lorsque la concentration en KCl est supérieure ou égale à 8mM.

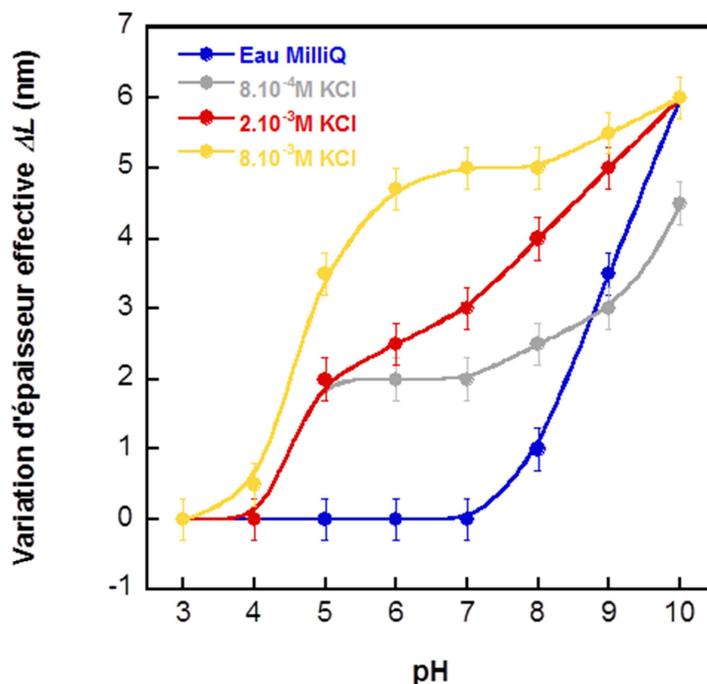


Figure 4.8 : Evolution de la variation d'épaisseur ΔL (en nm) d'un film de $(PAA_{47})_2S_2$ mesurée à l'aide de la QCM-D, en fonction du pH, pour différentes concentrations en KCl dans la solution

4.1.1.2.5 Explication du comportement des chaînes de PAA lors de la variation du pH pour les différentes concentrations en KCl et pour différentes densités

Nous avons montré précédemment l'existence d'un régime intermédiaire pour des surfaces avec des densités de greffage faibles en PS₃₆PAA₁₂₅ et pour de faibles concentrations en sel en solution. Pour ce régime intermédiaire, il semblerait qu'il y ait 2 populations de chaînes : des chaînes solvatées et des chaînes peu hydratées comme le rappelle la Figure 4.9 qui est un zoom de la Figure 4.3c obtenue pour une densité de greffage de PS₃₆PAA₁₂₅ égale à 0.05 chaîne/nm² et pour une solution de pH égal à 5 avec une concentration en KCl de 8.10⁻⁴M.

La distance entre chaque surépaisseur blanche représentant des chaînes hydratées est d'environ 49 nm (+/-10nm) soit 4 fois la longueur de Debye-Huckel du système ($\lambda_D = 12$ nm).

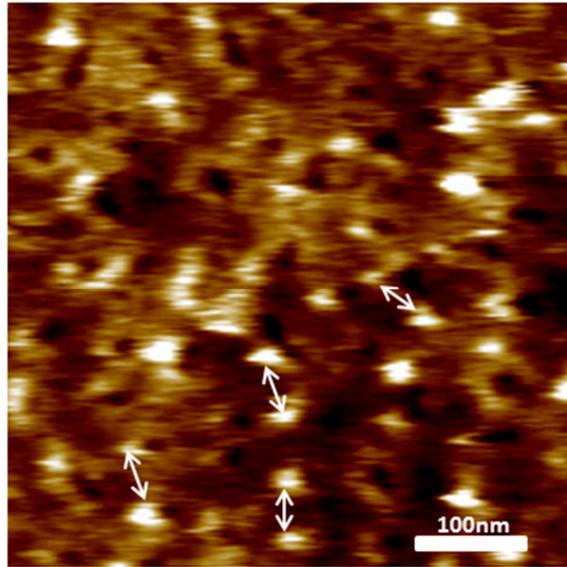


Figure 4.9 : Zoom de la Figure 4.3c correspondant à un film de PS₃₆PAA₁₂₅ de densité de greffage égale à 0.05 chaîne/nm² dans une solution aqueuse de pH égal à 5 et de concentration en KCl de 6.10⁻⁴M. Les flèches représentent quelques exemples de distances entre des chaînes solvatées.

Pour des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ possédant une densité de greffage de 0.05 chaîne/nm², on est proche de la transition champignon/brosse (R_g est de l'ordre de 4 à 5 nm). Les interactions stériques entre les chaînes sont donc assez faibles.

Il a été montré expérimentalement que le taux d'ionisation des chaînes de PAA dépend de la concentration en sel ajoutée en solution. Lorsqu'aucun sel n'est ajouté, les chaînes sont peu ionisées et le caractère de polyélectrolyte est altéré. Pour des pH intermédiaires, nous pensons que les chaînes ne vont pas se charger de façon homogène. Il semblerait coûteux en énergie que des chaînes séparées par une distance inférieure à la longueur de Debye-Hückel se chargent et s'étirent pour des pH intermédiaires (Figure 4.10a). En revanche pour des chaînes séparées par des longueurs supérieures à la longueur de Debye-Hückel, ces dernières peuvent se solvater du fait que les interactions électrostatiques entre ces dernières seront faibles. Le coût en énergie pour avoir seulement quelques chaînes éloignées complètement solvatées serait alors plus faible (cas Figure 4.10b). On obtiendrait ainsi une surface hétérogène avec 2 populations de chaînes comme présenté sur la Figure 4.9 et schématisé sur la Figure 4.10b. Il faut préciser que ce genre de transition ne peut pas être prédit par une théorie du champ moyen car dans ce cas, on considère le film de polyélectrolytes comme un bloc et on détermine une épaisseur moyenne (Figure 4.10c). La même hypothèse (film homogène d'épaisseur constante) est faite pour l'analyse des données de QCM.

Pour des pH supérieurs à 8, la concentration en proton devient très faible, le taux d'ionisation des chaînes augmente et ces dernières s'étirent, conséquence de la répulsion entre les monomères chargés. Les chaînes adoptent alors une conformation de brosse. Lorsque du sel est ajouté en solution, on entre dans le régime osmotique, le taux d'ionisation des chaînes augmente alors plus rapidement avec l'augmentation du pH et les chaînes se solvatent progressivement pour diminuer l'énergie du système.

Ce phénomène de régime intermédiaire ne s'observe que pour des faibles densités de greffage des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ car lorsque la densité de greffage augmente, les chaînes commencent à interagir stériquement et tendent à s'étirer pour limiter ces interactions stériques. C'est le cas pour des densités de greffage de PS₃₆PAA₁₂₅ de 0.07

chaîne/nm², densité de greffage pour laquelle les chaînes se situent au-delà de la transition champignon/brosse. Les chaînes vont alors préférer se charger et s'étirer progressivement avec l'augmentation du pH, même pour de faibles concentrations en sel, car cela sera moins coûteux en énergie que de rester majoritairement protoné.

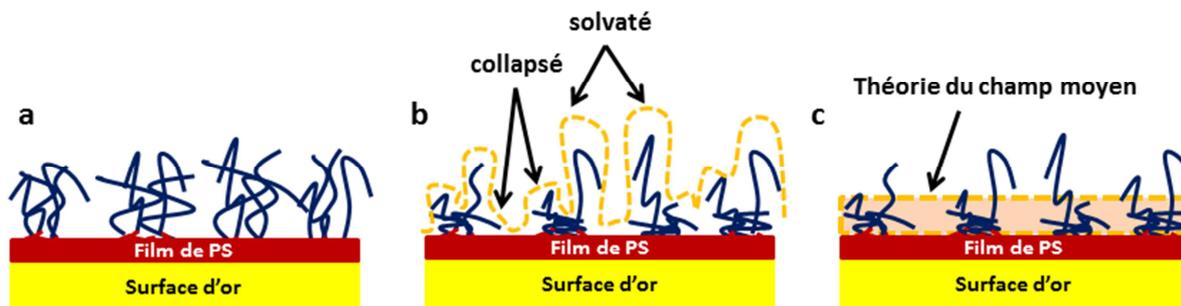


Figure 4.10 : Schémas correspondant à des chaînes de polyélectrolytes, de faible densité de greffage, hydratées (a), aux chaînes dans le régime intermédiaire (système hétérogène) (b) et à la façon dont l'épaisseur de ce film hétérogène serait vu par la théorie du champ moyen (c)

4.1.2 Potentiel Zêta d'un film de PS₃₆PAA₁₂₅

Le potentiel zêta de surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅ dont les molécules ont été transférées à 0.2mN/m a été mesuré pour différents pH et différentes concentrations en KCl via la mesure du potentiel d'écoulement (Figure 4.11). La Figure 4.11a montre que le potentiel zêta diminue avec l'augmentation du pH ([KCl] = 1mM). Cela s'explique par le fait que plus on augmente le pH, plus les groupements acides carboxyliques des chaînes de PAA vont se dissocier. Le nombre de charges négatives sur les chaînes de PAA augmente donc avec le pH. On peut observer une forte diminution entre un pH de 4 et un pH de 6, puis une diminution moins importante pour des pH supérieurs.

Pour un pH inférieur à 6, les groupements acides carboxyliques des chaînes de PAA vont se dissocier avec l'augmentation du pH provoquant une forte diminution du potentiel zêta. Pour un pH supérieur à 6, presque l'ensemble des fonctions acides carboxyliques sont dissociées, c'est pourquoi le potentiel zêta varie moins fortement [10, 16].

Nous avons aussi étudié l'effet de l'ajout de KCl sur le potentiel zêta pour ces mêmes surfaces dans des solutions aqueuses possédant un pH de 4 et un pH de 9 (Figure 4.11b). Dans les 2 cas, le potentiel zêta diminue, en valeur absolue, avec l'augmentation de la concentration en sel. On remarque que pour une concentration en KCl de 1mM, on retrouve bien les valeurs de potentiel zêta obtenues lors de l'étude du potentiel zêta en fonction du pH (Figure 4.8a). Cette réduction, en valeur absolue, du potentiel zêta est due à la compression de la double couche électrique (diminution de λ_D) lorsque la concentration en KCl augmente.

La théorie prédit que la valeur du potentiel zêta est proportionnelle au logarithme de la longueur de Debye-Hückel c'est-à-dire au logarithme de la concentration en KCl (avec $[KCl] \gg [H^+]$) [17] :

$$\zeta \sim \log(\lambda_D) \sim a_0 + a_1 \log([KCl]) \quad (4.1)$$

avec a_0 et a_1 des constantes dépendantes de la température, du pH, du type de substrat et du type de contre-ions.

Cette équation est obtenue en considérant que les contre-ions ne soient pas adsorbés à la surface et que l'écrantage des interactions électrostatiques soit réalisé par la couche diffuse de la double couche électrique. Elle traduit l'effet de la concentration en sel sur l'épaisseur de la double couche électrique et donc sur le potentiel zêta. Elle est valable pour des potentiels zêta supérieurs à $2k_B T/e$ ($\approx 50\text{mV}$), avec e la charge élémentaire. Cependant l'erreur est très faible pour des potentiels zêta allant jusqu'à 20mV dans le cas de l'utilisation de petits ions monovalents (ce qui est notre cas).

L'évolution du potentiel zêta pour un pH de la solution égal à 9 suit bien l'évolution prédit par l'équation (4.1). En revanche pour un pH de 4, le potentiel semble être constant très rapidement avec l'augmentation de la concentration en sel ajoutée. En réalité, avec l'appareil utilisé, il est difficile de mesurer des potentiels zêta compris entre -25mV et 25mV , c'est pourquoi les données pour une solution possédant un pH de 4 sont probablement légèrement tronquées. Il est aussi possible que la contribution du film PS soit responsable de ce potentiel zêta négatif. En effet, il est montré dans différents travaux que le PS est chargé négativement en solution aqueuse [18, 19, 20].

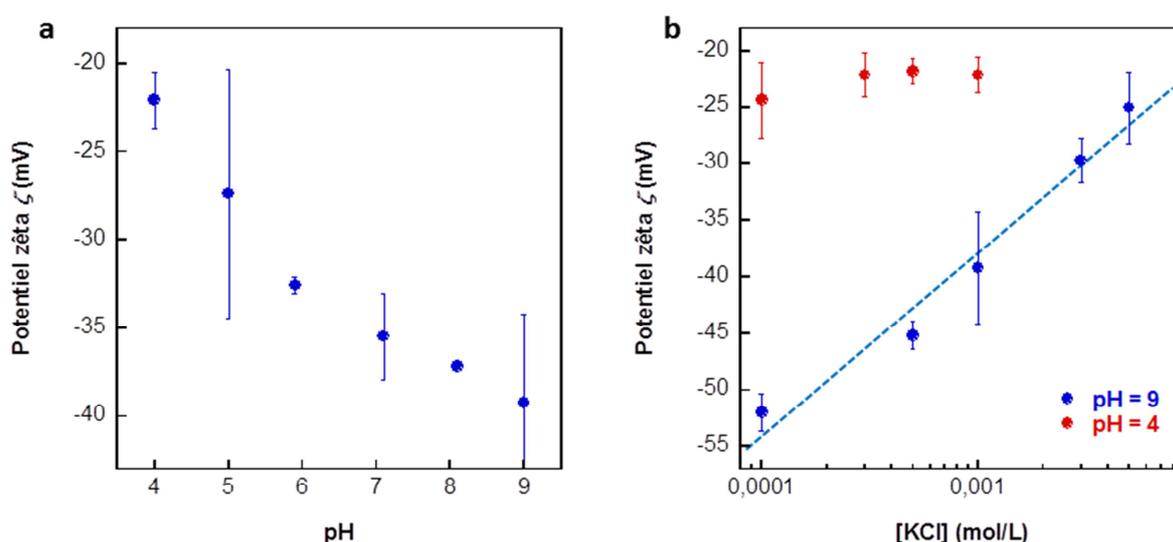


Figure 4.11 : Evolution du potentiel zêta ζ d'une surface de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$ (transfert effectué à 0.2mN/m) en fonction du pH ($[\text{KCl}]=1\text{mM}$) (a) et en fonction de la concentration en sel (pour un pH de 4 et un pH de 9) (b)

Comme nous venons de le voir, en augmentant le pH, on augmente le nombre de charges sur les chaînes de PAA. La déprotonation des groupements acides carboxyliques provoque ainsi l'augmentation de l'épaisseur du film de polyélectrolytes via l'accroissement des répulsions électrostatiques au sein des chaînes (cf partie 4.1.1). Nous allons maintenant décrire comment ce changement de conformation des chaînes de PAA lors de l'augmentation du pH va affecter les propriétés de mouillage des surfaces de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$.

4.1.3 Effet du pH sur les propriétés de mouillage de films de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$

Afin d'étudier l'effet du pH sur la mouillabilité des surfaces de $\text{PS}_{36}\text{PAA}_{125}$, nous avons réalisé des mesures d'angles de contact en mode dynamique. Cette méthode permet de mesurer 2 angles de contact (à l'avancé et de recul) ainsi que l'hystérèse (cf. description

partie 2.3.5). Les résultats sont présentés Figure 4.12 pour des surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅ dont les molécules ont été transférées à 0.2mN/m (Figure 4.12a) et 1mN/m (Figure 4.12b).

Les valeurs élevées des angles de contacts s'expliquent par la présence du film de polystyrène hydrophobe qui n'est pas totalement recouvert par les molécules de PS₃₆PAA₁₂₅.

Dans les deux cas, l'angle de contact à l'avancé et l'angle de contact de recul diminuent progressivement avec l'augmentation du pH. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux rapportant l'évolution de la mouillabilité de surfaces de PAA en fonction du pH [9, 21]. La mouillabilité des surfaces augmente avec l'augmentation du pH puisque les chaînes de PAA se chargent. Les interactions des chaînes avec l'eau deviennent donc de plus en plus favorables. De plus ces dernières vont s'hydrater et ainsi recouvrir une portion de plus en plus importante du film de polystyrène hydrophobe.

On remarque que plus la surface est dense en PS₃₆PAA₁₂₅, plus les angles de recul et à l'avancé vont être faibles. Par exemple, pour un pH de 4, les angles de contact à l'avancé et de recul ont pour valeur 80° et 54° pour la surface peu dense (transfert des molécules à 0.2mN/m) contre 73° et 41° pour la surface plus dense (transfert des molécules à 1mN/m). Cette diminution des angles de contact avec l'augmentation de la densité de greffage des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ confirme la présence, plus importante, de chaînes de PAA hydrophiles à la surface.

Une autre remarque qui peut être faite est que l'hystérèse de l'angle de contact est élevée. Elle est d'environ 26° pour un pH de 4 pour la surface peu dense et 32° pour un pH de 4 pour la surface plus dense. Cette hystérèse s'explique par la grande différence de conformation entre les chaînes de PAA dans la goutte qui se solvatent, et celles qui sont à l'extérieur de la goutte, en contact avec l'air, qui sont complètement collapsées sur la surface. D'ailleurs, la diminution de l'angle de recul étant plus forte que la diminution de l'angle à l'avancé, lors de l'augmentation du pH, l'hystérèse est donc de plus en plus importante avec l'augmentation du pH.

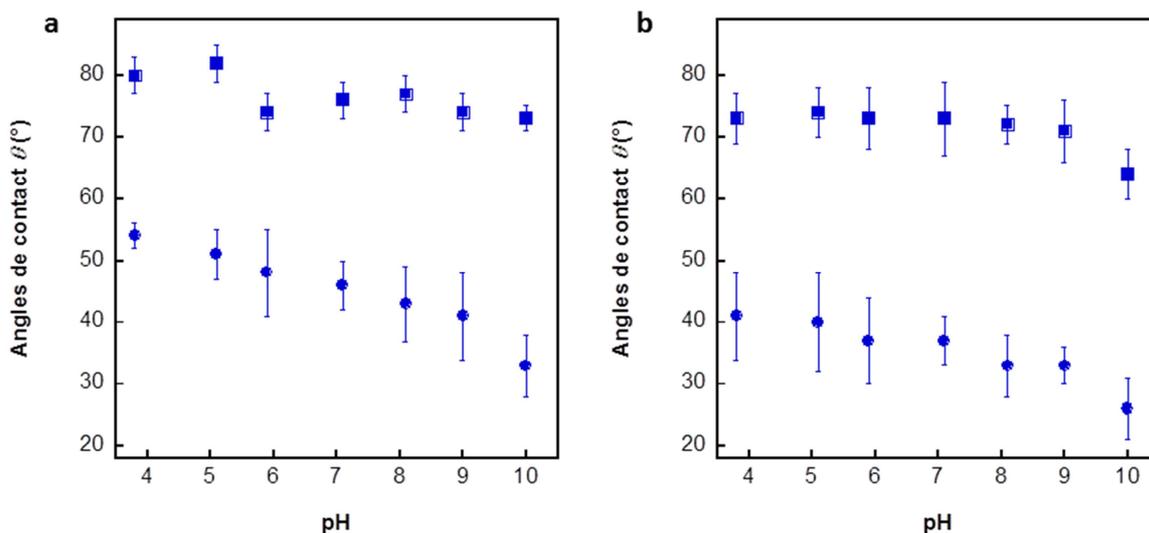


Figure 4.12 : Variation des angles de contact de recul (○) et à l'avancé (□) en fonction du pH (en l'absence de sel) pour des surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅ dont les molécules ont été transférées à (a) 0.2mN/m et (b) 1mN/m

Après avoir effectué une étude approfondie du comportement de surfaces de polyacides faibles de PS₃₆PAA₁₂₅ en fonction du pH et de la concentration en KCl en solution, nous

avons étudié le comportement de surfaces de polybases faibles de $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$ en fonction du pH. Le but de cette étude est d'évaluer si nos surfaces sont sensibles au pH, ce qui laisserait supposer qu'elles soient aussi possiblement sensibles à l'application d'un champ électrique externe, objectif principal de cette thèse.

4.2 Etude des films de $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$

4.2.1 Effet du pH sur la solvatation des chaînes de P2VP du copolymère dibloc de $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$

Nous avons étudié, à l'aide de la QCM-D, l'évolution de l'épaisseur effective d'un film de $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$ en fonction de l'augmentation du pH pour une concentration en KCl de 2mM. Les molécules de $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$ ont été transférées à une pression de surface de 0.2mN/m et la sous-phase possédait un pH égal à 2 et une concentration en NaCl de 0.1M (cf. partie 3.2.2). Les résultats de cette étude sont présentés Figure 4.13.

Lors de l'augmentation du pH d'une valeur de 2 à une valeur de 4, la variation d'épaisseur effective du film de $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$ chute brutalement d'environ 12nm. A titre de comparaison, la longueur de contour L_c d'une chaîne de P2VP est d'environ 30nm. Pour des pH supérieurs à 4, l'épaisseur du film reste presque inchangée.

Ces résultats sont cohérents avec des études précédentes effectuées avec des chaînes de P2VP [10, 22]. A pH basique, la variation d'épaisseur du film est nulle car les monomères de 2-vinylpyridine sont neutres. On suppose alors que les chaînes de P2VP ont une conformation de globule, car l'eau est un mauvais solvant pour le P2VP non chargé. Pour un pH inférieur à 4, les monomères se chargent positivement via la protonation de l'atome d'azote de leur fonction pyridine, provoquant l'augmentation des interactions électrostatiques répulsives entre les monomères. Ainsi, les chaînes de P2VP se solvatent en solution et adoptent une conformation de brosse, ce qui augmente l'épaisseur effective du film de polyélectrolytes. A partir des résultats de la Figure 4.13, on peut prédire un pK_b de surface proche de 3.

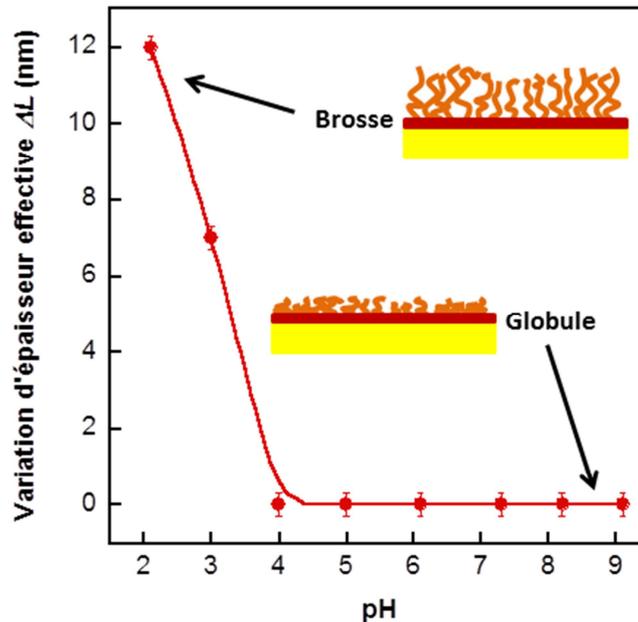


Figure 4.13 : Evolution de la variation d'épaisseur effective ΔL (nm) d'un film de $PS_{72}P2VP_{119}$ en fonction de l'augmentation du pH ($[KCl]=2.10^{-3}M$). Les molécules de $PS_{72}P2VP_{119}$ ont été transférées à $0.2mN/m$.

Comme dans le cas des molécules de $PS_{36}PAA_{125}$, nous allons maintenant étudier si cette modification de conformation des chaînes de P2VP avec l'évolution du pH va avoir des effets sur les propriétés de mouillage des surfaces de $PS_{72}P2VP_{119}$.

4.2.2 Effet du pH sur les propriétés de mouillage des films de $PS_{72}P2VP_{119}$

La Figure 4.14 présente les mesures d'angles de contact à l'avancé et de recul pour des surfaces de chaînes greffées de $PS_{72}P2VP_{119}$, transférées à $0.2mN/m$ (Figure 4.14a) et $1mN/m$ (Figure 4.14b), en fonction du pH (pas de sel ajouté).

Dans les deux cas, les angles de contact diminuent avec la diminution du pH comme cela a été montré dans des travaux précédents [23]. C'est la solvatation des chaînes de P2VP, à pH acide, qui rend la surface plus hydrophile. Cependant, les variations des angles de contact avec l'évolution du pH sont beaucoup plus faibles par rapport à celles observées pour les films de $PS_{36}PAA_{125}$. Il n'y a aucune variation de l'angle à l'avancé avec la modification du pH pour la surface dont les molécules ont été transférées à $0.2mN/m$. De plus, les angles de recul ne diminuent que d'environ 10° entre un pH de 9 et un pH de 2, alors que les angles de recul pour les films de $PS_{36}PAA_{125}$ diminuent de 20° voire plus entre un pH de 4 et un pH de 10. Ces surfaces sont donc moins sensibles aux variations de pH que les films de $PS_{36}PAA_{125}$. Dans le cadre d'expériences d'électro-mouillage, on pourrait donc s'attendre à ce que les films de $PS_{36}PAA_{125}$ soient plus sensibles que les films de $PS_{72}P2VP_{119}$ à l'application d'un champ électrique externe.

La grande valeur de l'hystérèse de l'angle de contact pour ces mesures s'explique de la même façon que pour les films de $PS_{36}PAA_{125}$.

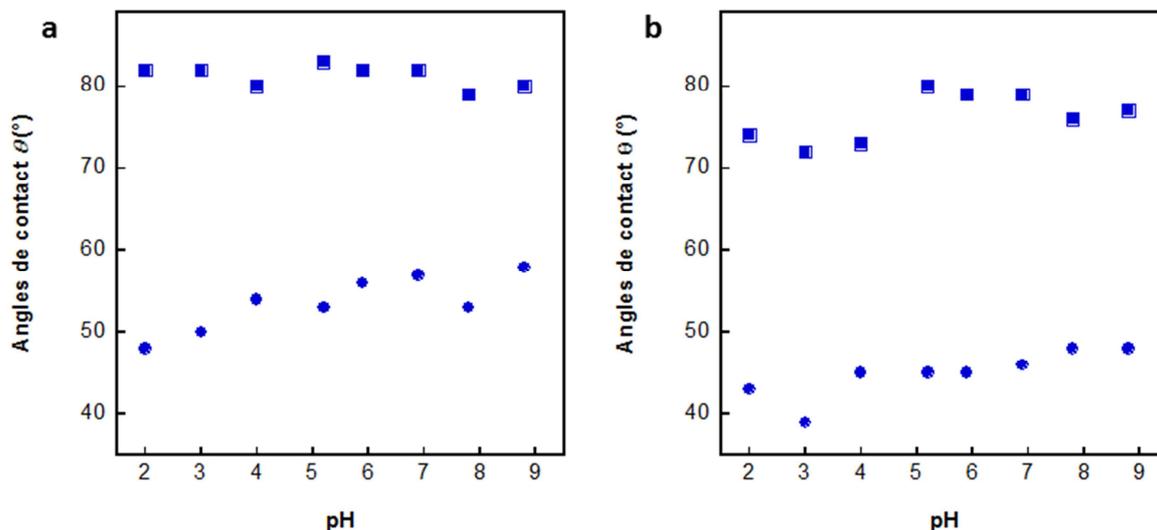


Figure 4.14 : Variation des angles de contact de recul (○) et à l'avancé (□) en fonction du pH (en l'absence de sel) pour des surfaces de $PS_{72}P2VP_{119}$ dont les molécules ont été transférées à (a) 0.2mN/m et (b) 1mN/m

Le dernier polymère que nous avons étudié est le PDMAEMA. Ce polymère est supposé avoir un pK_b proche d'un pH neutre. Nous prévoyons que cela le rendra plus sensible à l'application d'un champ électrique (explications dans le chapitre V).

4.3 Etude de films de $(PDMAEMA_{\sim 90})_2S_2$

Pour cette partie nous avons uniquement étudié la variation d'épaisseur effective d'un film de $(PDMAEMA_{\sim 90})_2S_2$ obtenu par auto-assemblage (méthode « grafting to ») en fonction de l'augmentation du pH. Pour les raisons décrites précédemment, une faible densité de greffage est obtenue par cette méthode de préparation. Les résultats sont présentés Figure 4.15 pour une concentration en KCl en solution égale à 2mM. Pour ce polymère, on peut estimer une longueur de contour L_c d'environ 22nm, supérieure à la valeur maximale de ΔL , ce qui est cohérent.

On observe une diminution progressive de la variation d'épaisseur effective du film de $(PDMAEMA_{\sim 90})_2S_2$ avec l'augmentation du pH. Cette observation est en accord avec différents travaux étudiant des chaînes greffées de PDMAEMA [24, 25]. A pH acide, les monomères de DMAEMA sont chargés positivement via leur fonction amine et la répulsion électrostatique entre ces derniers provoque un étirement des chaînes de PDMAEMA qui vont alors avoir une conformation de brosse. Le nombre de charges sur la chaîne diminue avec l'augmentation du pH provoquant une baisse des interactions électrostatiques répulsives au sein des chaînes et donc une diminution de la longueur effective de ces dernières. Les chaînes de PDMAEMA adoptent alors une conformation de pelote peu hydratée. C'est pour cela que l'épaisseur effective du film de PDMAEMA diminue avec l'augmentation du pH.

En raison d'un changement progressif de ΔL , il est difficile de déterminer précisément un pK_b de surface mais on pourrait estimer qu'il se situe autour d'un pH de 6.

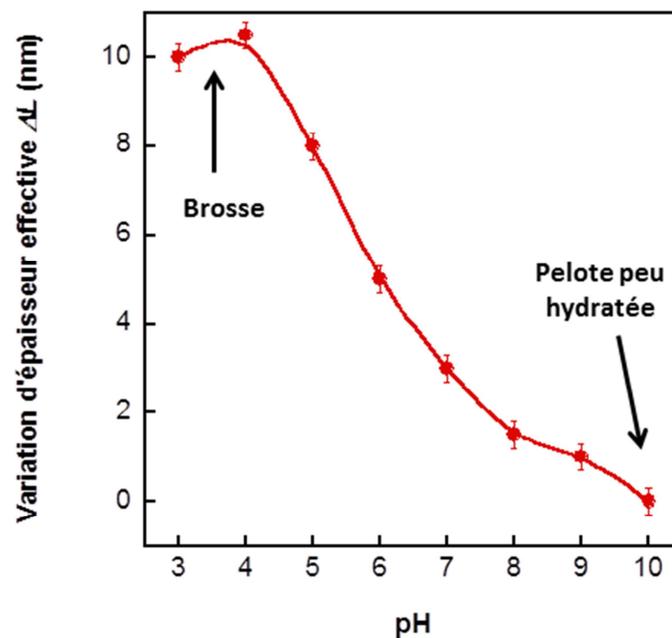


Figure 4.15 : Evolution de la variation d'épaisseur effective ΔL (nm) d'un film de PDMAEMA en fonction de l'augmentation du pH ([KCl]=2mM).

Maintenant que nous avons étudié le comportement de tous ces polyélectrolytes en fonction de la modification du pH et de la concentration en sel, nous allons étudier le comportement de ces mêmes polyélectrolytes lors de l'application de faibles tensions électriques (de l'ordre de quelques centaines de milliVolts). Nous verrons alors l'effet de ce comportement sur des propriétés macroscopiques de surfaces comme le mouillage et l'adhésion.

Bibliographie

- [1] E. B. Zhulina, T. M. Birshtein and O. V. Borisov. Theory of Ionizable Polymer Brushes. *Macromolecules*, **28**, 1491-1499 (1995)
- [2] M. Ballauff and O. V. Borisov. Polyelectrolyte brushes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **11**, 316-323 (2006)
- [3] R. Israëls, F. A. M. Leermakers and G. J. Fleer. On The Theory of Grafted Weak Polyacids. *Macromolecules*, **27**, 3087-3093 (1994)
- [4] M. Biesalski, D. Johannsmann and J. Rùhe. Synthesis and swelling behavior of a weak polyacid brush. *J. Chem. Phys.*, **117**, 4988-4994 (2002)
- [5] B. Lego, W. G. Skene and S. Giasson. Swelling Study of Responsive Polyelectrolyte Brushes Grafted from Mica Substrates: Effect of pH, Salt, and Grafting Density. *Macromolecules*, **43**, 4384-4393 (2010)
- [6] E. P. K. Currie, A. B. Sieval, G. J. Fleer and M. A. Cohen Stuart. Polyacrylic Acid Brushes: Surface Pressure and Salt-Induced Swelling. *Langmuir*, **16**, 8324-8333 (2000)
- [7] A. J. Parnell, S. J. Martin, C. C. Dang, M. Geoghegan, R. A. L. Jones, C. J. Crook, J. R. Howse,... Synthesis, characterization and swelling behaviour of poly(methacrylic acid) brushes synthesized using atom transfer radical polymerization. *Polymer*, **50**, 1005-1014 (2009)
- [8] T. Wu, P. Gong, I. Szleifer, P. Vlcek, V. Subr and J. Genzer. Behavior of Surface-Anchored Poly(acrylic acid) Brushes with Grafting Density Gradients on Solid Substrates: 1. Experiment. *Macromolecules*, **40**, 8756-8764 (2007)
- [9] R. Dong, M. Lindo and C. K. Ober. Dissociation Behavior of Weak Polyelectrolyte Brushes on a Planar Surface. *Langmuir*, **25**, 4774-4779 (2009)
- [10] A. Drechsler, A. Synytska, P. Uhlmann, M. M. Elmahdy, M. Stamm and F. Kremer. Interaction Forces between Microsized Silica Particles and Weak Polyelectrolyte Brushes at Varying pH and Salt Concentration. *Langmuir*, **26**, 6400-6410 (2010)
- [11] O. V. Borisova, L. Billon, R. P. Richter, E. Reimhult and O. V. Borisov. pH- and Electro-Responsive Properties of Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid)-block-poly(acrylic acid-grad-styrene) Brushes Studied by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Langmuir*, **31**, 7684-7694 (2015)
- [12] V. Koutsos, E. W. van der Vegte and G. Hadziioannou. Direct View of Structural Regimes of End-Grafted Polymer Monolayers: A Scanning Force Microscopy Study. *Macromolecules*, **32**, 1233-1236 (1999)
- [13] B. Zhao and W.J. Brittain. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 677-710 (2000)
- [14] K. Castelino, B. Kannan and A. Majumdar. Characterization of Grafting Density and Binding Efficiency of DNA and Proteins on Gold Surfaces. *Langmuir*, **21**, 1956-1961 (2005)
- [15] L. D. Unsworth, H. Sheardown and J. L. Brash. Protein Resistance of Surfaces Prepared by Sorption of End-Thiolated Poly(ethylene glycol) to Gold: Effect of Surface Chain Density. *Langmuir*, **21**, 1036-1041 (2005)

- [16] R. Zimmermann, C. Werner and J. F. L. Duval. Recent Progress and Perspectives in the Electrokinetic Characterization of Polyelectrolyte Films. *Polymers*, **8**, 1-17 (2016)
- [17] B. J. Kirby and E. F. Hasselbrink Jr. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, **25**, 187-202 (2004)
- [18] B. R. Midmore and R. J. Hunter. The Effect of Electrolyte Concentration and Co-Ion Type on the Zêta-Potential of Polystyrene Latices. *Journal of Colloid and Interface Science*, **122**, 521-529 (1987)
- [19] R. Xu. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. *Particuology*, **6**, 112-115 (2008)
- [20] K. Ohsawa, M. Murata and H. Ohshima. Zeta potential and surface charge density of polystyrene-latex; comparison with synaptic vesicle and brush border membrane vesicle. *Colloid and Polymer Science*, **264**, 1005-1009 (1986)
- [21] D. Aulich, O. Hoy, I. Luzinov, M. Brücher, R. Hergenröder, E. Bittrich, K.-J. Eichhorn,... In Situ Studies on the Switching Behavior of Ultrathin Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Brushes in Different Aqueous Environments. *Langmuir*, **26**, 12926-12932 (2010)
- [22] N. Ayres, C.I D. Cyrus and W. J. Brittain. Stimuli-Responsive Surfaces Using Polyampholyte Polymer Brushes Prepared via Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, **23**, 3744-3749 (2007)
- [23] K. Yu, H. Wang, L. Xue and Y. Han. Stimuli-Responsive Polyelectrolyte Block Copolymer Brushes Synthesized from the Si Wafer via Atom-Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, **23**, 1443-1452 (2007)
- [24] X. Wang, R. Berger, J. Iturri Ramos, T. Wang, K. Koynov, G. Liu, H.-J. Butt,... Nanopatterns of polymer brushes for understanding protein adsorption on the nanoscale *RSC Adv.*, **4**, 45059-45064 (2014)
- [25] M. P. Weir, S. Y. Heriot, S. J. Martin, A. J. Parnell, S. A. Holt, J. R. P. Webster and R. A. L. Jones. Voltage-Induced Swelling and Deswelling of Weak Polybase Brushes. *Langmuir*, **27**, 11000-11007 (2011)

Chapitre V

Effet de l'application d'un champ électrique sur des chaînes de polyélectrolytes faibles greffées

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de l'application d'un champ électrique sur le comportement de chaînes de polyélectrolytes faibles greffées. Nous verrons tout d'abord l'effet de la variation de la tension sur la conformation de chaînes de PAA pour différents pH. Nous nous demanderons ensuite si la stimulation des chaînes de PAA pourrait permettre de contrôler des propriétés de surface comme le mouillage ou l'adhésion. Nous tenterons alors de lier les effets du champ électrique sur le changement de conformation des chaînes de PAA avec la modification des propriétés de surface induite par la tension appliquée.

Une étude similaire sera effectuée avec des chaînes de P2VP. Nous montrerons que le comportement des chaînes de P2VP est différent de celui des chaînes de PAA lors de l'application d'une tension électrique et nous expliquerons les causes de ces différences.

Enfin, nous étudierons la réponse d'autres chaînes de polybase greffées, le PDMAEMA, à la stimulation par un champ électrique.

Sommaire

5.1 REPONSE DE CHAINES DE (PAA₄₇)₂S₂ AUTO-ASSEMBLEES A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE .	150
5.1.1 REPONSE DU DISPOSITIF A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	150
5.1.2 REPONSE DE MOLECULES DE (PAA ₄₇) ₂ S ₂ GREFFEES SUR UNE SURFACE D'OR A LA STIMULATION PAR UN CHAMP ELECTRIQUE	151
5.1.2.1 <i>pH proche du pH de transition (pH = 4.5)</i>	151
5.1.2.2 <i>pH=10</i>	154
5.1.2.3 <i>pH=3</i>	155
5.2 ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE DE FILMS DE PS₃₆PAA₁₂₅ SOUMIS A UN CHAMP ELECTRIQUE ...	156
5.2.1 EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGE D'UN FILM DE PS	156
5.2.2 EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES PROPRIETES DE MOUILLAGE DE FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅	157
5.2.2.1 <i>Influence de la présence de sel dans la goutte sur la modification du mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ soumis à un champ électrique</i>	158
5.2.2.2 <i>Influence du pH de la goutte sur la modification du mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ soumis à un champ électrique</i>	160
5.2.2.3 <i>Influence de la densité de polyélectrolytes sur la modification du mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ soumis à un champ électrique</i>	161
5.2.2.4 <i>Effet du champ électrique sur les propriétés de mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ totalement immergés en milieu liquide</i>	163
5.3 MODIFICATION, PAR L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE, DES INTERACTIONS ENTRE UNE POINTE D'AFM DE TAILLE COLLOÏDALE ET DES FILMS DE PS₃₆PAA₁₂₅ EN SOLUTION AQUEUSE : CONSEQUENCES SUR L'ADHESION	165
5.3.1 INTERACTIONS ENTRE DES CHAINES DE POLYELECTROLYTES GREFFEES ET UNE SPHERE COLLOÏDALE DE TAILLE MICROMETRIQUE LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	166
5.3.2 INTERACTION ENTRE UN FILM DE PS DE 50NM ET UNE BILLE COLLOÏDALE DE SILICE DE 2µM DE DIAMETRE, EN MILIEU AQUEUX, LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	168
5.3.3 INTERACTION ENTRE DES FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅ ET UNE BILLE COLLOÏDALE DE SILICE DE 2µM DE DIAMETRE, EN MILIEU AQUEUX, LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	170
5.3.4 VARIATION DE L'ADHESION ENTRE DES FILMS DE PS ₃₆ PAA ₁₂₅ ET UNE BILLE COLLOÏDALE DE SILICE DE 2µM DE DIAMETRE, EN MILIEU AQUEUX, LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	173
5.4 ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE DE FILMS DE PS₇₂P2VP₁₁₉ SOUMIS A UN CHAMP ELECTRIQUE .	175
5.5 MODIFICATION, PAR L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE, DES INTERACTIONS ENTRE UNE POINTE D'AFM DE TAILLE COLLOÏDALE ET DES FILMS DE PS₇₂P2VP₁₁₉ EN SOLUTION AQUEUSE : CONSEQUENCES SUR L'ADHESION	177
5.5.1 INTERACTION ENTRE DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ ET UNE BILLE COLLOÏDALE DE SILICE DE 2µM DE DIAMETRE, EN MILIEU AQUEUX, LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	178
5.5.1.1 <i>σ = 0.04 chaine/nm²</i>	178
5.5.1.2 <i>σ = 0.055 chaine/nm²</i>	180
5.5.3 VARIATION DE L'ADHESION ENTRE DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ ET UNE BILLE COLLOÏDALE DE SILICE DE 2µM DE DIAMETRE, EN MILIEU AQUEUX, LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	184
5.5.4 INTERACTION ENTRE DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ ET UNE BILLE COLLOÏDALE DE SILICE DE 2µM DE DIAMETRE FONCTIONNALISEE AVEC DE L'APTES, EN MILIEU AQUEUX, LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	185
5.5.5 VARIATION DE L'ADHESION ENTRE DES FILMS DE PS ₇₂ P2VP ₁₁₉ ET UNE BILLE COLLOÏDALE DE SILICE DE 2µM DE DIAMETRE FONCTIONNALISEE AVEC DE L'APTES, EN MILIEU AQUEUX, LORS DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	187
5.6 REPONSE DE CHAINES DE HS-(P2VP)₂₄ AUTO-ASSEMBLEES A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	188

5.7 COMPARAISON DE L'EFFET DE L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR DES CHAINES GREFFEES DE PAA ET SUR DES CHAINES GREFFEES DE P2VP	189
5.8 REPOSE DE CHAINES DE (PDMAEMA₋₉₀)₂S₂ AUTO-ASSEMBLEES A L'APPLICATION D'UN CHAMP ELECTRIQUE	191
5.8.1 PH PROCHE DU PH DE TRANSITION (PH=7)	191
5.8.2 PH = 4.....	192
5.8.3 PH = 10.....	194
BIBLIOGRAPHIE	196

5.1 Réponse de chaînes de $(PAA_{47})_2S_2$ auto-assemblées à l'application d'un champ électrique

Dans cette partie nous allons mettre en évidence l'effet de l'application d'une tension électrique sur les changements de conformations de chaînes de PAA greffées sur une surface d'or. Cette étude a été effectuée à l'aide de la microbalance de quartz avec dissipation (QCM-D) pour des solutions aqueuses de différents pH. Cette étape est importante puisque notre but sera, à terme, de modifier les propriétés de surface via des changements de conformation des chaînes de polyélectrolytes lors de l'application d'un champ électrique.

Avant cette étude, il est nécessaire d'étudier le comportement de la surface d'or nue lors de l'application du champ électrique pour anticiper son éventuelle influence sur les résultats obtenus pour les molécules de PAA greffées.

5.1.1 Réponse du dispositif à l'application d'un champ électrique

La Figure 5.1 représente la variation de fréquence Δf et de dissipation ΔD pour différentes harmoniques de vibrations lors de l'application de différentes tensions entre la surface active d'or couvrant le résonateur à quartz et la solution en contact avec cette surface. Pour rappel, la variation de Δf est liée à la variation de masse à la surface (et donc à l'épaisseur du film) tandis que la variation de ΔD est davantage liée aux propriétés viscoélastiques de cette masse adsorbée à la surface.

Pour la surface d'or nue immergée dans une solution aqueuse à un pH de 4.5 et de concentration en KCl de 2mM, aucune variation de Δf et de ΔD n'est détectée pour des tensions positives allant jusqu'à 400mV, ni pour des tensions négatives allant jusqu'à -500mV. Pour une tension de 500mV, une faible variation de Δf et de ΔD est détectée. Cependant, cette réponse reste très faible.

Les études ultérieures concernant la réponse de molécules de polyélectrolytes greffées sur une surface d'or ont été effectuées, dans la plupart des cas, à des tensions comprises entre -400mV et 400mV. Pour des valeurs de tension plus élevées, les films de molécules de polyélectrolytes s'endommagent en raison de la désorption réductrice des thiolates. Nous pouvons donc en déduire que pour des molécules de polyélectrolytes greffées sur des surfaces d'or, les variations de Δf et de ΔD lors de l'application d'un champ électrique ne seront dues qu'à la présence des polyélectrolytes à la surface et à leurs changements conformationnels.

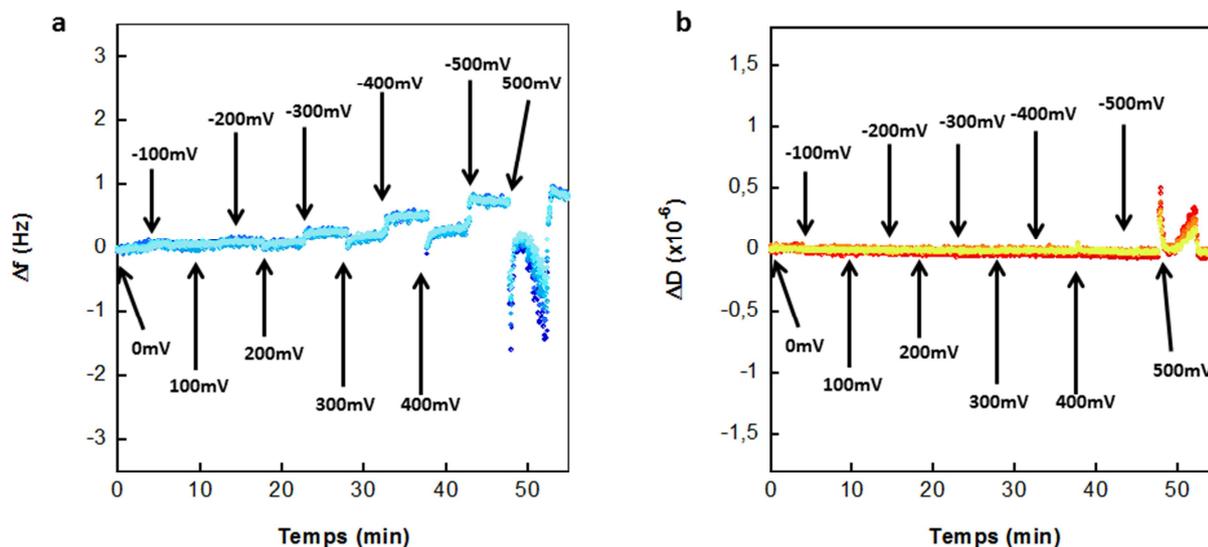


Figure 5.1 : Evolution de la fréquence de résonance (a) et de la dissipation (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de la surface d'or pure (pH=4.5 ; [KCl] = 2.10^{-3} M)

5.1.2 Réponse de molécules de $(PAA_{47})_2S_2$ greffées sur une surface d'or à la stimulation par un champ électrique

La réponse de molécules de PAA greffées sur une surface d'or, à l'application d'une tension électrique a été étudiée à une concentration en KCl de 2mM et à différents pH :

- à un pH de 4.5, pH proche de la transition entre la conformation collapsée et la conformation brosse des chaînes de PAA ;
- à un pH de 10, pour lequel les chaînes de PAA sont totalement chargées et ont une conformation brosse ;
- à un pH de 3, pour lequel les chaînes de PAA sont principalement neutres et peu hydratées.

Pour rappel, les molécules de $(PAA_{47})_2S_2$ ont été greffées via la méthode « grafting to ». Par conséquent, la densité de molécules à la surface est supposée faible.

5.1.2.1 pH proche du pH de transition (pH = 4.5)

Pour un pH de 4.5, les chaînes de PAA sont partiellement chargées (chapitre IV). Ce pH est proche du pK_a de surface correspondant à la transition entre des chaînes de PAA peu hydratées sous forme de pelotes et des chaînes de PAA hydratées en conformation de brosses. La Figure 5.2 décrit l'évolution de Δf et de ΔD lors de l'application de tensions comprises entre -400mV et 400mV. On observe une réponse complexe de Δf et de ΔD en fonction de la magnitude et de la polarité de la tension appliquée.

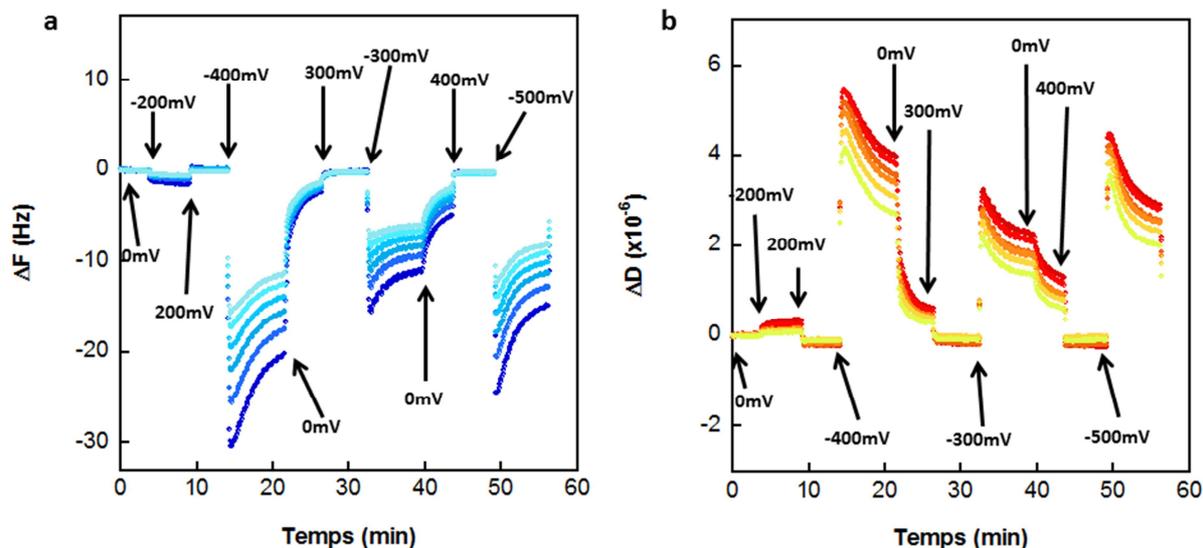


Figure 5.2 : Evolution de la fréquence de résonance (a) et de la dissipation (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de molécules de PAA greffées sur une surface d'or (pH=4,5 ; [KCl] = $2.10^{-3}M$)

Pour des tensions négatives, une rapide diminution de Δf et augmentation de ΔD sont détectées dès que la tension est appliquée. Plus la tension est élevée dans les valeurs négatives et plus cette diminution de Δf et augmentation de ΔD sont importantes. A partir de -400mV, l'effet de la tension sur Δf et sur ΔD semble se stabiliser. A partir d'une tension de -300mV, on peut aussi remarquer qu'après cette réponse instantanée, une relaxation plus lente du système, avec une ré-augmentation de Δf et une re-diminution de ΔD , apparaît. Plus la tension négative est élevée, plus cette relaxation est importante. Ces ré-augmentations de Δf et re-diminutions de ΔD se terminent par un plateau dont les valeurs de Δf restent inférieures aux valeurs initiales (sans tension) et les valeurs de ΔD restent supérieures aux valeurs initiales. Le système ne relaxe donc pas complètement.

Ces résultats se rapprochent des résultats obtenus dans les travaux de Borisov et de ses collaborateurs pour des chaînes de PAA greffées immergées dans une solution aqueuse à un pH de 8 et soumises à un champ électrique [1]. Pour ce pH, les chaînes de PAA sont majoritairement chargées et solvatées. Lors de l'application de tensions négatives, ils ont aussi mis en évidence l'existence de ces 2 régions dans l'évolution de Δf et de ΔD . Comme dans notre cas, ils ont montré que cette relaxation apparaît à partir d'un seuil de tension (négative) et est plus importante avec l'augmentation de la tension dans les valeurs négatives.

La diminution instantanée de Δf ainsi que l'augmentation instantanée de ΔD traduisent une modification de la conformation des chaînes de PAA greffées. L'application d'une tension négative provoquerait un étirement des chaînes de PAA dans la solution, ces dernières transitant d'une conformation de pelote peu hydratée à une conformation de brosse bien hydratée. A partir de -400mV, ces chaînes semblent être complètement étirées car l'application d'une tension de -500mV ne permet pas d'étirer encore plus la chaîne.

Cet étirement des chaînes de polyelectrolytes est prédit par la théorie lorsque la charge à la surface est de même signe que les charges des chaînes de polyelectrolytes [2, 3, 4, 5] (partie 1.4.2.1). Cela est dû à la migration des contre-ions à la surface pour compenser la charge de cette dernière, ce qui va provoquer la diminution de l'écrantage des

interactions électrostatiques au sein des chaînes et donc augmenter la solvataion de celles-ci (Figure 5.3).

La relaxation des chaînes n'est, quant à elle, pas prédit par la théorie. Borisov et ses collaborateurs ont émis l'hypothèse que cela serait due à une réorganisation des contre-ions au sein des brosses de PAA [1].

Pour l'application de tensions positives, les valeurs de Δf et de ΔD reviennent immédiatement à leurs valeurs initiales, ce qui suggère que les chaînes de PAA retrouvent donc leur conformation initiale, c'est-à-dire qu'elles se déshydratent. Dans ce cas aucune relaxation n'est observée. Ces résultats diffèrent légèrement de ceux obtenus dans les travaux de Borisov et de ses collaborateurs qui observent une augmentation de Δf et une diminution de ΔD par rapport à leurs valeurs initiales lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué [1]. Cela peut s'expliquer par la différence de pH entre notre étude et la leur. A un pH de 8, les chaînes de PAA sont principalement solvatées tandis que dans notre cas, pour un pH de 4.5, les chaînes sont initialement peu solvatées. Dans leur cas, il est donc plus probable de réussir à faire s'effondrer quelques chaînes de PAA pour compenser les charges positives à la surface alors que dans notre cas, les chaînes sont, en l'absence de champ électrique, déjà principalement neutres et peu étirées.

Le retour à l'état initial des valeurs de Δf lors de l'application d'une tension positive peut donc s'interpréter comme un retour à l'état initial des chaînes de PAA sous forme de pelote peu hydratée.

En résumé, l'inversion du signe de la tension appliquée permettrait de modifier réversiblement la conformation des chaînes de PAA entre un état de pelote peu hydratée à un état de brosse hydratée lorsqu'on se situe à un pH proche du pK_a de la surface.

Si ces changements de conformation sont réversibles, une légère hystérèse est néanmoins présente. En effet, on peut observer qu'un passage par une tension nulle ne permet pas de revenir exactement aux valeurs initiales de Δf et de ΔD . Il faut appliquer une tension de signe positif pour faire revenir les valeurs de Δf et de ΔD à leurs valeurs initiales (Figure 5.2). On en déduit qu'il faut appliquer une tension positive pour forcer les chaînes de PAA à revenir à leur état initial. Cela semble indiquer qu'il existe une barrière énergétique pour le processus de neutralisation des chaînes, qui impose une limitation cinétique à la transition brosse-pelote peu hydratée.

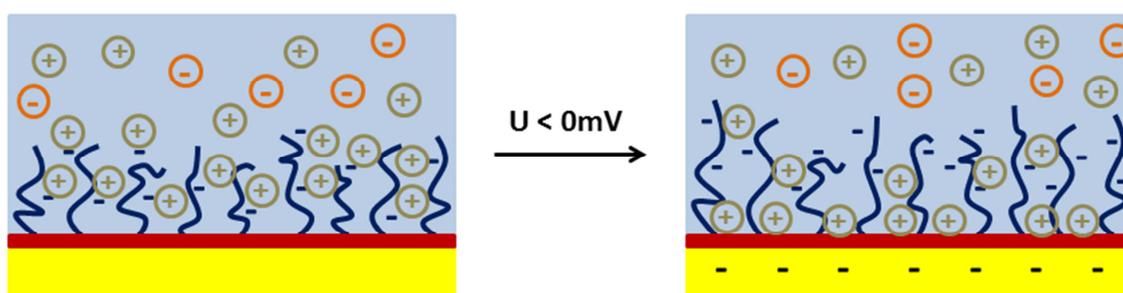


Figure 5.3 : Représentation de l'effet de l'application d'une tension négative sur la distribution des contre-ions et sur la solvataion des chaînes de PAA. Les signes + entourés (vert) représentent les protons et les ions K^+ . Les signes - entourés (rouge) représentent les ions Cl^- . Les signes - en bleu représentent les charges des chaînes.

5.1.2.2 pH=10

La même étude a été réalisée pour un pH de la solution égal à 10 et pour la même surface. La concentration en KCl en solution est toujours égale à 2mM. Pour cette valeur du pH, les chaînes de PAA sont principalement chargées négativement et solvatées. La Figure 5.4 présente l'évolution de Δf et de ΔD pour différentes tensions appliquées. La courbe représentant l'évolution de Δf dérive légèrement, mais cela n'empêche pas l'interprétation des résultats.

Pour l'application de tensions négatives, on observe toujours une diminution immédiate de Δf et une augmentation immédiate de ΔD correspondant à un étirement des chaînes en solution. Cependant, la réponse est bien plus faible que pour un pH de 4.5, proche de la transition pelote peu hydratée/brosse du PAA. De plus, dans ce cas, aucune relaxation n'est observée. Cette absence de relaxation peut être expliquée par le fait que les variations de Δf et de ΔD sont très faibles, ce qui implique que la modification de conformation des chaînes de PAA est faible.

En accord avec les travaux de Borisov et de ses collaborateurs, une tension positive permet d'attirer quelques chaînes à la surface puisque les valeurs de Δf augmentent immédiatement à des valeurs supérieures aux valeurs initiales (sans tension) lorsqu'une tension positive est appliquée. Les valeurs de ΔD reviennent quant à elles à leurs valeurs initiales. Aucune relaxation n'est observée dans ce cas.

Contrairement au cas où le pH était proche du pK_a de la surface de PAA, lorsque le pH est égal à 10, la réponse des chaînes de PAA à la variation de la tension est plus faible. Notre hypothèse est que dans le cas d'un pH de 10 où, initialement, les chaînes de PAA ont une conformation de brosse, la variation de la tension permet de changer réversiblement l'extension de ces brosses de PAA. La réponse des chaînes de PAA est donc plus faible qu'à un pH de 4.5 pour lequel les chaînes passeraient réversiblement de la conformation de pelote peu hydratée à la conformation de brosse avec la variation de la tension.

Comme dans le cas précédent, on peut remarquer que même si le comportement des chaînes de PAA est réversible avec le changement du signe de la tension, une hystérèse est présente. Cette hystérèse est même plus importante que dans le cas où le pH est proche du pK_a puisque pour une tension nulle, aucune modification de Δf et de ΔD n'est mesurée.

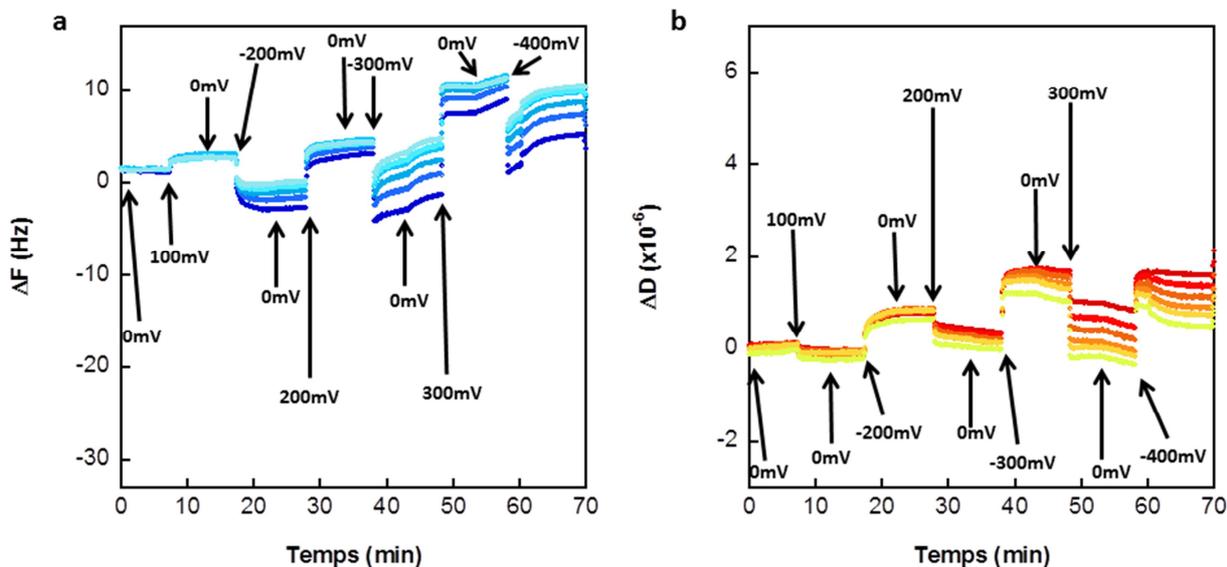


Figure 5.4 : Evolution de la résonance de vibration (a) et de la dissipation (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de molécules de PAA greffées sur une surface d'or (pH=10 ; [KCl] = 2.10^{-3} M)

5.1.2.3 pH=3

Pour un pH égal à 3, les chaînes de PAA sont principalement neutres et auraient une conformation de pelote peu hydratée à la surface en l'absence de champ électrique. La Figure 5.5 présente l'évolution des valeurs de Δf et de ΔD pour différentes tensions appliquées. Le signal de Δf dérive légèrement mais reste interprétable.

On peut tout d'abord remarquer que pour des chaînes de PAA non chargées, le système est très peu sensible à l'application de tensions électriques. En effet, les valeurs de Δf varient peu et aucune variation de ΔD n'est détectée. On remarque qu'une faible augmentation de Δf est mesurée lors de l'application de tensions négatives et que lorsque la tension redevient nulle, Δf diminue légèrement. L'application de tensions positives ne semble avoir en revanche aucun effet sur les chaînes de PAA greffées. Dans leurs travaux, Borisov et ses collaborateurs ont rapporté que pour un pH égal à 3.3, ils observaient le même comportement que pour un pH de 8 mais avec une réponse beaucoup plus faible des chaînes à l'application du champ électrique [1]. Dans notre cas on observe le contraire puisque Δf augmente légèrement lors de l'application d'une tension négative. Nous supposons que les chaînes de PAA sont totalement neutres et sous forme de pelote à un pH de 3. La variation de Δf pourrait être due à une réorientation des dipôles au sein des chaînes de PAA lors de l'application de la tension. Il pourrait également être lié à la réponse du substrat d'or signalé sur la Figure 5.1.

Une autre possibilité est que cette faible variation de Δf pourrait être liée à une variation de pH local induite par l'application de la tension [5]. L'application d'une tension négative va en effet attirer les protons et les ions K^+ à la surface. Sachant que pour un pH de 3, la concentration en protons est du même ordre de grandeur que celle en ions K^+ (2mM), les protons vont donc aussi être présents en quantité non négligeable à la surface entraînant une diminution du pH local. Ceci aurait pour effet de déshydrater légèrement les chaînes de PAA lors de l'application de tensions négatives. Cet effet serait très faible, puisqu'aucune modification de ΔD n'est observée : cela laisse penser que la conformation des chaînes de PAA n'est sensiblement pas modifiée.

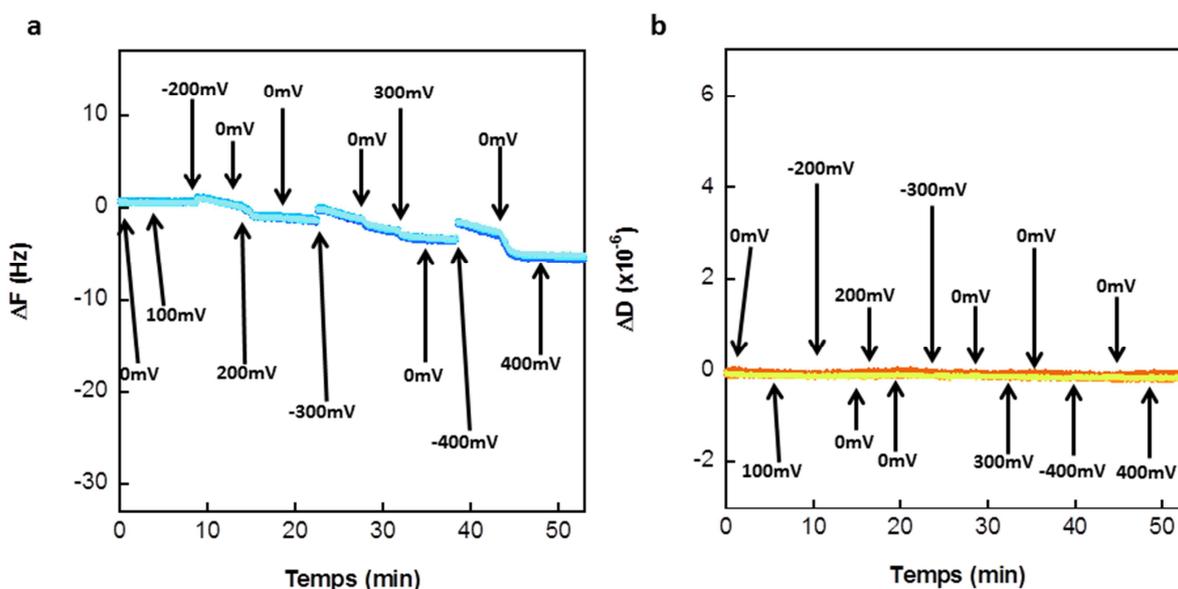


Figure 5.5 : Evolution de la fréquence de résonance (a) et de la dissipation (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de molécules de PAA greffées sur une surface d'or (pH=3 ; [KCl] = $2.10^{-3}M$)

Pour résumer, les chaînes de PAA greffées sont plus sensibles à l'application d'un champ électrique pour un pH de la solution proche du pK_a du polymère. L'application du champ électrique permet alors de modifier réversiblement la conformation des chaînes d'une conformation de pelote à une conformation de brosse. Pour un pH basique, l'effet du champ est plus faible et correspondrait à un changement réversible de conformation de type brosse/brosse étendue. Enfin pour un pH acide, les chaînes de PAA ne sont presque pas stimulées par le champ électrique et ne modifient pas sensiblement leur conformation.

Maintenant que le comportement des chaînes de PAA a été étudié pour différents pH, la modification des propriétés de mouillage et d'adhésion de films de $PS_{36}PAA_{125}$ via l'application d'un champ électrique va être étudiée.

5.2 Etude des propriétés de mouillage de films de $PS_{36}PAA_{125}$ soumis à un champ électrique

Avant l'étude de l'effet de l'application d'un champ électrique sur les propriétés de mouillages de films de $PS_{36}PAA_{125}$, il est important d'étudier l'effet du champ électrique sur les propriétés de mouillage du film de PS, couche qui sert de diélectrique dans notre système (partie 2.2.5.3).

5.2.1 Effet du champ électrique sur les propriétés de mouillage d'un film de PS

Les propriétés de mouillage du film de PS ont été étudiées en utilisant la méthode de l'angle de contact en mode dynamique. Pour cela une goutte d'eau de pH égal à 4 et de concentration en KCl égale à 2mM est déposée sur le film de PS. Deux angles sont

mesurés dans l'air humide saturé : l'angle de recul et l'angle à l'avancé. La différence entre ces 2 angles correspond à l'hystérèse de l'angle de contact (voir partie 2.3.5).

La Figure 5.6a expose les résultats obtenus lors de l'application de tensions électriques comprises entre -800mV et 800mV entre la goutte d'eau et l'électrode d'or. Aucune modification des angles de contact n'est observée. L'hystérèse de l'angle de contact est d'environ 15°, ce qui paraît un peu élevé pour un film de PS de très faible rugosité et supposé sans contamination.

L'absence de variation de l'angle de contact pour ces valeurs de tensions appliquées est en accord avec les angles de contact calculés via l'équation de Young-Lippmann (équation 2.34 rappelée sur la Figure 5.6b) pour des tensions comprises entre -1V et 1V et représentés sur la Figure 5.6a par les traits discontinus. Pour un film de PS de 50nm d'épaisseur, il faudrait appliquer des tensions supérieures à 3V ou inférieures à -3V pour commencer à détecter des modifications de l'angle de contact avec notre dispositif expérimental (Figure 5.6b).

Notre but en greffant des polyélectrolytes faibles sur le film de PS serait de pouvoir modifier les angles de contact à de faibles valeurs de tensions appliquées (entre -1V et 1V). Notre hypothèse est que la modification de conformation des chaînes de polyélectrolytes en réponse à l'application de faibles tensions électriques (comme montré dans la partie précédente) puisse permettre la modification des angles de contact des surfaces sur lesquelles sont greffées ces polyélectrolytes. On suppose pour cela que la modification de la conformation des polyélectrolytes greffés à la surface modifierait l'énergie interfaciale γ_{SL} entre le liquide et la surface solide entraînant une modification de l'angle de contact à l'équilibre θ_E (équation 2.25).

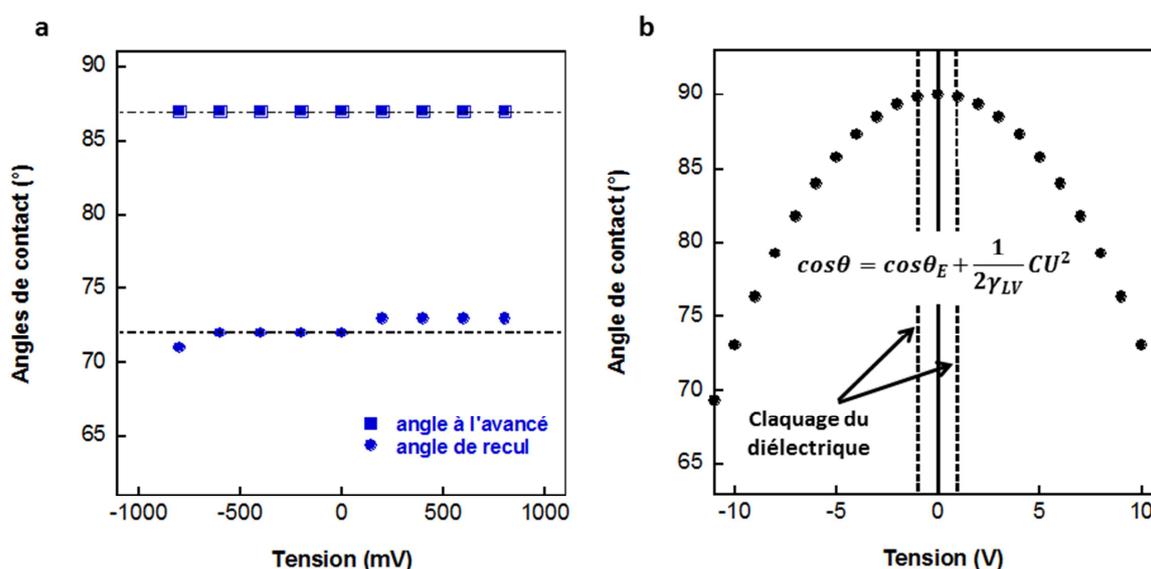


Figure 5.6 : (a) Mesure expérimentale des angles de contact d'un film de PS de 50nm mouillé par une goutte d'eau (pH 4 ; [KCl] = 2mM) lors de l'application d'une tension électrique et (b) variation d'angle de contact calculée pour un film de PS de 50nm à partir de l'équation de Young-Lippmann (énoncée sur la Figure)

5.2.2 Effet du champ électrique sur les propriétés de mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅

Plusieurs paramètres peuvent influencer les propriétés de mouillage des surfaces de polyélectrolytes greffés. Comme cela a été montré dans le chapitre IV, le pH de la goutte

d'eau ainsi que sa concentration en sel vont avoir une influence sur la conformation initiale des chaînes de PAA et donc sur le mouillage de la surface par la goutte avant l'application d'un champ électrique. Aussi, la densité de chaînes de polyélectrolytes à la surface est un facteur important. Tout d'abord, plus la densité en PAA est importante, plus la surface devient hydrophile (Figure 4.9, chapitre IV). Nous avons aussi expliqué dans le chapitre I que la réponse des chaînes à l'application d'un champ électrique va varier en fonction de la densité de greffage des polyélectrolytes à la surface : plus la densité de greffage est élevée, plus il est nécessaire d'appliquer des tensions élevées pour modifier les conformations des chaînes. Nous allons donc étudier l'influence de ces paramètres sur le mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ lors de l'application d'un champ électrique.

5.2.2.1 Influence de la présence de sel dans la goutte sur la modification du mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ soumis à un champ électrique

Pour cette étude, la densité de chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ à la surface est fixée à 0.05 chaînes/nm² (transfert effectué à $\pi = 0.2$ mN/m). La Figure 5.7a rapporte les résultats des angles de contact obtenus lors de l'application d'un champ électrique dans le cas d'une goutte d'eau possédant un pH de 4 et une concentration en KCl de 2mM. Dans ces conditions, les chaînes sont principalement sous forme de pelote car elles sont peu chargées (Figure 4.2 du chapitre IV).

On peut remarquer que pour l'application de tensions négatives entre la surface et la goutte d'eau, les angles de contact de recul et à l'avancé diminuent progressivement avec l'augmentation de la tension. Plusieurs cycles de gonflement/dégonflement de la goutte pour chaque valeur de tension ont été effectués. La stabilité des valeurs des angles de recul et des angles à l'avancé pour chaque cycle prouve que cette modification des valeurs d'angles de contact n'est pas due à une désorption des molécules. De plus si cette modification des angles de contact avait été due à une désorption des molécules, on aurait obtenu une augmentation des angles de contact sachant qu'on aurait exposé une plus grande surface du film de PS hydrophobe à l'interface.

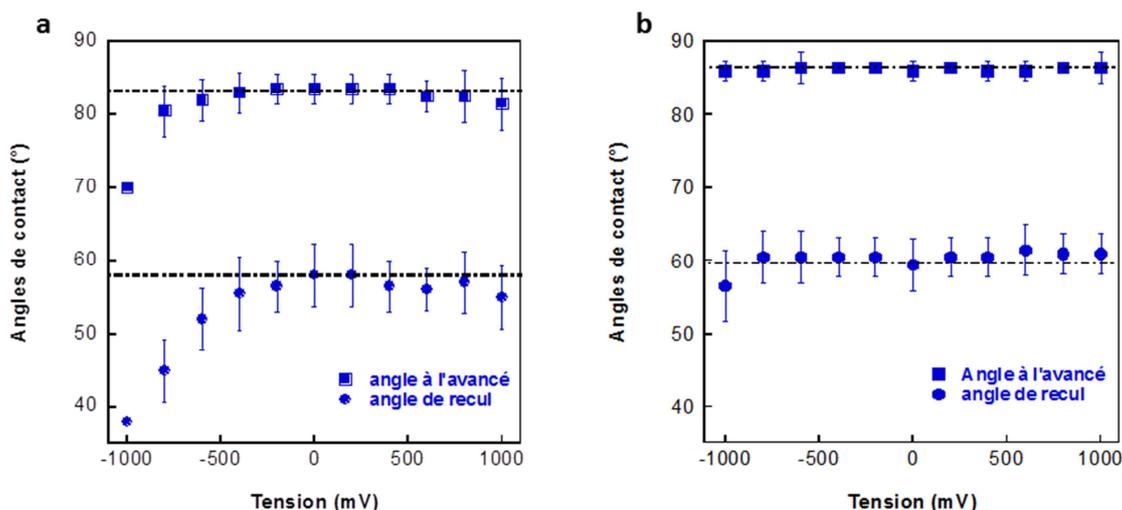


Figure 5.7 : Mesure des angles de contact à l'avancé et de recul pour des films de PS₃₆PAA₁₂₅ soumis à l'application d'un champ électrique entre la surface et la goutte d'eau possédant une concentration de 2mM en KCl (a) et non salée (b)

Cet effet est réversible : lorsqu'une tension positive est appliquée, les angles de contact reviennent aux mêmes valeurs qu'en l'absence de champ électrique.

Comme montré sur la Figure 5.7a par les lignes noires discontinues, aucun changement pour ces valeurs de tensions n'est prédit par l'équation de Young-Lippmann. De plus, l'évolution des angles de contact avec la variation de tension est différente suivant le signe de la tension contrairement à ce qui est prédit par l'équation de Young-Lippmann. Ces résultats confortent notre hypothèse qui consiste à affirmer que l'application de faibles tensions permettrait de modifier la conformation des chaînes de PAA à l'interface, ce qui modifierait l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide, provoquant une modification des propriétés de mouillage [6].

Comme cela a été montré avec les résultats de la QCM (Figure 5.2) l'application d'un champ électrique permet de passer réversiblement de la conformation de pelote peu hydratée à la conformation brosse suivant le signe de la tension appliquée. Ce changement de conformation permettrait de modifier réversiblement les propriétés de mouillage.

Ce résultat est très intéressant pour le développement de futures applications. L'inconvénient ici est la grande hystérèse de l'angle de contact qui serait une limitation pour de possibles applications. Cette hystérèse est probablement due à plusieurs facteurs comme la différence de morphologie entre les chaînes de $PS_{36}PAA_{125}$ solvatées à l'intérieur de la goutte et celle des chaînes à sec à l'extérieur de la goutte (Figure 5.8). La différence d'affinité pour l'eau entre le PAA et le PS peut aussi être une cause de cette forte hystérèse. Néanmoins, comme de faibles tensions suffisent à modifier les propriétés de mouillage, on peut penser qu'il serait possible de se débarrasser de la couche de diélectrique en polystyrène hydrophobe, ce qui pourrait diminuer cette hystérèse. Aussi, on pourrait travailler avec des surfaces totalement immergées en solution aqueuse et mesurer les propriétés de mouillage pour une goutte d'huile posée sur la surface. Les résultats de ces expériences seront présentés dans la suite de ce chapitre.

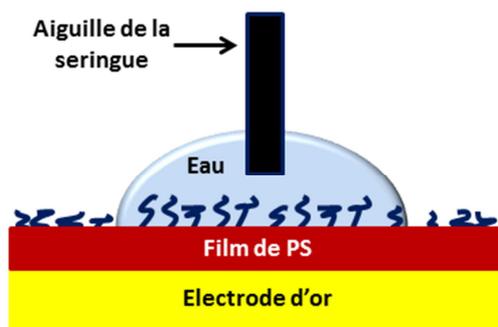


Figure 5.8 : Différence de conformation des chaînes de PAA à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte d'eau

Un résultat qui pourrait paraître plus surprenant est que, lorsque la goutte d'eau ne possède pas de sel, l'effet du champ électrique sur les propriétés de mouillage est fortement diminué, voire inexistant (Figure 5.7b). Pour comprendre ce résultat il faut évoquer l'effet de la concentration en sel sur le degré d'ionisation α des chaînes de polyélectrolytes faibles. Il a été montré théoriquement et mesuré expérimentalement que pour des polyélectrolytes faibles, le degré d'ionisation α diminue avec la diminution de la concentration en sel pour de faibles concentrations en sel [5, 7]. De plus, les résultats de

QCM de la Figure 4.1 montrent aussi qu'en l'absence de sel, les chaînes de PAA sont peu solvatées à cause du faible degré d'ionisation α . Ainsi, en l'absence de sel, le caractère électro-sensible des chaînes de PAA est fortement entravé et l'effet du champ électrique appliqué est donc plus faible [6].

5.2.2.2 Influence du pH de la goutte sur la modification du mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ soumis à un champ électrique

L'évolution des propriétés de mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ lors de l'application d'une tension électrique a aussi été étudiée en faisant varier le pH de la goutte d'eau. Deux pH différents ont été utilisés pour cette étude : un pH de 4 pour lequel les chaînes de PAA sont principalement sous forme de pelote et un pH de 10 pour lequel les chaînes de PAA sont étirées sous forme de brosses dans la solution (schémas Figure 5.9). L'évolution de la variation de l'angle de contact de recul en fonction de la valeur de la tension appliquée a été mesurée dans les 2 cas (Figure 5.9). La concentration en sel dans la goutte d'eau est de 2mM.

Pour les deux pH différents, l'évolution de l'angle de recul en fonction de la tension appliquée est similaire. Cependant, dans le cas d'un pH de la goutte égal à 4, la variation de l'angle de contact de recul entre les valeurs positives et les valeurs négatives de tensions est plus grande. On peut noter que pour l'application d'une tension de -1V, la valeur de l'angle de contact de recul devient identique pour les deux pH.

Plusieurs arguments permettent d'expliquer cette observation. Dans le cas d'un pH égal à 10, les chaînes sont initialement hydratées en solution et possèdent une conformation de brosse. La surface est donc plus hydrophile (chapitre IV). Aussi, dans le cas d'un pH égal à 4, on a montré précédemment que l'on s'attend à un changement de conformation de type pelote/brosse avec la variation de la tension, ce qui est un changement plus important qu'une transition brosse/brosse étirée pour un pH égal à 10.

Pour des valeurs de tensions positives, on aurait pu s'attendre à une augmentation de l'angle de contact, par rapport à l'angle de contact en l'absence de champ. Nous pensons que ce phénomène pourrait se produire (les résultats de QCM, Figure 5.4, montrent qu'une partie des chaînes collapsent pour des valeurs positives de tensions à un pH de 10), mais que les tensions appliquées ne sont pas assez élevées pour déclencher ce changement.

Il semblerait donc, comme c'était le cas avec les résultats de QCM, qu'il est préférable de se placer à un pH proche du pH de transition pelote/brosse des chaînes pour avoir une plus grande variation des propriétés de mouillage avec la modification de la valeur de la tension appliquée.

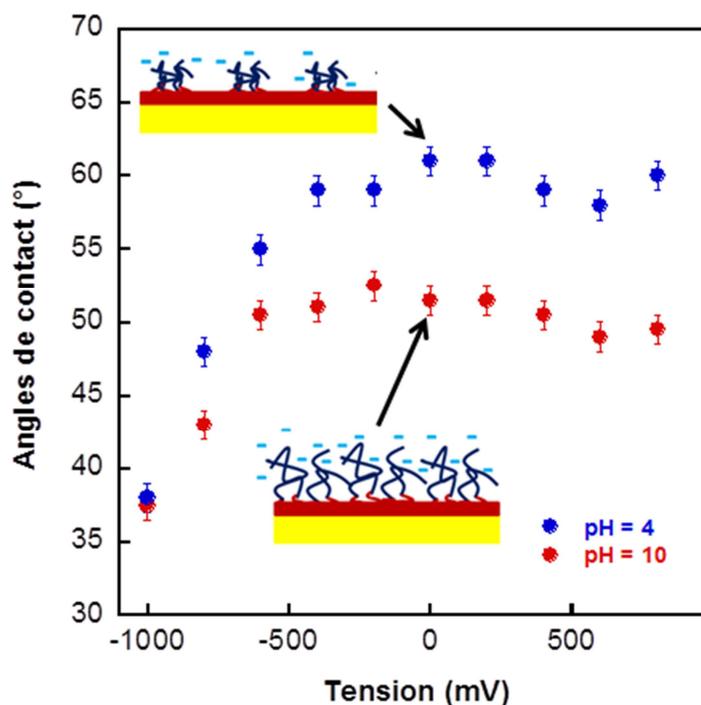


Figure 5.9 : Evolution de l'angle de contact de recul de films de PS₃₆PAA₁₂₅ lors de l'application d'un champ électrique pour un pH de goutte égal à 4 et 10 [6]

5.2.2.3 Influence de la densité de polyélectrolytes sur la modification du mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ soumis à un champ électrique

De nombreux travaux théoriques ont montré l'importance de la densité de greffage de chaînes de polyélectrolytes sur la réponse de ces dernières à l'application d'un champ électrique [2, 8, 9]. Il a été montré que plus la densité de greffage est élevée, plus la tension appliquée doit être élevée pour pouvoir modifier significativement la conformation des chaînes de polyélectrolytes (chapitre I).

Dans le but de modifier les propriétés de mouillage de surfaces de polymères, un compromis doit être trouvé. En effet, on peut supposer que la densité de greffage de chaînes de polyélectrolytes doit être assez importante pour entraîner une modification des propriétés de mouillage lorsque ces dernières sont stimulées, mais elle doit aussi ne pas être trop grande pour que les chaînes puissent modifier leur conformation sous l'effet de la tension électrique appliquée.

Dans cette partie, nous avons étudié des surfaces pour lesquelles les molécules de PS₃₆PAA₁₂₅ ont des densités de greffage de 0.05 chaînes/nm², 0.058 chaînes/nm² et 0.07 chaînes/nm² (transferts effectués à 0.2mN/m, 0.5mN/m et 1mN/m). Les résultats sont présentés Figure 5.10. Dans chaque cas, le pH de la goutte est égal à 4 et la concentration en KCl est de 2mM.

On remarque que dans les 3 cas, les films de polyélectrolytes sont sensibles à la variation de la tension électrique appliquée. L'évolution des propriétés de mouillage est identique à celle vu précédemment : pour des tensions négatives, les angles de contact diminuent progressivement du fait de la transition pelote/brosse des chaînes, ce qui rend la surface plus hydrophile. Pour des tensions positives, le retour des chaînes à la conformation de

pelote permet un retour des angles de contacts aux valeurs initiales, lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué.

Quelques différences peuvent toutefois être détectées. La première est que la surface la plus dense possède des angles de contact plus faibles en l'absence de champ électrique appliqué (Figure 5.10c). Ceci s'explique par la présence plus importante de chaînes de PAA hydrophiles à la surface. La seconde, plus importante, est que la réponse de la surface à l'application du champ électrique semble être légèrement retardée pour la surface la plus dense (Figure 5.10d). En effet, pour les 2 surfaces les moins denses, la diminution des angles de contact (augmentation de $\gamma_{LV}\cos(\theta)$) commence légèrement à -400mV alors que pour la surface la plus dense, cette diminution commence plutôt à -600mV. Cela confirmerait que plus la densité en polyélectrolytes augmente à l'interface, plus les tensions doivent être élevées pour modifier la conformation des chaînes [2, 3, 9, 8].

Enfin, lorsque la densité de polyélectrolytes à l'interface augmente, il semblerait qu'il soit possible d'atteindre des valeurs plus faibles d'angles de contact (25° pour l'angle de recul et 45° pour l'angle à l'avancé). Ceci peut s'expliquer par le fait que les chaînes gonflées de PAA recouvriraient presque totalement le film de PS hydrophobe pour les tensions négatives.

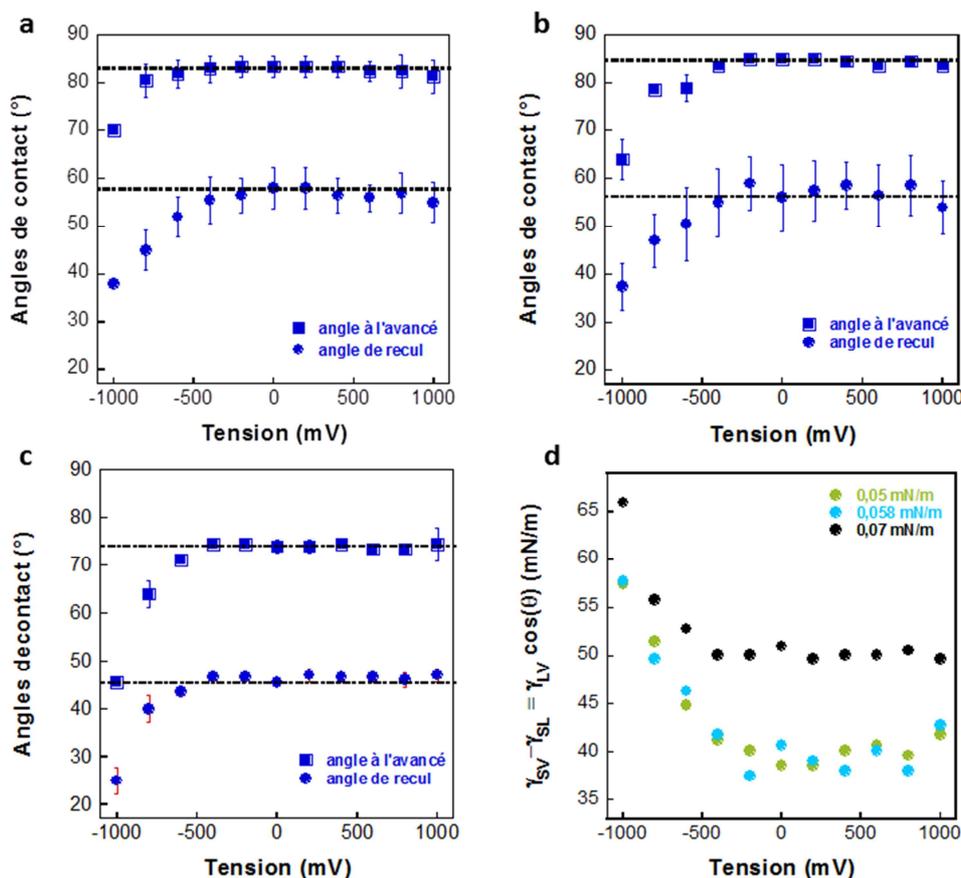


Figure 5.10 : Evolution des angles de contact de films de PS₃₆PAA₁₂₅ lors de l'application d'un champ électrique pour des densités égales à 0.05 chaînes/nm² (a), 0.058 chaînes/nm² (b), 0.07 chaînes/nm² (c) et (d) évolution de $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}\cos(\theta)$ pour l'angle de contact de recul en fonction de la tension appliquée pour les différentes densités de greffage des chaînes de PAA

Les surfaces étudiées ici ont des densités de greffage proches de la transition champignon/brosse (voir chapitre III). Des études de surfaces plus denses n'ont pas été

effectuées car plus il y a de chaînes de PAA à l'interface, plus les angles de contact sont faibles (en l'absence de champ électrique), ainsi, la modification du mouillage avec l'application d'un champ électrique risque d'être plus faible. De plus, il faudrait appliquer des tensions de plus en plus grandes pour modifier les propriétés de mouillage. Dans chacun des cas précédents, l'hystérèse de l'angle de contact est élevée, ce qui, comme il a déjà été énoncé, peut poser des problèmes pour la mise en place de futures applications. En fait, lorsque l'angle de contact de ces surfaces est mesuré en mode statique, aucune variation des propriétés de mouillage n'est détectée lors de l'application d'un champ électrique. Si lors de la modification de la tension, la variation d'angle de contact, en mode statique, était inférieure à l'hystérèse de l'angle de contact (obtenue en mode dynamique à de faibles vitesses), alors on ne verrait pas de variation de cet angle de contact. Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous croyons que la différence de conformation entre les chaînes situées dans la goutte et celles situées à l'extérieur de la goutte a un rôle important dans cette hystérèse.

Nous avons donc décidé de réaliser quelques expériences en immergeant totalement la surface dans de l'eau et en mesurant les angles de contact d'une goutte d'huile déposée à la surface dans le but de diminuer l'hystérèse de l'angle de contact.

5.2.2.4 Effet du champ électrique sur les propriétés de mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅ totalement immergés en milieu liquide

5.2.2.4.1 Angles de contact en mode dynamique

Le système étudié dans cette partie est illustré sur la Figure 5.11. Le pH de l'eau est égal à 4.5 et la concentration en sel est de 2mM. La densité de molécules à l'interface est de 0.05 chaîne/nm² (transfert à $\pi = 0.2\text{mN/m}$). La Figure 5.11 présente aussi les résultats des angles de contact en fonction de la tension appliquée. Dans cette configuration, les polyélectrolytes stimulés sont à l'extérieur de la goutte, au niveau de l'interface solide/eau.

On remarque qu'en l'absence de champ électrique, les angles de contact sont faibles, proches de 20°, ce qui signifie que la surface est plutôt hydrophobe (les angles mesurés sont les angles de contact dans la goutte d'huile). A ce pH, les chaînes de PAA sont principalement sous forme de pelote et la densité de PAA étant faible à la surface, c'est le film de PS hydrophobe qui est principalement exposé. L'hystérèse est beaucoup plus faible que dans le système précédent.

Pour rappel, les tensions sont appliquées dans l'ordre suivant : 400mV ; -400mV ; 600mV ; -600mV ; 800mV ; -800mV ; 1V et -1V.

Pour des faibles tensions appliquées, les angles de contact ne varient pas. Pour un seuil de tension de -800mV, une forte augmentation des angles de contact se produit. Cette augmentation serait due au gonflement des chaînes de PAA à l'extérieur de la goutte et de leur passage de la conformation de pelote à la conformation de brosse (Figure 5.11b). La surface devient alors plus hydrophile.

Contrairement à l'expérience effectuée dans l'air, cet effet n'est pas réversible, puisque pour une tension de 1V, on ne revient pas aux angles de contacts initiaux (points rouges sur la Figure 5.11a). Notre hypothèse est qu'il serait difficile de drainer la couche d'eau, en bordure de goutte (entre les traits en pointillés Figure 5.11b), malgré le fait qu'on soit

en mode dynamique. Cette hypothèse s'appuie sur des travaux précédents qui ont montré qu'un film fin d'huile était toujours présent (même si instable) entre une goutte d'eau et le substrat lors d'expériences d'électromouillage en mode dynamique [10].

Peut-être qu'un plus grand nombre de cycles de gonflement/dégonflement de la goutte aurait permis, à terme, de revenir aux valeurs initiales des angles de contact.

Pour une tension de -1V, la surface devient encore plus hydrophile. On observe aussi une augmentation de l'hystérèse de l'angle de contact lorsque les angles de contacts augmentent pour des tensions négatives. Cependant, la variation des angles $\Delta\theta_{ele}$ induite par le champ appliqué étant plus importante que l'hystérèse ($\Delta\theta$), ces résultats laissent supposer qu'il est possible de modifier les propriétés de mouillage de la surface en mode statique, ce qui serait beaucoup plus utile dans l'optique du développement de futures applications.

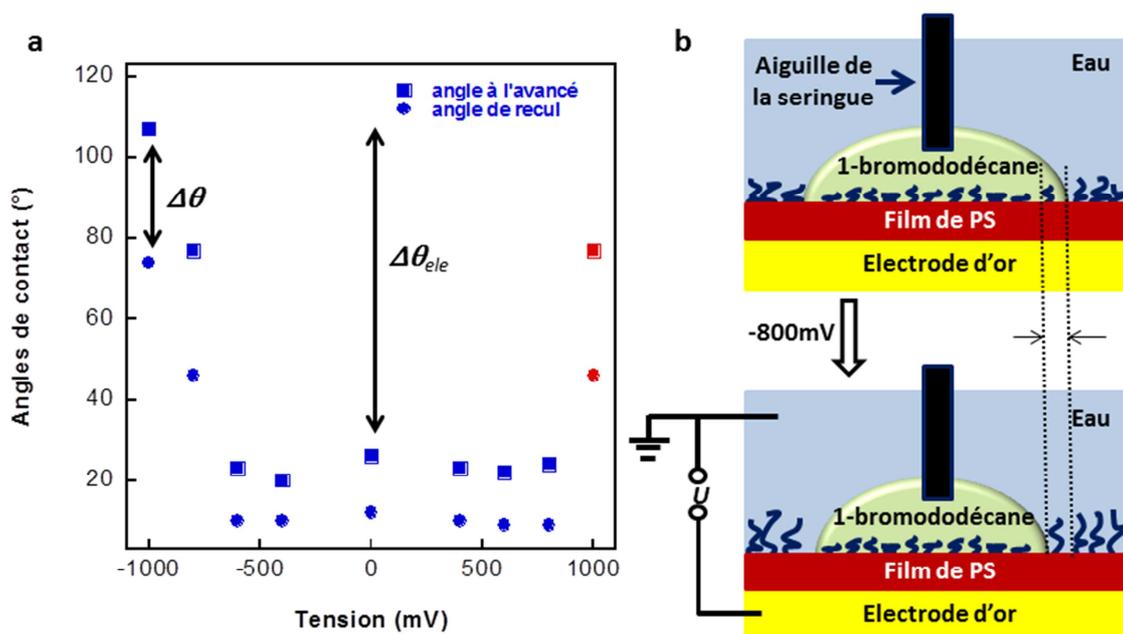


Figure 5.11 : (a) Evolution des angles de contact d'une goutte de 1-bromododécane sur une surface de $PS_{36}PAA_{125}$ lors de l'application d'un champ électrique ($\sigma= 0.05$ chaîne/ nm^2 ; $pH=4.5$; $[KCl]=2mM$) et (b) schéma du changement de conformation des chaînes de PAA avec la variation de la tension électrique

5.2.2.4.2 Angles de contact en mode statique

Dans cette étude, la goutte de 1-bromododécane est déposée à la surface, elle-même immergée dans l'eau, et l'angle de contact est mesuré pour différentes tensions appliquées (schéma (a) de la Figure 5.12). Le pH de l'eau est toujours égal à 4.5, la concentration en KCl est de 2mM et la densité de greffage est de 0.05 chaîne/ nm^2 . Comme pour le mode dynamique, aucun changement d'angle de contact n'est détecté pour des faibles tensions positives ou négatives (Figure 5.12b). Cet angle est alors égal à environ 15° , valeur qui est comprise entre celle de l'angle de recul et celle de l'angle à l'avancé pour les faibles tensions en mode dynamique.

En revanche, l'angle de contact commence à augmenter à partir d'une tension de -800mV et est égal à environ 80° pour une tension de -1V (Figure 5.12c). Cette valeur d'angle de

contact est bien comprise entre les valeurs de l'angle de recul et celles de l'angle à l'avancé obtenues pour cette tension dans le mode dynamique.

Là encore, ce phénomène n'est pas réversible lors de l'application de tensions positives pour les raisons évoquées précédemment.

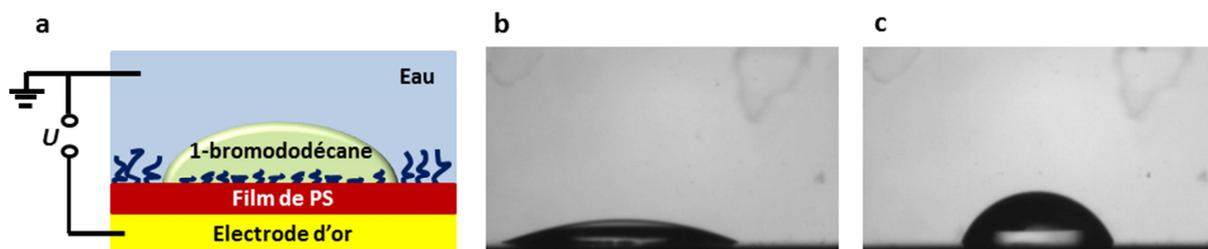


Figure 5.12 : (a) Schéma du système étudié en mode statique ; (b) mouillage du film de PS₃₆PAA₁₂₅ par la goutte de 1-bromododécane pour de faibles tensions et (c) pour une tension de -1V.

Pour résumer, les angles de contact, en mode dynamique, pour une goutte d'eau déposée sur de films de PS₃₆PAA₁₂₅ peuvent être modifiés via l'application d'une tension électrique. La densité de PAA à la surface, le pH et la concentration en sel dans la goutte vont avoir un effet sur la variation des angles de contact lors de l'application du champ électrique. Cependant, du fait de la trop grande hystérèse de l'angle de contact, aucune variation de l'angle de contact n'est mesurée en mode statique.

Nous avons alors décidé d'immerger totalement la surface dans la solution aqueuse et de mesurer les angles de contact en mode dynamique, pour une goutte de 1-bromododécane déposée à la surface, lors de l'application de la tension électrique. Nous avons montré que la surface était toujours sensible à la variation de la tension et que cette variation étant bien plus grande que l'hystérèse. Nous avons alors pu démontrer qu'il était possible de modifier l'angle de contact de la goutte d'huile en mode statique, ce qui est bien plus important pour d'éventuelles applications. En revanche, contrairement aux expériences effectuées dans l'air, la variation d'angle de contact n'est pas réversible lorsque les surfaces sont immergées dans l'eau.

Après avoir étudié les propriétés de mouillage de films de PS₃₆PAA₁₂₅, nous allons étudier leurs propriétés d'adhésion via l'utilisation de l'AFM.

Une étude préalable des interactions entre la pointe et le film de polyélectrolytes à la surface sera effectuée, ce qui nous aidera à évaluer notre hypothèse concernant les changements de conformation des chaînes de PAA lors de l'application d'une tension.

5.3 Modification, par l'application d'un champ électrique, des interactions entre une pointe d'AFM de taille colloïdale et des films de PS₃₆PAA₁₂₅ en solution aqueuse : conséquences sur l'adhésion

Pour ces études, les pointes d'AFM utilisées sont des billes colloïdales de silice de 2 μ m de diamètre collées au cantilever.

Avant d'exposer les résultats de l'adhésion entre ces pointes et des films de PS₃₆PAA₁₂₅, en milieu aqueux, il est important d'analyser les interactions qui se produisent entre la pointe et la surface lors de l'approche de la pointe vers la surface (courbes de force). Plusieurs types d'interactions peuvent contribuer à la force exercée entre la bille de

silice, chargée négativement pour un pH de la solution supérieur à 3 [11, 12] et le film de PS₃₆PAA₁₂₅ : des interactions électrostatiques et/ou de van Der Waals à longues distances ainsi que des interactions stériques à courte distance. La portée des interactions électrostatiques dépendra de la longueur de Debye-Hückel du système. Pour ces études, les films de polyélectrolytes sont immergés en solution aqueuse et la tension est appliquée entre l'électrode et la solution aqueuse, comme présenté sur la Figure 5.13 (configuration similaire à celle des expériences d'électromouillage).

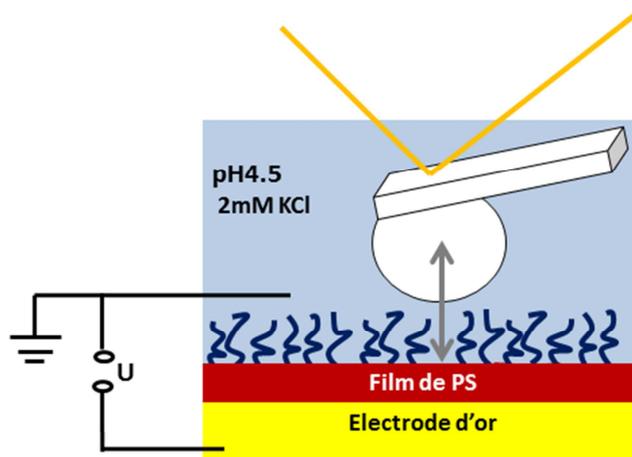


Figure 5.13 : Schéma du système étudié dans cette partie

Avant d'exposer les résultats de cette étude, nous allons décrire comment se matérialisent les différentes contributions intervenant dans la force d'interaction entre une sphère colloïdale et des chaînes de polyélectrolytes.

5.3.1 Interactions entre des chaînes de polyélectrolytes greffées et une sphère colloïdale de taille micrométrique lors de l'application d'un champ électrique

Le système étudié dans cette partie est représenté sur la Figure 5.13. Dans le but de comprendre les résultats qui seront présentés par la suite, il est important de bien détailler les différentes interactions qui peuvent intervenir entre les deux surfaces.

Tout d'abord, selon le pH de la solution, les chaînes de polyélectrolytes ainsi que la sphère colloïdale peuvent être chargées. Des interactions électrostatiques, attractives ou répulsives, vont donc intervenir entre ces deux surfaces. La portée de ces interactions dépendra de la longueur de Debye-Hückel et donc de la concentration en sel dans la solution, comme cela a été discuté à plusieurs reprises dans les chapitres précédents.

Les chaînes de polyélectrolytes peuvent aussi adopter différentes conformations selon les conditions de pH et de sel. Suivant que les chaînes soient plus ou moins solvatées, les interactions stériques entre les deux surfaces peuvent aussi être modifiées.

Deux principales contributions vont ainsi intervenir lors de l'interaction entre une sphère colloïdale et une surface de polyélectrolytes : une contribution stérique et une contribution électrostatique. Pour des distances d entre la pointe de silice et la surface de polyélectrolytes supérieures à la longueur de Debye-Hückel λ_D , les interactions électrostatiques F_{ele} peuvent être décrites par l'équation suivante [13]:

$$F_{ele} = C \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) \quad (5.1)$$

où C dépend de la densité de charge (ou du potentiel) des 2 surfaces, de la taille de la sphère colloïdale et d'autres conditions expérimentales.

Si le calcul des interactions électrostatiques F_{ele} n'est pas envisagé dans ces travaux, la longueur de Debye-Hückel λ_D , qui caractérise la décroissance exponentielle de F_{ele} peut être facilement calculée, à partir de la concentration en sel monovalent, par l'équation suivante [13] :

$$\lambda_D = \frac{0.304}{\sqrt{[KCl]}} \quad (5.2)$$

Un des modèles utilisés pour décrire les interactions stériques entre une surface de polyélectrolytes et une surface dépourvue de polymère est issu de la théorie de de Gennes. De Gennes a étudié l'équilibre entre les forces osmotiques et élastiques de brosses de polymères monodisperses lors de la compression entre 2 surfaces de polymères [14]. Son modèle a été adapté par O'Shea et son groupe dans le cas de l'étude de l'interaction entre une surface de polymères et une surface nue [15]. Les forces stériques peuvent être décrites par l'expression suivante [16] :

$$\frac{F_{stérique}}{2\pi R} = \frac{8k_B T}{35\sigma^3} \left\{ 7 \left(\frac{L}{d}\right)^{5/4} + 5 \left(\frac{d}{L}\right)^{7/4} - 12 \right\} \quad (5.3)$$

où σ est la densité de greffage des polymères et L la longueur des chaines. Plusieurs hypothèses ont été faites pour obtenir ce résultat : la première est de considérer les chaines de polymères comme greffées en bout de chaîne et la seconde est que la distribution de la fraction volumique des chaines de polymères, en fonction de la distance à la surface, est constante sur la longueur L et nulle ailleurs.

Pour des valeurs de d/L comprises entre 0.2 et 0.9, l'équation (5.3) peut être approximée par une décroissance mono-exponentielle [13] :

$$F_{stérique} = C' \exp\left(-\frac{2\pi d}{L}\right) \quad (5.4)$$

Pour décrire les interactions entre une surface de polymères et une surface nue, il est important de considérer les contributions électrostatiques et les contributions stériques, ce qui rend l'analyse complexe. Différents régimes d'interaction peuvent être observés en fonction de L , σ et λ_D . Cependant, en comparant la longueur des chaines L et la longueur de Debye λ_D , on peut faire une hypothèse sur les interactions dominantes dans le système.

Pour $L < \lambda_D$, et $d > L$, les interactions électrostatiques vont dominer et la force entre les 2 surfaces pourra être approximée par l'équation (5.1). Dans le cas où $L > \lambda_D$, les interactions seront dominées par la contribution élastique des chaines et la contribution osmotique des ions confinés au sein des chaines (interactions stériques, équation 5.4).

Comme nous l'avons déjà décrit, l'application d'un champ électrique entre la solution aqueuse et l'électrode sur laquelle sont greffées les chaines de polyélectrolytes peut

modifier la conformation de ces dernières. Dans le chapitre I, l'influence du signe de la tension électrique appliquée sur la modification de la conformation des chaînes de polyélectrolytes a été montré: si l'électrode et les chaînes de polyélectrolytes ont des charges de même signe, les chaînes de polyélectrolytes vont avoir tendance à s'étirer alors que si leurs charges sont de signes opposés, les chaînes de polyélectrolytes vont plutôt être attirées vers la surface pour compenser la charge de cette dernière.

L'application du champ électrique va aussi avoir des conséquences sur la distribution des ions au sein des chaînes et dans le milieu : les ions de charge opposée à la charge de la surface seront attirés vers cette dernière tandis que les ions de même charges seront repoussés.

Ce mouvement des ions, induit par la tension appliquée, peut engendrer des modifications du pH local au sein des chaînes de polyélectrolytes. En effet, l'application d'une tension négative va attirer les protons vers la surface entraînant une diminution du pH au sein des chaînes de polyélectrolytes. L'application d'une tension positive augmentera la concentration en ions hydroxydes près de la surface et provoquera une augmentation du pH local. Cela va avoir des conséquences sur le taux d'ionisation et donc sur la conformation des chaînes de polyélectrolytes à la surface [5].

L'application d'une tension électrique pourrait aussi entraîner la polarisation des liaisons chimiques des groupements acides carboxyliques et avoir des conséquences sur le degré d'ionisation et la longueur de chaîne des polyélectrolytes.

Enfin il faut aussi prendre en compte les interactions entre la pointe et les chaînes de polymères : suivant la charge de la pointe, les chaînes de polyélectrolytes pourraient être attirées/adsorbées vers la pointe ou repoussées par cette dernière. La pointe va aussi imposer un confinement vertical aux chaînes de polyélectrolytes, ce qui peut avoir une influence sur leur conformation.

Tous ces phénomènes mis en jeu rendent les interprétations des résultats complexes car ils vont avoir des conséquences sur les interactions intervenant entre la sphère colloïdale et les chaînes de polyélectrolytes.

Avant l'étude de films de PS₃₆PAA₁₂₅, nous avons étudié au préalable les interactions entre un film de PS de 50nm d'épaisseur et une sphère de silice lors de l'application d'un champ électrique.

5.3.2 Interaction entre un film de PS de 50nm et une bille colloïdale de silice de 2 μ m de diamètre, en milieu aqueux, lors de l'application d'un champ électrique

La Figure 5.14a présente des résultats typiques de la déformation du cantilever en fonction de la distance entre le film de PS et la bille colloïdale pour différentes tensions appliquées. D'après la loi de Hooke (chapitre II), cette déformation est proportionnelle à la force d'interaction entre la pointe et la surface. Pour les résultats de la Figure 5.14a, la concentration en sel dans la solution est de 2mM et le pH est égal à 4.5. Pour cette valeur de pH, la bille en silice est chargée négativement. Aussi, de nombreuses études ont montré que les surfaces de PS sont chargées négativement en solution aqueuse [17, 18, 19].

La Figure 5.14a montre que quelle que soit la valeur de la tension appliquée (0mV ou 800mV ou -800mV), les interactions entre la surface de PS et la bille de silice sont purement répulsives : la déformation du cantilever augmente (dans les valeurs positives)

avec la diminution de la distance entre la pointe et la surface jusqu'à ce que le système devienne instable et que la pointe vienne brutalement en contact avec la surface. Alors, la déformation du cantilever devient proportionnelle au déplacement du piezo-électrique (chapitre II). La partie qui nous intéresse est la partie exponentielle représentant la répulsion à longue portée entre les deux surfaces.

Dans le cas du film de PS, la Figure 5.14a montre que la répulsion est détectée à plus longue distance (autour de 30nm) pour une tension de -800mV. Sachant que cette distance est très grande devant la longueur des chaînes de PS collapsées en milieu aqueux, mais aussi que la longueur des chaînes est plus faible que la longueur de Debye-Huckel λ_D du système, on peut raisonnablement considérer que cette répulsion est purement électrostatique. Cette répulsion commence à plus longue distance du fait que la charge négative dans le film de PS est plus élevée pour une tension appliquée de -800mV.

Lorsque la Figure 5.14a est tracée avec une échelle semi-log, on obtient la Figure 5.14a'. Les courbes obtenues pour chaque valeur de tension sont ajustés par une mono-exponentielle dont la valeur λ de la pente correspond à la décroissance exponentielle des interactions de répulsion du système. Comme le montre ces résultats, ces pentes sont similaires pour les tensions égales à 0mV, 800mV et -800mV ce qui signifie que λ est identique dans chaque cas.

Ces valeurs de λ ont ensuite été tracées pour différentes tensions appliquées et pour différentes concentrations en sel dans la solution (Figure 5.14b). Les concentrations en KCl étudiées dans cette étude sont égales à 0.8mM, 2mM et 8mM, ce qui correspond à des longueurs de Debye-Hückel théoriques de 10.7nm, 6.8nm et 3.4nm, indiquées par les pointillés sur la Figure 5.14b. On peut remarquer que les longueurs caractéristiques λ mesurées sont indépendantes de la valeur de la tension appliquée et très proches de la longueur de Debye-Huckel des différents systèmes. On en déduit que, quelle que soit la valeur de la tension appliquée, la répulsion à longue portée entre la particule de silice et le film de PS est donc purement électrostatique.

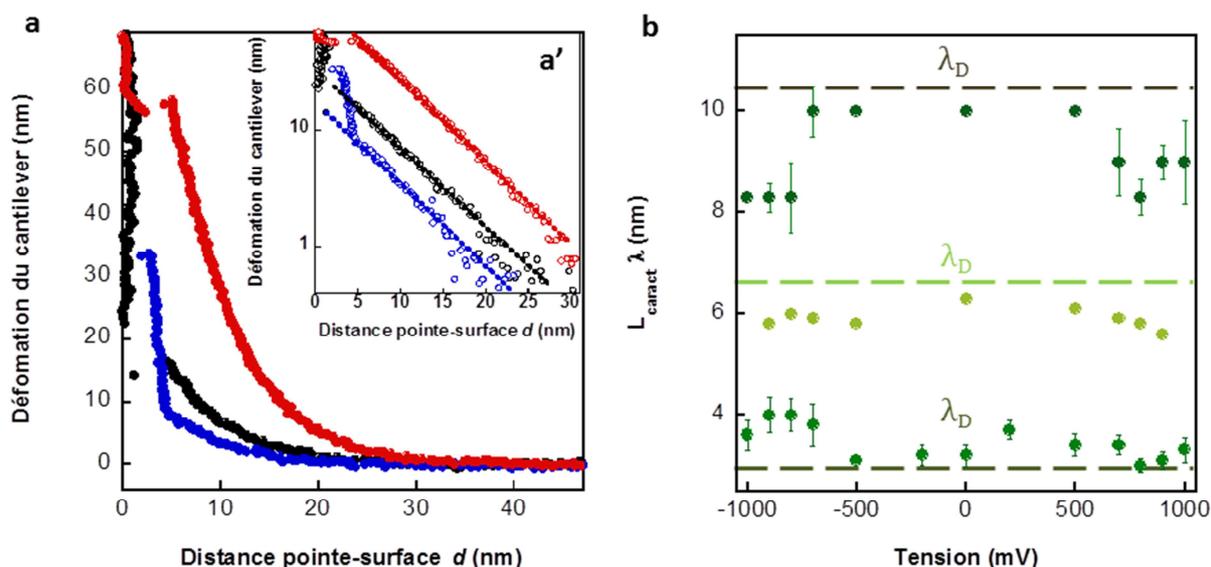


Figure 5.14 : (a)-(a') : Courbes d'interactions entre la pointe de silice et un film de PS pour des tensions de 0mV (noir), 800mV (bleu) et -800mV (rouge) représentées en échelle linéaire (a) et semi-log (a'). (b) Longueurs caractéristiques λ de la répulsion mesurées pour différentes tensions et des concentrations en sel de $8 \cdot 10^{-4}$ M (vert foncé), 2mM (vert clair) et 8mM (vert) (pH=4.5)

La même étude va maintenant pouvoir être effectuée pour des films de PS₃₆PAA₁₂₅ transférées par la méthode de Schaefer.

5.3.3 Interaction entre des films de PS₃₆PAA₁₂₅ et une bille colloïdale de silice de 2 μ m de diamètre, en milieu aqueux, lors de l'application d'un champ électrique

Dans cette partie, la surface de chaînes PS₃₆PAA₁₂₅ greffées étudiée possède une densité de 0.05 chaîne/nm² (transfert effectué à 0.2mN/m) et le pH de la solution est fixé à 4.5, pH pour lequel les chaînes de PAA sont faiblement chargées négativement. Nous avons choisi ces conditions expérimentales car nous avons montré précédemment que ce sont les chaînes de PAA ont une plus grande réponse à la variation de tension appliquée dans ce cas.

La Figure 5.15a présente les mesures de la déformation du cantilever lors de l'approche de la pointe vers la surface pour des tensions de 0mV, 800mV et -800mV. La concentration en KCl est de 2mM.

Comme pour le film de PS, la répulsion est observée à une plus grande distance pour une tension de -800mV du fait de la répulsion électrostatique plus forte entre la sphère de silice chargée négativement et la surface de potentiel plus négatif pour cette valeur de tension.

Après ajustement par une mono-exponentielle (Figure 5.15a'), on obtient la longueur caractéristique λ de la répulsion du système pour chaque tension appliquée. On peut remarquer sur cette Figure que λ semble être identique pour des valeurs de tensions de 0mV et de 800mV. En revanche, la pente correspondant à λ est différente dans le cas d'une tension appliquée de -800mV. Cela signifie que les interactions mises en jeu entre les 2 surfaces sont différentes et donc que le film de PS₃₆PAA₁₂₅ est sensible à la variation de la tension électrique.

La Figure 5.15b montre bien une évolution de λ en fonction de la tension appliquée pour différentes concentrations en sel.

Prenons tout d'abord les résultats concernant une concentration en KCl en solution égale à 2mM. Pour l'application de faibles tensions négatives ou de tensions positives, λ reste constante et de valeur proche de celle de λ_D . Pour des tensions comprises entre -800mV et -1V, λ augmente et $\lambda > \lambda_D$. Cela montre que pour ces tensions, la répulsion à longue distance entre les 2 surfaces n'est pas uniquement électrostatique, mais aussi stérique. Cette observation prouve bien que les chaînes de PAA subissent une transition de conformation entre une conformation peu hydratée (pelote) pour des tensions positives à une conformation plus étirée et hydratée (brosse) pour des tensions négatives supérieures à -800mV, et que cette transition est réversible.

Dans le cas de chaînes de polyelectrolytes sensibles au pH, il a déjà été montré que les interactions entre deux surfaces pouvaient être gouvernées par la contribution stérique ou par la contribution électrostatique en fonction du pH et donc que les chaînes subissaient un changement de conformation réversible avec la modification du pH de la solution [20, 21].

Pour une concentration en sel de 8mM (points verts foncés sur la Figure 5.15b), le comportement du film de PS₃₆PAA₁₂₅ semble légèrement différent. Il semblerait que pour cette concentration en sel, les chaînes soient déjà en partie étirées et hydratées

lorsqu'aucun champ est appliqué car $\lambda > \lambda_D$. La portée de la contribution stérique est donc déjà importante entre les deux surfaces. De même que précédemment, l'application de tensions négatives entraîne une augmentation de λ ce qui traduit un étirement plus important des chaînes. Au contraire, pour des tensions comprises entre 700mV et 1V, λ revient à une valeur proche de λ_D . La répulsion à longue portée est donc dominée par les interactions électrostatiques, ce qui laisse penser que les chaînes se sont partiellement rétractées pour ces valeurs de tension. Pour cette concentration en sel plus élevée, les chaînes de PAA sont plus ionisées que pour une concentration de 2mM puisque l'on se situe toujours dans le régime osmotique (Figure 4.1 chapitre IV). Les chaînes seraient donc plus étirées du fait de la plus grande répulsion électrostatique au sein d'elles-mêmes. Une tension positive permettrait alors d'attirer ces chaînes à la surface (et une tension négative de les étirer).

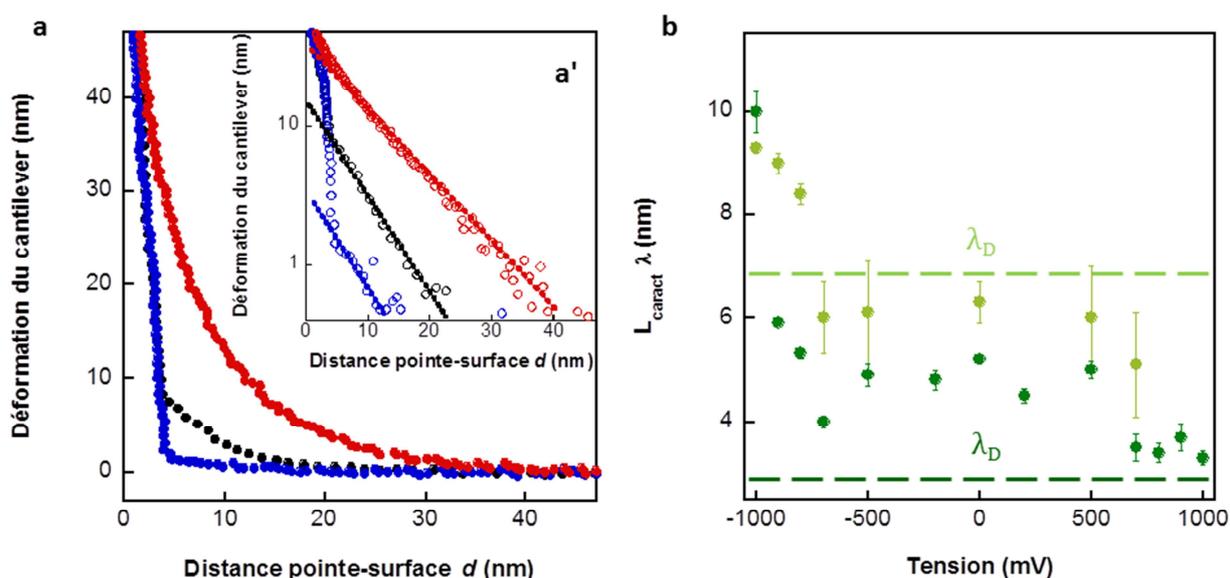


Figure 5.15 : Courbes d'interactions entre la pointe de silice et un film de PS₃₆PAA₁₂₅ pour des tensions de 0mV (noir), 800mV (bleu) et -800mV (rouge) représentées en échelle linéaire (a) et semi-log (a'). (b) Longueurs caractéristiques λ de la répulsion mesurées pour différentes tensions à des concentrations en KCl de 2mM (vert clair) et 8mM (vert foncé) (pH=4.5)

L'étude des interactions entre une sphère de silice et un film de PS₃₆PAA₁₂₅ a aussi été réalisée pour différentes densités de greffage de PS₃₆PAA₁₂₅. L'évolution de λ avec la variation de la tension est présentée Figure 5.16a pour les différents films de PS₃₆PAA₁₂₅. Pour chaque expérience, la solution aqueuse possède un pH de 4.5 et une concentration en KCl de 2mM.

Ces résultats montrent que quelle que soit la densité de PS₃₆PAA₁₂₅ entre 0.05 chaîne/nm² (transfert à 0.2mN/m) et 0.09 chaîne/nm² (transfert à 3mN/m), les chaînes de PAA sont toujours sensibles à la variation de tension. En effet, dans chaque cas, λ augmente pour des tensions négatives, ce qui traduit une transition de conformation des chaînes.

Pour la surface avec une densité de greffage plus importante (0.09 chaîne/nm²), il est possible que les chaînes soient, en l'absence de champ électrique, en partie étirées en solution car la valeur de λ est supérieure à celle de λ_D du système. Ceci est probable du fait que pour une densité de 0.09 chaîne/nm², les chaînes de PAA seraient dans le régime de conformation brosse (chapitre III). Une tension positive permettrait alors de

partiellement rétracter les chaînes de PAA puisque pour une tension de 700mV, la valeur de λ diminue et est proche de la valeur de λ_D .

Pour chaque densité de greffage, on remarque que pour des tensions positives supérieures à 700mV, λ est légèrement inférieure à λ_D . D'ailleurs certaines mesures de λ n'ont pas pu être effectuées (absence de points pour des tensions supérieures à 700mV) car les interactions répulsives étaient trop faibles. Pour des surfaces de faibles densités (0.05 chaîne/nm²), la répulsion électrostatique entre le film de polyélectrolytes et la sphère colloïdale est de plus en plus faible lors de l'application de tensions positives. Ceci peut s'expliquer par le fait que les chaînes soient attirées à la surface pour ces tensions. Pour des densités de greffage plus élevées (0.07 et 0.09 chaîne/nm²), on remarque que l'interaction entre le film de PAA et la sphère colloïdale devient même attractive pour des tensions supérieures à 700mV (Figure 16b), pour des distances d inférieures à 15nm. Cette attraction pourrait être due à du pontage des chaînes sur la sphère colloïdale via la réalisation de liaisons hydrogènes ou d'interactions électrostatiques.

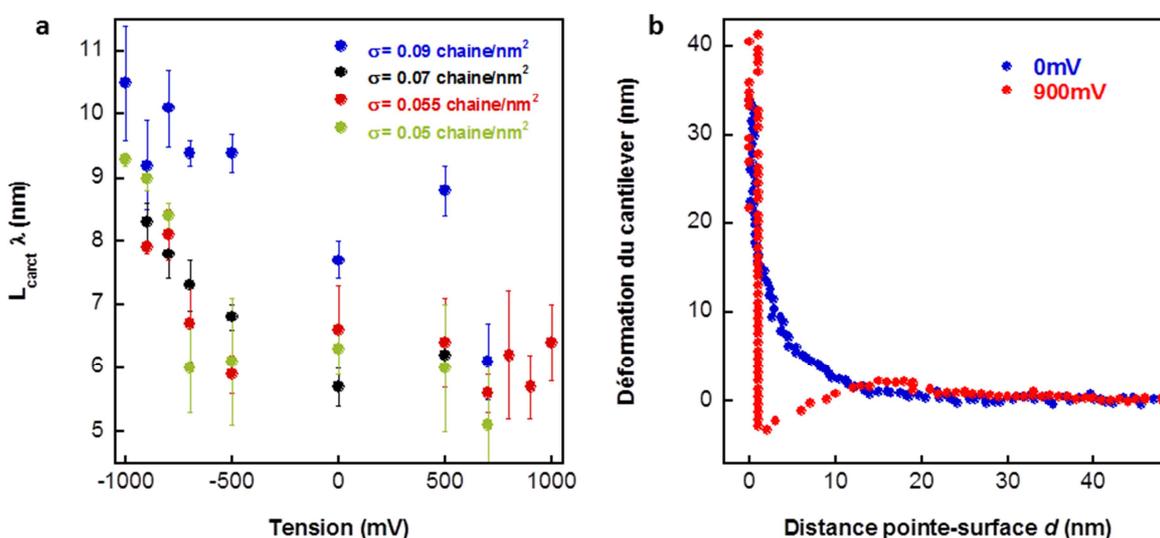


Figure 5.16 : (a) Evolution de λ en fonction de la tension appliquée pour des surfaces de PS₃₆PAA₁₂₅ de différentes densités en milieu aqueux (pH=4.5; 2mM KCl) et (b) courbes de forces pour un film de PS₃₆PAA₁₂₅ de densité de greffage égale à 0.07 chaîne/nm² en l'absence de champ électrique et pour une tension de 900mV.

Pour les chaînes greffées de PS₃₆PAA₁₂₅, l'application d'une tension négative permet donc d'étirer les chaînes chargées négativement. Nous supposons que cela est dû à l'attraction des contre-ions des chaînes vers la surface (pour compenser la charge de cette dernière), ce qui induit une diminution de l'écrantage électrostatique au sein des chaînes, provoquant leur étirement.

L'effet d'une modification du pH local au sein des chaînes de polyélectrolytes paraît peu probable car, pour un pH de 4.5, la concentration en protons est beaucoup plus faible que la concentration en K⁺. On retrouvera ainsi majoritairement des ions K⁺ attirés à la surface lors de l'application d'une tension négative. De plus, une modification du pH local, au sein des chaînes de PAA, par l'application d'une tension électrique aurait eu l'effet inverse de celui observé expérimentalement. En effet, pour l'application d'une tension négative, le pH local au sein des chaînes est abaissé du fait de l'attraction des protons au sein des chaînes, ce qui diminue le taux d'ionisation de ces dernières [5].

Ces résultats sont en accord avec les résultats de QCM de la partie 5.1 et laisse supposer que la variation de la tension permet de passer réversiblement d'une conformation de pelote à une conformation de brosse pour un pH de la solution proche du pK_a de la surface.

Maintenant que nous avons analysé les interactions entre la bille de silice et les films de $PS_{36}PAA_{125}$ lors de leur rapprochement et que nous avons confirmé la transition réversible de la conformation des chaînes de PAA sous l'effet de la variation de la tension électrique, nous allons étudier les conséquences de cette transition sur les propriétés d'adhésion de ces films de polyélectrolytes.

5.3.4 Variation de l'adhésion entre des films de $PS_{36}PAA_{125}$ et une bille colloïdale de silice de $2\mu\text{m}$ de diamètre, en milieu aqueux, lors de l'application d'un champ électrique

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie ont été obtenus pour un pH de la solution égal à 4.5 et une concentration en KCl de 2mM. Les mesures d'adhésion sont obtenues lorsque la sphère colloïdale de silice est ôtée de la surface. Si, lors du retrait de la pointe, les 2 surfaces adhèrent, cette adhésion est mesurée par une déformation négative du cantilever avant un retour brusque du cantilever à sa position d'équilibre (chapitre II).

La Figure 5.17a présente des exemples de courbes de retrait pour des tensions de 0mV, 800mV et -800mV. La densité de $PS_{36}PAA_{125}$ dans ce cas est de 0.05 chaîne/nm². On peut remarquer qu'en l'absence de champ électrique appliqué ou pour une tension de 800mV, un pic d'adhésion est présent sur les courbes de retrait. Les adhésions détectées dans les 2 cas sont similaires. Au contraire, pour une tension négative de -800mV, aucune adhésion n'est détectée sur la courbe de retrait. Ce résultat montre que le contact est plus intime entre la pointe et le film de $PS_{36}PAA_{125}$, pour la force normale appliquée, lors de l'application de tensions positives. Aussi, le confinement vertical imposé par la pointe s'ajoute au confinement latéral imposé par la plus grande densité de greffage. Ceci peut provoquer la décharge des polyélectrolytes, ce qui affecterait l'adhésion entre les deux surfaces.

A partir des valeurs de la déformation du cantilever, il est possible d'obtenir la force d'adhésion à l'aide de la loi de Hooke (chapitre II), en prenant la valeur de la constante de raideur du cantilever fournie par le fournisseur ($k=0.08$ N/m). La Figure 5.17b présente la force d'adhésion, calculée à partir du minimum obtenue pour les différentes courbes de retrait, en fonction de la tension appliquée. Pour des tensions positives, cette force d'adhésion est à peu près constante et identique à la force d'adhésion lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué. En revanche, l'adhésion diminue progressivement lors de l'application de tensions négatives, jusqu'à devenir nulle à partir d'une tension de -900mV. Nous pouvons supposer que le changement progressif de la conformation des chaînes de PAA avec l'application de tensions de plus en plus négatives permet de réduire l'adhésion entre la sphère de silice et le film de polyélectrolytes.

L'idée de fonctionnaliser des surfaces pour en contrôler leur propriété d'adhésion a déjà été étudiée ces dernières années avec l'utilisation de couches auto-assemblées. Ces études ont montré que, en contrôlant précisément la composition des molécules à la surface, il est possible de faire varier les propriétés d'adhésion, mais uniquement de façon digitale (on/off) [22, 23]. Or, dans notre étude, l'utilisation de chaînes de PAA

permet un contrôle continu et progressif des changements de conformation des chaînes et donc un contrôle plus fin des propriétés d'adhésion [24].

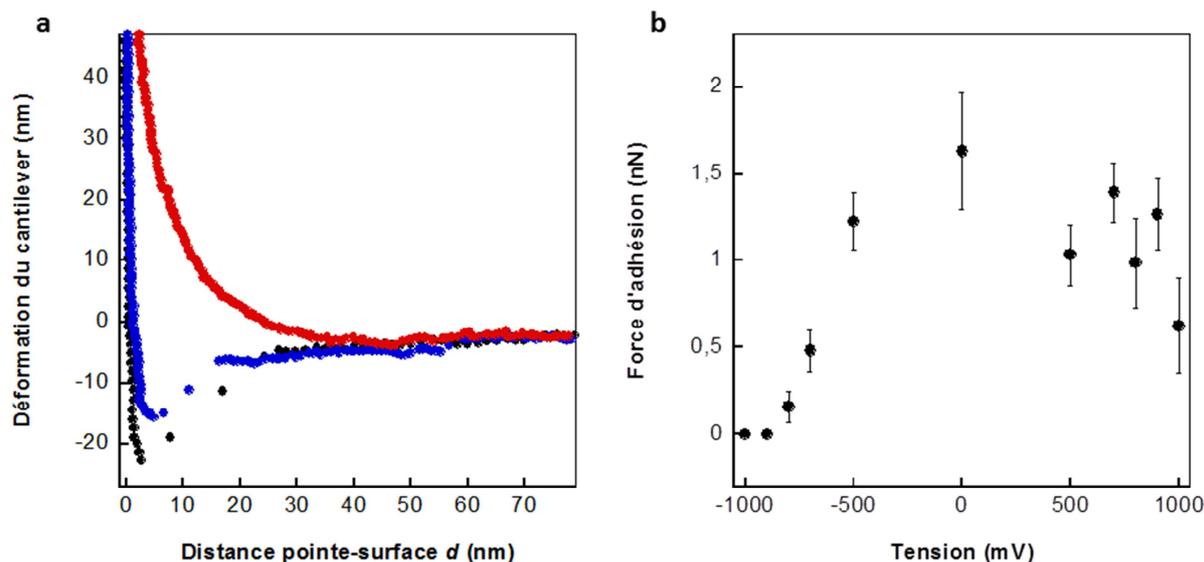


Figure 5.17 : (a) Courbes de retrait entre la pointe de silice et un film de PS₃₆PAA₁₂₅ ($\sigma = 0.05$ chaînes/nm²) pour des tensions de 0mV (noir), 800mV (bleu) et -800mV (rouge) et (b) forces d'adhésions moyennes obtenues en fonction de la tension appliquée (pH=4.5, [KCl]=2mM).

Nous avons aussi étudié l'influence de la densité de greffage de chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ sur l'adhésion lors de l'application d'un champ électrique. Les résultats sont exposés sur la Figure 5.18 pour des surfaces dont la densité de greffage est de 0.05 chaîne/nm², 0.07 chaîne/nm² et 0.09 chaîne/nm². Pour des densités supérieures à 0.07 chaîne/nm², aucune adhésion n'est détectée pour des tensions négatives, ni pour des tensions positives inférieures à 700mV.

Pour des tensions positives plus grandes, en revanche, l'adhésion augmente brutalement et atteint des valeurs environ 20 fois plus grandes que pour le film de PS₃₆PAA₁₂₅ de densité égale à 0.05 chaîne/nm². Les points bleus clairs sur les Figure 5.18b et 5.18c ont été obtenus avec des forces de compression plus faibles. Pour des forces de compression proches de celles réalisées pour les autres tensions, l'adhésion augmente fortement. Ces résultats peuvent être expliqués avec les courbes de force de la Figure 5.16b pour des densités de greffage supérieures à 0.07 chaîne/nm². Nous avons alors montré qu'une attraction (probablement due à des liaisons hydrogène ou à du pontage) était présente entre le film de polyélectrolytes et la sphère colloïdale pour des tensions supérieures à 700mV. Le contact entre les chaînes de PAA et la sphère deviendrait donc intime, ce qui engendrerait une forte augmentation de l'adhésion.

Ces cas de figure se rapprocheraient alors plus d'un comportement on/off comme décrit pour les couches auto-assemblées [22, 23].

Cette expérience a aussi été réalisée avec une densité de greffage des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ égale à 0.055 chaîne/nm² et les résultats sont proches de ceux obtenus pour la surface de densité de greffage égale à 0.05 chaîne/nm².

Ces résultats montrent donc que la densité de greffage des chaînes de polyélectrolytes à la surface va aussi avoir une influence sur la variation des propriétés d'adhésion lors de l'application d'un champ électrique. Si pour de faibles densités de greffage le contrôle des propriétés d'adhésion semble fin, c'est moins le cas pour des plus fortes densités de greffage.

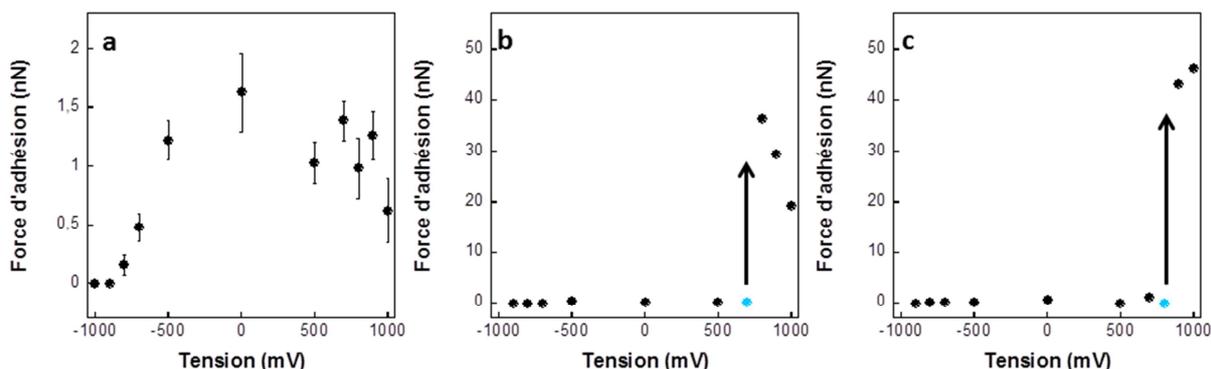


Figure 5.18 : Force d'adhésion mesurée en fonction de la tension entre une sphère de silice et une surface de PS₃₆PAA₁₂₅ de densité de greffage égale à (a) 0.05 chaîne/nm², (b) 0.07 chaîne/nm² et (c) 0.09 chaîne/nm²

Après avoir étudié finement l'influence de l'application d'un champ électrique sur le comportement et la modification des propriétés de surface de films de PS₃₆PAA₁₂₅, nous avons décidé ensuite d'étudier la modification de propriétés de surface d'un film de polybase : le PS₇₂P2VP₁₁₉. Etant donné que ce polymère est plus hydrophobe que le PAA, on pourrait s'attendre à des modifications plus importantes des propriétés de surfaces, comme le mouillage, lors de l'application d'un champ électrique. Contrairement au bloc de PAA, le bloc de P2VP se charge positivement à pH acide et s'hydrate à un pH proche de 3 (chapitre II). On pourrait donc s'attendre à des résultats inverses par rapport au PS₃₆PAA₁₂₅, c'est-à-dire une augmentation de la mouillabilité et une diminution de l'adhésion pour des tensions positives, conséquence d'une transition de conformation entre une conformation de globule (l'eau est un mauvais solvant pour le P2VP non chargé) et une conformation de brosse.

Pour l'ensemble des résultats présentés pour les chaînes de PS₇₂P2VP₁₁₉, les films de polyélectrolytes étudiés seront ceux pour lesquels le pH dans la sous-phase de la balance de Langmuir était fixé à 2 et avec une concentration de NaCl fixée à 0.1M. Dans ces conditions, l'organisation des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ correspond à l'organisation décrite par la Figure 3.9 du chapitre III.

5.4 Etude des propriétés de mouillage de films de PS₇₂P2VP₁₁₉ soumis à un champ électrique

Comme dans le cas de l'étude de films de PS₃₆PAA₁₂₅, nous avons décidé de fixer la concentration en KCl dans la goutte d'eau à 2mM. La mesure des angles de contact a été effectuée en mode dynamique et deux valeurs de pH pour la goutte ont été étudiées : un pH de 6 et un pH de 4. Pour un pH de 6, les chaînes de P2VP sont peu chargées et ont une conformation globulaire tandis que pour un pH de 4, on se situe proche de la transition de conformation globule/brosse. Les résultats de ces deux expériences sont présentés Figure 5.19.

Dans le cas d'un pH de la goutte égal à 6 (Figure 5.19b), on peut remarquer que les variations de l'angle à l'avancé et de l'angle de recul sont très faibles lors de la variation de la valeur de la tension électrique. On observe une légère baisse d'environ 2° pour l'angle de recul pour une tension électrique égale à -800mV, mais cette faible variation reste de l'ordre de l'erreur de la mesure. Pour cette valeur de pH, pour laquelle les

chaines de P2VP ne sont pas chargées, ce résultat n'est pas surprenant. En effet, lorsque les chaines de polyélectrolytes sont neutres, on ne s'attend à aucun changement de conformation de ces dernières avec la variation de la tension électrique, comme c'était le cas pour les chaines de PAA (Figure 5.5). Ces résultats sont aussi en accord avec les travaux de Borisov et de son équipe qui ont montré que des chaines de PAA non chargées (pH acide) n'étaient pas sensibles à l'application d'un champ électrique [1].

Les résultats de la même expérience réalisée à un pH de 4 (Figure 5.19a) montrent que, là encore, les variations de l'angle de recul et de l'angle à l'avancé restent faibles lors de la modification de la valeur de la tension appliquée. Une légère baisse de ces angles est observée pour des tensions positives et négatives. Cette évolution des angles de contact est identique pour les valeurs positives et négatives de tension et laisse penser que nous n'avons pas attendu assez longtemps (afin que le système soit à l'équilibre) avant de commencer à appliquer un champ électrique. De plus cette variation reste de l'ordre de l'erreur de la mesure. Ainsi, même pour un pH de la goutte proche du pK_b de la surface, cette dernière n'est que très peu sensible à l'application d'un champ électrique.

Ces résultats ne sont néanmoins pas surprenant puisque nous avons montré dans le chapitre IV que même dans le cas du changement de pH de la goutte, la mouillabilité de la surface n'était pratiquement pas modifiée (Figure 4.14). Nous avons alors montré que l'angle à l'avancé n'était pas modifié avec la variation du pH de la goutte alors que l'angle de recul diminuait d'environ 10° entre un pH de 9 et un pH de 2.

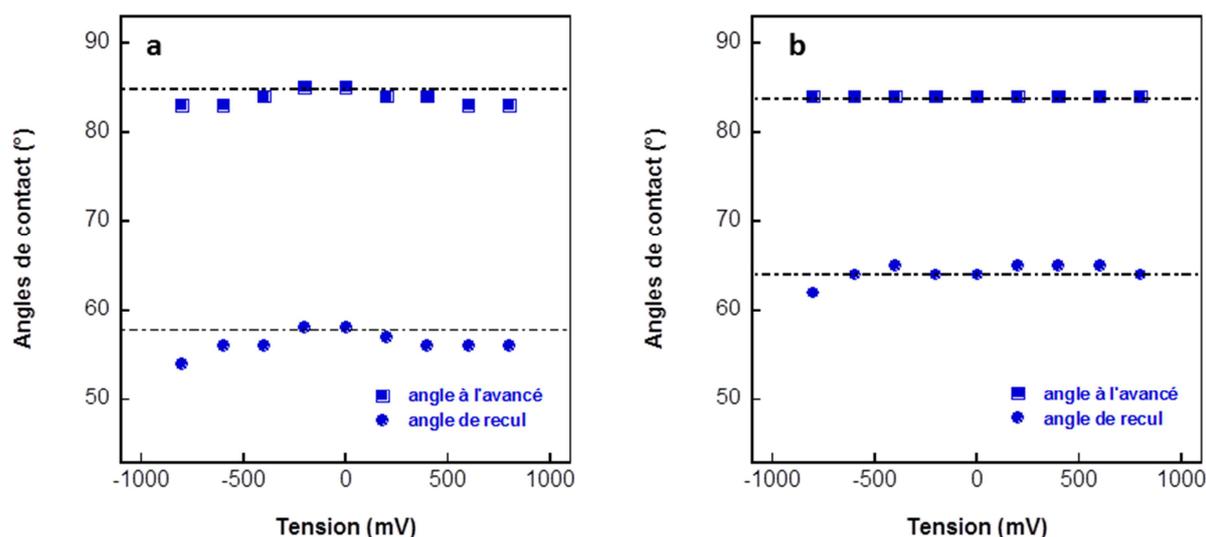


Figure 5.19 : Mesure des angles de contact à l'avancé et de recul pour des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ soumis à l'application d'un champ électrique entre la surface et la goutte d'eau possédant un pH égal à 4 (a) et égal à 6 (b) ([KCl]=2mM)

Pour essayer de comprendre cette faible sensibilité de la surface à l'application d'un champ électrique, nous allons, dans la partie suivante, étudier l'effet de l'application d'un champ électrique sur les forces d'interaction entre une sphère de silice de $2\mu\text{m}$ de diamètre non fonctionnalisée, puis fonctionnalisée avec de l'APTES et des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ en milieu aqueux.

5.5 Modification, par l'application d'un champ électrique, des interactions entre une pointe d'AFM de taille colloïdale et des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ en solution aqueuse : conséquences sur l'adhésion

L'ensemble des expériences présentées dans cette étude ont été réalisées avec un pH de la solution aqueuse égal à 3. La concentration en KCl est fixée à 1mM pour que la force ionique soit environ égale à 2mM comme pour l'ensemble des expériences réalisées avec le PAA. Pour cette valeur de pH, le bloc de P2VP du copolymère commence à se solvater et est chargé positivement (chapitre IV).

Dans cette partie, deux systèmes vont être étudiés, comme le montre les courbes d'approche de la Figure 5.20 :

- un système attractif : les courbes de force sont réalisées avec une sphère colloïdale de silice de 2 μ m de diamètre. Comme le montre la courbe en noir sur la Figure 5.20, en l'absence de champ électrique, pour une grande distance entre la pointe et la surface (1), les interactions entre ces dernières sont faibles et le cantilever n'est pas déformé. Pour des distances plus faibles (3) le cantilever est déformé vers la surface, l'interaction entre la sphère de silice et le film de PS₇₂P2VP₁₁₉ est donc attractive jusqu'à ce que les deux surfaces soient en contact (4). Cette attraction entre les deux surfaces possède une contribution électrostatique puisque les surfaces possèdent des charges opposées. Une contribution due au pontage des chaînes de P2VP peut aussi intervenir dans cette attraction.

- un système répulsif : notre but dans ce cas était d'avoir un système répulsif comme c'était le cas pour les études réalisées pour les chaînes de PAA. Les courbes de forces sont mesurées avec une sphère colloïdale de silice de 2 μ m de diamètre fonctionnalisée avec de l'APTES. Pour un pH égal à 3, la sphère colloïdale fonctionnalisée est donc chargée positivement. La courbe d'approche en rouge sur la Figure 5.20 montre que lors de l'approche de la pointe vers la surface, la déformation du cantilever est positive (vers le haut) (2), ce qui indique que les interactions sont répulsives. Les deux surfaces étant chargées positivement, cette observation est logique.

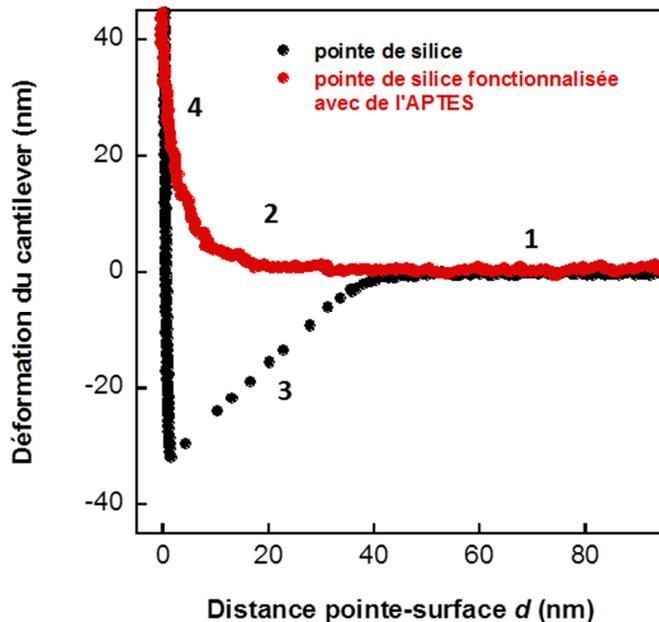


Figure 5.20 : Courbes d'approche entre une surface de $PS_{72}P2VP_{119}$ transférée à 1mN/m et une sphère colloïdale de silice de $2\mu\text{m}$ de diamètre non fonctionnalisée (noir) et fonctionnalisée avec de l'APTES (rouge) en l'absence de champ électrique ($\text{pH}=3$; $[\text{KCl}]=1\text{mM}$)

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au système attractif. Les courbes de force ont dans ce cas été réalisées avec une sphère de silice non fonctionnalisée.

5.5.1 Interaction entre des films de $PS_{72}P2VP_{119}$ et une bille colloïdale de silice de $2\mu\text{m}$ de diamètre, en milieu aqueux, lors de l'application d'un champ électrique

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie ont été obtenus pour un pH de la solution égal à 3 et une concentration en KCl de 1mM. En prenant en compte la concentration en protons et la concentration en contre-ions, la longueur de Debye-Huckel λ_D du système est donc égale à 6,7nm. Deux surfaces de $PS_{72}P2VP_{119}$ avec des densités de greffages différentes ont été étudiées.

5.5.1.1 $\sigma = 0.04$ chaine/nm²

La première surface possède une densité de greffage de 0.04 chaine/nm² (transfert à 0.2 mN/m). Les résultats des courbes d'approche de la pointe vers la surface pour différentes tensions appliquées sont présentés Figure 5.21a. Ces courbes sont des courbes moyennes obtenues pour les différentes courbes de forces effectuées pour chaque tension. Par souci de clarté, les courbes correspondant à chaque tension ne sont pas exposées.

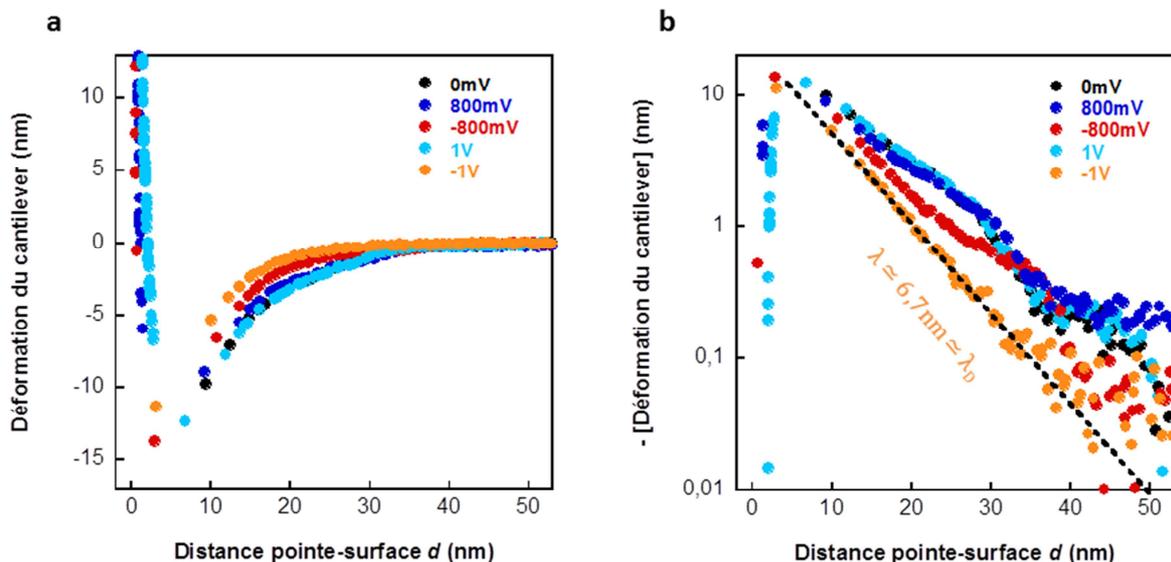


Figure 5.21 : (a) Courbes moyennes d'interactions entre la pointe de silice et un film de PS₇₂P2VP₁₁₉ (0,04 chaîne/nm²) et (b) représentation en échelle semi-log des valeurs de la déformation du cantilever (pH=3 ; [KCl]=1mM)

On remarque que quelle que soit la tension appliquée, la déformation du cantilever est négative lors du rapprochement des deux surfaces. Les interactions sont donc attractives.

Dans le cas de tensions égales à 800mV et 1V, les courbes obtenues sont superposées et identiques à celle obtenue en l'absence de champ électrique. Il en va de même pour toutes les tensions positives appliquées et pour les tensions négatives inférieures à -700mV. Pour des tensions plus élevées que -700mV (dans les valeurs négatives), on remarque qu'il y a faible évolution des interactions entre la pointe et la surface sur laquelle sont greffées les chaînes de PS₇₂P2VP₁₁₉. En effet les courbes sont légèrement décalées par rapport aux courbes obtenues pour des tensions positives. Ce décalage semble même progressif. En revanche, les forces attractives maximales exercées, obtenues avec les minimums de chaque courbe, sont identiques.

Pour avoir une meilleure visualisation des interactions mises en jeu dans ce système, nous avons inversé ces courbes d'interactions pour pouvoir tracer la déformation du cantilever avec une échelle log (Figure 5.21b). En l'absence de champ électrique et pour des tensions positives, les courbes, superposées, montrent que plusieurs contributions interviennent lors de l'interaction entre les deux surfaces. Une d'entre elles est la contribution électrostatique entre les chaînes et la sphère colloïdale possédant des charges de signes opposés. L'autre contribution attractive pourrait être due au pontage des chaînes de polymère avec la sphère colloïdale.

L'application d'une tension positive ne semble pas changer les interactions mises en jeu dans le système puisque les courbes d'interactions sont superposées. Cela pourrait s'expliquer de la façon suivante : l'application d'une tension positive attirerait les contre-ions, présents au sein des chaînes, à la surface, diminuant l'écrantage électrostatique, mais provoquerait aussi la diminution du nombre de protons au sein de ces dernières. Sachant que la concentration en protons en solution est égale à la concentration en KCl, la variation de pH local est un phénomène qui ne peut pas être négligé. De plus la mobilité plus élevée des protons fait qu'ils peuvent réagir facilement à la variation de la tension électrique. Lors de l'application d'une tension positive, il peut donc y avoir à la fois une variation de pH local, qui tend à décharger et déshydrater les chaînes de P2VP,

et une diminution de l'écrantage des interactions électrostatiques effectuée par les contre-ions, qui tend à solvater ces dernières. Ces 2 effets pourraient donc s'équilibrer et les chaînes resteraient dans une conformation proche de leur conformation initiale en l'absence de champ électrique.

Dans le cas de tensions négatives plus fortes que -700mV , l'allure des courbes est modifiée et tend vers une droite pouvant être ajustée par une mono-exponentielle dans le cas d'une tension de -1V . La longueur caractéristique λ obtenue par cet ajustement est proche de la valeur de la longueur de Debye-Hückel λ_D du système, ce qui signifie que les interactions à longue portée sont dominées par l'interaction électrostatique. Cela s'expliquerait par le fait que les chaînes sont partiellement attirées à la surface pour compenser les charges négatives de cette dernière. Ce phénomène semblerait donc dominant devant la diminution du pH local au sein des chaînes pour des valeurs négatives de tensions, et qui tendrait à solvater ces dernières. Cependant, tout n'est pas aussi simple et nous pensons que le confinement des chaînes induit par l'approche de la bille pourrait avoir des conséquences sur la conformation de ces dernières, comme cela est montré dans les travaux de Szleifer et de ses collaborateurs [25]. De façon générale, lors du confinement vertical de chaînes de polymères, ces dernières se réorganisent pour abaisser l'énergie du système et leur longueur diminue avec la diminution de la distance entre les deux surfaces (Figure 5.22). La Figure 5.22 est très simpliste et ne prend pas en compte le pontage ou les différentes conformations que les chaînes peuvent adopter suivant les interactions mis en jeu avec la bille colloïdale [25].

On remarque que pour des distances d supérieures à 25nm , la courbe de force réalisée à -800mV est similaire à celles réalisées pour des tensions positives. Pour des distances d inférieures à 25nm , cette courbe de force est modifiée et la contribution électrostatique devient prépondérante. Le fait que les interactions commencent à être modifiées à une distance d inférieure à 25nm nous laisse penser que le confinement pourrait contribuer à l'effondrement partiel des chaînes de P2VP. En effet, on peut noter que les interactions entre la surface chargée négativement et les chaînes chargées positivement sont favorables contrairement au cas où la surface est chargée positivement. L'effondrement partiel des chaînes à la surface lors du confinement est donc plus facile dans ce cas.

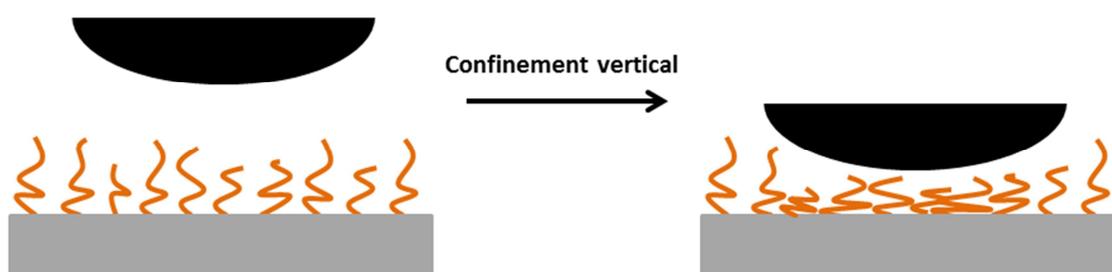


Figure 5.22 : Effet du confinement vertical sur des chaînes de polymère lors de l'approche d'une bille colloïdale vers la surface

5.5.1.2 $\sigma = 0.055$ chaîne/ nm^2

La seconde surface étudiée possède une densité de greffage en $\text{PS}_{72}\text{P2VP}_{119}$ de 0.055 chaîne/ nm^2 (transfert à 1mN/m). La même expérience est réalisée avec les mêmes conditions de pH et de sel en solution. Les courbes de force moyennes obtenues lors de

l'approche de la pointe vers la surface sont présentées Figure 5.23a pour l'ensemble des tensions appliquées.

Lors de l'approche de la pointe vers la surface, la déformation du cantilever devient négative pour chaque tension appliquée, traduisant une attraction entre les deux surfaces. Pour interpréter les résultats de cette Figure il est important de rappeler que les tensions ont été appliquées dans l'ordre suivant : 0mV ; 500mV ; -500mV ; 700mV ; -700mV ; 800mV ; -800mV, 900mV ; -900mV ; 1V ; -1V.

Pour des tensions comprises entre -700mV et 700mV, les courbes d'interactions sont presque identiques. A partir de l'application d'une tension de 800mV, l'attraction est de plus en plus faible lorsque la tension positive est augmentée : le minimum de la déformation du cantilever diminue. Contrairement à la surface moins dense, ces changements ne sont pas réversibles lorsqu'une tension négative de même valeur est appliquée. En effet les courbes d'interactions obtenues pour des tensions de -800mV, -900mV et -1V sont superposées aux courbes d'interactions obtenues respectivement pour des tensions de 800mV, 900mV et 1V.

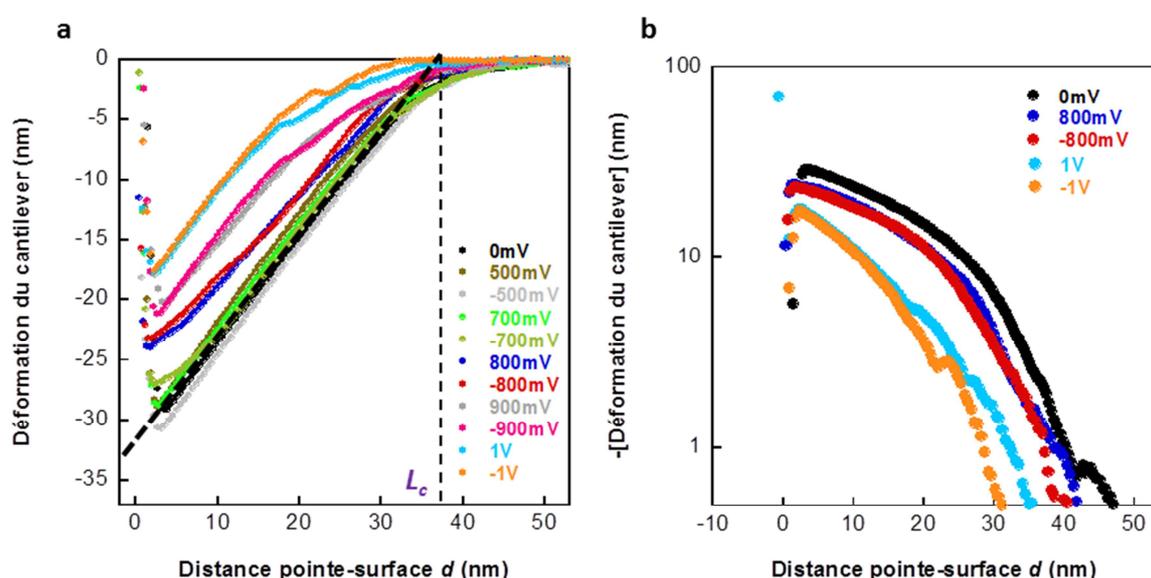


Figure 5.23 : (a) Courbes moyennes d'interactions entre la pointe de silice et un film de $PS_{72}P2VP_{119}$ ($0,055$ chaîne/nm²) et (b) passage en échelle log des valeurs de la déformation du cantilever (pH=3 ; [KCl]=1mM)

Dans le cas des tensions comprises entre -700mV et 700mV, la diminution de la déformation du cantilever avec la réduction de la distance d semble être linéaire. La force des interactions exercées entre la pointe et la surface étant proportionnelle à la déformation du cantilever (loi de Hooke), cette dernière varie aussi linéairement avec la distance d . Deux hypothèses différentes peuvent être faites sur le comportement des chaînes de P2VP pour cette gamme de tension.

La première est que les chaînes de P2VP pourraient subir une transition de phase imposée par le confinement lors de l'approche de la pointe. Cette transition de phase serait alors réversible lorsque la pointe est éloignée de la surface (Figure 5.24a).

D'après l'approximation de Derjaguin, la force $F(d)$ exercée entre une surface plane et une sphère de rayon R est proportionnelle à l'énergie des interactions $E(d)$ entre deux surfaces planes séparées par la même distance d :

$$F(d) = 2\pi R E(d) \quad (5.5)$$

La pression $P(d)$ entre les deux surfaces planes séparées par la distance d est alors égale à :

$$P(d) = -\frac{dE(d)}{dd} = -\frac{1}{2\pi R} \frac{dF(d)}{dd} \quad (5.6)$$

Si la force $F(d)$ entre la surface et la sphère varie linéairement avec d , alors l'énergie $E(d)$ entre deux plans de même distance d est linéaire. La pression $P(d)$ est donc constante avec la diminution de d , ce qui traduit une transition de phase du 1^{er} ordre.

Une telle évolution a déjà été observée dans le cas de l'approche de deux surfaces dans une solution de deux différents polymères [26], dans une phase de microémulsions [27], dans des phases éponges [28, 29] ou dans des solutions de nanoparticules [30].

L'attraction observée sur nos courbes de force serait la conséquence d'une séparation de phase induite par le confinement lors de l'approche des deux surfaces. Pour notre système, cette séparation de phase pourrait être illustrée par la Figure 5.24a. On pourrait penser que, pour ces tensions, les chaînes de PS₇₂P2VP₁₁₉ qui se situent sous la sphère colloïdale pourraient modifier leur organisation contrairement aux chaînes situées en dehors de cette zone. Il y aurait alors 2 phases (possédant 2 tensions interfaciales différentes) à la surface lors de l'approche de la sphère colloïdale.

La seconde hypothèse serait que les chaînes de P2VP pourraient effectuer du pontage avec la sphère colloïdale (Figure 24b). Il a été suggéré que les forces de pontage peuvent évoluer de façon linéaire sur une distance d comprise entre la longueur de contour L_c des chaînes et 0. Cela est matérialisé par l'équation suivante [13] :

$$F(d) = -2\pi R \varepsilon \sigma (L_c - d)l \quad (5.7)$$

avec ε l'énergie de pontage par segment de chaîne et l la longueur d'un segment de chaîne (environ 0.25nm).

La force $F(d)$ peut être facilement obtenue à partir de la Figure 5.23a grâce à la loi de Hooke ($k = 0.08\text{N/m}$). En ajustant la partie linéaire des courbes de la Figure 5.23a, on trouve une longueur de contour L_c d'environ 37nm, du même ordre de grandeur que la valeur calculée (31nm). La pente de la droite permet d'obtenir ε , l'énergie de pontage par segment de chaîne, qui est égale à environ 6.10^{-26}J soit environ $0.01k_B T$. Cette faible valeur de ε semble indiquer que seulement une partie des chaînes réaliserait du pontage avec la sphère colloïdale.

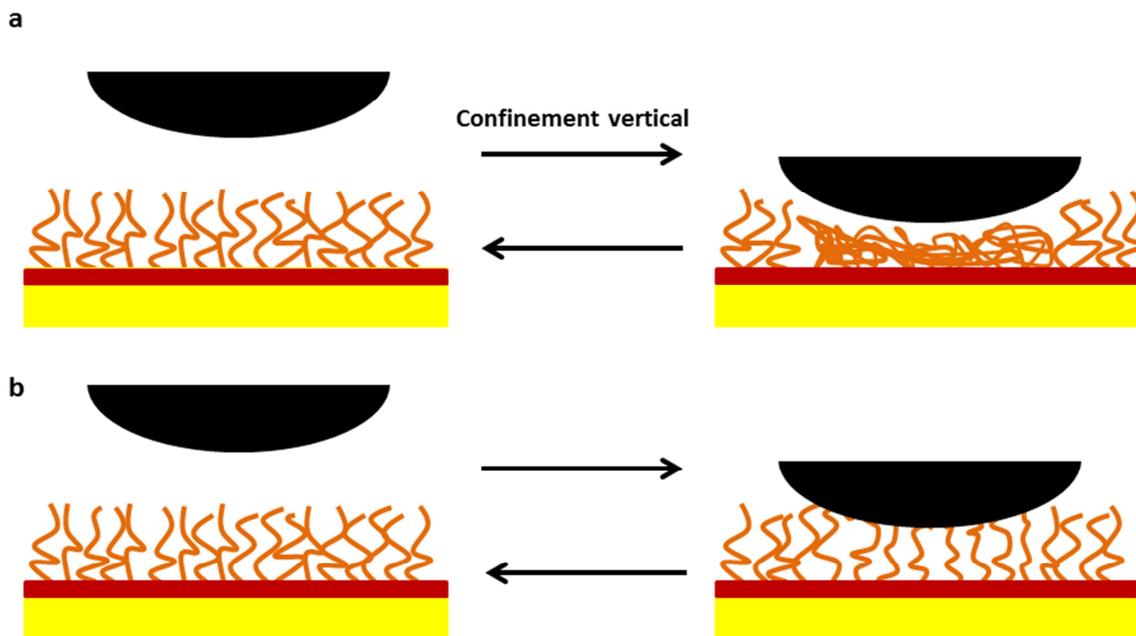


Figure 5.24 : Schéma illustrant (a) une transition de phase de chaînes de polymère induite par le confinement vertical et (b) le pontage de chaînes de polymère lors de l'approche de la sphère colloïdale

Pour les tensions supérieures à 800mV, la force attractive devient plus faible. Nous pensons que pour ces tensions, les chaînes de P2VP subissent partiellement un changement de conformation qui n'est pas réversible (les courbes +/-800mV, +/-900mV et +/-1V se superposent). Le fait que cette transition irréversible de conformation dépende de la tension nous laisse penser que des interactions de pontage interviennent entre les deux surfaces (Figure 5.24b). En effet il paraît moins probable qu'une transition de phase induite par le confinement (Figure 5.24a) soit dépendante de la valeur de la tension. Nous pensons alors que pour l'application de tensions positives supérieures à 800mV, les chaînes de P2VP vont être progressivement déprotonées, ce qui va diminuer les interactions de pontage avec la bille colloïdale (Figure 5.25c). Ceci pourrait être causé par une réduction du pH local. Une autre possibilité est que les chaînes étant chargées positivement, tout comme la surface (pour des tensions appliquées positives), les interactions deviennent de plus en plus défavorables avec le confinement. Les chaînes peuvent alors se décharger et être attirées à la surface. La densité de surface étant plus importante que dans la partie précédente, les chaînes peuvent alors s'enchevêtrer lorsqu'elles sont attirées à la surface, ce qui serait responsable de l'irréversibilité du processus. La Figure 5.25 schématise le pontage des chaînes de P2VP avec la sphère colloïdale lors de l'évolution de la tension et du confinement. La combinaison des forces de pontage (attractives) et des forces stériques (répulsives) est responsable du comportement complexe observé.

Nous avons aussi inversé les valeurs de la déformation du cantilever pour pouvoir tracer l'évolution de cette dernière en échelle log (Figure 5.23b). Les courbes de force obtenues ne peuvent pas être ajustées par des mono-exponentielles. Cela confirme que les interactions entre les deux surfaces ne sont donc pas dominées par l'attraction électrostatique.

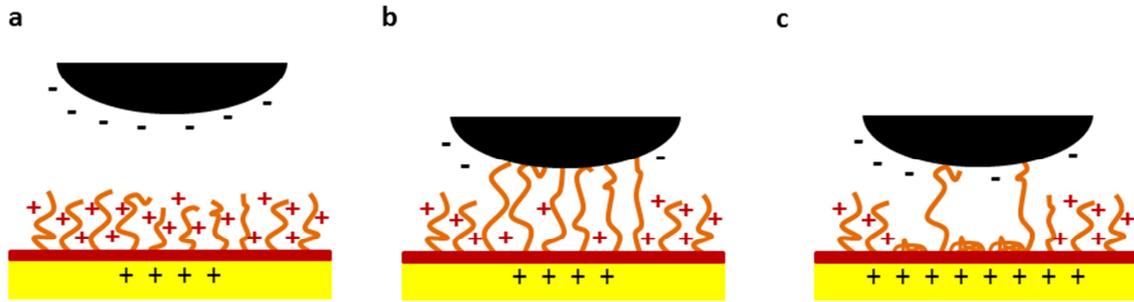


Figure 5.25 : Possible évolution du pontage effectué par les chaînes de P2VP lors de l'application de tensions électriques positives (a) faibles et sans confinement, (b) faibles et avec confinement et (c) fortes et avec confinement

5.5.3 Variation de l'adhésion entre des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ et une bille colloïdale de silice de 2µm de diamètre, en milieu aqueux, lors de l'application d'un champ électrique

Les forces d'adhésion bille-surface pour ces deux surfaces de chaînes greffées de PS₇₂P2VP₁₁₉ de différentes densités ont été mesurées pour chaque tension appliquée (Figure 5.26). Pour calculer la force d'adhésion nous avons pris la valeur de la constante de raideur du cantilever k fournie par le fournisseur ($k=0.08\text{N/m}$). Les conditions de pH et de sel en solution sont toujours les mêmes que dans la partie précédente.

On remarque tout d'abord que les forces d'adhésion obtenues pour la surface la plus dense sont plus élevées que celles de la surface moins dense. Ce résultat pourrait s'expliquer par les interactions de pontage des chaînes de P2VP. En effet, pour une surface plus dense, le nombre de chaînes interagissant ou ayant des points de contact avec la bille colloïdale sera plus élevé. Cela aurait pour conséquence l'augmentation de l'adhésion.

L'évolution de l'adhésion en fonction de la variation de la tension est très similaire pour les deux densités de greffage :

- à partir d'une tension égale à 700mV ($\sigma = 0.04$ chaîne/nm²) ou égale à 800mV ($\sigma = 0.055$ chaîne/nm²), l'adhésion diminue de façon discontinue (flèches Figure 5.26). Cela peut être dû à la réduction de la charge des chaînes de P2VP lors du confinement ce qui diminue les interactions électrostatiques attractives entre les chaînes et la pointe chargée négativement. Lors du retrait de la pointe, l'adhésion est donc abaissée.

Pour la surface la plus dense, nous avons montré avec les courbes de force que le pontage pouvait diminuer lors de l'application de la tension positive. Cela est en accord avec la diminution de l'adhésion.

- pour des tensions négatives, l'adhésion diminue progressivement avec l'augmentation de la tension (dans les valeurs négatives). Cette diminution progressive pourrait être due à l'augmentation de la charge négative de la surface avec l'augmentation de la tension (dans les valeurs négatives), qui facilite le retrait de la bille colloïdale de charge négative.

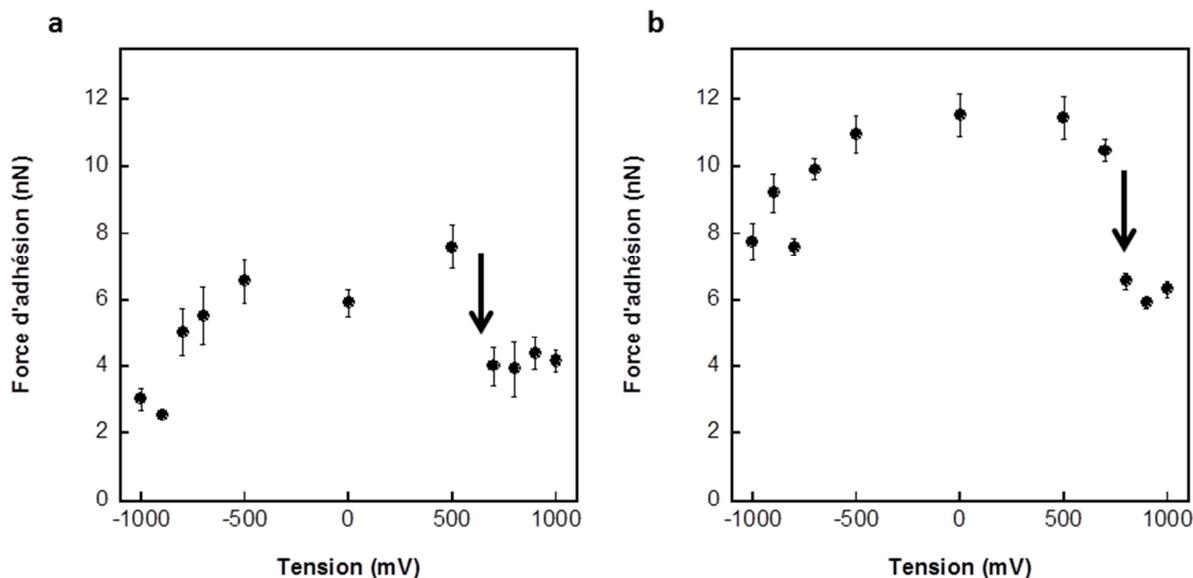


Figure 5.26: Force d'adhésion, mesurée en fonction de la tension, entre une sphère de silice et une surface de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ de densité de greffage égale à (a) 0.04 chaîne/ nm^2 et (b) 0.055 chaîne/ nm^2

Nous avons donc montré que dans les deux cas, l'application d'une tension positive ou négative permettait de diminuer l'adhésion. Le fait que l'application de tensions positives ou de tensions négatives ait des effets similaires et non opposés sur les propriétés d'adhésion est assez limitant (puisque la variation de l'adhésion avec la tension est donc faible).

Nous allons maintenant étudier le système répulsif et mesurer les interactions entre le film de chaînes greffées de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ et une sphère de silice fonctionnalisée avec de l'APTES.

5.5.4 Interaction entre des films de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ et une bille colloïdale de silice de $2\mu m$ de diamètre fonctionnalisée avec de l'APTES, en milieu aqueux, lors de l'application d'un champ électrique

La même étude que celle réalisée précédemment a été effectuée avec une sphère de silice fonctionnalisée avec de l'APTES. La solution possède toujours un pH de 3 et une concentration en KCl égale à 1mM. Pour ce pH, la pointe fonctionnalisée est chargée positivement. Les blocs de P2VP étant aussi chargés positivement, les interactions entre les 2 surfaces sont répulsives (Figure 5.20). Nous avons, comme pour le cas précédent, étudié des surfaces avec des densités de greffage de $PS_{72}P_{2VP_{119}}$ égales à 0.04 chaîne/ nm^2 et 0.055 chaîne/ nm^2 . Les résultats obtenus sont présentés Figure 5.27. Ces courbes représentent les moyennes des courbes de force réalisées pour chaque valeur de tensions. Nous n'avons pas représenté chaque valeur de tension sur ces graphes par soucis de clarté.

Dans le cas de la surface la moins dense (Figure 5.27a), les moyennes des courbes de force se superposent pour les tensions comprises entre $-800mV$ et $800mV$. Ces courbes peuvent être ajustées par une mono-exponentielle. La longueur caractéristique λ obtenue à partir de cet ajustement est proche de la valeur de la longueur de Debye-Hückel λ_D du système représentée par la courbe en pointillés noirs. L'interaction répulsive à longue

portée entre les deux surfaces est donc dominée par les interactions électrostatiques. Le fait que les interactions stériques contribuent peu à longue portée pourrait signifier que les chaînes sont peu solvatées.

Pour les tensions positives supérieures à 800mV la répulsion est fortement diminuée, comme le montre la courbe d'approche moyenne obtenue pour une tension de 1V. Ce phénomène n'est pas réversible lorsqu'on applique ensuite des tensions négatives (-1V). Ceci pourrait être lié à la variation de pH local qui entrainerait la décharge des blocs de P2VP et donc la perte de la répulsion électrostatique. La non réversibilité pourrait s'expliquer par un enchevêtrement des chaînes, à la suite de l'application d'une tension d'un volt, même si cela parait peu probable du fait de la faible densité de greffage.

Pour la surface de densité de greffage égale à 0.055 chaine/nm² (Figure 5.27b), l'ensemble des moyennes des courbes d'approche se superposent. Il n'y a donc pas d'évolution significative des interactions entre les deux surfaces lors de la variation de la tension. L'ajustement des courbes par une mono-exponentielle permet, là encore, de montrer que la longueur caractéristique λ obtenue est proche de la valeur de la longueur de Debye-Huckel λ_D du système représentée par la courbe en pointillés noirs. La répulsion à longue portée entre les deux surfaces est donc dominée par les interactions électrostatiques. Ainsi les chaînes de P2VP sont peu solvatées et ne semblent que peu sensibles à la variation de la tension. Cette dernière affirmation peut être légèrement nuancée par le fait que la distance $d = 0$ est assez approximative lors de courbes de forces réalisées à l'AFM. Pour des surfaces denses, il se pourrait donc qu'une faible proportion des chaînes soient attirées à la surface pour des tensions négatives (ou positives) mais que cette différence ne soit pas détectée si on ne presse pas assez.

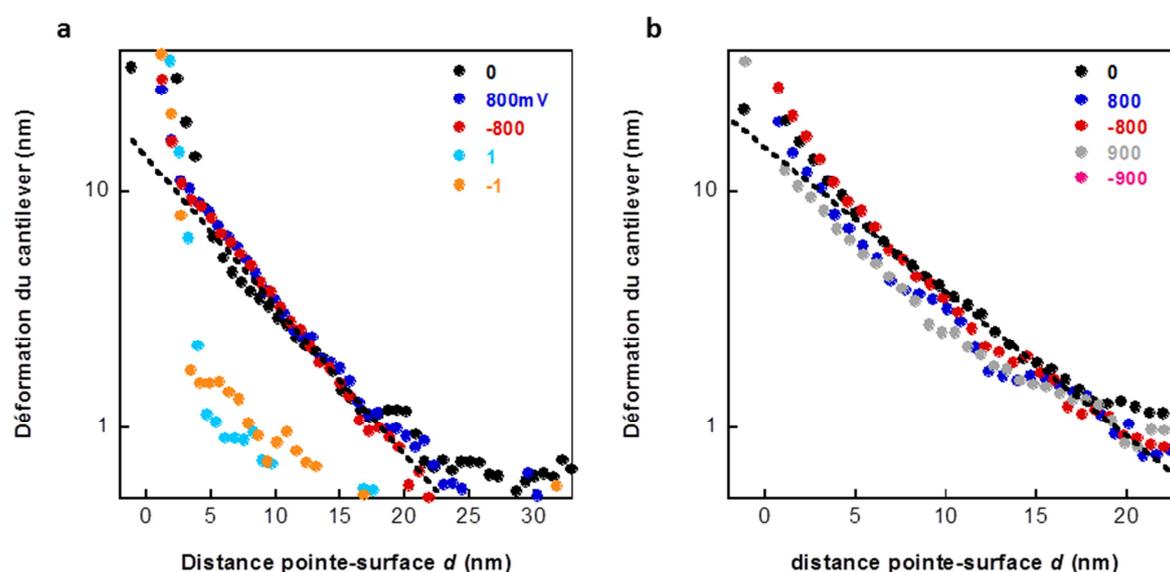


Figure 5.16 : Courbes moyennes d'interaction entre la pointe de silice fonctionnalisée avec de l'APTES et un film de PS₇₂P2VP₁₁₉ de densité de greffage égal à (a) 0.04 chaine/nm² et (b) 0.055 chaine/nm² (pH=3 ; [KCl]=1mM)

Nous allons maintenant étudier les propriétés d'adhésion de ces deux surfaces lors du retrait de la pointe de silice fonctionnalisée avec de l'APTES.

5.5.5 Variation de l'adhésion entre des films de PS₇₂P2VP₁₁₉ et une bille colloïdale de silice de 2µm de diamètre fonctionnalisée avec de l'APTES, en milieu aqueux, lors de l'application d'un champ électrique

Les forces d'adhésion de ces deux surfaces de chaînes greffées de PS₇₂P2VP₁₁₉ de différentes densités ont été mesurées pour chaque tension appliquée (Figure 5.28). La force d'adhésion a été calculée en prenant la valeur de la constante de raideur du cantilever k fournie par le fournisseur ($k=0.08\text{N/m}$). Le pH et la concentration en sel dans la solution n'ont pas changé.

Pour le film de PS₇₂P2VP₁₁₉ de densité de greffage égale à $0,04$ chaîne/nm², on remarque qu'en l'absence de champ électrique et pour de faibles tensions appliquées, l'adhésion entre la sphère colloïdale et la surface est nulle. Dans ce cas, la répulsion électrostatique entre les blocs de P2VP et la sphère chargée positivement empêche un contact intime entre les deux surfaces.

La force d'adhésion augmente ensuite légèrement pour des tensions positives et négatives supérieures à $\pm 700\text{mV}$. L'augmentation de l'adhésion pour des tensions négatives pourrait venir du fait que, pour ces tensions, les chaînes aient été partiellement attirées à la surface pour compenser les charges. Pour les tensions positives, l'augmentation de l'adhésion pourrait être due au confinement : lorsque la sphère colloïdale est très proche de la surface, les chaînes de P2VP peuvent se décharger partiellement pour abaisser l'énergie du système. Cette réduction de charge lors du confinement vertical des chaînes permettrait alors l'adhésion lors du retrait de la pointe, comme conséquence de la réduction de la force répulsive.

L'évolution générale de la force d'adhésion pour cette surface est inversée par rapport au cas de la Figure 5.26. Cette différence est due à la charge de la bille colloïdale qui est de signe opposée.

Pour le film de PS₇₂P2VP₁₁₉ de densité de greffage égale à 0.055 chaîne/nm², aucune adhésion n'est détectée quelle que soit la tension, comme le montre la Figure 5.28b représentant les courbes de retrait pour différentes tensions appliquées. La répulsion électrostatique entre les deux surfaces suffit à empêcher leur contact intime et donc aucune adhésion n'est détectée.

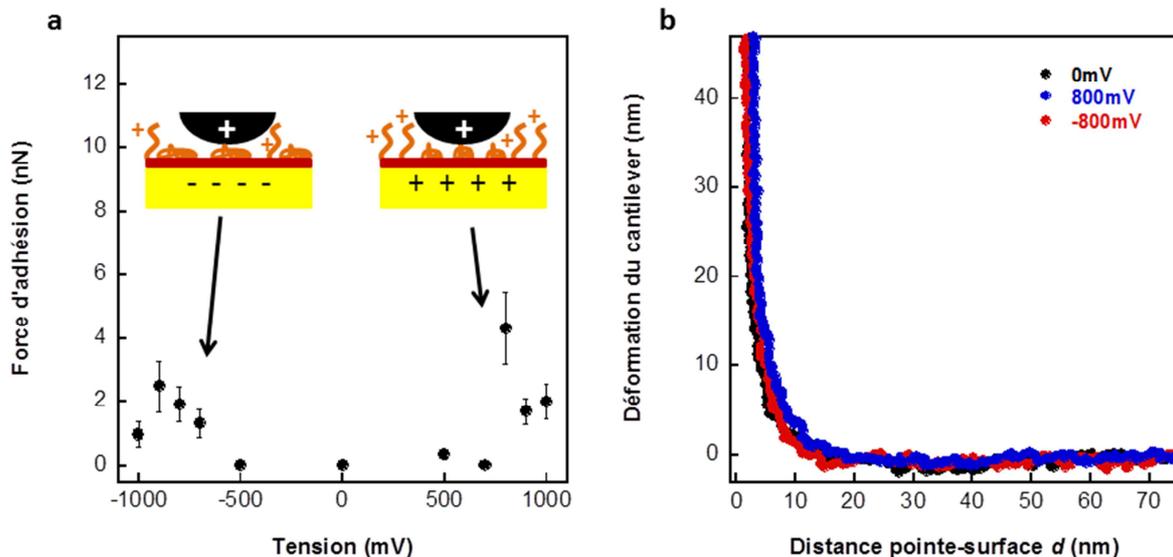


Figure 5.28 : (a) Force d'adhésion, mesurée en fonction de la tension, entre une sphère de silice fonctionnalisée avec de l'APTES et une surface de $PS_{72}P2VP_{119}$ de densité de greffage égale à 0.04 chaîne/nm^2 et (b) courbes de retrait pour la surface de $PS_{72}P2VP_{119}$ de densité de greffage égale à $0.055 \text{ chaîne/nm}^2$ ($\text{pH}=3$; $[\text{KCl}]=1\text{mM}$)

L'effet de la stimulation des chaînes greffées de P2VP, par un champ électrique, sur les conformations de ces dernières et sur les propriétés d'adhésion est assez complexe. Les changements de conformation mesurés à l'aide des courbes de force peuvent être provoqués par l'application de la tension mais aussi par le confinement.

Dans le but d'étudier spécifiquement la réponse des chaînes greffées de P2VP à l'application d'un champ électrique, nous allons stimuler celles-ci avec l'application de différentes tensions électrique et mesurer les variations relatives des longueurs de chaînes en utilisant la QCM.

5.6 Réponse de chaînes de $HS-(P2VP)_{24}$ auto-assemblées à l'application d'un champ électrique

Pour cette étude, nous avons utilisé des chaînes de P2VP directement greffées à l'électrode d'or via leur fonction thiol ce qui nous permet de se passer de la présence du film de PS. Cela est possible car nous allons appliquer de faibles tensions pour lesquelles l'électrolyse de l'eau ne s'effectue pas. Ces chaînes de P2VP possèdent 24 monomères 2VP.

Nous avons étudié la réponse de ces chaînes à l'application d'un champ électrique pour deux pH différents de la solution : un pH de 3.5, proche du pK_a du polymère, et un pH de 10.5, pour lequel les chaînes ne sont pas chargées. La concentration en KCl est égale à 2mM. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.29.

Une dérive assez problématique est présente pour la variation de Δf et de ΔD lorsque le pH est égal à 3.5. On peut remarquer cependant que la variation de Δf et celle de ΔD sont très faibles lors de l'application de tensions électriques pour ce pH. Une faible évolution semble avoir lieu pour une tension de 500mV puisque Δf augmente légèrement. Aussi, ΔD et l'écart entre les harmoniques diminuent.

Le changement de pH, de 3.5 à 10.5, montre que la surface est en revanche bien sensible à la variation de pH. Même si la variation de Δf et de ΔD est faible, cette dernière semble

indiquer que les chaînes sont attirées à la surface (Δf augmente et ΔD diminue pour chaque harmonique de vibration).

Pour un pH égal à 10.5, le film de chaînes de P2VP semble peu sensible à la variation de la tension électrique jusqu'à ce qu'on atteigne une tension positive de 500mV. Les valeurs de Δf vont alors chuter brutalement pour revenir aux valeurs initiales, sans champ électrique, obtenues à un pH de 3.5. Cette diminution n'est cependant pas accompagnée d'une variation des valeurs de ΔD . Les propriétés viscoélastiques du film ne sont donc pas modifiées.

Un changement de conformation dû à une répulsion électrostatique ne paraît pas envisageable puisque pour ce pH, les chaînes ne sont pas chargées. Une modification du pH local n'a pas de sens non plus puisqu'elle aurait l'effet de décharger les chaînes lorsque la tension est positive. Cette variation de Δf semble cependant trop grande pour être une réorganisation des dipôles au sein des chaînes de P2VP. Cette variation de Δf pourrait peut-être venir du dispositif puisque nous avons montré dans la partie 5.1.1 (Figure 5.1) que pour cette tension, une variation de Δf et de ΔD avaient été détectées pour une surface d'or.

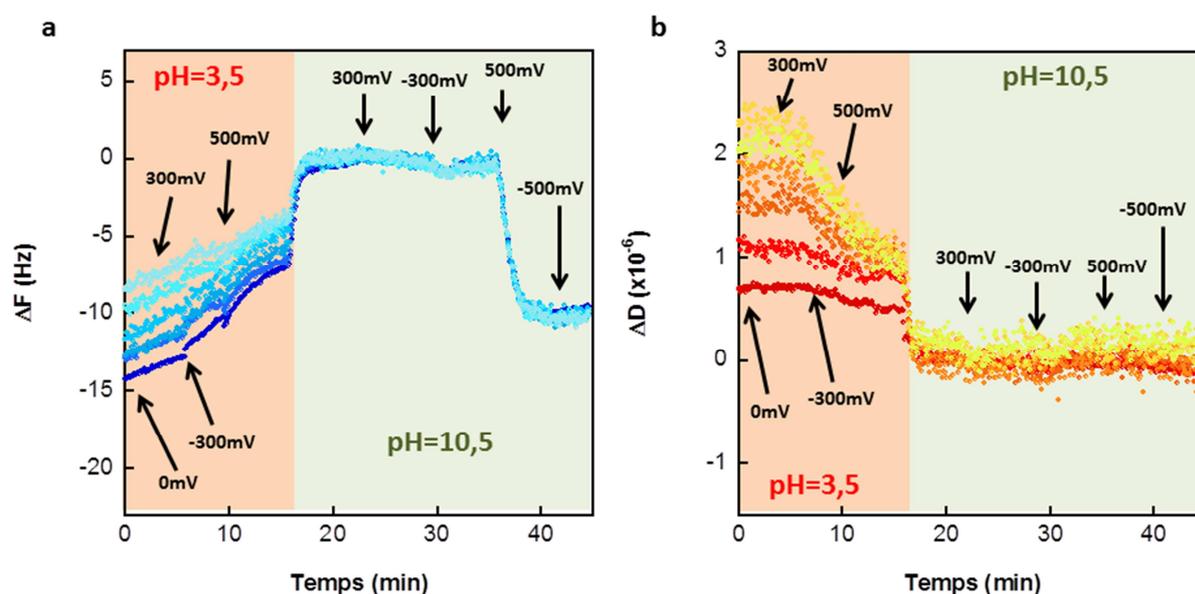


Figure 5.29 : Evolution de la fréquence de résonance (a) et de la dissipation (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de molécules greffées de P2VP sur une surface d'or ($[KCl] = 2.10^{-3}M$)

5.7 Comparaison de l'effet de l'application d'un champ électrique sur des chaînes greffées de PAA et sur des chaînes greffées de P2VP

Nous avons montré dans un premier temps que les chaînes greffées de PAA étaient plus sensibles à l'application d'un champ électrique pour un pH proche du pK_a de la surface. L'application d'un champ électrique permet alors de passer réversiblement d'une conformation de pelote à une conformation de brosse. Cette modification de conformation induite par l'application de la tension permet de modifier les propriétés de mouillages de la surface, ainsi que ses propriétés d'adhésion.

Dans le cas de l'application d'une tension négative, les chaînes de PAA vont se solvater. Cette solvatation est la conséquence de l'attraction des contre-ions, présents au sein des chaînes, vers la surface, ce qui va diminuer l'écrantage électrostatique. Cet effet semble dominant par rapport à la diminution du pH local au sein des chaînes, puisqu'une modification de celui-ci aurait eu pour conséquence d'abaisser la charge des chaînes et donc de diminuer leur solvatation. Ceci peut s'expliquer par une concentration en protons de $10^{-4.5}$ M en solution qui est beaucoup plus faible que la concentration en contre-ions K^+ (2mM). La probabilité de retrouver des protons au sein des chaînes est donc plus faible que celle de retrouver des contre-ions, malgré une mobilité plus élevée des protons qui le rend plus réactif à la variation de la tension électrique. La solvatation des chaînes lors de l'application de tensions négatives rend alors la surface plus hydrophile et moins adhésive.

Lors de l'application de tensions positives, les chaînes greffées de PAA sont partiellement attirées à la surface pour compenser la charge de cette dernière. La surface devient alors moins hydrophile et plus adhésive.

L'évolution des propriétés de mouillage et d'adhésion est progressive avec la modification de la tension électrique et est réversible lors du changement du signe de la tension.

Pour les chaînes greffées de P2VP, les résultats sont différents. Du fait des résultats obtenus avec les chaînes de PAA, nous avons décidé, là encore, de nous placer à un pH proche du pK_b de la surface, c'est-à-dire à un pH de 3 ou de 3.5. Nous avons alors montré que les propriétés de mouillage n'étaient pas modifiées par l'application d'un champ électrique. Les propriétés d'adhésion peuvent être modifiées mais le contrôle et la réversibilité de la variation d'adhésion est difficile à obtenir. Les études de courbes de force ainsi que la variation de l'adhésion montrent que le confinement vertical des chaînes de P2VP, induit par la sphère colloïdale, semble avoir une influence importante sur le changement de conformation de celles-ci. L'application de la tension électrique ne semble pas avoir d'effet significatif si les chaînes ne sont pas confinées.

Nous avons alors décidé d'utiliser la QCM-D pour comprendre l'effet de l'application de la tension électrique sur la modification de la conformation des chaînes de P2VP. Cette étude a montré que les chaînes de P2VP sont peu sensibles à l'application d'un champ électrique.

Nous pensons que ce système est bien plus compliqué à contrôler que celui avec les chaînes greffées de PAA. En effet, plusieurs phénomènes pouvant avoir des effets contraires peuvent se passer simultanément.

Lors de l'application d'une tension positive, la diminution de l'écrantage des interactions électrostatiques, conséquence de l'attraction des contre-ions à la surface, devrait entraîner une solvatation des chaînes. Simultanément, les protons seront quant à eux repoussés de la surface, ainsi le pH local au sein des chaînes augmenterait provoquant la diminution du taux d'ionisation et de la solvatation des chaînes de P2VP. La variation du pH local n'est pas négligé dans ce cas car la concentration en protons est élevée (pH = 3) et proche de la concentration en contre-ions pour ces études. Ces deux phénomènes pourraient alors se compenser et expliquer la faible sensibilité des chaînes de P2VP à la variation de la tension électrique (résultats de QCM, Figure 5.29).

Les travaux de Szleifer et de son équipe ont montré que la différence de pH entre le pH de la solution et le pH au sein des brosses est d'autant plus grande que la concentration en sel ajoutée en solution est faible [31]. Cela est dû au fait que plus la proportion de protons est élevée par rapport au sel ajouté, plus leur rôle de contre-ion va être

important. Ces travaux expliquent donc pourquoi l'effet du pH local peut être important dans nos études du comportement des chaînes de P2VP avec la variation de la tension électrique appliquée.

Nous avons alors pensé que des chaînes greffées de polybases possédant un pK_b proche du pH neutre pourraient être plus sensibles à l'application d'un champ électrique. En effet en se plaçant à un pH neutre, la concentration en protons ou en ions hydroxydes serait faible. Lorsque du sel est ajouté en solution, les protons ou les ions hydroxydes n'auraient qu'une influence faible en tant que contre-ions et la variation du pH local serait minimisée. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser des chaînes greffées de PDMAEMA. Il a été montré dans le chapitre IV que le pK_b de nos surfaces de chaînes greffées de PDMAEMA se situait autour d'un pH de 7. De plus les travaux de Jones et de ses collaborateurs ont montré que les chaînes greffées de PDMAEMA semblent être sensibles à l'application d'un champ électrique [32].

Dans la partie suivante, nous avons donc décidé d'étudier le comportement de chaînes greffées de PDMAEMA lors de l'application d'un champ électrique à différents pH.

5.8 Réponse de chaînes de $(PDMAEMA_{\sim 90})_2S_2$ auto-assemblées à l'application d'un champ électrique

5.8.1 pH proche du pH de transition (pH=7)

Nous avons tout d'abord étudié la réponse des chaînes de PDMAEMA à l'application d'un champ électrique pour un pH de la solution égal à 7. Pour ce pH les chaînes sont peu hydratées (Figure 4.15). La concentration en KCl dans la solution est fixée à 2mM. Les résultats sont exposés Figure 5.30.

On peut remarquer que, pour des tensions positives, Δf diminue instantanément alors que ΔD augmente instantanément ce qui signifie que les chaînes de PDMAEMA se solvatent. Ces variations instantanées de Δf et de ΔD augmentent avec l'augmentation de la tension. Comme pour les chaînes de PAA, ces variations de Δf et de ΔD sont suivies par une relaxation. On peut donc penser que cette relaxation soit due à une réorganisation des contre-ions au sein des chaînes de PDMAEMA. Cette relaxation est d'autant plus forte que la tension est élevée. On ne revient cependant pas totalement aux conditions initiales.

Pour des tensions négatives, Δf augmente instantanément tandis que ΔD diminue instantanément. Cela signifie que les chaînes de PDMAEMA se déshydratent et changent de conformation. Dans ce cas encore, une relaxation de Δf et de ΔD apparaît ensuite mais cette dernière est plus faible que lorsque des tensions positives sont appliquées.

Pour des tensions nulles, les valeurs de Δf et de ΔD reviennent aux valeurs initiales. Les chaînes retrouvent donc leur conformation initiale. Il est important de remarquer que pour un pH proche du pK_a de la surface, aucune hystérèse n'est mesurée dans l'évolution de Δf et de ΔD lors de la variation de tension électrique.

Comme pour le PAA, et comme discuté dans le chapitre I, nous pensons que lorsque la surface est de même charge que les charges sur les chaînes du PDMAEMA, les contre-ions sont attirés à la surface, ce qui diminue l'écrantage électrostatique au sein des chaînes et provoque leur solvatation. Pour une charge de la surface opposée aux charges

des chaînes de PDMAEMA, un certain nombre de chaînes collapseront pour compenser les charges de la surface. La variation du signe de la tension permet donc de passer de façon réversible, et sans hystérèse, d'une conformation solvatée pour des tensions positives à une conformation peu hydratée pour des tensions négatives.

Ces résultats semblent confirmer les résultats obtenus par Zhou et ses collaborateurs qui ont montré que des chaînes de polybases fortes de PMETAC collapsaient lors de l'application d'une tension négative [33]. Aussi, les travaux de Weir et de ses collaborateurs ont montré que des chaînes de PDMAEMA, en solution dans de l'eau MilliQ, se solvataient lors de l'application d'une tension positive et collapsaient pour une tension négative [32]. Dans leur étude, aucune relaxation des chaînes n'a été observée et les chaînes transitaient à partir d'une tension de seuil que ce soit pour les valeurs de tensions positives ou négatives. Cela pourrait s'expliquer par l'absence de sel dans leur étude. En effet nous avons montré avec le PAA que les surfaces étaient plus sensibles à l'application d'un champ électrique lorsque du sel est présent en solution.

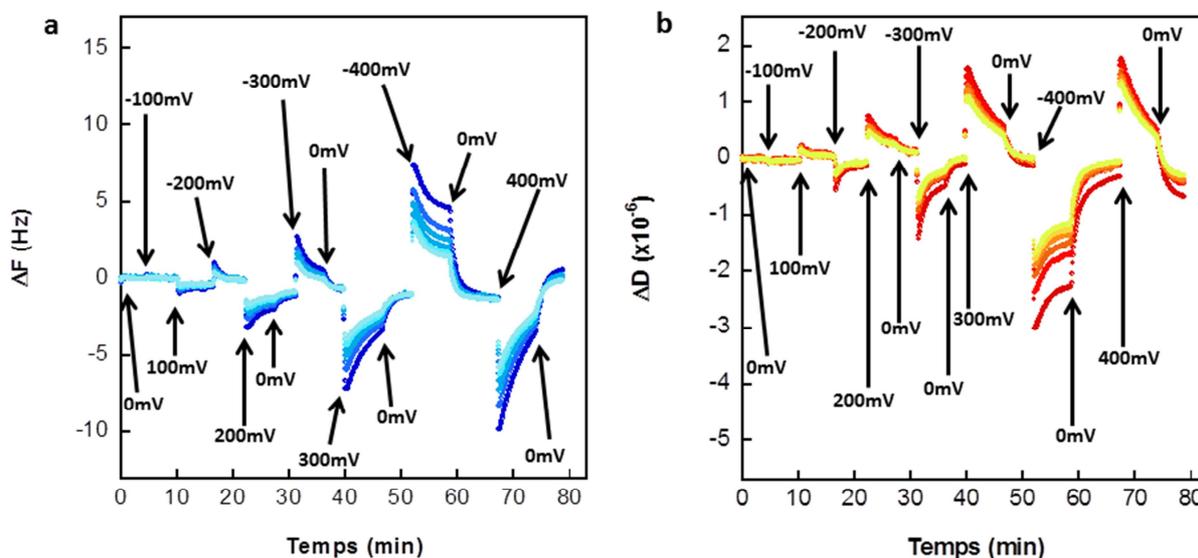


Figure 5.30 : Evolution de la fréquence de résonance Δf (a) et de la dissipation ΔD (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de molécules greffées de PDMAEMA sur une surface d'or (pH=7 ; [KCl] = 2mM)

Nous allons maintenant réaliser la même étude pour des chaînes greffées de PDMAEMA totalement chargée pour un pH acide du milieu.

5.8.2 pH = 4

Comme montré dans la Figure 4.15 du chapitre IV, pour un pH de 4 et une concentration en KCl égale à 2mM, les chaînes sont totalement solvatées et ont une conformation de brosse. Les résultats concernant l'évolution de Δf et de ΔD en fonction de la tension appliquée sont exposés Figure 5.31. Une légère dérive apparaît sur l'évolution de Δf et de ΔD mais ceci n'aura aucune conséquence sur les interprétations des résultats.

Pour des tensions négatives, les valeurs de Δf augmentent instantanément tandis que les valeurs de ΔD diminuent instantanément. Cette fois ci, aucune relaxation ne s'opère contrairement au cas où le pH est proche du pH de transition pelote/brosse des chaînes de PDMAEMA. Cette évolution de Δf et de ΔD lors de l'application de tensions négatives

prouve que des chaînes sont attirées à la surface pour compenser la charge de signe opposée de cette dernière.

Pour des tensions nulles, Δf diminue et ΔD augmente sans pour autant revenir aux valeurs initiales ce qui signifie que les chaînes ne relaxent que partiellement. Une hystérèse est donc présente pour ce pH.

Pour des tensions positives, Δf et ΔD reviennent aux valeurs initiales lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué. Le fait que Δf et ΔD reviennent à leurs valeurs initiales montre que les chaînes étaient probablement déjà complètement étirées pour un pH de 4. D'ailleurs le passage à un pH de 3 n'avait pas entraîné un étirement supplémentaire des chaînes (Figure 4.15 chapitre IV).

Que ce soit pour un pH égal à 4 ou pour un pH égal à 7, les variations de Δf et de ΔD semblent presque aussi importantes entre une tension positive et une tension négative. En effet la variation maximale de Δf entre le minimum et le maximum de Δf dans le cas d'un pH égal à 7 (Figure 5.30a) est de 18Hz (entre -400mV et 400mV) pour environ 14 Hz dans le cas d'un pH de 4 (entre -400mV et 300mV). Aussi, dans les deux cas, la variation maximale de ΔD est similaire.

Contrairement aux chaînes de PAA totalement chargées à pH basique, pour lesquelles nous avons observé des faibles variations de Δf et de ΔD lors de l'application d'un champ électrique (les chaînes transitaient d'une conformation de brosse à une conformation de brosse étirée), les chaînes de PDMAEMA totalement chargées (pH = 4) semblent, quant à elles, subir une transition plus importante avec la modification du signe de la tension. Cela semble indiquer, que pour ce pH, les chaînes transitent entre une conformation de pelote pour une tension négative à une conformation de brosse pour une tension positive, comme cela semble être le cas pour un pH égal à 7.

Lorsque le pH est égal à 4, une hystérèse est présente lors de la modification de conformation des chaînes avec la variation du signe de la tension appliquée. Cette hystérèse n'était pas présente lorsque le pH de la solution était proche du pK_b de la surface (pH = 7).

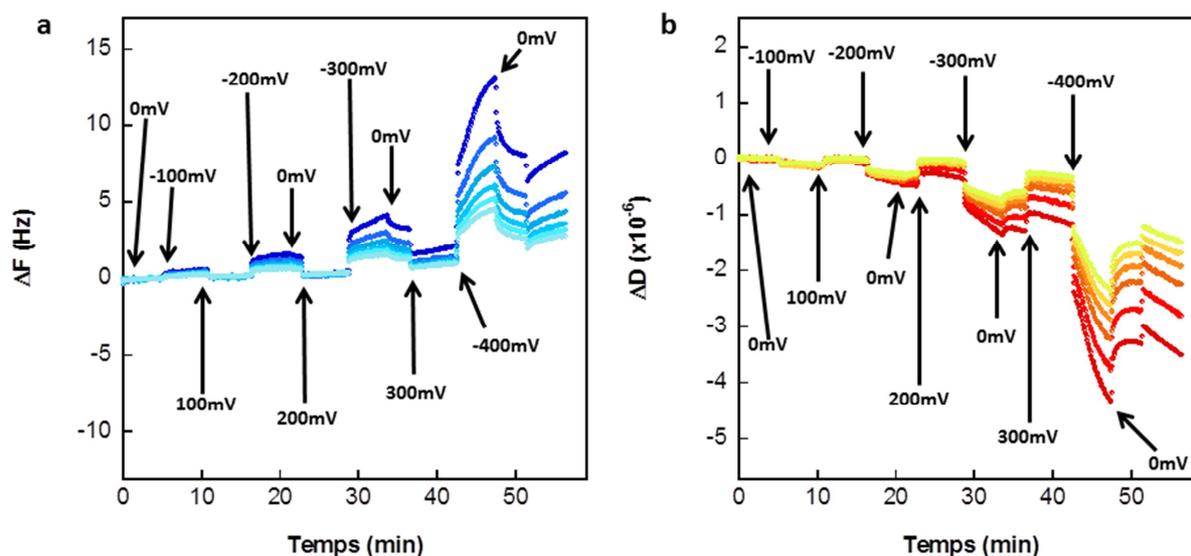


Figure 5.31 : Evolution de la fréquence de résonance (a) et de la dissipation (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de molécules greffées de PDMAEMA sur une surface d'or (pH=4 ; [KCl] = 2mM)

Pour finir cette étude, nous allons réaliser la même expérience pour un pH égal à 10 pour lequel les chaînes de PDMAEMA sont neutres.

5.8.3 pH = 10

Pour un pH égal à 10 et avec une concentration en KCl de 2mM, les chaînes greffées de PDMAEMA ne sont pas chargées et ont une conformation de pelote à l'interface. L'évolution de Δf et de ΔD lors de l'application d'un champ électrique est décrite Figure 5.32.

La première remarque que l'on peut faire est que la variation de Δf est faible lors de l'application de tensions comprises entre -400mV et 500mV. ΔD ne varie pas pour cette gamme de tension. Les changements de comportement des chaînes de PDMAEMA sont donc très faibles. On peut penser que comme pour les chaînes de PAA neutres (pH acide), les chaînes de PDMAEMA ne sont que très peu sensibles à l'application d'un champ électrique à pH basique.

Pour des tensions positives allant jusqu'à 400mV, Δf va augmenter légèrement. Ce résultat aurait été l'inverse si les chaînes s'étaient étirées pour ces valeurs positives de tensions. Comme dans le cas des chaînes greffées de PAA, la seule explication qui nous paraît possible est que le champ électrique entraîne une réorientation des dipôles au sein des chaînes de PDMAEMA, ce qui entrainerait de très faibles modifications de Δf et de ΔD .

Un retour de Δf à 0 pour une tension de 500mV est observé, sans que cela puisse vraiment être expliqué. Les résultats de l'application de tensions supérieures ou égales à 500mV doivent être interprétés avec beaucoup de précaution puisqu'on a vu sur la Figure 5.1 qu'une réponse du dispositif était mesurée pour ces valeurs de tension.

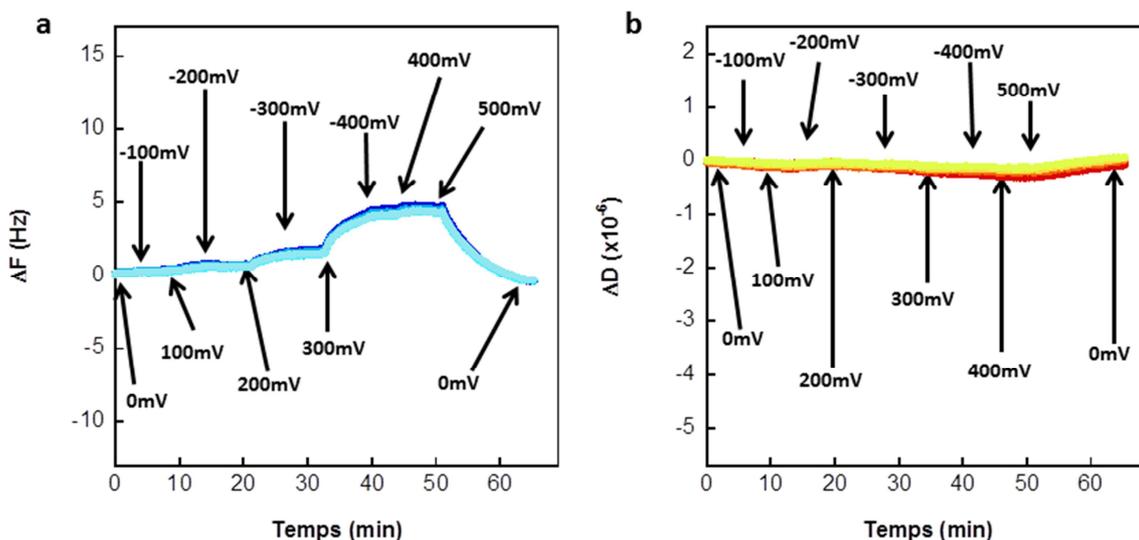


Figure 5.32: Evolution de la fréquence de résonance (a) et de la dissipation (b) de différentes harmoniques de vibration pour différentes tensions appliquées dans le cas de molécules greffées de PDMAEMA sur une surface d'or (pH=10 ; [KCl] = 2mM)

Pour résumer, pour un pH de la solution proche du pH de transition ou allant jusqu'à 4, les chaînes de PDMAEMA subissent de façon réversible une transition de conformation entre une conformation de pelote et une conformation de brosse en fonction du signe de la tension appliquée. Pour un pH proche du pH de transition aucune hystérèse n'est

présente lors de la modification de la conformation des chaînes avec la variation de la valeur de la tension électrique. En revanche, et comme c'était aussi le cas pour les chaînes de PAA, lorsque les chaînes de PDMAEMA sont neutres, aucun changement significatif de conformation des chaînes avec l'application d'un champ électrique ne semble être détecté.

Les principales informations qu'il faudrait conserver de cette étude sont les suivantes :

- il est préférable de se placer à un pH proche du pK_a ou du pK_b de la surface de chaînes greffées de polyélectrolytes pour avoir une réponse maximale de ces dernières à la variation de la tension électrique ;
- il est préférable d'utiliser des surfaces dont le pK_a ou le pK_b est le plus proche possible du pH neutre pour éviter l'effet de la variation du pH local au sein des chaînes, pouvant entraîner une forte diminution de la sensibilité des chaînes de polyélectrolytes à l'application d'un champ électrique. En effet, en se plaçant à un pH neutre, on néglige l'effet des protons et des ions hydroxydes par rapport à l'effet des contre-ions dont la concentration est plus élevée si du sel est ajouté en solution ;
- lorsque ses conditions optimales sont réunies, il devient alors possible de modifier réversiblement les propriétés de surfaces de chaînes greffées de polyélectrolytes par l'application d'un champ électrique. Nous avons par exemple montré le contrôle précis des propriétés de mouillage et d'adhésion pour des surfaces de PS-b-PAA.
- Pour les chaînes de PDMAEMA, même si aucune étude des propriétés de surface n'a été effectuée, les résultats de QCM montrent que la sensibilité de ces chaînes à la variation de la tension appliquée pourrait être un atout important pour des applications biologiques ou en microfluidique. En effet, ces chaînes de polymère pourraient être utilisées pour la conception de membranes ou de valves avec des tailles de pores variables en fonction de la tension appliquée [34, 35].

Bibliographie

- [1] O. V. Borisova, L. Billon, R. P. Richter, E. Reimhult and O. V. Borisov. pH- and Electro-Responsive Properties of Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid)-block-poly(acrylic acid-*grad*-styrene) Brushes Studied by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Langmuir*, **31**, 7684-7694 (2015)
- [2] Y.-F. Ho, T. N. Shendruk, G. W. Slater and P.-Y. Hsiao. Structure of Polyelectrolyte Brushes Subject to Normal Electric Fields. *Langmuir*, **29**, 2359-2370 (2013)
- [3] H. Ouyang, Z. Xia and J. Zhe. Static and dynamic responses of polyelectrolyte brushes under external electric field. *Nanotechnology*, **20**, 195703 (1-7) (2009)
- [4] C. Tong. Numerical Study of Weak Polybase Brushes Grafted on Neutral or Charged Spherical Surface by the Self-Consistent Field Theory. *Langmuir*, **30**, 15301-15308 (2014)
- [5] O. V. Borisov, A. B. Boulakh and E. B. Zhulina. Annealing polyelectrolytes at charged interfaces. *Eur. Phys. J. E*, **12**, 543-551 (2003)
- [6] Vincent Sénéchal, H. Saadaoui, J. Rodriguez-Hernandez and C. Drummond. Electrowetting of Weak Polyelectrolyte-Coated Surfaces. *Langmuir*, **33**, 4996-5005 (2017)
- [7] T. Wu, P. Gong, I. Szleifer, P. Vlcek, V. Subr and J. Genzer. Behavior of Surface-Anchored Poly(acrylic Acid) Brushes with Grafting Density Gradients on Solid Substrates: 1. Experiment. *Macromolecules*, **40**, 8756-8764 (2007)
- [8] O. V. Borisov, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer and E. B. Zhulina. Polyelectrolytes tethered to a similarly charged surface. *J. Chem. Phys.*, **114**, 7700-7712 (2001)
- [9] C. Tong. Numerical self-consistent field theory study of the response of strong polyelectrolyte brushes to external electric fields. *J. Chem. Phys.*, **143**, 1-9 (2015)
- [10] A. Staicu and F. Mugele. Electrowetting-Induced Oil Film Entrapment and Instability. *PRL*, **97**, 1-4 (2006)
- [11] M. Sameti, G. Bohr, M.N.V. Ravi Kumar, C. Kneuer, U. Bakowsky, M. Nacken, H. Schmidt,... Stabilisation by freeze-drying of cationically modified silica nanoparticles for gene delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, **266**, 51-60 (2003)
- [12] Z. Chen, F.-C. Hsu, D. Battigelli and H.-C. Chang. Capture and release of viruses using amino-functionalized silica particles. *Analytica Chimica Acta*, **569**, 76-82 (2006)
- [13] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3 éd., Academic Press (2011)
- [14] P. G. de Gennes. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules*, **13**, 1069-1075 (1980)
- [15] S. J. O'Shea, M. E. Welland and T. Rayment. An Atomic Force Microscope Study of Grafted Polymers on Mica. *Langmuir*, **9**, 1826-1835 (1993)
- [16] S. Block and C. A. Helm. Conformation of Poly(styrene sulfonate) Layers Physisorbed from High Salt Solution Studied by Force Measurements on Two Different Length Scales. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9318-9327 (2008)
- [17] B. R. Midmore and R. J. Hunter. The Effect of Electrolyte Concentration and Co-Ion Type on the Zêta-Potential of Polystyrene Latices. *Journal of Colloid and Interface Science*, **122**, 521-529 (1987)

- [18] R. Xu. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. *Particuology*, **6**, 112-115 (2008)
- [19] K. Ohsawa, M. Murata and H. Ohshima. Zeta potential and surface charge density of polystyrene-latex; comparison with synaptic vesicle and brush border membrane vesicle. *Colloid and Polymer Science*, **264**, 1005-1009 (1986)
- [20] G. Dominguez-Espinosa, A. Synytska, A. Drechsler, C. Gutsche, K. Kegler, P. Uhlmann, M. Stamm,... Optical tweezers to measure the interaction between poly(acrylic acid) brushes. *Polymer*, **49**, 4802-4807 (2008)
- [21] A. Drechsler, A. Synytska, P. Uhlmann, M. M. Elmahdy, M. Stamm and F. Kremer. Interaction Forces between Microsized Silica Particles and Weak Polyelectrolyte Brushes at Varying pH and Salt Concentration. *Langmuir*, **26**, 6400-6410 (2010)
- [22] M. Erdmann, R. David, A. Fornof and H. E. Gaub. Electrically controlled DNA adhesion. *Nature Nanotechnology*, **5**, 154-159 (2010)
- [23] C. C. A. Ng, A. Magenau, S. H. Ngalm, S. Ciampi, M. Chockalingham, J. B. Harper, K. Gaus,... Using an Electrical Potential to Reversibly Switch Surfaces between Two States for Dynamically Controlling Cell Adhesion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7706-7710 (2012)
- [24] V. Sénéchal, H. Saadaoui, J. Rodriguez-Hernandez and C. Drummond. Electro-responsive polyelectrolyte-coated surfaces. *Faraday Discuss.*, **119**, 335-347 (2017)
- [25] M. Tagliacruzchi, X. Li, M. Olvera de la Cruz and I. Szleifer. Self-Organized Polyelectrolyte End-Grafted Layers Under Nanoconfinement. *ACS Nano*, **8**, 9998-10008 (2014)
- [26] H. Wennerstrom, K. Thuresson, P. Linse and E. Freyssingas. Long Range Attractive Surface Forces Due to Capillary-Induced Polymer Incompatibility. *Langmuir*, **14**, 5664-5666 (1998)
- [27] P. Petrov, U. Olsson and H. Wennerstrom. Surface Forces in Bicontinuous Microemulsions: Water Capillary Condensation and Lamellae Formation. *Langmuir*, **13**, 3331-3337 (1997)
- [28] P. Petrov, S. Miklavcic, U. Olsson and H. Wennerstrom. A Confined Complex Liquid. Oscillatory Forces and Lamellae Formation from an L3 Phase. *Langmuir*, **11**, 3928-3936 (1995)
- [29] D. A. Antelmi, P. Kekicheff and P. Richetti. The Confinement-Induced Sponge to Lamellar Phase Transition. *Langmuir*, **15**, 7774-7788 (1999)
- [30] M. Akbulut, A. R. Godfrey Alig, Y. Min, N. Belman, M. Reynolds, Y. Golan and J. Israelachvili. Forces between Surfaces across Nanoparticle Solutions: Role of Size, Shape, and Concentration. *Langmuir*, **23**, 3961-3969 (2007)
- [31] P. Gong, T. Wu, J. Genzer and I. Szleifer. Behavior of Surface-Anchored Poly(acrylic acid) Brushes with Grafting Density Gradients on Solid Substrates: 2. Theory. *Macromolecules*, **40**, 8765-8773 (2007)
- [32] M. P. Weir, S. Y. Heriot, S. J. Martin, A. J. Parnell, S. A. Holt, J. R. P. Webster and R. A. L. Jones. Voltage-Induced Swelling and Deswelling of Weak Polybase Brushes. *Langmuir*, **27**, 11000-11007 (2011)
- [33] F. Zhou, P. M. Biesheuvel, E.-Y. Choi, W. Shu, R. Poetes, U. Steiner and W. T. S. Huck. Polyelectrolyte Brush Amplified Electroactuation of Microcantilevers. *Nano Lett.*, **8**, 725-730 (2008)
- [34] I. Lokuge, X. Wang and P. W. Bohn. Temperature-Controlled Flow Switching in Nanocapillary Array Membranes Mediated by Poly(N-isopropylacrylamide) Polymer Brushes Grafted by Atom

Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, **23**, 305-311 (2007)

- [36] S. J. Lue, J.-J. Hsu and T.-C. Wei. Drug permeation modeling through the thermo-sensitive membranes of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted onto micro-porous films. *Journal of Membrane Science*, **321**, 146-154 (2008)

Conclusion

Le but de cette thèse était de créer des surfaces de polymères capables de modifier leurs propriétés de surface lorsqu'elles sont stimulées par un champ électrique avec de faibles tensions. Nous avons donc choisi d'utiliser différents polyélectrolytes faibles, comme le PAA, le P2VP et le PDMAEMA, qui sont des polymères dont la charge peut être régulée en fonction du pH et de la concentration en sel en solution. L'idée était que l'application de faibles tensions électriques puisse induire des modifications réversibles de conformations des chaînes de polyélectrolytes pour pouvoir contrôler finement leurs propriétés de mouillage et d'adhésion. Cependant, la difficulté avec ce genre de système, et ce qui en fait aussi sa très grande richesse et diversité pour de nombreuses applications, est que le comportement des chaînes de polyélectrolytes va dépendre de nombreux paramètres comme la densité de greffage à la surface, la taille des chaînes, le pH de la solution ou encore sa concentration en sel. C'est pourquoi de nombreuses études préalables à l'application d'un champ électrique ont été réalisées.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'utiliser la balance de Langmuir pour créer les films de polyélectrolytes à la surface. Le contrôle précis de la pression de surface lors du transfert des polyélectrolytes de l'interface eau/air à la surface permet de contrôler précisément la densité de chaînes à la surface. Ce paramètre est très important lors de la stimulation des chaînes par une tension électrique. Pour des densités de greffage trop importantes, les chaînes de polyélectrolytes, ne pouvant plus modifier leur conformation, deviennent moins sensibles à la variation du champ électrique.

L'étude des isothermes de compression des molécules de $PS_{36}PAA_{125}$ à l'interface entre l'eau (pH neutre) et l'air, ainsi que les images d'AFM réalisées après le transfert ont montré que les chaînes de $PS_{36}PAA_{125}$ formaient des micelles à l'interface eau/air et donc sur la surface finale. Pour les chaînes de $PS_{72}P2VP_{119}$, nous avons montré que l'organisation des molécules à l'interface eau/air, et donc sur les surfaces, dépendait du pH de la sous-phase. Pour un pH basique, les chaînes neutres de $PS_{72}P2VP_{119}$ s'organisent sous forme de micelles avec le P2VP principalement présent à l'interface. Pour un pH acide, les chaînes chargées de P2VP sont partiellement solvatées en solution et il semblerait que l'équilibre entre les forces attractives hydrophobes des cœurs de PS des micelles et les forces électrostatiques répulsives entre les blocs de P2VP permettent la formation d'agrégats percés à l'interface. La présence du sel en solution permettrait l'écrantage des charges et donc une diminution des interactions électrostatiques répulsives ce qui permettrait la fusion entre les blocs PS pour la formation de ces microstructures.

Avant d'envisager la stimulation de ces films de polyélectrolytes par un champ électrique, nous avons étudié dans un second temps leur comportement lors de la variation du pH et de la concentration en sel de la solution aqueuse dans laquelle les surfaces étaient immergées. En effet, si les chaînes de polyélectrolytes ne sont pas sensibles à la variation du pH ou à la variation de la concentration en sel, il paraît peu probable qu'elles puissent être sensibles à l'application d'un champ électrique. Pour les chaînes greffées de $PS_{36}PAA_{125}$, nous avons montré que les blocs de PAA, collapsés à pH acide, s'hydrataient et s'étiraient à pH basique. Ceci est due à l'augmentation des

répulsions électrostatiques entre les monomères de plus en plus chargés négativement avec l'augmentation du pH. La principale découverte a été l'existence d'une phase intermédiaire entre des chaînes possédant une conformation de pelote peu hydratée à pH acide et une conformation de brosse à pH basique, pour des faibles concentrations en sel. Dans le régime salé, cette phase intermédiaire n'existe plus. Nous avons aussi montré que la solvataion des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ lors de l'augmentation du pH permettait de rendre la surface plus mouillante. Pour les chaînes greffées de PS₇₂P2VP₁₁₉, si les chaînes se solvatent lors de la diminution du pH, pour un pH inférieur à 4, l'effet de cette solvataion sur les propriétés de mouillage reste assez faible, avec une faible augmentation de la mouillabilité pour un pH acide.

Une fois ces études préliminaires réalisées, nous avons pu, dans un dernier temps, étudier le comportement de chaînes greffées de PAA et de P2VP ainsi que la modification des propriétés de mouillage et d'adhésion de chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ et de PS₇₂P2VP₁₁₉ greffées, lors de l'application d'un champ électrique. Nous avons montré avec les chaînes greffées de PAA que la sensibilité de celles-ci à l'application d'un champ électrique était plus importante lorsque le pH de la solution est proche du pK_a de la surface. En effet, dans cette zone de pH, les chaînes de PAA passent réversiblement d'une conformation de pelote peu hydratée pour des tensions positives à une conformation de brosse pour des tensions négatives. Dans le cas d'un pH basique, pour lequel les chaînes sont initialement chargées et sous forme de brosses, la sensibilité des chaînes à la variation de la tension est plus faible puisque la transition observée est une transition brosse/brosse étirée. Nous avons donc ensuite étudié les propriétés de mouillage et d'adhésion de chaînes greffées de PS₃₆PAA₁₂₅ pour un pH de la solution égal à 4-4.5 proche du pK_a de la surface. Cela a permis de montrer qu'il était possible, via la modification de conformation des chaînes de PAA engendrée par la variation du signe de la tension, de modifier réversiblement les propriétés de mouillage et d'adhésion de ce type de surface. Ces résultats sont d'autant plus remarquable que les tensions appliquées étaient très faibles, comprises entre -1V et 1V. Ces études ont aussi montré qu'en faisant varier la densité de greffage des chaînes de PS₃₆PAA₁₂₅ à la surface, il était possible de modifier l'adhésion des surfaces lorsqu'un champ électrique était appliqué.

Les mêmes études pour des chaînes greffées de PS₇₂P2VP₁₁₉ ont été en revanche moins concluantes. Pour ces études nous nous sommes placés à un pH de la solution autour de 3, proche du pK_b de la surface. Cependant nous n'avons observé aucune modification des propriétés de mouillage et seulement de faibles modifications des propriétés d'adhésion lors de l'application d'un champ électrique. Ceci peut s'expliquer par la faible sensibilité des chaînes de P2VP à la variation de la tension électrique, ce qui a été démontré en utilisant la QCM avec le module électrochimique. Pour expliquer la différence de sensibilité des chaînes de PAA et des chaînes de P2VP à la variation du champ électrique, nous avons pris en compte la modification du pH local, au sein des chaînes, causée par la variation du champ électrique. Rappelons qu'il faut se placer à un pH proche du pK_a ou du pK_b de la surface pour avoir une meilleure sensibilité des chaînes de polyélectrolytes à la variation de la tension électrique. Pour les chaînes greffées de PAA, le pK_a de la surface est de 4.5 et pour les chaînes greffées de P2VP le pK_b de la surface est de 3. La concentration en protons est donc plus importante dans le cas de l'étude des chaînes de P2VP et est comparable à la concentration en contre-ions en solution. L'application d'un champ électrique va donc avoir autant d'effet sur la distribution des protons que sur la distribution des contre-ions au sein des chaînes de P2VP. Ainsi, la

modification du pH local au sein des chaînes de P2VP ne peut être négligée et s'oppose à l'effet électrostatique induit par la charge de la surface sur les chaînes de P2VP. Dans le cas des chaînes de PAA, la concentration en protons est faible ($\text{pH} = 4.5$), ainsi, la variation de pH local au sein des chaînes est moins importante. C'est pourquoi nous avons ensuite décidé d'étudier le comportement de chaînes greffées de PDMAEMA, autre polybase, mais dont le pK_b est plus proche de la neutralité. Nous avons ainsi montré que les chaînes de PDMAEMA greffées sont bien plus sensibles à la tension électrique que les chaînes greffées de P2VP, confirmant notre hypothèse qu'il est préférable d'utiliser des polyélectrolytes dont la conformation transite à un pH le plus proche possible du pH neutre.

Suite à ces nombreuses études, de nombreux travaux restent encore à effectuer. A court terme, il faudrait tout d'abord étudier l'effet d'un champ électrique sur la modification des propriétés de mouillage et d'adhésion de chaînes greffées de PDMAEMA. Il serait aussi possible de se débarrasser du film de diélectrique de PS dans le cas d'étude de propriétés d'adhésion et de mouillage lors de l'application d'un champ électrique, et d'utiliser directement des chaînes greffées de PAA et de PDMAEMA. Au départ, nous pensions que ce film de PS était nécessaire pour éviter l'électrolyse de l'eau lors de l'application d'une tension. Mais, comme nous avons vu que les tensions appliquées pour engendrer une modification des propriétés de surfaces étaient faibles, on pourrait donc utiliser directement les chaînes de polyélectrolytes greffées sur la surface d'or. Cela éviterait toute modification de la morphologie de la surface due à la rupture du diélectrique lors de l'application du champ électrique comme c'était parfois le cas dans nos expériences.

A plus long terme, je pense que ce type de surface pourrait être très utile en biologie par exemple. On pourrait imaginer des surfaces possédant plusieurs électrodes avec différents polyélectrolytes greffés sur chacune d'entre elles. En appliquant différentes tensions aux différentes électrodes, il serait possible d'adhérer différentes espèces chimiques ou cellules à chaque électrode. D'ailleurs, un tel système permettrait aussi de séparer des espèces chimiques en fonction de leur charge. Ce genre de dispositif ne serait pas réalisable si les stimuli appliqués étaient un changement de température ou un changement de pH car ce ne sont pas des stimuli qui peuvent être contrôlés localement. La possibilité de contrôler localement un champ électrique est un avantage non négligeable dans la possibilité de futures applications.

D'un point de vue personnel, ces travaux de thèse m'ont permis de fortement développer ma réflexion et l'attitude à adopter au fur et à mesure de l'avancement d'un projet scientifique et des différents résultats obtenus. Il est devenu évident pour moi qu'il n'y a pas de bons ou de mauvais résultats mais que chaque résultat de chaque expérience est à prendre en compte pour construire sa réflexion autour d'une problématique imposée par le projet. Au jour d'aujourd'hui je suis toujours ébloui par le fait que l'être humain puisse réfléchir sur le comportement que peut adopter une molécule, qui est une entité infiniment petite. La découverte par exemple de l'AFM ou de la QCM, qui sont des techniques capables de mesurer certains paramètres à l'échelle de la molécule, m'a beaucoup fasciné.

Polymères électro-stimulables pour le contrôle des propriétés de surface

Les surfaces de polymères électro-stimulables font partie de la catégorie des surfaces intelligentes. Elles sont capables de modifier leurs propriétés lorsqu'elles sont stimulées par un champ électrique. Au cours de cette thèse nous avons fabriqué des surfaces de chaînes de polyélectrolytes faibles greffées (PAA, P2VP, PDMAEMA), soit par auto-assemblage, soit par transfert via la balance de Langmuir. Nous avons ensuite étudié l'organisation des chaînes de polyélectrolytes à la surface en fonction des conditions de pH et de sel de la sous-phase dans la balance de Langmuir. Avant de stimuler ces chaînes de polyélectrolytes greffées à l'aide d'un champ électrique, nous avons étudié leur sensibilité à la variation de pH et à la variation de la concentration en sel. Pour cela des mesures d'épaisseurs de films de polyélectrolytes et des mesures d'angle de contact ont été effectuées. Ces études préliminaires nous ont permis de sélectionner des valeurs de densité de greffage des chaînes de polyélectrolytes ainsi que le pH et la concentration en sel de la solution adaptés pour la stimulation des surfaces par un champ électrique. Nous avons alors montré que les chaînes greffées de PAA et de PDMAEMA étaient très sensibles à la variation de la tension électrique lorsque le pH est proche du pK_a ou du pK_b de la surface : pour une charge de la surface identique aux charges des chaînes de polyélectrolytes, ces dernières vont adopter une conformation de brosse tandis qu'elles seront collapsées lorsque la charge de la surface est de signe opposé aux charges des chaînes. Cette transition réversible des chaînes en fonction de la valeur de la tension appliquée permet de contrôler les propriétés de mouillage et d'adhésion de ces surfaces. En revanche, pour un pH proche du pK_b , les chaînes greffées de P2VP sont peu sensibles à l'application d'un champ électrique. Nous avons supposé que cela était dû à une variation de pH local au sein des chaînes lorsque le champ électrique est appliqué.

Mots clés : surfaces de polyélectrolytes électrostimulables, changements de conformation, adhésion, mouillage, électro-mouillage, polyélectrolytes faibles, PAA, P2VP, PDMAEMA

Electro-responsive polymer surfaces are able to change their properties when they are stimulated by an electric field. In this work, we grafted weak polyelectrolyte on surfaces by self-assembly or by transferring the molecules using the Langmuir-Schaefer method. First we studied the organization of the polyelectrolyte chains at the surface for different pH and salt concentration of the subphase used in the Langmuir trough. Then we explored the response of the surfaces to pH and salt concentration changes by measuring the thickness variation of the polyelectrolyte films and the changes in contact angle. These preliminary studies allowed us to select the grafting density of polyelectrolyte chains and the pH and salt concentrations of the aqueous solution adapted for the stimulation of the surfaces by an electric field. We then demonstrated that PAA and PDMAEMA grafted chains were very sensitive to the variation of the applied voltage when the pH is close to the pK_a or from the pK_b of the surface. If the charge of the surface has the same sign as the charges on the polyelectrolyte chains, the latter would adopt a brush conformation, whereas if the charge of the surface has the opposite sign compared to the sign of the charges on the polyelectrolyte chains, the chains would collapse. This reversible transition of the chains conformation with the sign of the applied voltage allowed us to control the wetting and the adhesion properties of these surfaces. Nevertheless, for a pH close to the pK_b , the P2VP grafted chains are almost unresponsive to the application of an electric field. We supposed that this is the consequence of a local pH variation inside the grafted chains when the electric field is applied.

Key words : electroresponsive polyelectrolyte surfaces, conformation changes, adhesion, wetting, electrowetting, weak polyelectrolyte, PAA, P2VP, PDMAEMA